

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Justinos Paalksnytės

**CIKLINIŲ OKSIGENATŲ ĮTAKOS JŪRINIO  
DYZELINO SAVYBĖMS TYRIMAS**

Naftos technologinių procesų programos magistrantės diplominis projektas

Klaipėda, 2014

# TURINYS

<b>SANTRUMPOS</b> .....	4
<b>ANOTACIJA</b> .....	5
<b>ĮVADAS</b> .....	6
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	7
1.1. Šviesieji naftos produktai .....	7
1.2. Jūrinio kuro naudojimas Lietuvos Respublikos teritorinėje jūroje .....	7
1.3. MARPOL 73/78 konvencija .....	8
1.4. Oro taršos iš laivų reguliavimas .....	9
1.5. Degalų kokybės reikalavimai .....	12
1.6. Degalų emisijos .....	13
1.7. Ciklinių oksigenatų panaudojimas degaluose .....	16
1.7.1. Ciklinių oksigenatai, gaunami iš lignino .....	17
1.7.2. Cikliniai oksigenatai, gaunami iš biomasės .....	20
1.7.3. Cikliniai oksigenatai, cheminių procesų šalutiniai produktai .....	22
1.8. Tepumo savybės .....	24
<b>2. TYRIMŲ METODAI</b> .....	26
2.1. Tyrimų objektas .....	26
2.2. Tyrimų metodikos .....	27
2.2.1. Tankio nustatymas .....	27
2.2.2. Kinematinio klampio nustatymas .....	28
2.2.3. Ribinės filtruojamumo temperatūros (CFPP) nustatymas .....	29
2.2.4. Dyzelino savybių nustatymas su dyzelino savybių analizatoriumi „TD-PPA-I“ .....	29
2.2.5. Frakcinės sudėties tyrimas .....	30
2.2.6. Tepumo nustatymas .....	31
<b>3. REZULTATAI IR JŲ APRAŠYMAS</b> .....	35
3.1. Dyzelino mišinių su antros kartos oksigenatais tankio matavimo rezultatai .....	35
3.2. Dyzelino mišinių su antros kartos oksigenatais kinematinio klampio matavimo rezultatai .....	35
3.3. Ribinės filtruojamumo temperatūros (CFPP) matavimų rezultatai .....	36
3.4. Dyzelino savybių, nustatytų su dyzelino savybių analizatoriumi „TD-PPA-I“, rezultatai .....	37
3.5. Tepumo matavimo rezultatai .....	43
3.6. Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais šilumingumo rezultatai .....	46
<b>4. IŠVADOS</b> .....	48

<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	49
<b>SUMMARY</b> .....	56
<b>PRIEDAI</b> .....	57

## SANTRUMPOS

CI – cetaninis indeksas;

CN – cetaninis numeris;

CO – anglies monoksidas;

CO<sub>2</sub> – anglies dioksidas;

HC – įvairūs angliavandeniliai;

IMO – tarptautinė jūrų organizacija;

KD – kietosios dalelės;

MGO – jūrinis gazolis;

NO<sub>x</sub> – azoto oksidai;

RME – rapsų metilo esteris;

SOF – tirpi organinė frakcija;

SO<sub>x</sub> – sieros oksidai;

97D:3P-onas – dyzelino mišinys su 3 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono;

95D:7P-onas – dyzelino mišinys su 5 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono;

95D:7P-onas – dyzelino mišinys su 7 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono;

90D:10P-onas – dyzelino mišinys su 10 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono;

97D:3H-onas – dyzelino mišinys su 3 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanono;

95D:5H-onas – dyzelino mišinys su 5 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanono;

93D:7H-onas – dyzelino mišinys su 7 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanono;

90D:10H-onas – dyzelino mišinys su 10 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanono;

97D:3H-onas – dyzelino mišinys su 3 %<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano;

95D:5H-onas – dyzelino mišinys su 5 %<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano;

93D:7H-onas – dyzelino mišinys su 7 %<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano;

90D:10H-onas – dyzelino mišinys su 10 %<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano;

97D:3H-olis – dyzelino mišinys su 3 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanolio;

95D:5H-olis – dyzelino mišinys su 5 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanolio;

93D:7H-olis – dyzelino mišinys su 7 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanolio;

90D:10H-olis – dyzelino mišinys su 10 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanolio.

## ANOTACIJA

Atsižvelgiant į griežtėjančius reikalavimus laivų emisijoms, vis didesnis dėmesys bus skiriamas mažasienio kuro naudojimui. Šiame darbe tiriama 1,4-dioksano, cikloheksanolio, ciklopentanono ir cikloheksanono priedų įtaka mažasieriam dyzelinui. Nustatomi mišinių frakcinė sudėtis, kinematinis klampis, tankis, cetaninis skaičius, cetaninis indeksas, ribinė filtruojamumo temperatūra, šilumingumas, tepumas. Pasiūlomi geriausias eksploatacines savybes turintys dyzelino ir oksigenatų mišiniai, atitinkantys privalomuosius kokybės standarto ISO 8217:2012 DMB kategorijoje jūriniam dyzelinui keliamus reikalavimus.

## IVADAS

Griežtėjant aplinkos apsaugos reikalavimams ir žmonių sveikatai visame pasaulyje yra ypatingai daug dėmesio skiriama dyzelinių variklių emisijoms, nes dyzeliniai varikliai yra laikomi vieni iš pagrindinių oro taršos šaltinių uostuose ir miestuose. Yra ieškoma vis naujų metodų mažinant išmetamųjų dujų kiekį ir didinti variklių ekonomiškumą (Kilpinen 2010, Ren *et al.* 2008).

Siekiant išspręsti oro taršos problemą jūrose ir uostuose, įvairiose jūrinėse organizacijose (pvz. IMO) yra priimami griežti emisijų reikalavimai. Šiuo tikslu buvo sukurtas tarptautinis dokumentas, detaliai nustatantis taršos iš laivų prevencijos reikalavimus – TJO MARPOL 73/78 (MARPOL73-78... 2013).

Kaip viena iš kuro savybių gerinimo galimybė yra dyzelino priedų – oksigenatų – panaudojimas. Dyzelinas su oksigenatų priedais pagerina kuro degimo efektyvumą, o svarbiausia – sumažina išmetamųjų kietųjų dalelių emisiją. (Baskar *et al.* 2011).

Iš sintetinių priedų dyzeliniuose degaluose yra naudojami šių grupės cheminių junginiai – eteriai, acetaliai, karbonatai, esteriai ir aukštesnieji alkoholiai. Kai kurie iš minėtų grupių junginių pasižymi panašiomis fizinėmis ir cheminėmis savybėmis kaip dyzelinas (Ahmed 2001).

Daugelis autorių, kurie tyrė oksigenatų cheminės struktūros įtaką kietųjų dalelių susidarymui, nustatė, kad eteriai yra efektyviausi (Boot *et al.* 2009).

Pastaruoju metu yra plačiai ieškoma būdų, kaip kuo pigiau išgauti įvairius oksigenatus, kuriuos būtų galima panaudoti kuro gamyboje. Literatūroje yra plačiai nagrinėjamas oksigenatų išgavimas iš lignoceliuliozės (nemaistinė žaliava), glicerolio (biodyzelino gamybos šalutinis produktas). Manoma, kad oksigenatų gamyba iš šių žaliavų ateityje bus komerciškai priėinama ir pritaikoma pramonėje.

**Darbo tikslas** – išnagrinėti ciklinių oksigenatų įtaką dyzelino kokybės rodikliams ir savybėms.

### **Uždaviniai:**

- 1) Išnagrinėti literatūroje aprašytus dyzelinių variklių ir laivų išmetamus teršalus bei jų mažinimo būdus, panaudojant degalų mišinius su cikliniais oksigenatais.
- 2) Nustatyti dyzelino mišinių su cikliniais oksigenatais frakcinės sudėties, tankio, klampos, ribinės filtruojamumo temperatūros, šilumingumo bei tepumo savybių pasikeitimus, priklausomai nuo ciklinių oksigenatų kiekio mišiniuose.
- 3) Išanalizuoti gautus rezultatus ir įvertinti ciklinių oksigenatų panaudojimo galimybes jūriniame kure.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Šviesieji naftos produktai

Šviesieji naftos produktai yra gaunami nudistiliuojant naftą 25–360 °C temperatūroje. Tai dujiniai degalai (suskystintos dujos), benzinai (automobilis ir aviacinis), dyzelinas, žibalas arba reaktyvinis kuras (Baltėnas *et al.* 1998; Matijošius, and Sokolovskij 2009).

Jūrų transporte yra naudojamos šios šviesųjų naftos produktų rūšys: *jūrinis dyzelinas* (bet koks jūrinis kuras, kurio klampa ar tankis atitinka LST ISO 8217:2012 standarto 1 lentelėje DMB kategorijos pateiktas klamos ir tankio ribas), *jūrinis gazolis* (bet koks jūrinis kuras, kurio klampa ar tankis atitinka LST ISO 8217:2012 standarto 1 lentelėje DMX ir DMA kategorijoms pateiktas klamos ar tankio ribas), *jūrinis kuras* (bet kokie skystieji degalai, kuriuos planuojama naudoti laivuose ar kurie naudojami laivuose, įskaitant ir tas degalų rūšis, kurios apibrėžtos ISO 8217 standarte) (Lietuvos Respublikos... 2010).

## 1.2. Jūrinio kuro naudojimas Lietuvos Respublikos teritorinėje jūroje

Lietuvos Respublikos teritorinėje jūroje, išskirtinėje ekonominėje zonoje ir taršos kontrolės zonoje, kurios priklauso sieros oksidų (SO<sub>x</sub>) išmetimo kontrolės rajonams, draudžiama naudoti jūrinį kurą, kuriame sieros kiekis sudaro daugiau nei 1 % masės. Šis draudimas taikomas MARPOL konvencijos VI priede nurodytuose SO<sub>x</sub> išmetimo kontrolės rajonuose. Šio apribojimo privalo laikytis laivai, plaukiojantys su Lietuvos valstybės vėliava arba su bet kurios kitos šalies vėliava, kol jie yra Lietuvos Respublikos teritorinėje jūroje arba išskirtinėje ekonominėje zonoje

Šis draudimas yra netaikomas tik šiais atvejais (Lietuvos Respublikos... 2010):

- 1) Laivams, kurie pagal paskelbtą tvarkaraštį privalo būti prisišvartavę trumpiau negu 2 valandas.
- 2) Laivams, kurie būdami prisišvartavę uostuose, išjungia visus variklius ir naudojami elektros tiekimu nuo kranto.
- 3) Jūrinio kuro tiekėjai bunkerio atsargų papildymo važtaraštyje privalo nurodyti sieros kiekį visų rūšių jūriniame kure, parduotame Lietuvos teritorijoje, ir pateikti pasirašytą gaunančiojo laivo atstovo užantspauduotą mėginį.
- 4) Nustačius, kad jūrinis kuras neatitinka Privalomųjų kokybės rodiklių reikalavimų, jūrinio kuro tiekėjai privalo nedelsdami imtis reikiamų veiksmų, kad minėtas kuras būtų pritaikytas prie šių reikalavimų.
- 5) Jei laivuose, plaukiojančiuose su Lietuvos valstybės vėliava ar priklausančiuose Lietuvos Respublikos jurisdikcijai, yra vykdomi naujų taršos iš laivų mažinimo technologijų

bandymai, galima nesilaikyti Privalomųjų kokybės rodiklių 19–26 punktuose nurodytų reikalavimų jūriniam kurui. Tokių bandymų sąlygas būtina suderinti su Energetikos ministerija, Aplinkos ministerija ir Susisiekimo ministerija.

ES apie 90% savo produkcijos eksportuoja jūrų transportu (Kilpen 2010).

### 1.3. MARPOL 73/78 konvencija

Svarbiausias tarptautinis dokumentas detaliam nustatant taršos iš laivų prevencijos reikalavimus tai – TJO MARPOL 73/78. Šią konvenciją sudaro dvi tarptautinės sutartys: 1973 m. tarptautinė konvencija dėl teršimo iš laivų prevencijos ir 1973 m. tarptautinės konvencijos dėl teršimo iš laivų prevencijos 1978 m. protokolai. MARPOL 73/78 įsigaliojo 1983 metais. Šiuo metu 136 pasaulio valstybės yra ratifikavusios ar prisijungusios prie šios konvencijos ir tai sudaro 99% pasaulinio laivyno tonazą (MARPOL73-78... 2013).

MARPOL 73/78 sudaro šeši techniniai priedai:

- I priedas „Teršimo nafta prevencijos taisyklės“,
- II priedas „Teršimo kenksmingomis skystomis medžiagomis kontrolės taisyklės“,
- III priedas „Teršimo iš laivų prevencijos taisyklės dėl supakuotų kenksmingų medžiagų gabenamų jūra“,
- IV priedas „Teršimo laivuose susidarančiomis nuotekomis prevencijos taisyklės“,
- V priedas „Teršimo šiukšlėmis iš laivų prevencijos taisyklės“,
- VI priedas „Taisyklės dėl atmosferos taršos iš laivų prevencijos“ (Marpol 73/78 Annex VI).

Vadovaujantis MARPOL 73/78 I priedu Baltijos jūra pripažinta specialiu rajonu. *Specialusis rajonas* – tai toks jūros rajonas, kuriame dėl pripažintų techninių priežasčių, susijusių su okeanografinėmis ir ekologinėmis sąlygomis, ir dėl tam tikrų laivybos ypatumų būtina patvirtinti specialius privalomus taršos nafta iš laivų prevencijos metodus. Specialiajame rajone bet koks naftos ar naftos mišinių išmetimas iš naftos tanklaivio ar bet kokio kito laivo, kurio bendroji talpa didesnė nei 400 tonų, yra draudžiamas. Šios nuostatos netaikomos švaraus ar izoliuoto balasto išmetimui (Marpol 73/78 Annex VI).

Prie MARPOL 73/78 Lietuva prisijungė 1991 m. spalio 12 d. LR Vyriausybės nutarimu Nr. 416 „Dėl Lietuvos Respublikos prisijungimo prie tarptautinės jūrų teisės dokumentų“. MARPOL 73/78 VI priedas buvo patvirtintas vėliau – 1997 m. Atsižvelgiant į tai, kad MARPOL 73/78 priedai, kurie yra neatskiriama konvencijos dalis, nėra tinkamai paskelbti, kyla abejonių ar jie gali būti deramai vykdomi.

## 1.4. Oro taršos iš laivų reguliavimas

Per paskutiniuosius dešimtmečius, dyzelinis variklis užėmė vyraujančią poziciją jūrų pramonėje ir šiuo metu daugiau nei 99% didelių prekybinių laivų naudoja dyzelinį (dažniausiai dvitaktį) variklį. Laivų varikliai paprastai naudoja šiek tiek prastesnės kokybės kurą, kurio sudėtyje yra didesnis sieros kiekis nei įprastame dyzeline. Degaluose esanti sierra yra viena iš kietųjų dalelių (KD) susidarymo priežasčių. Degant laivų kurui susidaro didesni dūmų, KD, nesudegusių angliavandenilių (HC), anglies monoksido (CO) ir azoto oksidų (NO<sub>x</sub>) išmetamųjų teršalų kiekiai. Dyzelinių variklių išmetamosios KD yra labai smulkios (D<10 μm) (Bengtsson *et al.* 2012; Lamaris and Hountalas 2010; Nabi *et al.* 2012).

Dyzelino KD daugiausia susideda iš aglomeratinės anglies dalelių ir tirpios organinės frakcijos (SOF). SOF gali kondensuotis, aušinimo ir skiedimo procesuose suformuoti naujas, labai mažas daleles dėl anglies dalelių paviršiaus. Dalelės pagal dydį klasifikuojamos į smulkias (D <2,5 μm), itin smulkias (D <0,10 μm) ir nanodaleles (D <0,05 μm) (Johnsonas, 2006; Nabi *et al.* 2012; Tan *et al.* 2004; Tan *et al.* 2010).

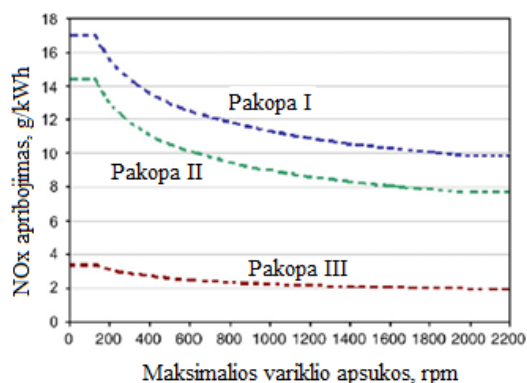
MARPOL 73/78 konvencijos VI priede yra išskirti trys NO<sub>x</sub> išmetimų lygiai – pakopa I, pakopa II, pakopa III (1 lentelė ir 1 pav.). Pagal IV priedo reikalavimus laivai, kurių pastatymo metai yra 2000 m. ir vėlesni, taip pat kurių variklių galingumas viršija 130kW, turi atitikti I pakopos reikalavimus. Nuo 2011m. sausio 1 dienos įsigaliojo II pakopos reikalavimai, o nuo 2016 m. įsigalios III pakopos reikalavimai. III pakopos reikalavimai, skirtingai nei I pakopos ir II pakopos, negalios mažesniems nei 24 metrų laivams, kurie naudojami tik pramoginiams tikslais, arba laivams, kurių variklio galia neviršija 750kW. 2 paveiksle nurodyti konvencijos įsigaliojimo grafikai (Panasiuk 2011).

**1 lentelė.** MARPOL konvencijos VI priedo ribos NO<sub>x</sub> išmetamųjų teršalų kiekiui ir degalų sieros kiekiui (Kilpinen 2010)

Data	NO <sub>x</sub> ribos, g/kWh		
	$n < 130$	$130 \leq n \leq 2000$	$n \geq 2000$
2000 (I pakopa)	17,0	$45 \cdot n^{-0,2}$	9,8
2011 (II pakopa)	14,4	$44 \cdot n^{-0,23}$	7,7
2016 <sup>a</sup> (III pakopa)	3,4	$9 \cdot n^{-0,2}$	1,96

n – variklio apsisukimų skaičius, aps/min.

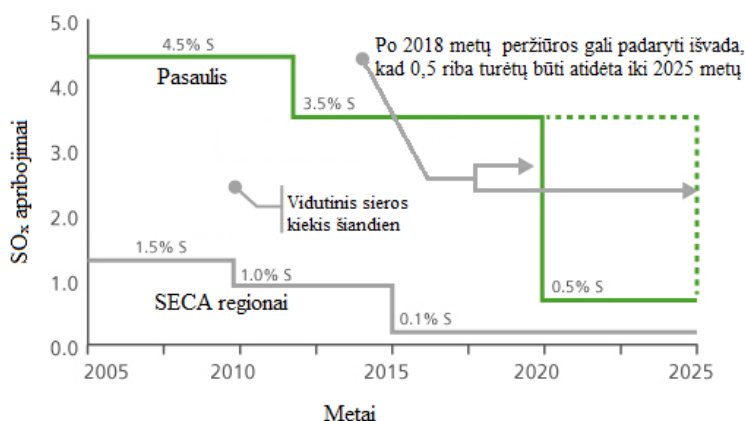
<sup>a</sup> – III pakopos standartai taikomi tik NO<sub>x</sub> išmetamųjų teršalų kontrolės rajonams (NECA).



1 pav. NO<sub>x</sub> emisijos apribojimai (MARPOL 73/78 VI priedas)

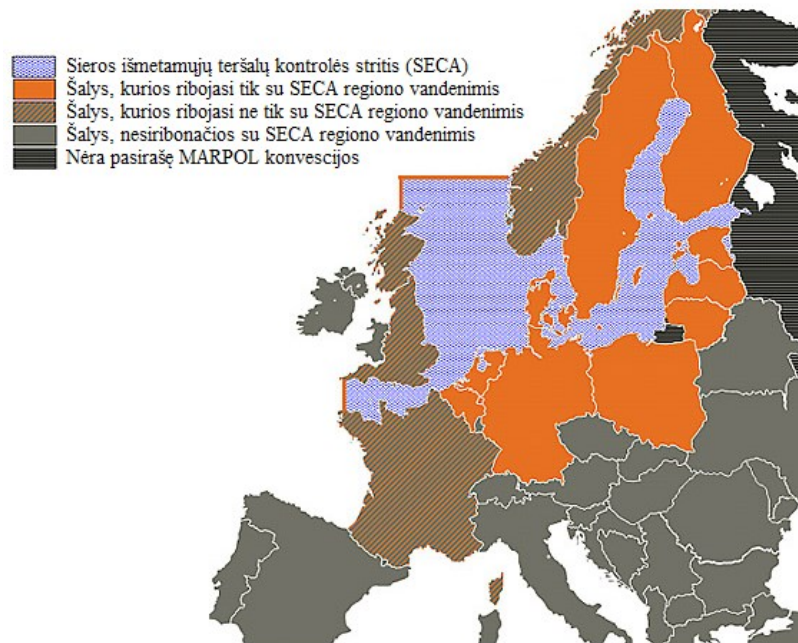
NO<sub>x</sub> emisijos I ir II pakopų ribos yra nustatytos pasauliniu mastu, o III pakopos ribos taikomos tik vadinamųjų NO<sub>x</sub> išmetamųjų teršalų kontrolės rajonams (NECA). II pakopos apribojimai turėtų būti įvykdyti degimo procesų optimizavimo metu, t.y. reguliuojant kuro įpurškimo laiką, kuro purkštukų srautą, išmetimo vožtuvus, cilindų suspaudimo laipsnį ir t.t. III pakopos riboms įgyvendinti bus reikalingos specialios NO<sub>x</sub> išmetamųjų teršalų kontrolės technologijos, tokios kaip vandens/drėgmės indukcijos įdegimo procesas, išmetamųjų dujų recirkuliacijos sistema (EGR), arba atrankinė katalizinė NO<sub>x</sub> redukcija. Buvo paskaičiuota, kad pasaulyje jūrinės NO<sub>x</sub> emisijos 2003m buvo apie 10 mln.t/m (Kilpinen 2010).

1999 m. direktyvoje (su 2005 m. pakeitimais) yra reglamentuojamas sieros kiekis jūrinio transporto priemonių naudojamame kure. 2008 metų MARPOL konvencijos protokolo VI priede numatyta iki 2020 m. (blogiausiu atveju bent iki 2025 m.) šį kiekį laipsniškai sumažinti net iki 0,5% (2 pav.).



2 pav. SO<sub>x</sub> emisijos apribojimai (MARPOL 73/78 VI priedas)

Naujojoje direktyvos redakcijoje numatytos vadinamosios išmetamųjų teršalų kontrolės rajonai ECA (angl. Emission Control Area), kuriuose aplinka turi būti ypač saugoma. Prie šių zonų yra priskiriama: nuo 2006 m. Baltijos jūra, nuo 2007 m. Šiaurės jūra (3 pav.), nuo 2012 m. Šiaurės Amerikos ir Kanados pakrantės, nuo 2015 m. Pietų Korėjos Malakos sąsiauris ir Viduržemio jūra.

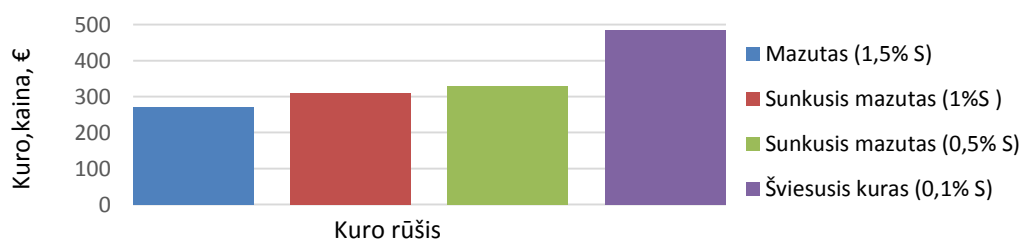


3 pav. SECA regionai Europoje

Šioms teritorijoms gali būti suteiktas SECA ( $\text{SO}_x$ ) teršalų kontrolės rajonai) arba NECA statusas ( $\text{NO}_x$  teršalų kontrolės rajonai). Šiuose rajonuose leistina  $\text{SO}_x$  ir  $\text{NO}_x$  emisija galės būti 3–5 kartus mažesnė nei pasauliniu mastu (Panasiuk 2011).

Ištirta, kad SECA regionuose  $\text{SO}_x$  emisijų normų sugriežtinimas padidins laivo eksploatacijos išlaidas ir frachto kainą net iki 30%, o tose zonose, kurioms bus suteiktas ir SECA ir NECA statusas, šios sąnaudos padidės net iki 35%. Todėl, norint užtikrinti jūrinio transporto konkurencingumą, būtina rasti racionalų kenksmingų junginių emisijų mažinimo metodą, kuris atitiktų MARPOL 73/78 reikalavimus (Panasiuk 2011).

4 paveiksle pateikti galimi kainų skirtumai, naudojant skirtingos kategorijos degalus (nurodyti kainų vidurkiai). Iš paveikslo matyti, kad šviesusis kuras, kuriame yra 0,1% sieros kainuoja vidutiniškai 79% bangiau negu mazutas, kuriame yra 1,5% sieros, o sunkusis mazutas su 1% ir 0,5% sieros – atitinkamai 14,5% ir 21% brangiau (Kalli *et al.* 2009).



4 pav. Numatomi kainų skirtumai naudojant skirtingus degalus su skirtinga sieros koncentracija juose (Kalli *et al.* 2009)

Laivo išmetamųjų dujų toksiškumo mažinimo metodai yra skirstomi į pirminius ir antrinius. Pirminiems metodams priskiriami variklio darbo proceso optimizavimas (kuro tiekimo reguliavimas, degimo kameros optimizavimas), specialaus kuro naudojimas (mažasis arba alternatyvus kuras) ir oro tiekimo reguliavimas keičiant įpučiamo oro parametrus. Antriniams metodams priskiriamas išmetamųjų dujų nukenksminimas (terminis, elektrinis, kontaktinis).

Remiantis atliktais skirtingų laivo taršos mažinimo metodų taikymo tyrimais galima teigti, kad nė vienas iš šių metodų nepasižymi 100% efektyvumu. Tai lemia laivo variklio darbo proceso ypatumai: variklio ekonomiškumas priklauso nuo efektyvaus kuro degimo, šis procesas vysta aukštoje temperatūroje, kuriai esant susidaro NO<sub>x</sub>. Sumažinus temperatūrą yra suamžinamos NO<sub>x</sub> emisijos, tačiau kartu padidėja kuro sąnaudas, CO, HC, KD išsiskyrimas. Tai įrodo kompleksinio metodo, kuris iki šiol nėra taikomas, būtinumą (Panasiuk 2011).

Taip pat buvo sukurta tarptautinės jūrų organizacijos (IMO) politika, kuri siekia sumažinti išmetamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekius iš laivybos pramonės. Priemonės, skirtos sumažinti degalų suvartojimą ir tuo pačiu netiesiogiai išmetamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijas, buvo priimtos IMO 2011 metų liepą, atsižvelgiant į energijos vartojimo efektyvumo projektavimo indeksą naujiems laivams ir laivų energijos vartojimo efektyvumo valdymo planą visiems laivams. Be to, Europos Komisijos baltoji knyga „Planas – bendros Europos transporto erdvės 2011 m“ pabrėžia, kad CO<sub>2</sub> išmetimas iš jūrų transporto turėtų būti sumažintas 40% iki 2050 metų, lyginant su 2005 metų lygiu Europos Sąjungoje (Bengtsson *et al.* 2012; Miola *et al.* 2011).

Bengtsson *et al.* (2011) teigė, kad alternatyvus kuras ir/arba energijos vartojimo efektyvumo didinimas yra būtinas siekiant gerokai sumažinti globalinį atšilimą iš laivybos pramonės.

## 1.5. Degalų kokybės reikalavimai

Lietuvos Respublikos teritorijoje leidžiama naudoti tik tokį dyzeliną, biodyzeliną, benzina, suskystintas naftos dujas, kūrenamąjį mazutą, gazolį ir skystąjį kurą, kurių kokybė atitinka privalomųjų kokybės rodiklių (1 priedo lentelė) nustatytus reikalavimus.

Lietuvos Respublikoje vartojamų naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro privalomieji kokybės rodikliai nustato leistiną sieros kiekį degaluose, degalų bei biodegalų kokybės parametrus, specialias taršos reguliavimo sąlygas juos naudojant bei jų tiekimo į rinką kontrolės priemones (Lietuvos Respublikos... 2010).

Tačiau pastaruoju metu yra daug dėmesio skiriama dyzelinių variklių emisijoms, nes jų išmetimai yra didžiausi. Dyzelinių variklių kenksmingi išmetimai yra azoto oksidai (NO<sub>x</sub>), kietosios dalelės (KD), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>), sieros oksidai (SO<sub>x</sub>), įvairūs angliavandeniliai (HC). Šie junginiai gali pakenkti žmonių sveikatai ir natūraliai aplinkai,

pavyzdžiui, naikina ozono sluoksnį, stiprina šiltnamio efektą, sukelia rūgščius lietus, eutrofikaciją, atsiranda pavojus kvėpavimo takų ligoms ir kita (Kilpinen 2010; Lin and Huang 2003).

Pagrindinė priežastis, kodėl iš dyzelinių variklių išmetamas didesnis NO<sub>x</sub> kiekis negu iš benzininių variklių, yra didesnė suspaudimo-užsidegimo temperatūra ir suspaudimo santykis dyzeliniams varikliams, dėl ko degimo kameros viduje ir ant cilindro paviršiaus susidaro aukštesnės dujų temperatūros, todėl vyksta didesnis NO<sub>x</sub> susidarymas. Išmetamų KD kiekis priklauso nuo kuro kokybės ir visiško jo sudegimo degimo kameroje. KD susidaro dėl nepilno angliavandenilių degimo, kai kuras įpurškiamas į cilindrą nepakankamai susimaišo su oru. Tinkamai kontroliuojant degimo proceso temperatūrą galima veiksmingai sumažinti KD emisiją, o kontroliuojant sieros kiekį degaluose galima sumažinti sieros oksidų susidarymą. Mažas išmetamų dalelių dydis leidžia nesunkiai joms patekti į kvėpavimo organus. Amerikos Aplinkotyros apsaugos agentūros atlikti tyrimai su gyvūnais parodė, kad kietųjų dalelių įkvėpimas ir nusėdimas plaučiuose gali sukelti vėžį (Lin and Huang 2003).

Sumažinti dyzelino KD ir NO<sub>x</sub> kiekius šiandien yra didelis iššūkis transporto pramonei. Griežtos taisyklės ir greitai eikvojamos naftos atsargos paskatino variklių gamintojus modernizuoti variklio konstrukciją ir pagerinti kuro gamybos švarias technologijas, taip pat ieškoti alternatyvaus kuro vidaus degimo varikliams (Nabi and Hustad 2010).

Siekiant išspręsti oro taršos problemą, įvairiose jūrinėse organizacijose (pvz., IMO) yra priimamos griežtesnės išmetamų teršalų ribos, kurios pritaikomos laivams. Šiuo metu NO<sub>x</sub> išmetamųjų teršalų ribos (kaip nustatyta MARPOL konvencijos VI priede) yra standartizuotos.

## 1.6. Degalų emisijos

Visame pasaulyje didėja energijos poreikis, ir ilgainiui naftos suvartojimas pralenks atrandamus naftos išteklius. Nebent būtų laiku sukurta tinkama infrastruktūra ir alternatyvus kuras, kurie leistų tausoti turimus naftos išteklius. Kad būtų užkirstas kelias galimai krizei ir būtų skirta daugiau laiko atlikti sklandų perėjimą prie alternatyvių energijos šaltinių, būtina sukurti efektyvesnes transporto priemones. Dyzelinis variklis yra ypač svarbus, nes jis yra daug efektyvesnis už benzininį. Tačiau dirbamas dyzelinis variklis sudaro daug išmetamųjų teršalų. Šiuo metu dyzeliniu varikliu kūrėjai jau yra padarę didelę pažangą, siekiant sumažinti kenksmingų išmetamųjų teršalų kiekį. Degimo efektyvumas buvo gerokai patobulintas panaudojus ultra-aukšto suslėgimo kuro įpurškimo sistemą. Elektroninis valdymas buvo naudojamas optimizuoti variklio darbą ir sumažinti išmetamųjų dujų kiekį. Nepaisant to, dyzelinis variklis dar turi atitikti labai griežtus išmetamųjų teršalų standartus (Neageli *et al.* 2001).

Griežtėjant aplinkos apsaugos reikalavimams ir didėjant grėsmei žmonių sveikatai, įsigalioja griežtesni emisijų standartai visame pasaulyje. Ieškoma naujų metodų mažinant išmetamųjų dujų kiekį ir didinti variklių ekonomiškumą. Dyzelinių variklių privalumas, lyginant su benzininiu varikliu, yra mažesnės sąnaudos ir didelės galios išvystymas, tačiau išmetami dideli NO<sub>x</sub> ir dūmų kiekiai tebėra pagrindinis trūkumas. Taigi, variklio išmetamų teršalų kiekio mažinimas tampa vienas pagrindinių variklio kūrimo tyrimų (Ren *et al.* 2008).

Pasaulinės tarptautinės prekybos apimčių didėjimas skatina intensyvią transporto sistemų, iš jų ir laivyno, plėtrą. Lyginant su kitomis transporto rūšimis, laivyboje išmetamųjų CO<sub>2</sub>, t/km, kiekis nėra labai didelis – globaliu mastu ~3,3 % (Baltoji knyga 2011). Tačiau apie 90 % pasaulinės prekybos objektų gabenama jūromis: per metus laivais pergabenama daugiau kaip 8 mlrd.t krovinių; metinės laivų kuro sąnaudos sudaro apie 0,32÷0,36 mlrd.t (9 % pasaulinių naftos sąnaudų). Atsižvelgiant į kuro kiekį, kurį suvartoja jūrinis transportas, laivynas kelia didelę grėsmę aplinkai, nes nuo suvartojamo kuro kiekio tiesiogiai priklauso oro taršos intensyvumas. Taigi, per metus laivai išmeta daugiau kaip 1 mlrd.t CO<sub>2</sub>, apie 25 mln.t NO<sub>x</sub>, 15 mln.t SO<sub>x</sub> ir 1,8 mln.t KD (Strazdauskienė *et al.* 2011).

Sumažinti išmetamųjų teršalų kiekį yra svarbus uždavinys kuriant dyzelinius variklius, nes turi būti atsižvelgta į vis didėjančius reikalavimus išmetamosioms dujoms. Dyzelinis variklis yra pagrindinis įvairių tipų oro teršiančių išmetamųjų dujų šaltinis. Vis griežtėjančios taisyklės, reglamentuojančios išmetamų KD, NO<sub>x</sub> kiekį iš dyzelinių variklių, paskatino atlikti mokslinius tyrimus, bandant sumažinti išmetamųjų teršalų susidarymą tobulinant kurą arba vystant išmetamųjų dalelių apdorojimo technologijas. 2005 metais įsigaliojo nauji EURO IV degalų kokybės rodikliai ir dyzelinio kuro savybių reikalavimai tapo dar griežtesni. Siekiant patenkinti šiuos reikalavimus šiuo metu yra sukurtos technologijos, kurios pagerina degimo procesus dyzeliniuose varikliuose, pavyzdžiui, degalų įpurškimo sulėtinimas, išmetamųjų dujų recirkuliacija (EGR), aukšto slėgio kuro įpurškimas, prapūtimas oru (Baskar *et al.* 2011; Mehta *et al.* 2011).

Dyzelino pagerinimas, siekiant sumažinti išmetamųjų teršalų kiekį, gali būti atliekamas didinant cetaninį skaičių, mažinant sieros kiekį, sumažinant aromatinių angliavandenilių kiekį, padidinant kuro lakumą ar mažinant degalų tankį (Baskar *et al.* 2011).

Tobulinant technologijas, ateityje dyzelinas bus beveik be sieros. Siera turi būti pašalinta iš degalų, nes ji mažina katalizatorių aktyvumą, kurie naudojami dyzelino gamybos metu po hidrovalymo (Neageli *et al.* 2001).

Vienu metu sunku sumažinti iš dyzelinio variklio išmetamus KD ir NO<sub>x</sub>, galimas tik kompromisas dėl NO<sub>x</sub> ir dūmų santykio. Esant griežtiems išmetamųjų teršalų reglamentams bei įvairių technologijų pasirinkimams (degimo tobulinimas, kuro tobulinimas ir išmetamųjų dujų

valymas ir kt.) turi būti siekiama pagerinti kūrą. Kuro tobulinimas yra vienas iš perspektyviausių būdų siekiant naudoti variklį, išmetantį mažai teršalų (Ren *et al.* 2008).

Kaip viena iš kuro savybių gerinimo galimybė yra dyzelino priedų – oksigenatų – panaudojimas. Dyzelinas su oksigenatų priedais pagerina kuro degimo efektyvumą, o svarbiausia – sumažina išmetamųjų KD emisiją (Baskar *et al.* 2011).

Tyrimai (Kozak and Merkisz 2008; Kozak and Merkisz 2009) parodė, kad pridėjus į dyzeliną oksigenatų sumažėja išmetamų kietųjų dalelių kiekis. Pagrindinis rodiklis, nulemiantis dalelių formavimąsi, yra deguonies kiekis kure. Kitas rodiklis (šalutinis) – oksigenatų cheminė struktūra. Kitame tyrime (Miyamoto *et al.* 1998) nustatyta, kad deguonies kiekis degaluose padarė didelę įtaką suodžių mažinimo procese. Buvo pastebėta, kad suodžių išmetimas sumažėjo padidinus oksiduotų komponentų koncentraciją – kai deguonies kiekis kure buvo 25-30% suodžių išmetimo problema buvo beveik pašalinta. Cheminės kinetikos modeliavimas (Curren *et al.* 2001) parodė, kad pasirinkti oksigenatai baziniame kure (dyzeline) sumažino suodžių susidarymo centrų skaičių, nes padidėjo deguonies kiekis degalų mišinyje.

Ankstesniuose tyrimuose buvo įrodyta, kad lyginant su dyzelinu, dyzelino ir oksigenatų mišiniai neišmetė didesnio kiekio NO<sub>x</sub> nei paprastai ir neturėjo įtakos variklio šiluminiam efektyvumui. Miyamoto *et al.* (1998) nustatė, kad dūmų sumažėjimas priklausė nuo bendros deguonies masės dalies kure. Cheng (2002) ištyrė, kad KD sumažinimas koreliuoja su deguonies kiekiu mišinyje. KD kiekis buvo sumažintas maždaug 3,5%, kiekvienam 1% degalų deguonies masės (Boot *et al.* 2009; Ren *et al.* 2008).

Mokslininkai Bertola ir Boulouchos (2000) aprašė 27 deguonies turinčius angliavandenilius ir padarė išvadą, kad butylal (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>) turi daug privalumų, lyginant su daugeliu kitų oksigenatų, o taip pat jo fizinės savybės labai panašios į dyzelino. Paprastai dauguma oksigenatų sumaišyti su dyzelinu sumažina taršą, tačiau kai kurie iš šių junginių tik pagerina variklio efektyvumą (Baskar *et al.* 2011; Hallgren and Heywood 2001).

Mokslininkai Cheng *et al.* (2002) išbandė dietilenglikolio dimetileterį (*ang.* dilgyme) ir kitus deguoninius junginius siekiant įrodyti, kad KD sumažėjimą lemia deguonies kiekis mišinyje, o cheminės struktūros įtaka yra nežymi. Mokslininkų Boot *et al.* (2007) bei Herreros *et al.* (2014) rezultatai patvirtina apie deguonies masės dalies kuro mišinyje svarbą, tačiau tuo pačiu metu parodė cheminės struktūros poveikį. Buvo pastebėta, kad efektyviausi oksigenatai buvo tie, kuriuose deguonies atomas yra sujungtas su dviem anglies atomais (C-O-C). Mažai reaktyvūs cikliniai oksigenatai yra naudingesni lyginant su daugiau reaktyviais linijinės ir šakotosios struktūros oksigenatais.

Kuro oksigenatai daugelį metų buvo naudojami benzine. Tačiau benzino oksigenatai dyzelinui netinka dėl jų labai mažo cetaninio skaičiaus, žemos virimo temperatūros, bei mažos klamos (Baskar *et al.* 2011).

Iš sintetinių priedų dyzeline yra naudojami šių cheminių grupių junginiai – eteriai, acetaliai, karbonatai, esteriai ir aukštesnieji alkoholiai (Ahmed 2001). Kai kurie iš minėtų grupių junginių pasižymi panašiomis fizinėmis ir cheminėmis savybėmis kaip dyzelinas. Be to, šie junginiai turi labai didelį cetaninį skaičių (dažnai virš 100) ir turi didelį deguonies kiekį (dažnai daugiau kaip 50 %<sub>masės</sub>). Visa tai rodo, kad šie junginiai turėtų būti veiksmingi pridėjus nedidelį kiekį į bazinį kurą (Baskar *et al.* 2011).

Teigiama, kad pritaikius patikros ir atrankos metodikas deguoniniams mišiniams, remiantis fizinių ir cheminių savybių rinkiniu, būtų galima pritaikyti dyzelinio variklio bandymams (Baskar *et al.* 2011).

Nabi *et al.* (2012) atliko tyrimą ir palygimo laivo dyzelinio variklio emisijas naudojant jūrinį gazolį (MGO) ir įprastą dyzeliną. Jie nustatė, kad esant įvairioms apkrovos sąlygoms, daugiau smulkių dalelių susidarė su MGO, mažiau – su dyzelinu. Nustatyta, kad naudojant MGO išsiskyrė didesni kiekiai SO<sub>x</sub>, aromatinių angliavandenilių, buvo ilgesnis užsidegimo vėlavimas, taip pat žemesnė išmetamųjų dujų temperatūra.

Dyzelinas turi du pagrindinius trūkumus: degimo metu susidaro smulkiųjų dalelių (KD) ir yra pagaminamas tik iš žalios naftos. Tačiau mokslininkas Michael Boot sukūrė naują dyzelino tipą (Cyclox), kuris išmeta daug mažiau suodžių, o žaliava gaunama iš pramoninių atliekų.

## 1.7. Ciklinių oksigenatų panaudojimas degaluose

Įvairūs kuro priedai, gauti iš naftos bei biomasės žaliavos, gali būti skirstomi į priedus metalo pagrindu, deguoninius junginius, vaškus, dispergentus, nitrogenatus, antidetonacinius agentus, ęsdinančius ir kuro dažus, kurie pridedami nedideliais kiekiais į kurą (Rahmat *et al.* 2010).

Naudojant deguonies-anglies junginius degaluose, mažiau anglies atomų turintys junginiai yra tinkamų (potencialių) kaip KD pirmtakai. Esant fiksuotam deguonies kiekiui degaluose, KD susidarymas taip pat labai priklauso nuo deguonį turinčios funkcinės grupės (pvz., alkoholis, eteriai, esteriai ir kt.) (Boot *et al.* 2009).

Daugelyje tyrimų dyzelino mišiniai su oksigenatais, kurių kiekvienas deguonies atomas yra prijungtas prie dviejų anglies atomų (-C-O-C-) (eteriai), yra linkę duoti mažiausią KD emisiją. Alternatyvus paskirstymas, kai deguonies atomas gali prisijungti tik vieną (C=O) ar pusę (O-C-O) anglies atomų (Boot *et al.* 2009).

Daugelis autorių, kurie tyrė oksigenatų molekulinės struktūros įtaką KD susidarymui, nustatė, kad eteriai yra efektyviausi. Aprašyta, kad tripropeno glikolio metilo eteris (TP) ir glikolio eteriai (diglymes) yra ypač veiksmingi mažinant KD emisijas (Boot *et al.* 2009).

Yra apskaičiuota degalų kompozicija, skirta naudoti vidaus degimo varikliuose, kai baziniame kure yra ne daugiau kaip 10 %<sub>masės</sub> olefinų, ne daugiau kaip 10 %<sub>masės</sub> esterių ir daugiau kaip 5%<sub>masės</sub> oksigenatų. Šie oksigenatai yra parenkami iš junginių, kurie susideda iš sočiųjų, alifatinių monohidroksilių alkoholių, turinčių vidutiniškai 8÷20 anglies atomų, vieno ar daugiau ketonų (5÷25 anglies atomų) bei alkoholio (-ių) ir ketono(-ų) mišinio. Pagal šią kompoziciją, degaluose yra ne mažiau kaip 5 %<sub>masės</sub> deguonies. Toks priedas naudojamas siekiant sumažinti KD kiekį (Cheng *et al.* 2002).

Gerokai anksčiau, kada dar nebuvo išaiškintas teigiamas oksigenatų poveikis pilnam dyzelino degimui, kuro savybės, tokios kaip vandenilio ir anglies (H:C) santykis, aromatinių angliavandenilių kiekis ir jungčių anglis–anglis (C–C) skaičius, buvo naudojami kaip koreliacijos parametrai KD formavimuisi angliavandenilių liepsnoje. Nustatyta, kad išmetamųjų dūmų kiekis priklauso nuo H:C santykio. Ši priklausomybė neatsižvelgia į cheminės sudėties skirtumus, lakumą ir klampumą. Nors eksperimente naudojamas nepertraukiamas "pusiausvyrinis" degimo reaktorius su maišykle yra sąlyginai nepriklausomas nuo kuro ir oro maišymo, dyzelino degimas yra trumpalaikis ir mažiau turbulentinis, todėl savybės, tokios kaip virimo temperatūra, klampa ir cetaninis skaičius gali turėti įtakos KD formavimuisi. Virimo temperatūra turi įtakos garavimui, klampa turi įtakos skilimui į atomus, o cetaninis skaičius yra susijęs su užsidegimo vėlavimo laiku (maišymo laikas prieš degimo pradžią) (Neageli *et al.* 2001).

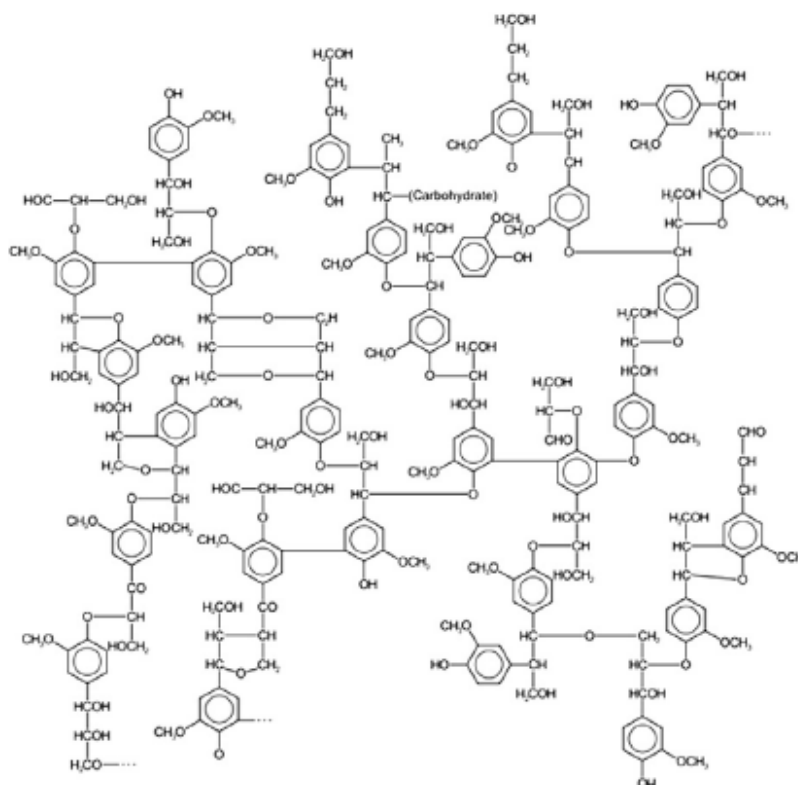
Daugelio ciklinių oksigenatų trūkumas yra jų didelis tirpumas vandenyje, nes sugeria oro drėgmę ir taip blogina kuro savybes (Bruno *et al.* 2011).

### 1.7.1. Ciklinių oksigenatai, gaunami iš lignino

Pastaruoju metu sparčiai ieškoma oksigenatų su aukšta virimo temperatūra ir aukštu cetaniniu skaičiumi (CN) iš atsinaujinančių šaltinių. Šiuo metu pagrindinis tyrimų šaltinis yra lignoceliuliozė. Oksigenatų gamyba iš lignoceliuliozės, priešingai nei pirmos kartos biokuras (iš maistinių žaliavų), yra nemaistinės kilmės (Zhou *et al.* 2013).

Gamybos požiūriu, aromatiniai deguoniniai polimerai yra daug ekonomiškесni išskiriant daugiau skirtingų aromatinių junginių, kurie turi aukštą CN ir tinka kaip priedas benzinams ir dyzelinams. Suhidrinti gautus aromatinius junginius iki sočiųjų pirmos kartos oksigenatų yra brangus procesas, nes reikalingi dideli vandenilio kiekiai. Todėl yra verta ištirti ne tik ciklinių, bet ir aromatinių deguoninių junginių poveikį degalų savybės (Zhou *et al.* 2013).

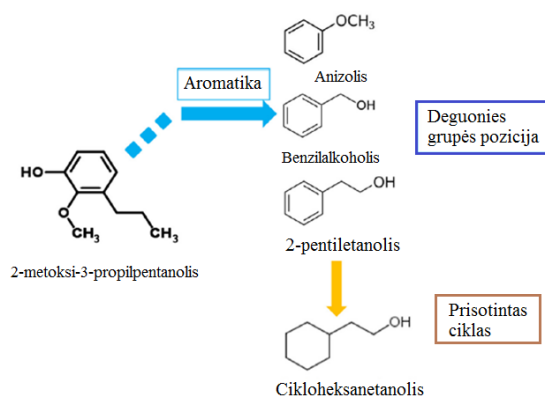
*Ligninas* – tai stambiamolekulis polimeras, turintis aromatinės ir alifatinės grupes, kurios yra sumedėjusių augalų ląstelėse. Jis turi unikalią poliaromatinę struktūrą (4 pav).



4 pav. Ligninas (Zhou *et al.* 2013)

Šiuo metu lignino žaliava yra deginama popieriaus fabrikuose, siekiant išgauti šilumą ir elektrą. Ši antros kartos biomasės forma yra vienintelis plataus masto atsinaujinantis aromatinių junginių šaltinis. Siekiama, kad ligninas būtų depolimerizuotas į naudingas monoaromatinės medžiagas chemijos pramonei. Numatoma, kad lignino perdirbimas turės naują pritaikymą kuro gamyboje. Siekiant panaudoti ligniną, jis turi būti depolimerizuojamas iki monomerų. Depolimerizacijos procesas gali būti paremtas pirolizės principu ir daroma prielaida, kad šis metodas galiausiai taps prieinamas komerciniu mastu ir aprūpins chemijos pramonę pageidaujamos atsinaujinančiomis aromatinėmis medžiagomis, kurias taip pat bus galima suhidrinti iki ciklinių junginių. Tokiu būdu būtų galima išgauti 5 paveiksle pavaizduotus junginius bei daugelį kitų. Šie oksigenatai laikomi mažai toksiški žmonėms (Zhou *et al.* 2013; Zhou *et al.* 2014).

Pavyzdžiui, JAV maisto ir vaistų administracija (FDA 172 dalis F poskyris) patvirtino oksigenatų, gautų iš lignino, kaip maisto priedų, naudojimą. Dažniausiai šie junginiai naudojami kaip kvapikliai (pvz., 2 -fenil etanolis išskiria rožinės kvapą) (Zhou *et al.* 2013; Zhou *et al.* 2014).

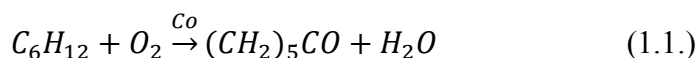


5 pav. Aromatinių ir ciklinių angliavandenilių gavimas iš lignino (Zhou *et al.* 2014)

**Cikloheksanonas** ( $C_6H_{10}O$ ) yra ciklinis ketonas. Tai bespalvis, kvapus skystis. Laikui bėgant cikloheksanonas dėl oksidacijos pagelsta. Cikloheksanonas yra šiek tiek tirpus vandenyje, gerai maišosi su organiniais tirpikliais. Cikloheksanonas yra naudojamas nailono gamyboje.

Boot *et al.* (2009) aprašė, kad cikloheksanonas gali būti gautas iš lignino. Autoriai pabrėžia, kad ši medžiaga išskiriama dideliais kiekiais popieriaus pramonėje, kaip šalutinis produktas. Cikloheksanonas plastmasių gamyboje taip pat yra šalutinis produktas.

Cikloheksanonas gali būti gaunamas oksiduojant cikloheksaną, naudojant V, Cr, Mo, Co katalizatorius (Mickevičius ir Miknius 2009) :



Taip pat cikloheksanonas gali būti gaunamas iš dalies hidrinant fenolius:



Cikloheksanono fizikinės ir cheminės savybės yra pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė. Cikloheksanono fizikinės ir cheminės savybės

<b>Agregatinis būvis</b>	Skystis
<b>pH vertė, esant 20°C</b>	7
<b>Užšalimo temperatūra, °C</b>	-47 °C
<b>Tirpimo taškas / Tirpimo sritis, °C</b>	- 31 °C
<b>Virimo taškas / Virimo sritis, °C</b>	155,6 °C
<b>Užsidegimo taškas, °C</b>	43 °C
<b>Savaiminio uždegimo temperatūra, °C</b>	430°C
<b>Sprogimo pavojus</b>	Produktas nekelia sprogimo pavojaus, tačiau įmanomas sprogių garų/oro mišinių susidarymas
<b>Tankis esant 20°C g/cm<sup>3</sup>,</b>	0,95
<b>Molekulinė masė, g/mol</b>	98,15
<b>Šilumingumas, MJ/kg</b>	33,6

Boot *et al.* (2007) nustatė, kad „DAF HD DI“ dyzeliniame variklyje, nepriklausomai nuo variklio veikimo sąlygų, cikloheksanonas sumažina dūmų drumstumą, lyginant cikloheksanoną su diglymu ir eteriais, palaikant pastovią deguonies koncentraciją degaluose.

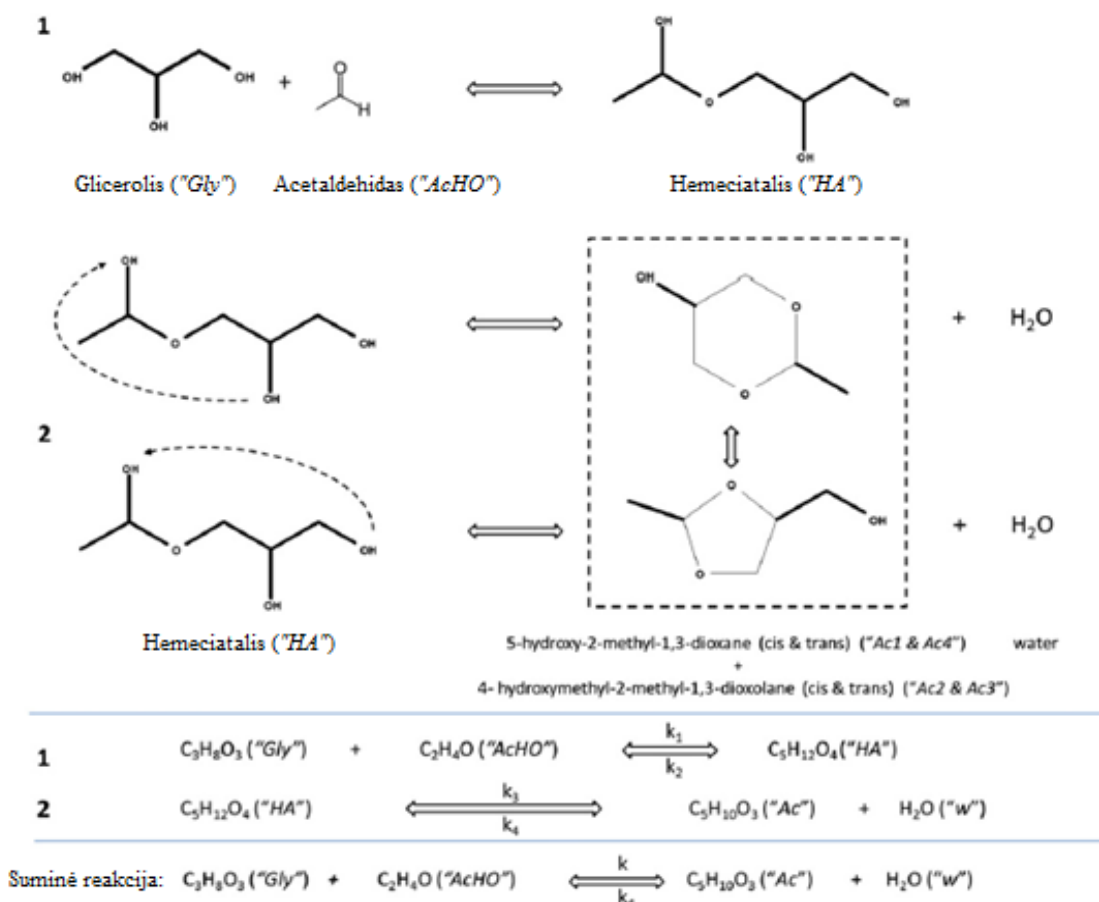
Panašų tyrimą atliko Klein-Douwel *et al.* (2009), kuriame cikloheksanonas buvo sumaišytas su sintetiniu dyzelinu. KD šviesumas gautas sudeginus degalus „DAF HD DI“ dyzeliniame variklyje, kur buvo lyginamas šis cikloheksanono ir dyzelino mišinys su eterio (TP) ir sintetinio dyzelino mišiniu. Autoriai nustatė, kad naudojant eterio ir sintetinio dyzelino mišinį buvo gautas žymiai mažesnis suodžių šviesumas lyginant su cikloheksanono ir sintetinio kuro mišiniu (esant pastoviam kuro deguonies kiekiui).

Bet JAV atlikti tyrimai parodė, kad naudojant dyzelino mišinį su 10%<sub>tūrio</sub> cikloheksanono, 50% sumažėja dūmų neskaidrumas ir suodžių emisija (Bruno *et al.* 2011).

Atlikti tyrimai parodė, kad iš alifatinių (sočiųjų) ciklinių angliavandenilių cikloheksanonas turi didžiulį poveikį KD mažinimui, lyginant jį su paprastais oksigenatais (Boot *et al.* 2009; Herreros *et al.* 2014).

#### 1.7.2. Cikliniai oksigenatai, gaunami iš biomasės

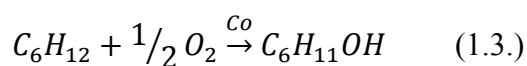
Acetaliai kaip deguoniniai priedai labiau tinka dyzeliams nei benzinams. Pavyzdžiui, 1,1-dietoksietanas sumažina išmetamuosius dūmus, tačiau jo žema pliūpsnio temperatūra apriboja jos praktinį pritaikymą šioje srityje (Frusteri *et al.* 2007). Rahmat *et al.* (2010) nustatė, kad sunkesni acetaliai, pagaminti iš glicerolio, turi teigiamą poveikį aplinkai, mažina išmetamųjų teršalų kiekį ir turi tinkamus CN. Tačiau ne visi acetaliai gali būti naudojami kaip dyzelino arba biodyzelino priedai. Acetaliai, turintys žemą pliūpsnio temperatūrą, nėra tinkami naudoti kaip dyzelino priedai. Glicerolio acetaliai atitinka dyzelino specifikacijas ir panaudojus juos kaip priedą, yra sumažinamos klampa, stingimo temperatūra ir KD emisijos. Mažesnės molekulinės masės acetaliai yra naudojami kaip paviršiaus aktyviosios medžiagos, kvapiosios medžiagos, dezinfekavimo priemonės, kosmetikoje, maisto, vaistų ir kvėpalų pramonėse (Agirre *et al.* 2013; Oprescu *et al.* 2013).



6 pav. Acetalių sintezės mechanizmas

Dideli kiekiai glicerolio (sudaro ~10 %<sub>masės</sub> viso biodyzelino kuro produktui) yra gaunami gaminant biodyzeliną. Siekiant išgauti pridėtinės vertės produktus yra siūloma glicerolio reakcija su aldehidais susidarant acetaliams. Acetalizacijos reakcijoms yra naudojami glicerolis (99%<sub>masės</sub> grynumo), acetaldehidas (99,0 %<sub>masės</sub> grynumo) ir katalizatorius Amberlyst 47. Reakcijos mechanizmas pateiktas 6 paveiksle. Tarp produktų yra ciklinio eterio 1,3-dioksano darinys, kuris gali būti naudojamas, kaip dyzelino oksigenatas. (Agirre *et al.* 2013; Lovestead and Bruno 2011)

**Cikloheksanolis** (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CHOH yra aciklinis alkoholis. Cikloheksanolis kaip ir cikloheksanonas yra gaunamas cikloheksaną oksiduojant ore, paprastai naudojant kobalto katalizatorių:



Tai svarbi žaliava polimerų pramonėje, pirmiausia kaip nailono pirmtakas, taip pat ir įvairių plastifikatorių. Svarbu ir tai, kad 2011 metais rastas cikloheksanolio sintezės būdas iš bioetanolio: jis gaunamas pramoniniu būdu oligomerizuojant etilalkoholį, kuris gali būti gaminamas iš pasėlių, kukurūzų, daržovių ir kitų atsinaujinančių žaliavų (Sundar Raj and Saravanan 2011).

Aloko *et al.* (2007) tyrime buvo analizuojami cikloheksanolio-dyzelino mišiniai, ir buvo pranešta, kad savybių, tokių kaip tankis, pliūpsnio temperatūra, klampa mišiniuose gerokai viršija

standartinius reikalavimus automobiliniams dyzeliniams varikliams. Tačiau šis mišinys gali būti pritaikomas laivų pramonei. Taip pat nurodoma, kad 5 % tūrio cikloheksanolio dyzelino mišinyje atitinka nustatytas dyzelino savybes ir didina anilino tašką (atsakingą už dalelių emisijas), todėl degimo metu išmetama mažiau teršalų (Sundar Raj and Saravanan 2011).

Cikloheksanolio fizikinės ir cheminės savybės yra pateiktos 3 lentelėje.

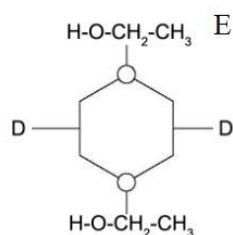
**3 lentelė.** Cikloheksanolio fizikinės ir cheminės savybės

<b>Agregatinis būvis</b>	Klampus skystis
<b>pH vertė, esant 20°C</b>	6,5
<b>Tirpimo taškas / Tirpimo sritis, °C</b>	25
<b>Virimo taškas / Virimo sritis, °C</b>	161
<b>Užsidegimo taškas, °C</b>	68
<b>Sprogimo pavojus</b>	Produktas nekelia sprogo pavojaus
<b>Tankis esant 20°C g/cm<sup>3</sup>,</b>	skysto 0,94, želė pavidalo 59,9
<b>Molekulinė masė, g/mol</b>	100.158
<b>Šilumingumas, MJ/kg</b>	35,03

Lyginant cikloheksanolį su cikloheksanonu, abu junginiai duoda panašų efektyvumą. Buvo nustatyta, kad dyzelino mišinys su 10% cikloheksanolio buvo efektyviausias, siekiant pagerinti kuro degimo efektyvumą, sumažinti išmetamųjų teršalų kiekį (Herreros *et al.* 2014).

### 1.7.3. Cikliniai oksigenatai, cheminių procesų šalutiniai produktai

**1,4-dioksanas** yra ciklinis eteris. 1,4-dioksanas dažnai vadinamas tiesiog dioksanu, nes 1,2 ir 1,3 dioksano izomerai yra reti. Tai bespalvis skystis, turintis silpną, saldų kvapą panašus į dietileterį. Jis daugiausia naudojamas kaip stabilizatorius trichloretano tirpikliui. Pusė dioksano molekulės yra hidrofobinė, dėl to pasireiškia stipri trauka dyzelino molekulėms, o du deguonies atomai sudaro labai stiprius vandenilinius ryšius su etanoliumi, kaip parodyta 7 paveiksle, todėl gali susiformuoti stabili, homogeniška emulsija su etanoliumi (Sundar Raj *et. al.* 2010a; Sundar Raj *et. al.* 2010b).



**7 pav.** Micelė tarp dioksano, dyzelino (D) ir etanolio (E)

1,4–dioksanas yra cheminių procesų šalutinis produktas, tokių kaip etilenglikolio ir etileno oksidavimo, nailono gamyboje, fotografijos pramonėje. Jis yra naudojamas kaip tirpiklis, taip pat kaip dažų ir chlorintų tirpiklių stabilizatorius. (Bruno *et al.* 2011).

Dioksano fizikinės ir cheminės savybės yra pateiktos 4 lentelėje.

**4 lentelė.** 1,4-dioksano fizikinės ir cheminės savybės (Sundar Raj *et al.* 2010b)

<b>Agregatinis būvis</b>	Skystis
<b>Spalva</b>	Bespalvis
<b>pH vertė, esant 20°C</b>	6-8
<b>Tirpimo taškas / Tirpimo sritis, °C</b>	11,8
<b>Virimo taškas / Virimo sritis, °C</b>	101
<b>Užsidegimo taškas, °C</b>	11
<b>Savaiminio uždegimo temperatūra, °C</b>	300
<b>Sprogimo pavojus</b>	Gali sudaryti sprogstamuosius peroksidus
<b>Tankis esant 15°C, g/cm<sup>3</sup></b>	1,03
<b>Molekulinė masė, g/mol</b>	88,11
<b>Cetaninis skaičius</b>	50

Buvo tiriami dyzelino mišiniai su dioksanu, įmaišant jį santykiais pagal tūrį nuo 10 iki 50. Didinant dioksano kiekį dyzeline, mažėja jo šilumingumas, nes dioksano šilumingumas yra mažesnis už dyzelino. Dėl šios priežasties, siekiant palaikyti tą pačią galią, suvartojama daugiau degalų. Tačiau mokslininkai Ramu and Saravanan (2009) išsiaiškino, kad dioksano buvimas dyzeline pagerino jo degimo procesą dėl dioksane esančio deguonies. Be to, naudojant dioksaną, sumažėjo išmetamųjų dūmų tankis. Dūmų išmetimo pagerėjimas gali būti paaiškinamas deguonies sodrinimu iš dioksano (Sundar Raj *et al.* 2010b)

Taip pat buvo atliktas tyrimas, kurio metu buvo suformuotas stabilus etanolio-dyzelino mišinys su 1,4-dioksano priedu. Šis mišinys buvo analizuojamas ir padarytos išvados, kad įmaišius į dyzeliną 10%<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano, jis, dėl savo savybių, yra pajėgus stabilizuoti 30%<sub>tūrio</sub> etanolio ir 60%<sub>tūrio</sub> dyzelino mišinį ir gali būti naudojamas kaip mišrus kuras dyzeliuose varikliuose, kuris gerokai sumažina išmetamųjų teršalų kiekį, lyginant su tradiciniu dyzelinu be jokių variklio modifikacijų. Taip pat tyrimo metu nustatyta, kad mišinys, kuriame buvo 10% dioksano beveik prilygsta švariam dyzelinui. Šis mišinys gali būti naudojamas kaip kuras kompresinio uždegimo varikliams su pagerintu darbu ir akivaizdžiai sumažintu išmetamųjų teršalų kiekiu, išskyrus NO<sub>x</sub> koncentraciją, lyginant su grynu dyzelinu. Be to, nepriklausomai nuo 1,4-dioksano kiekio mišiniuose, visais atvejais stebimas NO<sub>x</sub> emisijos padidėjimas (Banapurmath and Tewari 2008; Sundar Raj *et al.* 2010b).

Kitame tyrime (Sundar Raj *et. al.* 2010a) buvo nustatyta, kad variklių, naudousių įprastą dyzeliną, NO<sub>x</sub> dujų emisijos vertė didesnė nei variklių, naudousių dyzeliną su 1,4-dioksanu. Deguonimi įsotintas kuras padidina maksimalų slėgį (suspaudimą). Taip pat pastebėta, kad kuro mišiniai vėliau užsidega, tačiau trumpiau dega, kitaip nei švarus dyzelinas.

**Ciklopentanonas** (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O) yra organinis bespalvis ciklinis ketonas, turintis jam būdingą stiprų kvapą. Ciklopentanono fizikinės ir cheminės savybės yra pateiktos 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Ciklopentanono fizikinės ir cheminės savybės

<b>Agregatinis būvis</b>	Skystis
<b>Klampus, mm<sup>2</sup>/s</b>	1,35
<b>Užšalimo temperatūra, °C</b>	-58,2 ÷ -51
<b>Virimo taškas / Virimo sritis, °C</b>	130,6
<b>Pliūpsnio temperatūra, °C</b>	26°
<b>Savaiminio uždegimo temperatūra, °C</b>	430
<b>Sprogimo pavojus</b>	Nesprogius
<b>Tankis esant 20°C, g/cm<sup>3</sup></b>	0,95
<b>Molekulinė masė, 12 g/mol</b>	84

Jis gaunamas cheminės sintezės būdu. Grynas ciklopentanonas gali turėti žalingą poveikį žmonių sveikatai – sukelia smarkų akių ir odos dirginimą. Jis gali būti kenksmingas įkvėpus. Tai stabilus, tačiau degi medžiaga. Grynas ciklopentanonas naudojamas pramonėje laikantis griežtų saugos taisyklių ir rizikos valdymo priemonių

## 1.8. Tepumo savybės

Pastaruojamu metu yra tobulinami aukštos kokybės degalai, siekiant sumažinti sieros kiekius dyzelinei iki Europos Sąjungos nustatytos ribos pašalinant ne tik sieros junginius dyzeline, bet taip pat ir poliaromatinius junginius, kurie suteikia kurui tepimo savybes (Lapuerta *et al.* 2014).

Nustatyta, kad polinės medžiagos sudaro apsauginį sluoksnį ant metalo paviršiaus, todėl jų buvimas dyzeline pagerina tepumo savybes. Tepumas priklauso nuo žalios naftos rūšies ir jos perdirbimo procesų bei įvairių priedų. Heterocikliniai aromatiniai angliavandeniliai ir azoto bei deguonies turintys junginiai gerai atlieka tepimo funkciją. Yra sukurti tepumo priedai, kurie kompensuoja pablogėjusį natūralų tepumą mažasieriam dyzeline. Tačiau mokslininkai Wang ir Cusano (1995) nustatė, kad mažasieris dyzelinas gali turėti beveik tą patį tepumą kaip ir dyzelinas su dideliu sieros kiekiu, ir tai rodo, kad tepumas ne visada priklauso nuo sieros kiekio kure. Tepumą mažasieriam dyzeline didina azoto ir deguonies poliniai junginiai (Agarwal *et al.* 2013; Anastopoulos *et al.* 2005).

Pastaruoju metu plačiai nagrinėjamas sieros junginių keitimas dyzeline kitais organiniais ar neorganiniais priedais, kurie gali atkurti dyzelino tepumo savybes ir tuo pat metu sumažinti kietųjų dalelių kiekį išmetamosiose dujose. Kitas logiškas būdas yra plėtoti ir įdiegti naujas medžiagas ar apsaugines dangas, kurios gali suteikti aukštą atsparumą trinčiai stūmoklių paviršiuose, kuro siurblių komponentuose ir purkštukų dalyse. Kaip apsauginės dangos yra siūlomos super-aukšto slydimo anglies plėvelės (Erdemir *et al.* 2001).

Lou *et al.* (2013) tyrime buvo pastebėta, kad biodyzelinas gali būti naudojamas kaip tepumą gerinantis priedas dyzeline. Matzke *et al.* (2009) nustatė, kad į dyzeliną pridėjus 5 %<sub>tūrio</sub> biodyzelino, gaunamo iš RME su labai mažu sieros kiekiu, padidėjo kuro tepumas, nes susidarė stabili plėvelė. Sulex *et al.* (2010) gavo panašius rezultatus. Jie ištyrė, kad 5%<sub>tūrio</sub> RME dyzeline sumažino trinties koeficientą ir dilimo skersmenį maždaug 10% ir 50% atitinkamai. Tyrimo metu išaiškinta, kad didžiausią poveikį tepumui turi biodyzelinas, pagamintas iš saulėgrąžų ir sojų aliejų (Sukjit and Dearn 2011).

Aukštai verdantys, sotieji ir aromatiniai junginiai, azotas, siera, riebalų esteriai, mono-, di-ir trigliceridai ir riebalų rūgščių nedideli kiekiai (<1%) pagerina dyzelino tepumą. Rūgštys ir esteriai plačiai naudojami kaip tepumą gerinantys priedai labai rafinuotame kure (Lapuerta *et al.* 2014).

## 2. TYRIMŲ METODAI

### 2.1. Tyrimų objektas

Darbo tyrimo objektas: dyzelinas be priedų ir cikliniai oksigenatai – ciklopentanonas, cikloheksanonas, 1,4–dioksanas ir cikloheksanolis. Tyrime buvo atliekami bandymai su dyzelino ir oksigenatų mišiniais:

1) Skirtingų koncentracijų dyzelino ir ciklopentanono mišiniai:

- 1) dyzelinas (97 %<sub>otūrio</sub>) – ciklopentanonas (3 %<sub>otūrio</sub>);
- 2) dyzelinas (95 %<sub>otūrio</sub>) – ciklopentanonas (5 %<sub>otūrio</sub>);
- 3) dyzelinas (93 %<sub>otūrio</sub>) – ciklopentanonas (7 %<sub>otūrio</sub>);
- 4) dyzelinas (90 %<sub>otūrio</sub>) – ciklopentanonas (10 %<sub>otūrio</sub>);

2) Skirtingų koncentracijų dyzelino ir cikloheksanono mišiniai:

- 1) dyzelinas (97 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanonas (3 %<sub>otūrio</sub>);
- 2) dyzelinas (95 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanonas (5 %<sub>otūrio</sub>);
- 3) dyzelinas (93 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanonas (7 %<sub>otūrio</sub>);
- 4) dyzelinas (90 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanonas (10 %<sub>otūrio</sub>);

3) Skirtingų koncentracijų dyzelino ir 1,4-dioksano mišiniai:

- 1) dyzelinas (97 %<sub>otūrio</sub>) – 1,4-dioksanas (3 %<sub>otūrio</sub>);
- 2) dyzelinas (95 %<sub>otūrio</sub>) – 1,4-dioksanas (5 %<sub>otūrio</sub>);
- 3) dyzelinas (93 %<sub>otūrio</sub>) – 1,4-dioksanas (7 %<sub>otūrio</sub>);
- 4) dyzelinas (90 %<sub>otūrio</sub>) – 1,4-dioksanas (10 %<sub>otūrio</sub>);

4) Skirtingų koncentracijų dyzelino ir cikloheksanolio mišiniai:

- 1) dyzelinas (97 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanolis (3 %<sub>otūrio</sub>);
- 2) dyzelinas (95 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanolis (5 %<sub>otūrio</sub>);
- 3) dyzelinas (93 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanolis (7 %<sub>otūrio</sub>);
- 4) dyzelinas (90 %<sub>otūrio</sub>) – cikloheksanolis (10 %<sub>otūrio</sub>).

Dyzelinas ir jo mišiniai turi atitikti visus galiojančius kokybės reikalavimus, patvirtintus Lietuvos Respublikos Aplinkos, Ūkio ir Susisiekimo ministrų įsakyme „Dėl Lietuvos Respublikoje vartojamų naftos produktų, biodegalų ir suskystintojo kuro privalomųjų kokybės rodiklių patvirtinimo“ Nr. 1-348/D1-1014/3-742, 2010 m. gruodžio 22 d. Šie kokybės rodikliai yra pateikti 1 priede.

Tiriamas dyzelinas ir jo mišiniai su cikliniais oksigenatais turi atitikti LST ISO 8217:2012 standarto 1 lentelėje DMB kategorijoje jam keliamus reikalavimus (taikomus jūriniam distiliaciniam kurui), kurie pateikti 2 priede.

## 2.2. Tyrimų metodikos

Tyrimai buvo atliekami KU JTF laboratorijoje ir oro taršos iš laivų tyrimų laboratorijoje (OTL) pagal reglamentuotus bandymo metodus:

- 1) Tankio nustatymas;
- 2) Kinematinio klampio nustatymas;
- 3) Ribinės filtruojamumo temperatūros nustatymas;
- 4) Frakcinės sudėties nustatymas;
- 5) Dyzelino savybių nustatymas, naudojantis dyzelino savybių analizatoriumi „TD-PPA-I“;
- 6) Tepumo savybių nustatymas.

### 2.2.1. Tankio nustatymas

Tankis gali būti nustatomas su areometru (rankiniu būdu) ir densimetru (automatiniu būdu). Šiame darbe tankis buvo nustatomas „DMA 4500“ densimetru (vibraciniu U-vamzdelio metodu) pagal LST EN ISO 12185 standartą.



**8 pav.** Densimetras „DMA 4500“

Darbo priemonės: densimetras „DMA 4500“ (8 pav.), švirkštas, mėginys (dyzelinas ir dyzelinas su priedais), toluenas, acetonas.

Tankio nustatymas densimetru eiga:

- 1) Įjungiamas densimetras (iki mėginio matavimo turi praeiti apie 30 min). Įsitikinama, kad displejuje rodoma reikalinga matavimui temperatūra (15 °C).
- 2) Prieš mėginio matavimą būtina atlikti densimetro patikrinimą distiliuotu vandeniu 15 °C temperatūroje. Tam tikslui į matavimo vamzdelį, švirkštu, įleidžiama apie 1,5 mL distiliuoto vandens ir paspaudžiamas START mygtukas. Gautas rezultatas palyginamas su standartiniu distiliuoto vandens tankiu, naudojantis vandens tankio reikšmių lentele. Jei gautas rezultatas žymiai skiriasi nuo nurodyto lentelėje vandens tankio reikšmės prie

tos temperatūros, būtina atlikti densimetro kalibravimo procedūrą. Jei gautas rezultatas sutampa su lentelėje nurodyta vandens tankio reikšme, matuojamas tiriamojo mėginio tankis.

- 3) Į matavimo vamzdelį, švirkštu, įleidžiamas tiriamas mėginys. Būtina įsitikinti ar nėra oro burbuliukų matavimo vamzdelyje, nes jie gali turėti įtakos tankio reikšmei.
- 4) Paspaudžiamas START mygtukas ir prasideda automatinė matavimo procedūra.
- 5) Po kurio laiko displejuje atsiranda mėginio tankio reikšmė.
- 6) Atliekami 3 skirtingi to paties mėginio tyrimai ir išvedamas gautų rezultatų vidurkis.
- 7) Po matavimo procedūros densimetras plaunamas toluenu, paskui acetonu ir paspaudžiamas PUMP mygtukas, kad pašalinti iš matavimo vamzdelio skysčio bei oro likučius.

### 2.2.2. Kinematinio klampio nustatymas

Kinematinis klampis nustatomas automatinio viskozimetru SVM 3000/G2 40 °C temperatūroje pagal ASTM D4072-4 standartą.

Darbo priemonės: automatinis viskozimetras SVM 3000/G2 (9 pav.), vienkartinis švirkštas, toluenas, acetonas.



9 pav. Automatinis viskozimetras SVM 3000/G2

#### Darbo eiga:

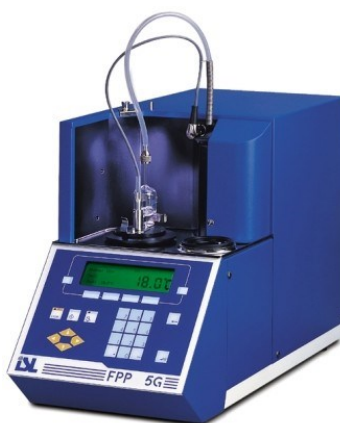
- 1) Įjungiamas SVM 3000/G2 viskozimetras (iki mėginio matavimo turi praeiti mažiausiai 30min)
- 2) Į matavimo vamzdelį, švirkštu, įleidžiamas tiriamas mėginys. Būtina įsitikinti ar nėra oro burbuliukų matavimo vamzdelyje, nes jie gali turėti įtakos klampės reikšmei.
- 3) Paspaudžiamas START mygtukas ir prasideda automatinė matavimo procedūra.
- 4) Po kurio laiko displejuje atsiranda mėginio kinematinės klampės reikšmė.
- 5) Atliekami 3 skirtingi to paties mėginio tyrimai ir išvedamas gautų rezultatų vidurkis.

- 6) Po matavimo procedūros viskozimetras plaunamas toluenu, paskui acetonu ir paspaudžiamas PUMP mygtukas, kad pašalinti iš matavimo vamzdelio skysčio bei oro likučius.

### 2.2.3. Ribinės filtruojamumo temperatūros (CFPP) nustatymas

Ribinės filtruojamumo temperatūros (CFPP) nustatymas atliekamas pagal LST EN 116 standartą.

Darbo priemonės: CFPP aparatas (10 pav.), „Whatman“ filtras, toluenas, acetonas.



10 pav. CFPP aparatas

Darbo eiga:

- 1) Įjungiamas CFPP aparatas (iki mėginio matavimo turi praėti mažiausiai 30min).
- 2) 100mL mėginio filtruojama per „Whatman“ filtrą (150 mm skersmens).
- 3) Filtruotas mėginys įpilamas į stiklinį reakcijos indą iki 45 mL žymės.
- 4) Stiklinis indas su mėginiu įstatomas į metalinį karkasą. Įstatomas termometras.
- 5) Paspaudžiamas RUN mygtukas.
- 6) Bandymas atliekamas 2-3 kartus ir išvedamas gautų rezultatų vidurkis.
- 7) Pasibaigus bandymui, visos detalės plaunamos toluenu, paskui acetonu.

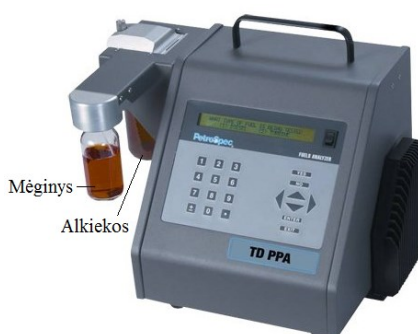
### 2.2.4. Dyzelino savybių nustatymas su dyzelino savybių analizatoriumi „TD-PPA-I“

Dyzelino savybių analizatorius „TD-PPA-I“ (11 pav.) nustato 10 parametrų:

- 1) Dyzelino molinę masę;
- 2) Cetaninį skaičių (CN);
- 3) Cetaninį indeksą (CI);
- 4) 2-etilheksil nitrato kiekis „Cetane improver“, ppm (mg/kg);

- 5) Riebiųjų rugščių metilo esterio (FAME) kiekį, %<sub>tūrio</sub>;
- 6) Likutinių, nepilnai į metilo esterius paverstų riebalų kiekį, %<sub>tūrio</sub>;
- 7) Bendrą aromatinių angliavandenilių kiekį, %<sub>masės</sub>;
- 8) Policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekį, %<sub>masės</sub>;
- 9) Šilumingumą, MJ/kg;
- 10) Tankį, g/cm<sup>3</sup>.

Dėl rezultatų netikslumo ir nepatikimumo, nebus vertinami šie parametrai: molinė masė, 2-etilheksil nitrato kiekis, FAME kiekis, likutinių, nepilnai į metilo esterius paverstų riebalų kiekis, bendras aromatinių angliavandenilių kiekis ir tankis.



**11 pav.** Dyzelino savybių analizatorius „TD-PPA-I“

Darbo priemonės: Dyzelino savybių analizatorius „TD-PPA-I“, stikliniai buteliukai mėginiui ir atliekoms, dyzelino mėginys.

Darbo eiga:

- 1) Mėginys įpilamas į indelį ir įtvirtinamas analizatoriuje;
- 2) Ekrane pasirenkama funkcija „analize“ ir degalų tipas „diesel“. Pradedamas matavimas;
- 3) Baigus matuoti, ekrane rodomos gautų parametrų reikšmės.
- 4) Su kiekvienu mėginiu bandymas atliekamas po 3 kartus ir išvedamas gautų rezultatų vidurkis.

#### 2.2.5. Frakcinės sudėties tyrimas

Mišinių distiliavimo charakteristikų nustatymai buvo atliekami remiantis ISO 3405:201 standartu. Šiame Tarptautiniame standarte apibrėžtas laboratorinis metodas žemos ir vidutinės virimo temperatūros naftos distiliatų, kurių pradinė virimo temperatūra didesnė kaip 0 °C ir galutinė virimo temperatūra apytikriai žemesnė kaip 400 °C, distiliavimo charakteristikoms nustatyti, naudojant rankinio valdymo arba automatinę įrangą. Naftos frakcinė sudėtis parodo, kokioje temperatūroje kiek išgaruoja degalų.

Tyrimo metu buvo naudojamas automatinės atmosferinės distiliacijos stendas „OptiDist“.

Darbo priemonės: automatinės atmosferinės distiliacijos stendas „OptiDist“ (12 pav.), matavimo cilindras (100 mL)



**12 pav.** Automatinės atmosferinės distiliacijos stendas „OptiDist“

Darbo eiga:

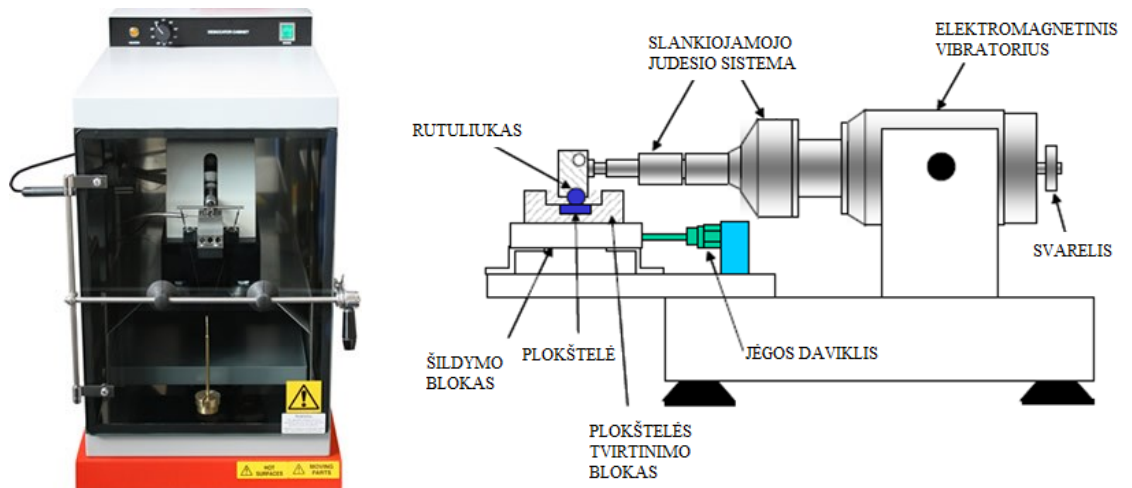
- 1) Matavimo cilindre (100 mL), kuris bus naudojamas distiliatoriuje „OptiDist“, paimamas 20°C temperatūros mėginys.
- 2) Į sausą švurią kolbą iš matavimo cilindro įpilama 100 ml tiriamojo mišinio ir įdedami keli porcelianiniai rutuliukai (tolygioms kaitinimo sąlygoms sudaryti).
- 3) Kolba sandariai užkemšama kamščiu su termometru, sujungiama su kondensatoriumi kolbos atšaka.
- 4) Matavimo cilindras pastatomas po lenktu kondensatoriaus galu.
- 5) Ekrane pasirenkamas metodas ir pradama distiliacija
- 6) Rezultatai fiksuojami automatiškai ekrane.

#### 2.2.6. Tepumo nustatymas

Tepumas – skysčio savybė, matuojama pagal dilimo pėdsaką, susidarantį ant švytuojančio rutuliuko dėl kontakto su stacionaria plokšte, panardinta į skystį, atliekant tyrimą griežtai kontroliuojamomis sąlygomis.

Dyzelino tepumas nustatomas remiantis ISO 12156-1:2006 standartu.

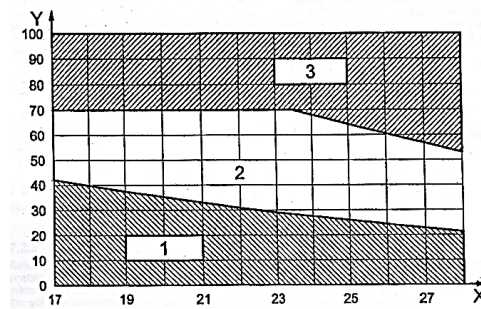
Darbo priemonės: aukštadažnis slankiojamojo judesio stendas (13 pav.), toluenas, acetonas, ultragarsinė vonelė, suspaustas oras, tyrimo plokštelė, tyrimo rutuliukas, mikroskopas, pipetė, druskos tirpalas.



13 pav. Aukštadažnis slankiojamojo judesio stendas ir jo schema

Tyrimo sąlygos

- 1) Skysčio tūris – 2 mL;
- 2) Eiga – 1 mm;
- 3) Dažnis – 50 Hz;
- 4) Skysčio temperatūra – 60 °C;
- 5) Tyrimo svarelis – 200 g;
- 6) Tyrimo trukmė – 75 min;
- 7) Oro sąlygos – 14 pav.

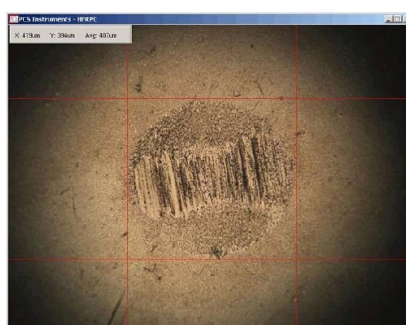


14 pav. Oro sąlygos:  $X$  – oro temperatūra, °C,  $Y$  – santykinė drėgme, %, 1 – neprimitimų sąlygų sritis (per sausa), 2 - primitimų sąlygų sritis, 3 – neprimitimų sąlygų sritis (per drėgna)

Darbo eiga:

- 1) Paimame pincetu tyrimo plokštelę ir padedame į skysčio indą blizgančia puse į viršų. Pritvirtiname tyrimo plokštelę prie indo, o indą prie tyrimo įrangos. Įsitikinkite, kad temperatūros matavimo prietaisas būtų reikiamoje vietoje skysčio inde.
- 2) Paimame pincetu tyrimo rutuliuką ir įstatome į laikiklį, o laikiklį pritvirtiname prie vibratoriaus svirtelės. Prieš galutinį pritvirtinimą patikriname, ar laikiklis yra horizontaliai.
- 3) Vienkartine pipete įleidžiame 2 mL tiriamo skysčio į skysčio indą.

- 4) Nuleidžiame vibratoriaus svirtelę ir pakabiname 200 g svarelį, užtikrindami laisvą svarelį kabėjimą.
- 5) Įsitikiname, kad yra tinkamos oro sąlygos.
- 6) Per kompiuterį paleidžiame PCS Instrument HFRR programą, parenkame „New test“ funkciją.
- 7) Įvedame mėginio pavadinimą, paspaudžiame „Start“ mygtuką.
- 8) Baigus tyrimą, nuimame pakabintą svarelį, atsukame laikiklį nuo vibratoriaus svirtelės, o skysčio indą nuo tyrimo įrangos.
- 9) Neišimdami rutuliuko iš laikiklio, keletą kartų nuskalaujame toluene, tada keletą kartų acetone ir įdedame laikiklį į laboratorinę stiklinę su šviežiu toluenu. Pastatome laboratorinę stiklinę į ultragarsinę vonelę trisdešimčiai sekundžių.
- 10) Perkeliame laikiklį į laboratorinę stiklinę su šviežiu acetonu ir pastatome laboratorinę stiklinę į ultragarsinę vonelę trisdešimčiai sekundžių. Nudžioviname tyrimo rutuliuką.
- 11) Paimame skysčio indą ir išpilame skystį į atliekų indą. neišimdami plokštelės iš skysčio indo, keletą kartų nuskalaujame toluene, tada keletą kartų acetone ir įdedame indą į laboratorinę stiklinę su šviežiu toluenu. Pastatome laboratorinę stiklinę į ultragarsinę vonelę trisdešimčiai sekundžių.
- 12) Perkeliame skysčio indą į laboratorinę stiklinę su acetonu ir pastatome stiklinę į ultragarsinę vonelę trisdešimčiai sekundžių. kai plokštelė nudžiūva sausame ore, išimame ją iš skysčio indo ir įdedame į saugojimo tarą.
- 13) Neišimdami rutuliuko iš laikiklio, padedame jį po mikroskopu ir pamatuojame dilimo pėdsako skersmenį (15 pav.)



15 pav. Dilimo pėdsako matavimas

Dilimo pėdsako skersmens skaičiavimas:

- 1) Apskaičiuojamas nepataisytas dilimo pėdsako skersmuo (VDPS):

$$VDPS = \frac{X+Y}{2} \quad (2.1.)$$

Čia:  $X$  – pėdsako skersmuo statmenai virpesių krypčiai,  $\mu\text{m}$ ;

$Y$  - pėdsako skersmuo lygiagrečiai virpesių krypčiai,  $\mu\text{m}$

2) Apskaičiuojamas pradinis absoliutus garų slėgis  $AGS_1$ :

$$AGS_1 = \frac{SD_1 \cdot 10^{V_1}}{750}, kPa \quad (2.2.)$$

Čia:  $SD_1$  – santykinė oro drėgmė tyrimo pradžioje, %;

$$v_1 = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_1} \quad (2.3.)$$

Čia:  $T_1$  – oro temperatūra tyrimo pradžioje, °C;

3) Apskaičiuojamas galutinis absoliutus garų slėgis  $AGS_2$ :

$$AGS_2 = \frac{SD_2 \cdot 10^{V_2}}{750}, kPa \quad (2.4.)$$

Čia:  $SD_2$  – santykinė oro drėgmė tyrimo pabaigoje, %;

$$v_2 = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_2} \quad (2.5.)$$

Čia:  $T_2$  – oro temperatūra tyrimo pabaigoje, °C;

4) Apskaičiuojamas vidutinis absoliutų garų slėgis  $AGS$ :

$$AGS = \frac{AGS_1 + AGS_2}{2}, kPa \quad (2.6.)$$

5) Apskaičiuojamas pataisytas dilimo pėdsako skersmuo  $DP_{1,4}$ :

$$DP_{1,4} = VDPS + DPK \cdot (1,4 - AGS), \mu m \quad (2.7.)$$

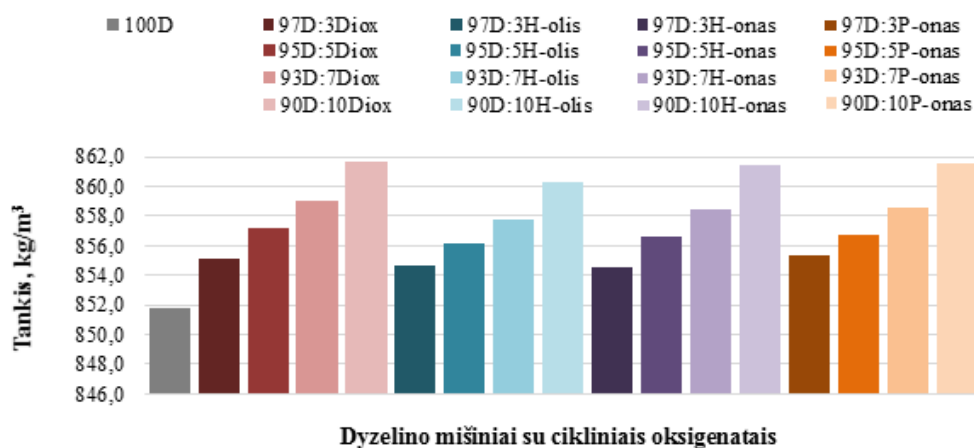
### 3. REZULTATAI IR JŲ APRAŠYMAS

Siekiant tiksliau įvertinti ciklinių oksigenatų poveikį dyzelinui, buvo nustatomi mišinių tankiai, kienamtinė klampa, cetatinis skaičius, cetatinis indeksas, ribinė filtruojamumo temperatūra, šilumingumas, tepumas, tirama temperatūrinė distiliacija, nustatant mišinių lakumą.

#### 3.1. Dyzelino mišinių su antros kartos oksigenatais tankio matavimo rezultatai

Apie naftos produktų cheminę ir frakcinę sudėtį, šilumingumą ir klampą, naftos produkto rūšį, užsiteršimą kitos rūšies produktais galima spręsti iš tankio. Tankiu taip pat naudojamosi, kai reikia nustatyti naftos produktų masę, žinant tūrį, ir atvirkščiai (Sokolovskij ir Matijošius 2012).

Naftos produktų tankis standartiškai yra nustatomas 15 °C temperatūroje. Pagal standarto LST ISO 8217:2012 DMB kategoriją, maksimalus leistinas jūrinio distiliacinio kuro tankis yra 900 kg/m<sup>3</sup>, o minimali reikšmė nenurodyta. Tankio matavimo rezultatai pateikti 16 paveiksle.



16 pav. Dyzelino ir jo mišinių su oksigenatais tankis

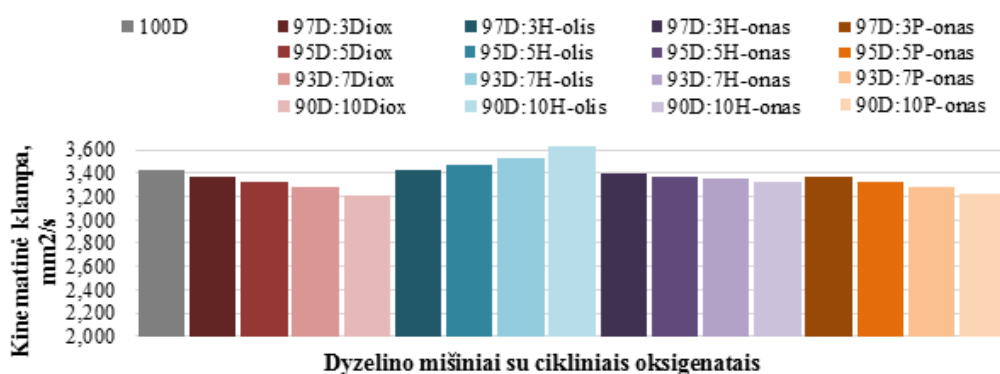
Kaip matyti iš gautų rezultatų, visi cikliniai oksigenatai didina dyzelino tankį. Kadangi visų parinktų oksigenatų tankis yra panašus, todėl ir rezultatai tarp atitinkamų mišinių koncentracijų mažai skiriasi. Be to, visi parinkti tyrimams mišiniai atitinka nustatytą tankio ribą jūriniam dyzelinui ( $\leq 900$  kg/m<sup>3</sup>).

#### 3.2. Dyzelino mišinių su antros kartos oksigenatais kinematinio klampio matavimo rezultatai

Klumpumas – tai rodiklis, įvertinantis skysčio vidaus trintį. Tai yra vienas iš pagrindinių degalų ir alyvų tekumą apibūdinančių rodiklių. Dyzelinui paprastai nustatomas kinematinis klampis,

nes jis labai svarbus eksploatuojant variklį. Nuo jo priklauso degiojo mišinio paruošimo kokybė, degalų tekumas, tiekimo linijos agregatų išdilimo intensyvumas ir sandarumas. Klampesni degalai geriau tepa ir sandarina, tačiau sunkiau praeina per valymo filtrus ir blogiau susimaišo su oru, o mažesnio klampumo degalai – priešingai (Sokolovskij ir Matijošius 2012).

Klampus buvo matuojama esant 40 °C temperatūrai, o kalibravimo konstanta lygi – 0,009743. Kinematinio klampio rezultatai pavaizduoti 17 paveiksle.



17 pav. Dyzelino ir jo mišinių su oksigenatais kinematinė klampa

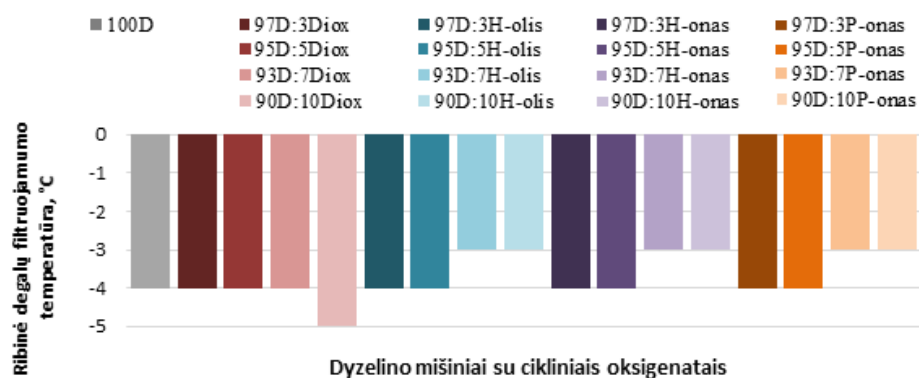
Tyrimo metu nustatyta, kad dyzelino kinematinis klampus yra 3,433 mm<sup>2</sup>/s. Iš 17 paveikslo matyti, kad cikliniai oksigenatai – 1,4-dioksanas, cikloheksanonas ir ciklopentanonas – mažina dyzelino kinematinį klampį, didėjant jų kiekiui mišiniuose. Tačiau klampio mažėjimas, didėjant oksigenatų kiekiui mišiniuose, nėra žymus. Dyzelino ir cikloheksanolio mišinių kinematiniai klampiai didėja, didėjant cikloheksanolio kiekiui mišiniuose.

Cikloheksanolio, kuris normaliomis sąlygomis yra želė pavidalo, klampus yra didelis – 59,9 mm<sup>2</sup>/s. Tačiau jis mišinyje su dyzelinu ištirpsta ir bendras mišinio klampus gerokai mažesnis negu teoriškai apskaičiuota. Tai galima paaiškinti tuo, kad cikloheksanolis ištirpęs dyzeline pakeitė savo agregatinį būvį ir skystame būvyje jo klampa žymiai sumažėjo.

Pagal standarto LST ISO 8217:2012 DMB kategoriją, kuri yra taikoma jūriniam distiliaciniam kurui, klampio reikšmės turi būti nuo 2,000 iki 11,000 mm<sup>2</sup>/s, taigi visi mišiniai atitinka standartines jūrinio dyzelino klampio reikšmes.

### 3.3. Ribinės filtruojamumo temperatūros (CFPP) matavimų rezultatai

Ribinės filtruojamumo temperatūra (CFPP) yra tokia temperatūra, kuriai esant degalai nebesifiltruojama nustatytu greičiu per standartizuotą filtravimo prietaisą dėl jame susidarančių kristalų stambėjimo. Ši temperatūra buvo nustatoma naudojant standartinį CFPP prietaisą ir gauti rezultatai pateikti 18 paveiksle.



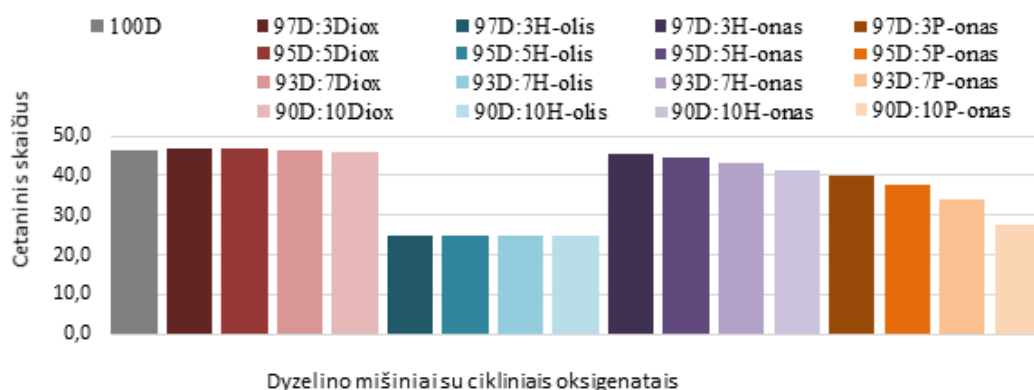
18 pav. Dizelino ir jo mišinių su oksigenatais ribinė filtruojamumo temperatūra

Iš gautų rezultatų matyti, kad gryno dizelino ribinė filtruojamumo temperatūra yra  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vadinasi, tiriamasis dizelinas yra vasarinis. Dizeliną sumaišius su cikliniais oksigenatais įvairiomis koncentracijomis pastebėta, kad šie junginiai beveik neturėjo įtakos dizelino mišinių ribinei filtruojamumo temperatūrai: ji svyravo nuo  $-3$  iki  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tačiau didėjant dioksano koncentracijai filtruojamumo temperatūra žemesnė, nei visų kitų oksigenatų.

### 3.4. Dizelino savybių, nustatytų su dizelino savybių analizatoriumi „TD-PPA-I“, rezultatai

Vienas iš pagrindinių dizelino rodiklių yra cetaninis skaičius (CN). Cetaninis skaičius parodo dizelino užsidegamumą. Dizeliniuose varikliuose įpurkšti į cilindrą degalai turi patys užsiliepsnoti. Kuo greičiau jie užsidega, tuo lengviau paleisti variklį, jis tyliau veikia ir mažiau dyla (Sokolovskij ir Matijošius 2012).

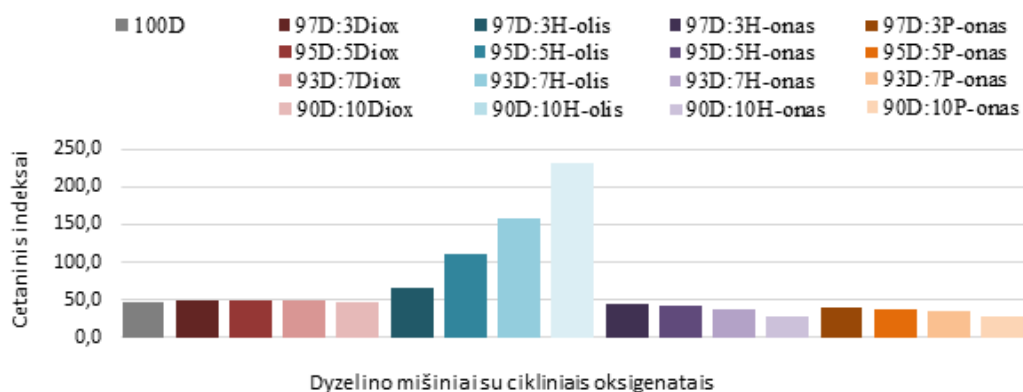
Dizelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais cetaniniai skaičiai buvo įvertinami su dizelino savybių analizatoriumi „TD-PPA-I“. Gauti rezultatai pateikti 19 paveiksle.



19 pav. Dizelino ir jo mišinių su oksigenatais cetaniniai skaičiai

Buvo nustatyta, kad dyzelino cetaninis skaičius prilygsta 46,2. Iš 19 paveikslo matyti, kad pagal prietaiso parodymus dyzelino ir 1,4-dioksano mišiniai turėjo beveik tokį patį CN, nes dyzelino ir dioksano CN reikšmės yra artimos (1,4-dioksano CN yra lygus 50). Tačiau likę junginiai mažina cetaninį skaičių. Tyrimo metu nustatyta, kad dyzelino ir cikloheksanolio mišinių CN buvo mažesnis negu 25, todėl tikėtina, kad toks mišinys nėra tinkamas naudoti kaip dyzelino priedas. Taip pat pastebėta, kad pridėjus į mišinį 10%<sub>tūrio</sub> ciklopentanono, CN sumažėja iki 27,4.

Cetaninis indeksas (CI) yra naudojamas kaip dyzelino cetaninio skaičiaus pakaitalas, apytikriai atitinkantis cetaninį skaičių. Jis gali būti apskaičiuotas pagal produkto tankį ir jo distiliacijos charakteristikas. Pagal LST ISO 8217:2012 standarto DMB kategoriją jūrinio distiliacinio kuro cetaninis indeksas turi būti ne mažesnis kaip 46. Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais cetaniniai indeksai buvo įvertinami su dyzelino savybių analizatoriumi „TD-PPA-I“. Gauti rezultatai pateikti 20 paveiksle.

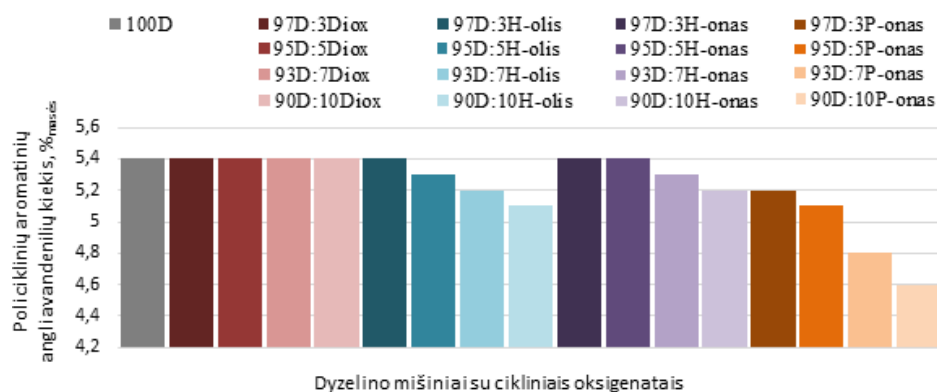


**20 pav.** Dyzelino ir jo mišinių su oksigenatais cetaniniai indeksai

Eksperimento metu nustatyta, kad dyzelino CI prilygsta 46,2. Iš gautų duomenų matyti, kad 1,4-dioksanas ir cikloheksanolis didina cetaninį indeksą (ypač cikloheksanolis), o ciklopentanonas ir cikloheksanonas mažina. Žinant, kad pagal standarto LST ISO 8217:2012 DMB kategoriją CI jūriniam distiliaciniam kurui turi būti ne mažesnis kaip 35, į dyzeliną galima pridėti iki 10 %<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano ir iki 7 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono ir cikloheksanono.

Žinant, kad CI apytikriai atitinka CN, dėl rezultatų neatitikimo tyrimai su cikloheksanoliumi turi būti atlikti papildomai tikslesniais metodais.

Buvo įvertintas dyzelino mišinių su cikliniais oksigenatais policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekis (%<sub>masės</sub>). Tai svarbus dyzelino kokybės rodiklis. Gauti rezultatai pateikti 21 paveiksle.



**21 pav.** Dyzelino ir jo mišinių su oksigenatais policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekiai

Remiantis patvirtintus Lietuvos Respublikoje vartojamų naftos produktų, biodegalų ir suskystintojo kuro privalomųjų kokybės rodikliais (įsakymo nr. 1-348/D1-1014/3-742), dyzeline policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekis neturi viršyti 8 %<sub>masės</sub>. Iš gautų duomenų matyti, kad kad dyzeline, remiantis palyginamosios analizės rezultatais, yra 5,4 %<sub>masės</sub> policiklinių aromatinių angliavandenilių. Cikliniai oksigenatai mažina policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekį, didėjant jų koncentracijai dyzeline.

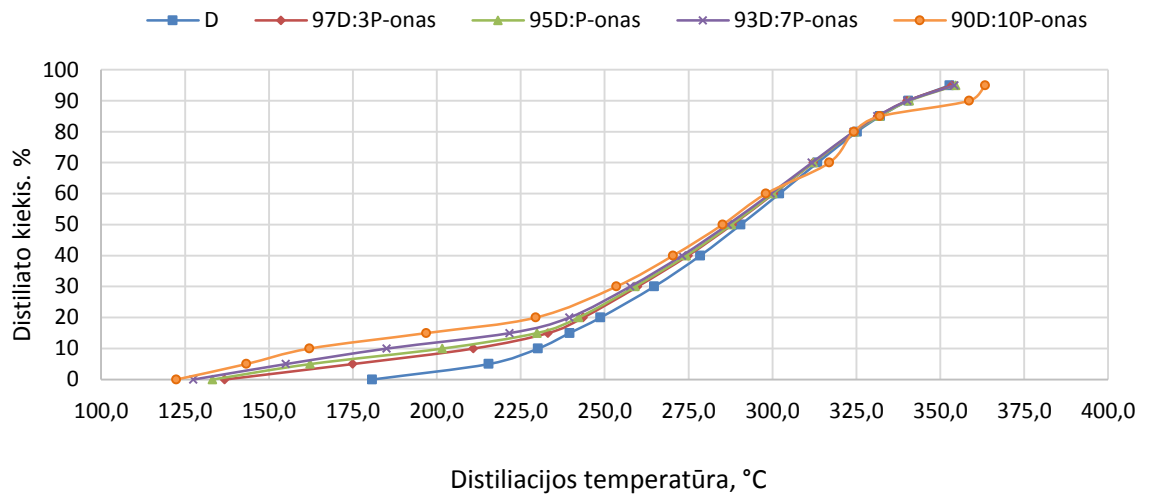
### 3.5. Frakcinės sudėties tyrimų rezultatai

Mišinių lakumas, kuris įvertinamas frakcine sudėtimi distiliuojant, parodo kuro eksploatacinį tinkamumą. Kadangi mišinių lakumas neieina į LST ISO 8217:2012 standartą, rezultatai analizuojami sąlyginai, siekiant įvertinti kuro ekonomiškumą ir variklio darbą.

Automobilinio dyzelino standarte LST EN 590:2008 nurodyta, kad 95%<sub>tūrio</sub> dyzelino turi išsidistiliuoti iki 360 °C. Tačiau analizuojant distiliacijos grafikus, galima spręsti apie dyzelino kokybę.

Distiliuojant dyzeliną standartinėmis sąlygomis įvertinamos: virimo pradžios temperatūra, 10, 50, 95%<sub>tūrio</sub> produkto distiliavimo temperatūros. 10%<sub>tūrio</sub> produkto turi išsidistiliuoti iki 220°C, kitaip padidėja garų slėgis ir yra apsunkintas variklio darbas. Jei naudojamas tiesioginis dyzelino įpurškimas į degimo kamerą, 50 %<sub>tūrio</sub> produkto turi išsidistiliuoti iki 260-280°C, tuomet į degimo kamerą įpurškiamas minimalus dyzelino kiekis, o 95%<sub>tūrio</sub> produkto turi išsidistiliuoti iki 360°C (Анисимов и др 1999).

Į dyzeliną pridėjus 3, 5, 7 ir 10 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono, gaunami mišiniai, kurių lakumas buvo nustatomas distiliuojant ir pavaizduotas 22 paveiksle.



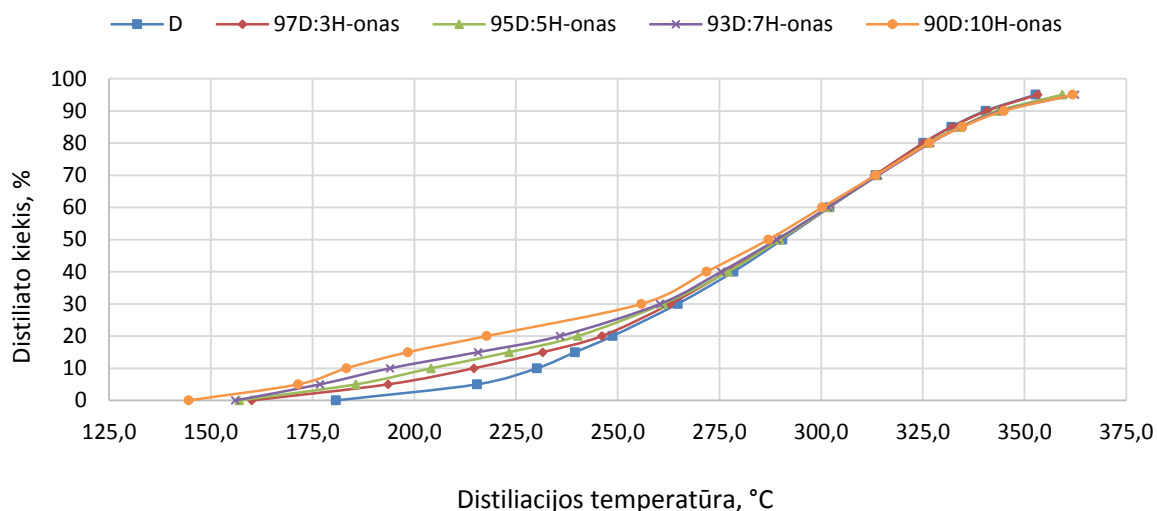
**22 pav.** Dyzelino ir dyzelino–ciklopentanono mišinių distiliacijos kreivės

Išanalizavus 22 paveikslą matome, kad dyzelino–ciklopentanono mišinių distiliacijos kreivės tik nežymiai skiriasi nuo dyzelino distiliacijos kreivės. Tačiau ciklopentanonas mažina mišinio virimo pradžios temperatūrą nuo 180 °C iki 122-137 °C. Taip pat skiriasi iki 10 % tūrio produkto distiliavimo temperatūros. Dyzelino–ciklopentanono mišinių distiliacijos kreivės ir dyzelino distiliacijos kreivė sutampa temperatūriniame intervale nuo 230 °C iki 360 °C, nors skiriasi jų virimo pradžios temperatūros ir distiliacija iki 230 °C. Iš paveikslo matyti, kad distiliuojant dyzelino–ciklopentanono mišinius iki 360 °C temperatūros išsidistiliuoja 95% tūrio.

Distiliuojant gryną dyzeliną 10% tūrio distiliato kiekis gaunamas pasiekus 230 °C temperatūrą, o dyzelino-ciklopentanono mišinius iki 220°C temperatūros. Vadinasi, naudojant varikliuose dyzelino-ciklopentanono mišinius, lengviau dirba variklis. Be to, 50 % tūrio mišinių išsidistiliuoja iki 280 °C, dėl ko mažėja kuro sąnaudos.

Išanalizavus 22 paveikslą galima teigti, kad iki 250 °C temperatūros išgaravo beveik visas ciklopentanonas, todėl aukštesnėje temperatūroje stebime mišinių distiliacijos kreivių suvienodėjimą.

Į dyzeliną pridėjus 3, 5, 7 ir 10 % tūrio cikloheksanono, gaunami mišiniai, kurių lakumas buvo nustatomas distiliuojant ir pavaizduotas 23 paveiksle.



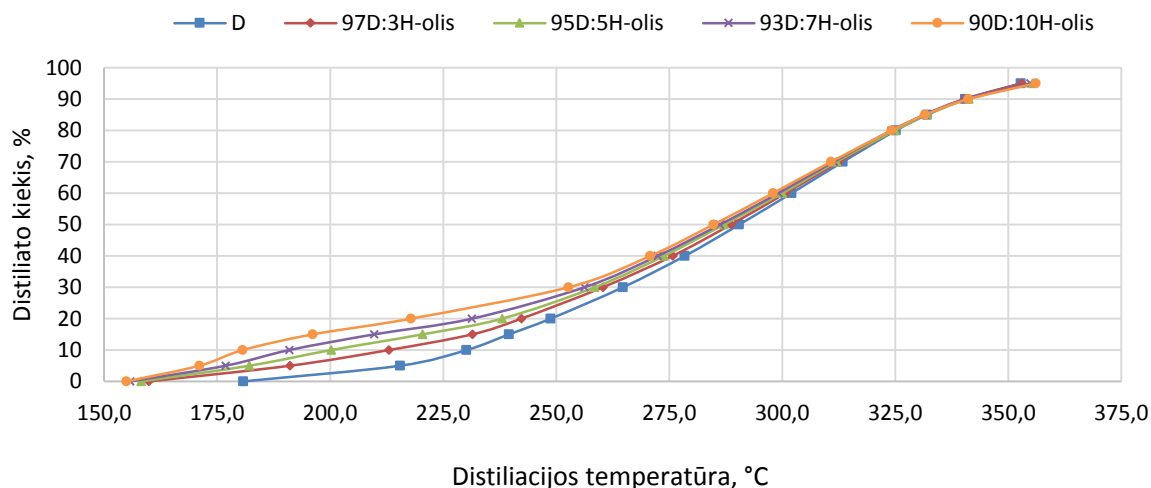
**23 pav.** Dyzelino ir dyzelino–cikloheksanono mišinių distiliacijos kreivės

Dyzelino–cikloheksanono mišinių distiliacijos kreivės taip pat nežymiai skiriasi nuo dyzelino distiliacijos kreivės. Cikloheksanonas mažina mišinio virimo pradžios temperatūrą, bet mažiau negu ciklopentanonas. Išanalizavus 23 paveikslą matome, kad iki 360 °C temperatūros iki 95 %<sub>tūrio</sub> išsidistiliuoja visi dyzelino–cikloheksanono mišiniai, o distiliacijos temperatūros nežymiai skiriasi iki 30 %<sub>tūrio</sub> distiliato. Dyzelino–cikloheksanono mišinių distiliacijos kreivės su dyzelino distiliacijos kreivė sutampa temperatūriniame intervale nuo 250 °C iki 360 °C, nors skiriasi jų virimo pradžios temperatūros ir distiliacija iki 250 °C.

Distiliuojant dyzelino–cikloheksanono mišinius 10%<sub>tūrio</sub> mišinio kiekis išsidistiliuoja iki 220 °C temperatūros, o 50 %<sub>tūrio</sub> mišinių beveik išsidistiliuoja iki 280°C. Pagal šiuos rodiklius galima teigti, kad cikloheksanono priedas dyzeline pagerina kuro degimą, todėl susidaro mažiau kenksmingų išmetamųjų dujų.

Išanalizavus 23 paveikslą matome, kad iki 260 °C temperatūros išgaravo beveik visas cikloheksanonas, todėl aukštesnėje temperatūroje stebime mišinių distiliacijos kreivių suvienodėjimą.

I dyzeliną pridėjus 3, 5, 7 ir 10 % tūrio cikloheksanolio, gaunami mišiniai, kurių lakumas buvo nustatomas distiliuojant (24 pav.).



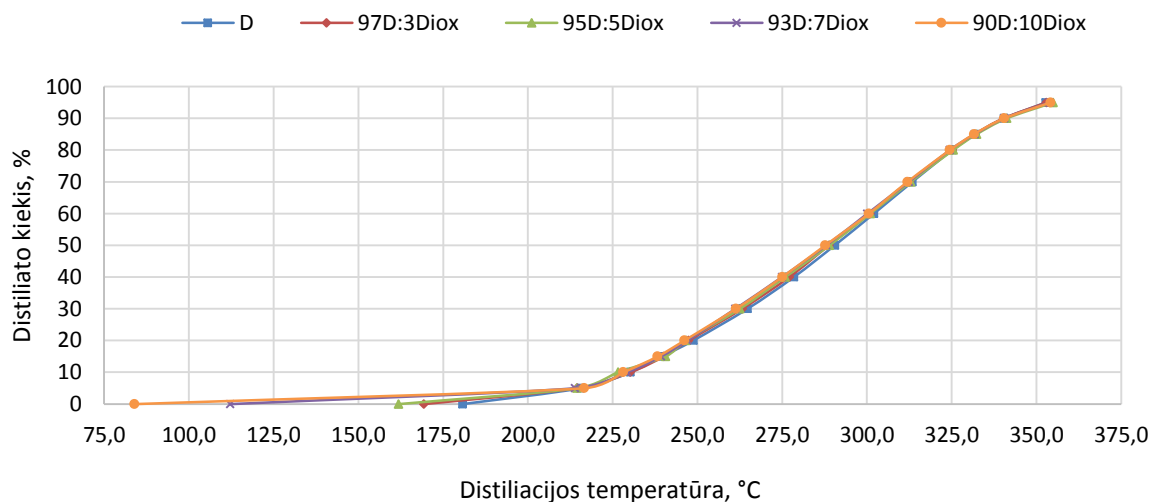
**24 pav.** Dyzelino ir dyzelino–cikloheksanolio mišinių distiliacijos kreivės

Dyzelino–cikloheksanolio mišinių ir dyzelino distiliacijos kreivės taip pat nežymiai skiriasi. Distiliuojant šiuos mišinius distiliavimo temperatūros nežymiai skiriasi iki 30 %<sub>tūrio</sub> distiliato. Dyzelino–cikloheksanolio mišinių distiliacijos kreivės ir dyzelino distiliacinė kreivė sutampa temperatūriniame intervale nuo 250 °C iki 360 °C, tik skiriasi jų virimo pradžios temperatūros ir distiliacija iki 250 °C.

Distiliuojant dyzelino–cikloheksanolio mišinius iki 220 °C temperatūros išsidistiliuoja daugiau kaip 10%<sub>tūrio</sub> mišinio, o 50 %<sub>tūrio</sub> mišinių beveik išsidistiliuoja iki 280°C.

Išanalizavus 24 paveikslą galima teigti, kad iki 250 °C temperatūros išgaravo beveik visas cikloheksanolis, todėl aukštesnėje temperatūroje jis nebeteri įtakos mišinių distiliacijos kreivėms.

Į dyzeliną pridėjus 3, 5, 7 ir 10 % tūrio 1,4-dioksano, gaunami mišiniai, kurių lakumas buvo nustatomas distiliuojant (25 pav.).



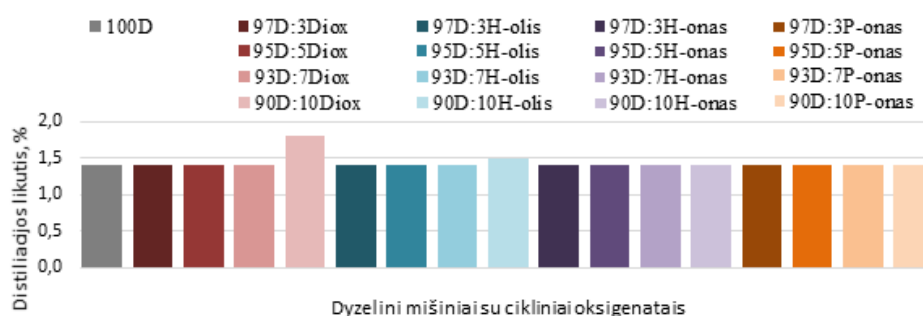
**25 pav.** Dyzelino ir dyzelino–1,4-dioksano mišinių distiliacijos kreivės

Iš 25 paveikslo matyti, kad gautos dyzelino–1,4-dioksano mišinių distiliacijos kreivės beveik sutampa su dyzelino distiliacijos kreive. Tačiau dioksanas labai mažina mišinio virimo pradžios temperatūrą: nuo 180 °C (gryno dyzelino) iki 84 °C (esant 10 %<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano). Distiliuojant mišinius, produkto distiliavimo temperatūros nežymiai skiriasi tik iki 5 %<sub>tūrio</sub>. Iš paveikslo matome, kad iki 200 °C temperatūros išgaravo beveik visas dioksanas, todėl aukštesnėje temperatūroje stebime mišinių distiliacijos kreivių suvienodėjimą. Dyzelino–dioksano mišinių distiliacijos kreivės su dyzelino distiliacinė kreivė sutampa temperatūriniame intervale nuo 200 °C iki 355 °C.

Pastebėta, kad iki 220 °C dyzelino mišinių su dioksanu distiliatų kiekiai nepasiekė 10 %<sub>tūrio</sub>, kas apsunkina variklio darbą. Tačiau 50 %<sub>tūrio</sub> mišinių išsidistiliuoja iki 360 °C.

Išanalizavus visų dyzelino-dioksano mišinių distiliacijos kreives galima teigti, kad dyzelino ir iki 10 %<sub>tūrio</sub> ciklinių oksigenatų mišiniai atitinka dyzelinui keliamus reikalavimus, todėl, pagal šį rodiklį, gali būti naudojami kaip dyzelino priedai.

Tyrimo metu buvo išmatuoti distiliacijos likučiai, kurie pateikti 26 paveiksle.

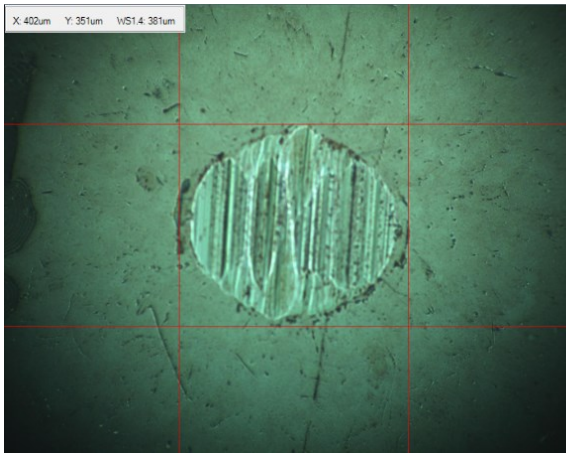


**26 pav.** Dyzelino mišinių su cikliniais oksigenatais distiliacijos likučiai

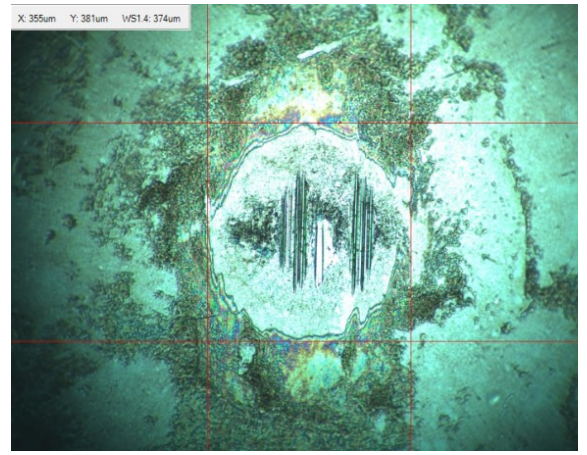
Iš 26 paveikslo matyti, kad distiliuojant mišinius, distiliacijos likutis nesiekia 2%<sub>tūrio</sub> (daugiausiai 1,4%<sub>tūrio</sub>).

### 3.5. Tepumo matavimo rezultatai

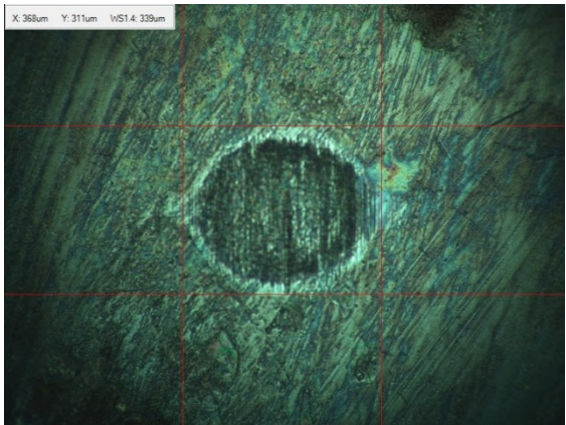
Naudojant 90 %<sub>tūrio</sub> dyzelino ir 10 %<sub>tūrio</sub> ciklinių oksigenatų mišinius įvertintas tepumas. Siekiant geriau nustatyti oksigenato poveikį tepumui, parinkti mišiniai su didesne oksigenato dalimi mišinyje. Tepumas įvertinamas pagal bandyme naudoto rutuliuko nudilimo pėdsako plotą (27-32 pav).



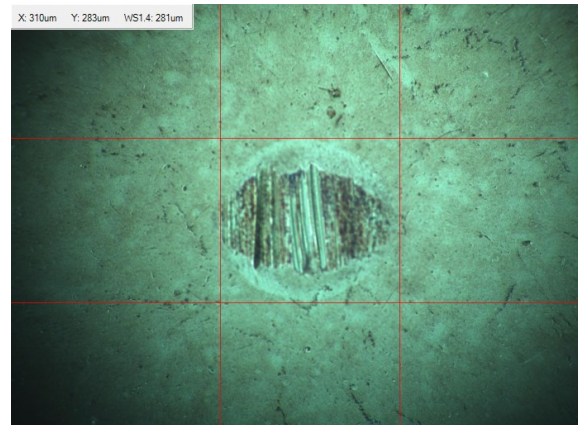
**27 pav.** Dyzelino dilimo pėdsakas



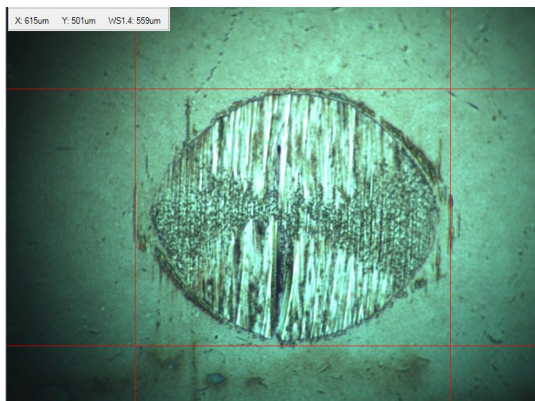
**28 pav.** Dyzelino (90%<sub>tūrio</sub>) – cikloheksanono (10%<sub>tūrio</sub>) mišinio dilimo pėdsakas



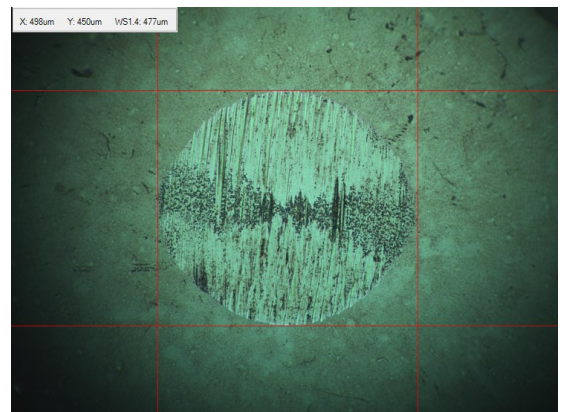
**29 pav.** Dyzelino (90%<sub>tūrio</sub>) – ciklopentanonas (10%<sub>tūrio</sub>) mišinio pėdsakas



**30 pav.** Dyzelino (90%<sub>tūrio</sub>) – 1,4-dioksanas (10%<sub>tūrio</sub>) mišinio dilimo pėdsakas

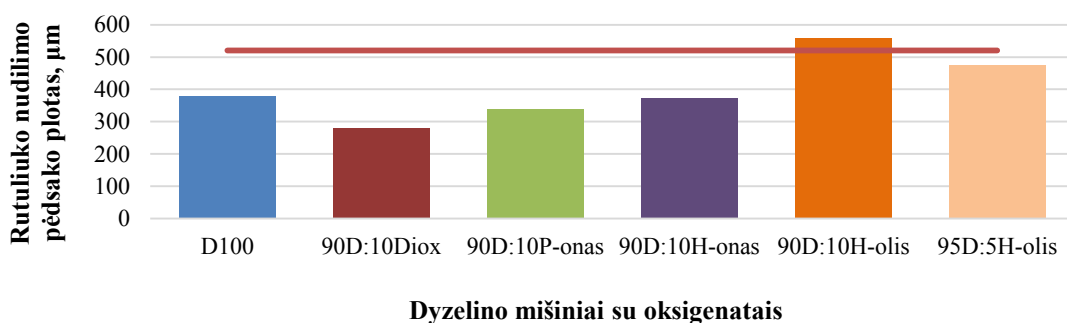


**31 pav.** Dyzelino (90%<sub>tūrio</sub>) – cikloheksanolio (10%<sub>tūrio</sub>) mišinio dilimo pėdsakas



**32 pav.** Dyzelino (95%<sub>tūrio</sub>) – cikloheksanolio (5%<sub>tūrio</sub>) mišinio dilimo pėdsakas

Gautos tepumo rezultatų reikšmės pateiktos 33 paveiksle.

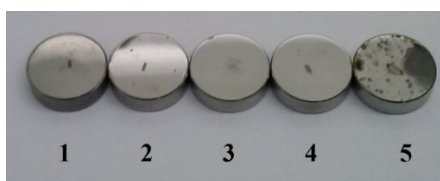


**33 pav.** Dyzelino ir jo mišinių su oksigenatais tepumo rezultatai

Pagal standarto LST ISO 8217:2012 DMB kategoriją, kuri yra taikoma jūriniam distiliaciniam kurui, maksimali leistina tepumo reikšmė yra 520 μm. 90 %<sub>tūrio</sub> dyzelino ir 10 %<sub>tūrio</sub> cikloheksanolio mišinio tepumas viršijo leistiną ribą, todėl bandymas buvo kartojamas su mažesnės koncentracijos mišiniu. Buvo pasirinktas dyzelino (95 %<sub>tūrio</sub>)–cikloheksanolio (5 %<sub>tūrio</sub>) mišinys. Šio mišinio tepumas yra 477 μm. Pagal šiuos rezultatus galima spręsti, kad dyzelino (93%<sub>tūrio</sub>)–cikloheksanolio (7 %<sub>tūrio</sub>) mišinio tepumas bus artimas leistinai ribai, todėl tokio mišinio panaudojimas sunkiai tikėtinas.

Iš gautų rezultatų matyti, kad cikloheksanonas, ciklopanatanonas nežymiai gerina dyzelino tepumą, o 1,4-dioksanas mišinio tepumą gerina labiausiai.

Naudojant 90 %<sub>tūrio</sub> dyzelino ir 10 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono mišinį, pastebėta, kad plokštelės ir rutuliuko paviršiai buvo pažeisti. Tai galima paaiškinti tuo, kad ciklopanatanonas aukštoje temperatūroje gali oksiduotis iki glutaro ir gintaro rūgščių, kurios ir galėjo pažeisti (išėsti) metalo paviršių (Большая Энциклопедия... 2008). Tepumo bandyme naudotos plokštelės pavaizduotos 34 pav.



**34 pav.** Tepumo bandymo plokštelės tiriant:

1 – dyzeliną, 2 – dyzelino-cikloheksanolio mišinį, 3 – dyzelino-cikloheksanolio mišinį, 4 – dyzelino-1,4-dioksano mišinį, 5 – dyzelino-ciklopentanono mišinį

#### Dyzelino dilimo pėdsako skersmens skaičiavimas:

1) Apskaičiuojamas nepataisytas dilimo pėdsako skersmuo (VDPS):

$$VDPS = \frac{X+Y}{2} = \frac{402+351}{2} = 376, \mu m \quad (3.1.)$$

2) Apskaičiuojamas pradinis absoliutus garų slėgis AGS<sub>1</sub>:

$$AGS_1 = \frac{SD_1 \cdot 10^{V_1}}{750} = \frac{37,2 \cdot 10^{1,328897}}{750} = 1,05774, kPa \quad (3.2.)$$

$$v_1 = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864+23,2} = 1,328897 \quad (3.3.)$$

3) Apskaičiuojamas galutinis absoliutus garų slėgis  $AGS_2$ :

$$AGS_2 = \frac{SD_2 \cdot 10^{V_2}}{750} = \frac{48,8 \cdot 10^{V_2}}{750} = 1,601783, kPa \quad (3.4.)$$

$$v_2 = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864+25,6} = 1,391245 \quad (3.5.)$$

4) Apskaičiuojamas vidutinis absoliutų garų slėgis  $AGS$ :

$$AGS = \frac{AGS_1 + AGS_2}{2} = \frac{1,05774 + 1,601783}{2} = 1,3297611, kPa \quad (3.6.)$$

5) Apskaičiuojamas pataisytas dilimo pėdsako skersmuo  $DP_{1,4}$ :

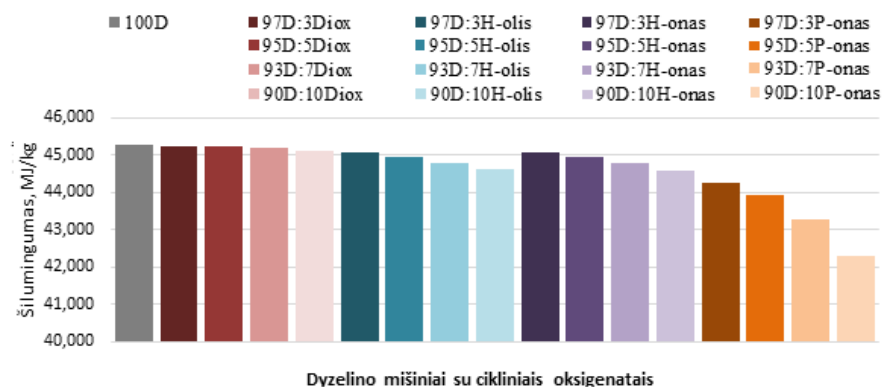
$$DP_{1,4} = VDPS + DPK \cdot (1,4 - AGS) = 376 + 60 \cdot (1,4 - 1,329761) = 381, \mu m \quad (3.7.)$$

Dyzelino mišinių su oksigenatais dilimo pėdsakų skersmenys skaičiuojami analogiškai.

### 3.6. Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais šilumingumo rezultatai

*Šilumingumu* laikoma energija, gauta visiškai sudeginus 1 kg kietojo, 1 L skystojo ar 1 m<sup>3</sup> dujinio kuro. Skystųjų degalų šilumingumui išreikšti naudojami MJ l<sup>-1</sup>.

Gauti šilumingumo rezultatai pateikti 35 paveiksle.



**35 pav.** Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais šilumingumo vertės

Buvo išmatuotas gryno tiriamojo dyzelino šilumingumas, kuris siekė 45,259 MJ/kg. Iš 35 paveikslo matyti, kad visi cikliniai oksigenatai mažina mišinių šilumingumą. Mažiausią įtaką dyzelino šilumingumui turi 1,4-dioksanas, jis beveik nekeičia kuro šilumingumo vertės. Iš 35 paveikslo matyti, kad dyzelino mišinių su cikloheksanolio ir cikloheksanono šilumingumai nežymiai mažėja, didėjant ciklinių oksigenatų kiekiui mišiniuose. Didžiausią įtaką šilumingumui turi ciklopentanonas, nes labai mažina dyzelino šilumingumą: esant 3 %<sub>tūrio</sub> koncentracijos ciklopentanono mišinyje, šilumingumas sumažėja nuo 45,259 MJ/kg iki 44,264 MJ/kg, o esant 10%<sub>tūrio</sub> koncentracijos ciklopentanono mišinyje, šilumingumas sumažėja iki 42,306 MJ/kg. Dėl to, lyginant ciklinius oksigenatus tarpusavyje pagal šilumingumą, geriausius rezultatus parodo

dioksanas, o prasčiausiai – ciklopentanonas. Pagal LST EN 590:2009 standartą, minimali leidžiama šilumingumo vertė dyzelinui yra 41,5MJ/kg. Lyginant su pirmos kartos oksigenatais (n-alkoliais), antros kartos oksigenatai taip pat nežymiai keičia dyzelino šilumingumą.

## 4. IŠVADOS

- 1) Eksperimento metu nustatyta, kad pagal standarto LST ISO 8217:2012 tankio ir kinematinės klampos reikalavimus visi tirti dyzelino ir ciklinių oksigenatų mišiniai yra tinkami naudoti kaip jūrinis distiliacinis kuras laivuose.
- 2) Ištirta, kad mišinių su cikloheksanonu, ciklopentanonu ir cikloheksanoliu lakumas sutampa visame temperatūriniame intervale su dyzelino lakumu, tik mišinių su 1,4-dioksanu yra žemesnė virimo pradžios temperatūra. Taip pat nustatyta, kad dyzelino mišinių su parinktais cikliniais oksigenatais filtruojamumo temperatūra skiriasi tik  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  o šilumingumas mažesnis ne daugiau nei 2 MJ/kg lyginant su dyzelinu.
- 3) Nustatyta, kad 1,4-dioksanas ir cikloheksanolis didina cetaninį indeksą, o ciklopentanonas ir cikloheksanonas mažina. LST ISO 8217:2012 standarte nurodytą CI reikšmę atitinka dyzelino mišiniai su iki 10 %<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksano, iki 7 %<sub>tūrio</sub> ciklopentanono ir cikloheksanono, o tyrimai su cikloheksanoliu turi būti atlikti papildomai tikslesniais metodais.
- 4) Ištirta, kad dyzelino mišinys su 10%<sub>tūrio</sub> 1,4-dioksanu labiausiai gerina dyzelino tepumą. Cikloheksanolis gali būti pridedamas į dyzeliną iki 7%<sub>tūrio</sub>, kad neviršytų leistinos tepumo ribos. Taip pat nustatyta, kad ciklopentanonas netinkamas naudoti kaip dyzelino priedas, nes stebimi detalių paviršiaus pažeidimai.
- 5) Atlikti tyrimai parodė, kad cikliniai oksigenatai – cikloheksanonas (iki 7 %<sub>tūrio</sub>) ir 1,4-dioksanas (iki 10%<sub>tūrio</sub>) – turi didžiausią perspektyvą būti naudojami kaip dyzelino ir jūrinio dyzelino priedai dėl savo fizikinių ir cheminių savybių. Tirti oksigenatai yra įvairių technologinių procesų šalutiniai produktai, todėl gali būti panaudojami kaip antrinė žaliava.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

Agarwal, S.; Chhibber, V.K.; Bhatnagar, A.K. 2013. *Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives*. Fuel 106: 21–29

Agirre, I.; Güemez, M.B.; Ugarte, A.; Requies, J.; Barrio, V.L.; Cambra, J.F.; Arias, P.L. 2013. *Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde*. Fuel Processing Technology 116: 182–188

Ahmed, I. 2001. Pure Energy Corp. *Oxygenated Diesel: Emissions and Performance Characteristics of Ethanol-Diesel blends in CI engines*. SAE Paper No. 2001-01-2475.

Aloko, D.; Adebayo, G.A.; Oke, O.E. 2007. *Evaluation of Diesel-Hexanol Blend as Diesel Fuel*. Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, 10 (6): 151-156.

Anastopoulos, G.; Lois, E.; Karonis, D.; Kalligeros, S.; Zannikos, F. 2005. *Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels*. Energy 30: 415–426

Baltėnas, R.; Sologubas, L.; Sologubas, R. 1998. *Automobilių degalai ir tepalai*. Vilnius: TEV, 416 p.

Baltoji knyga. 2011. Bendros Europos transporto erdvės kūrimo planas. Konkurencingos efektyvių išteklių naudojimui grindžiamos transporto sistemos kūrimas.

Banapurmath, N. R and Tewari, P. G. 2008. *Performance of a low heat rejection engine fuelled with low volatile Honge oil and its methyl ester (HOME)*. Journal of Power and Energy 222: 323-330

Baskar, P.; Nanthagopal K.; Elang T. 2011. *The effect of two oxygenates on diesel engine emissions*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences 3: 55-60

Bengtsson, S.; Andersson, K.; Fridell, E. 2011. *A comparative life cycle assessment of marine fuels; liquefied natural gas and three other fossil fuels*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment 225: 97–110.

- Bengtsson, S.; Fridell, E.; Andersson, K. 2012. *Environmental assessment of two pathways towards the use of biofuels in shipping*. Energy Policy 44: 451–463
- Bertola, A. and Boulouchos, K. 2000. *Oxygenated Fuels for Particulate Emissions Reduction in Heavy-Duty DI-Diesel Engines with Common-Rail Fuel Injection*. SAE Paper No. 2000-01-2885.
- Boot, M.D.; Frijters, P.J.M.; Klein-Douwel, R.J.H.; Baert, R.S.G. 2007. *Oxygenated Fuel Composition Impact on Heavy-Duty Diesel Engine Emissions*. SAE Paper No. 2007-01-2018.
- Boot, M.; Frijters, P.; Luijten, C.; Somers, B.; Baert, R.; Donkerbroek, A.; Klein-Douwel, R.J.H.; Dam N. 2009. *Cyclic Oxygenates: A New Class of Second-Generation Biofuels for Diesel Engines?* Energy & Fuels 23: 1808–1817
- Bruno, T.J.; Lovestead, T.M.; Huber, M.L. and Riggs, J.R. 2011. *Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 2: Cyclic Compounds with One to Two Oxygens*. Energy & Fuels 25, 2508–2517.
- Bureika, G.; Sokolovskij, E.; Pečeliūnas, R. 2008. *Geležinkelio riedmenų tepimo medžiagos*. Vilnius: Technika, 120 p.
- Cheng, A.S. 2002. *Effects of oxygenates blended with diesel fuel on particulate matter emissions from a compression-ignition engine*. Doctoral dissertation, Berkeley, Auckland: University of California
- Cheng A.S.; Dibble, R.W.; Buchholz, B.A. 2002. *The Effect of Oxygenates on Diesel Engine Particulate Matter*. SAE Paper No. 2002-01-1705.
- Curran H. J., Fisher E. M., Glaude P.A., Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Layton D. W., Flynn P. F., Durett R. P., zur Loye A.O., Akinyemi O.C., Diyer F. L. 2001. *Detailed Chemical Kinetic Modeling of Diesel Combustion with Oxygenated Fuels*. SAE paper No, 200101-0653.
- Erdemir, A.; Kavich, J.; Woodford, J.; Ajayi, L.; Fenske, G. 2001. *Superlow-Friction Carbon Films for Fuel System Components Operating in Low-Sulfur Diesel Fuels*. SAE Technical Paper 2001-01-3524

- Frusteri, F.; Spadaro, L.; Beatrice, C.; Guido, C. 2007. *Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement*. Chemical Engineering Journal 134: 239–245, (1)
- Hallgren, B.E. and Heywood, J.B. 2001. *Effects of Oxygenated Fuels on DI Diesel Combustion and Emissions*. SAE Paper No. 2001-01-0648.
- Herreros, J.M.; Jones, A.; Sukjit, E.; Tsolakis, A. 2014. *Blending lignin-derived oxygenate in enhanced multi-component diesel fuel for improved emissions*. Applied Energy 114: 58-65
- I-Ching Yeh, L.; Schlosberg, R.H.; Miller, R.C.; Caers, R.F. 2002 10 01. *Diesel fuel composition*. USA patent 6458176 14p.
- Johnson, T.V. 2006. *Diesel emission control in review*. SAE Technical Paper Series 2006, 0, 0030
- Kalli, J.; Karvonen, T.; Makkonen, T. 2009. Helsinki, 2009. *Sulphur content in ships bunker fuel in 2015. A study on the impacts of the new IMO regulations on transportation costs*. Helsinki, Ministry of Transport and Communications Finland
- Kilpinen, P. 2010. *Optimization of a simplified sub-model for NO emission prediction by CFD in large 4-stroke marine diesel engines*. Fuel Processing Technology 91: 218–228
- Klein-Douwel, R.J.H.; Donkerbroek, A.J.; van Vliet, A.P.; Boot, M.D.; Somers, L.M.T.; Baert, R.S.G.; Dam, N.J.; ter Meulen, J.J. 2009. Soot and chemiluminescence in diesel combustion of bio-derived, oxygenated and reference fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2), 2817-2825.
- Kozak, M. and Merkisz, J. 2008. *The Influence of Synthetic Oxygenates on Euro IV Diesel Passenger Car Exhaust Emissions - Part 3*. SAE Paper No. 2008-01-2387.
- Kozak, M. and Merkisz, J. 2009. *The Influence of Oxygenated Diesel Fuels on a Diesel Vehicle PM/NO<sub>x</sub> Emission Trade-Off*. SAE Paper No. 2009-01-2696
- Lamaris, V.T. and Hountalas, D.T. 2010. *A general purpose diagnostic technique for marine diesel engines – Application on the main propulsion and auxiliary diesel units of a marine vessel*. Energy Conversion and Management 51: 740–753

Lapuerta, M.; Sánchez-Valdepeñas, J.; Sukjit, E. 2014. *Effect of ambient humidity and hygroscopy on the lubricity of diesel fuels*. *Wear* 309 (1–2): 200–207

Lietuvos Respublikos energetikos ministro, Lietuvos Respublikos aplinkos ministro ir Lietuvos Respublikos susisiekimo ministro 2010 m. gruodžio 22 d. įsakymas Nr. 1-348/D1-1014/3-742 „dėl Lietuvos Respublikoje vartojamų naftos produktų, biodegalų ir suskystintojo kuro privalomųjų kokybės reikalavimų patvirtinimo“. Valstybės Žinios 153-7849

Lietuvos standartizacijos departamentas. LST ISO 8217:2012. Naftos produktai. Kuras (F klasė). Jūrų laivų kuro techniniai reikalavimai (tapatus ISO 8217:2012)

Lin, C.Y. and Huang, J.C. 2003. *An oxygenating additive for improving the performance and emission characteristics of marine diesel engines*. *Ocean Engineering* 30: 1699–1715

Lou, H.; Fan, W.; Li, Y.; Nan, G. 2013. *Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel*. *Bioresource Technology* 140: 337–341

Lovestead, T.M. and Bruno, T.J. 2011. *Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 3: t-Butyl Glycerols*. *Energy Fuels* 25: 2518–2525

*Marpol 73/78 Annex VI* [online]. Blacksburg: [cited 09 January 2014]. Available from internet: <[http://www.dnv.com/binaries/marpol%20brochure\\_tcm4-383718.pdf](http://www.dnv.com/binaries/marpol%20brochure_tcm4-383718.pdf)>

*MARPOL73-78: Brief history - list of amendments to date and where to find them* [online]. 2013. Blacksburg: [cited 09 January 2014]. Available from internet: <<http://www.imo.org/KnowledgeCentre/ReferencesAndArchives/HistoryofMARPOL/Documents/MARPOL%2073-78%20Brief%20History%20-%20List%20of%20amendments%20and%20how%20to%20find%20them.htm>>

Matijošius, J.; Sokolovskij, E. 2009. Research into the quality of fuels and their biocomponents. *Transport* 24 (3): 212–217 p.

Matzke, M.; Litzow, U.; Jess, A.; Caprotti, R.; Balfour, G. 2009. *Diesel lubricity requirements of future fuel injection equipment*, SAE Paper No. 2009-01-0848

Mehta, B.H.; Mandalia, H.V.; Mistry, A.B. 2011. *A review on effect of oxygenated fuel additive on the performance and emission characteristics of diesel engine*. National Conference on Recent Trends in Engineering & Technology.

Mickevičius, V.; Miknius, L. 2009. *Naftos chemija*. Lietuva: Technologija. 124 p

Miyamoto N.; Ogawa H.; Nurun N. M.; Obata K.; Arima T. 1998. *Smokeless, Low NO<sub>x</sub>, High Thermal Efficiency, and Low Noise Diesel Combustion with Oxygenated Agents as Main Fuel*. SAE paper No. 980605.

Miola, A.; Marra, M.; Ciuffo, B. 2011. *Designing a climate change policy for the international maritime transport sector: market-based measures and technological options for global and regional policy actions*. Energy Policy 39: 5490–5498.

Nabi, N and Hustad, J.E. 2010. *Experimental investigation of engine emissions with marine gas oil-oxygenate blends*. Science of the Total Environment 408: 3231–3239

Nabi, N; Brown, R.J.; Ristovski, Z.; Hustad, J.E. 2012. *A comparative study of the number and mass of fine particles emitted with diesel fuel and marine gas oil (MGO)*. Atmospheric Environment 57: 22-28

Neageli, D.W.; Moulton, S.; Owens, E.C.; Frame, E.A. 2001. *Oxygenates for Advanced Petroleum-Based Diesel Fuels*. U.S. army TARDEC fuels and lubricants research facility (SwRI). Southwest research institute 99p.

Oprescu, E.; Stepan, E.; Dragomir, R.E.; Radu, A.; Rosca, P. 2013. *Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel*. Fuel Processing Technology 110: 214–217

Panasiuk, I. 2011. *Laivo išmetamųjų dujų toksiškumo mažinimo problematika*. Mokslas – Lietuvos ateitis 4(4): 366–369

Rahmat, N.; Abdullah, A.Z.; Mohamed, A.R. 2010. *Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews 14: 987–1000.

Ramu, P. and Saravanan, C. G. 2009. *Effect of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC coating on diesel engines to study the combustion and emission characters*. SAE International No. 2009-01-1435

Ren, Y.; Huang, Z.; Miao, H.; Di, Y.; Jiang, D.; Zeng, K.; Liu, B.; Wang, X. 2008. *Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends*. Fuel 87: 2691–2697

Strazdauskienė, V.; Bereišienė, R.; Bendikienė, J. [interaktyvus]. 2011. *Švarus oras virš Baltijos – svarbus regiono šalių aplinkosaugos prioritetas*. Žiūrėta 2014 sausio 6 d. Prieiga per internetą: [http://www.clean-baltic-sea-shipping.eu/uploads/media/Presentation\\_Svarus\\_oras\\_virs\\_Baltijos.pdf](http://www.clean-baltic-sea-shipping.eu/uploads/media/Presentation_Svarus_oras_virs_Baltijos.pdf)

Sudintas A. 2009. Kuro energetika. Kaunas: Technologija. 171p

Sukjit, E. and Dearn, K.D. 2011. *Enhancing the lubricity of an environmentally friendly Swedish diesel fuel MK1*. Wear 271: 1772-1777

Sulex, M.W.; Kulczycki, A.; Malysa, A. 2010. *Assessment of lubricity of compositions of fuel oil with biocomponents derived from rape-seed*. Wear, 268: 104–108

Sundar Raj, C. and Saravanan, G. 2011. *Influence of hexanol-diesel blends on constant speed diesel engine*. Thermal science 15(4): 1215-1222

Sundar Raj, C.; Arul, S.; Sendilvelan, S.; Saravanan, G. 2010. *Performance analysis of 1,4 dioxane–ethanol–diesel blends on diesel engines with and without thermal barrier coating*. Thermal Science 14: 979-988.

Sundar Raj, C.; Sendilvelan, S.; Arul, S. 2010. *Performance of a Thermally Insulated Constant Speed Diesel Engine with Dioxane Blended Fuels*. Global Journal of Researches in Engineering 10: 11-17

Sokolovskij, E.; Matijošius, J. 2012. *Transporto priemonių konstrukcinės ir eksploatacinės medžiagos: mokomoji knyga*. Vilnius: Technika, 48 p.

Tan, P., Deng, K., Lu, J., 2004. *Analysis of PM composition from a heavy-duty diesel engine*. Journal of Automobile Engineering 218 (11), 1325e1331

Tan, P., Lou, D., Hu, Z., 2010. *Nucleation mode particle emissions from a diesel engine with biodiesel and petroleum diesel fuels*. SAE Technical Paper Series 2010-01-0787.

Zhou, L.; Boot, M.D.; Johansson, B.H. 2013. *Comparison of emissions and performance between saturated cyclic oxygenates and aromatics in a heavy-duty diesel engine*. Fuel 113: 239–247

Zhou, L.; Boot, M.D.; Johansson, B.H.; Reijnders, J.J.E. 2014. *Performance of lignin derived aromatic oxygenates in a heavy-duty diesel engine*. Fuel 115: 469–478

Wang, J.C.; Cusano, C.M. 1995. *Predicting lubricity of low sulfur diesel fuels*. SAE paper no. 952564

Большая Энциклопедия Нефти Газа. *Циклопентанон* [interaktyvus]. 2008. Žiurėta 2014 m. kovo 25 d. Prieiga per internetą: < <http://www.ngpedia.ru/id586837p1.html>>

Анисимов, И.Г.; Бадыштова, К.М.; Бнатов, С.А. и др. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Т 581 Справочник*. Издательский центр "Техинформ", 1999.-596 с.: ил.

# INVESTIGATION OF MARINE DIESEL WITH CYCLIC OXYGENATES AS FUEL COMPOSITION

**J.Paalksnyte**

Summary

Constantly increasing fossil fuel prices and requirements reducing quantities of harmful emission led humanity to the search for alternative biofuels. The best approach to solve this problem is the use of oxygen-containing compounds as fuel additives and blending them with fuel. These blends usually enhance the combustion efficiency, burn rates, power output, and the ability to burn more fuel, but first of all, these blends offer the reduction of exhaust emissions.

In the present work diesel and its mixtures with cyclic second generation oxygenates – 1,4-dioxane, cyclopentanone, cyclohexanone, and cyclohexanol and their 3, 5, 7, 10 %<sub>vol</sub> compositions were established.

Influence of 1,4-dioxan, cyclopentanone, cyclohexanone and cyclohexanol to diesel fuel is reviewed in this paper. In order to evaluate influence of cyclic oxygenates to properties of diesel fuel, density, kinematic viscosity, cold filter plugging point, heating value, lubricity of each mixture was measured, thermal distillation was analyzed to evaluate cetane number and cetane index of mixtures. To pass LST ISO 8217:2012 standard DMB category, applicable for sea diesel, oxygenate volumetric concentrations of 3, 5, 7 and 10%<sub>vol</sub> were chosen.

It was discovered, that all mixtures satisfy the requirements of density, kinematic viscosity, cold filter plugging point, heating value.

Since the cetane number of sea fuel has to be higher than 35, no more than 10 %<sub>vol</sub> 1,4-dioxane and 7 %<sub>vol</sub> of cyclopentanone and cyclohexanone can be added to diesel fuel.

As far as lubricity concerned, diesel and 10 %<sub>vol</sub> 1,4-dioxane compound enhances it the most. The compound of diesel fuel with up to 7 %<sub>vol</sub> of cyclohexanol does not exceed the allowed limit of lubricity, whereas cyclopentanone is not suitable as an additive to diesel fuel, because the damage of parts were sighted.

The study shows that cyclic oxygenates – cyclohexanone and 1,4-dioxane – has the prospect of being used as additives for diesel and sea diesel fuels because of their physical and chemical properties. Moreover, the oxygenates are the by-products of various technological processes, therefore they can be used as secondary raw materials.

**Keywords:** diesel fuel, cyclic oxygenates, 1,4-dioxane, cyclohexanone, cyclopentanone, cyclohexanol, MARPOL 73/78.

**PRIEDAI**

## 1 priedas

1 lentelė. Lietuvos Respublikoje vartojamų naftos produktų, biodegalų ir suskystintojo kuro privalomieji kokybės rodikliai

Naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro pavadinimas ir paskirtis	Kokybės rodiklio pavadinimas	Matavimo vienetas	Ribinės vertės <sup>1</sup>		Rekomenduojami tyrimo metodai
			min.	maks.	
1. Benzinas (išskyrus aviacinį)	1.1. Tiriamasis oktaninis skaičius		95 <sup>2</sup>	-	LST EN 5164
	1.2. Variklinis oktaninis skaičius		85	-	LST EN 5163
	1.3. Švino kiekis	mg/L	-	5	LST EN 237
	1.4. Sieros kiekis	mg/kg	-	10	LST EN ISO 20846 LST EN ISO 20884
	1.5. Garų slėgis: 1.5.1. vasaros laikotarpiu	kPa	60 <sup>3</sup>	<b>70Klaida!</b> <b>Žymelė neapibrėžta.</b>	LST EN 13016-1
	1.5.2. šaltuoju laikotarpiu		-	100	
	1.6. Distiliacijos charakteristikos: 1.6.1. išgarinto produkto kiekis, esant 100 °C 1.6.2. išgarinto produkto kiekis, esant 150 °C	%tūrio	46,0 75,0	- -	LST EN ISO 3405
	1.7. Angliavandenilių kiekis: 1.7.1. alkenų 1.7.2. aromatinių medžiagų (arenai) 1.7.3. benzeno	%tūrio	- - -	18,0 35,0 1,0	LST EN ISO 22854 LST EN ISO 22854 LST EN 12177 LST EN ISO 22854 LST EN 238
	1.8. Bendras deguonies kiekis benzine	%masės	-	3,7	LST EN 1601 LST EN 13132 LST EN ISO 22854
	1.9. Organinių deguoninių junginių (oksigenatų) kiekis: 1.9.1. metanolio 1.9.2. etanolio (gali prireikti stabilizatorių) 1.9.3. izopropilo alkoholio 1.9.4. tretbutilo alkoholio 1.9.5. izobutilo alkoholio 1.9.6. eterių, kurių vienoje molekulėje 5 ar daugiau anglies atomų 1.9.7. kitų organinių deguoninių junginių (oksigenatai)	%tūrio	- - - - - -	3 10 12 15 15 22	LST EN1601 LST EN 13132 LST EN ISO 22854
2. Dyzelinas	2.1. Cetaninis skaičius:		51	-	LST EN ISO 5165 LST EN 15195
	2.2. Tankis, esant 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	-	845	LST EN ISO 3675 LST EN ISO 12185
	2.3. Distiliacijos charakteristikos <sup>4</sup> : 95 % distiliato kiekis, esant atitinkamai temperatūrai	°C	-	360	LST EN ISO 3405

Naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro pavadinimas ir paskirtis	Kokybės rodiklio pavadinimas	Matavimo vienetas	Ribinės vertės <sup>1</sup>		Rekomenduojami tyrimo metodai
			min.	maks.	
	2.4. Policiklinių aromatinių angliavandenių kiekis	% <sub>masės</sub>	-	8	LST EN12916

1 lentelės tęsinys

Naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro pavadinimas ir paskirtis	Kokybės rodiklio pavadinimas	Matavimo vienetas	Ribinės vertės <sup>1</sup>		Rekomenduojami tyrimo metodai
			min.	maks.	
	2.5. Sieros kiekis	mg/kg	-	10	LST EN ISO 20846 LST EN ISO 20884
	2.6. Ribinė filtruojamumo temperatūra (RFT) ne didesnė kaip:	°C			LST EN 116
	2.6.1. vasaros laikotarpiu		-	minus 5	
	2.6.2. kovo, balandžio, spalio, lapkričio mėn.		-	minus 15	
	2.6.3. žiemos laikotarpiu (F klasė)		-	minus 20	
2.6.4. žiemos laikotarpiu (1 klasės arktinis)		-	minus 26		
2.6.5. žiemos laikotarpiu (2 klasės arktinis)		-	minus 32		
	2.7. Drumstimosi temperatūra žiemos laikotarpiu:	°C			LST EN 23015
	2.7.1. arktinis 1 klasė		-	minus 16	
	2.7.2. arktinis 2 klasė		-	minus 22	
	RRME kiekis	% <sub>tūrio</sub>	5,0	7,0 <sup>5</sup>	LST EN 14078 LST EN 14331
3. Suskystintos naftos dujos, skirtos autotransporto priemonėms ir komunaliniams poreikiams	3.1. Variklinis oktaninis skaičius		89 <sup>6</sup>	-	LST EN 589 B priedas
	3.2. Bendras sieros kiekis	mg/kg	-	50	LST EN 24260
	3.3. Garų manometrinis slėgis automobilinėms dujoms pagal LST EN 589:	kPa			LST EN ISO 8973 ir LST EN 589 C priedas
	3.3.1. šaltuoju laikotarpiu – (A klasė)		150	-	
	3.3.2. vasaros laikotarpiu – C klasė		150	-	
	3.4. Garų manometrinis slėgis 40 °C temperatūroje	kPa	-	1550	LST EN ISO 8973
	3.5. Išgarinimo likučio kiekis:	mg/kg			LST EN 15470
	3.5.1. automobilinėms dujoms		-	100	LST EN 15471

Naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro pavadinimas ir paskirtis	Kokybės rodiklio pavadinimas	Matavimo vienetas	Ribinės vertės <sup>1</sup>		Rekomenduojami tyrimo metodai
			min.	maks.	
	3.5.2. komunalinėms dujoms		-	200	
	3.6. Vandens kiekis 0 °C temperatūroje		Nėra laisvo vandens		LST EN 15469
4. Gazolis, skirtas energijos gamybai	4.1. Sieros kiekis	% <sub>masės</sub>	-	0,1	LST EN ISO 20846 LST EN ISO 8754 LST EN ISO 14596
	4.2. Vandens kiekis	% <sub>masės</sub>	-	1,0	LST EN ISO 12937
	4.3. Pelenų kiekis	% <sub>masės</sub>	-	0,2	LST EN ISO 6245

1 lentelės tęsinys

Naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro pavadinimas ir paskirtis	Kokybės rodiklio pavadinimas	Matavimo vienetas	Ribinės vertės <sup>1</sup>		Rekomenduojami tyrimo metodai
			min.	maks.	
5. Skystasis kuras, skirtas energijos gamybai	5.1. Sieros kiekis	% <sub>masės</sub>	-	1,0	LST EN ISO 8754
	5.2. Pelenų kiekis	% <sub>masės</sub>	-	0,4	LST EN ISO 6245
	5.3. Vandens kiekis skalūnų alyvoje	% <sub>masės</sub>	-	3,0	ISO 3733
6. Kūrenamasis mazutas	6.1. Sieros kiekis	% <sub>masės</sub>	-	1,0	LST EN ISO 8754
	6.2. Pelenų kiekis	% <sub>masės</sub>	-	0,4	LST EN ISO 6245
7. Jūrinis kuras <sup>7</sup>	7.1. Sieros kiekis	% <sub>masės</sub>	-	1,0	LST EN ISO 20846 LST EN ISO 8754 LST EN ISO 14596
8. Riebalų rūgščių metilo esteris (RRME) <sup>8</sup>	8.1. ribinė filtruojamumo temperatūra (RFT) ne aukštesnė kaip:	°C			LST EN 116
	8.1.1. vasaros laikotarpiu		-	minus 5	
	8.1.2. kovo, balandžio, spalio, lapkričio mėn.		-	minus 15	
	8.1.3. žiemos laikotarpiu (F klasė)		-	minus 20	
	8.1.4. žiemos laikotarpiu (1 klasės arktinis)		-	minus 26	
	8.1.5. žiemos laikotarpiu (2 klasės arktinis)		-	minus 32	

<sup>1</sup> Rodikliuose nurodytos vertės yra „tikrosios vertės“. Nustatant jų ribines vertes buvo taikomos EN ISO 4259:2006 „Naftos produktai. Tikslumo duomenų nustatymas ir vartojimas taikomuose bandymų methoduose“ sąlygos, o nustatant mažiausią vertę buvo atsižvelgta į mažiausią teigiamą skirtumą 2R (R = atkartojamumas). Atskirų matavimų rezultatai aiškinami remiantis EN ISO 4259:2006 aprašytais kriterijais.

<sup>2</sup> Bešvinį „reguliar“ benziną galima tiekti rinkai, jeigu jo minimalus oktaninis skaičius, nustatytas varikliniu metodu (MON), yra 81, o minimalus oktaninis skaičius, nustatytas tiriamuoju metodu (RON), yra 91.

<sup>3</sup> Lietuva priskiriama prie valstybių narių, kurioms būdinga žema aplinkos temperatūra vasarą; nuo 2011 m. sausio 1 d. leidžiama vasaros laikotarpiu, nuo gegužės 1 iki rugsėjo 30 d., į rinką tiekti benzina, kurio didžiausias garų slėgis – 70 kPa, gavus Europos Komisijos sutikimą. Negavus Europos Komisijos sutikimo, taikoma 60 kPa vertė. Apie tokį Europos Komisijos sutikimą arba nesutikimą Energetikos ministerija skelbia leidinio „Valstybės žinios“ priede „Informaciniai pranešimai“.

<sup>4</sup> Žiemą didžiausias 65 % distiliacijos taškas 250 °C temperatūroje dyzelinui ir gazolinams gali būti pakeistas didžiausiu 10 % (tūris/tūris) distiliacijos tašku 180 °C temperatūroje.

<sup>5</sup> RRME turi atitikti LST EN 14214.

<sup>6</sup> Oktaninis skaičius nustatomas tik suskystintoms naftos dujoms, skirtoms autotransportui.

<sup>7</sup> Žiūrėti Rodiklių 19–27 punktus.

<sup>8</sup> Pardavėjai turi teisę naudoti ir aukštesnės klasės RRME, kurio RFT yra žemesnė negu kad nurodyta priedo 8.1.1–8.1.5 punktuose, skirtą parduoti (maišyti su dyzelinu) šalies rinkoje.

2 priedas. LST ISO 8217:2012 standarto 1 lentelė

Parametras	Vienatai	Limitas	Kategorijos				Bandymo metodas
			DMX	DMA	DMZ	DMB	
Klampusis prie 40°C <sup>a</sup>	mm <sup>2</sup> /s	Maks.	5,500	6,000	6,000	11,00	ISO 3104
		Min.	1,400	2,000	3,000	2,000	
Tankis prie 15°C	kg/m <sup>3</sup>	Maks.	-	890,0	890,0	900,0	ISO 3675 ISO 12185
Cetaninis indeksas	-	Min.	45	40	40	35	ISO 4264
Sieros kiekis <sup>b</sup>	%masės	Maks.	1,00	1,50	1,50	2,00	ISO 8754 ISO 14596
Pliupsnio temperatūra	°C	Min.	43,0	60,0	60,0	60,0	ISO 2719
Vandenilio sulfidas <sup>c</sup>	mg/kg	Maks.	2,00	2,00	2,00	2,00	IP 570
Rūgščių skaičius	mgKOH/g	Maks.	0,5	0,5	0,5	0,5	ASTM D664
Visos nuosėdos po karšto filtravimo	%masės	Maks.	-	-	-	0,10 <sup>e</sup>	ISO 10307-1
Oksidacinis stabilumas	g/m <sup>3</sup>	Maks.	25	25	25	25 <sup>f</sup>	ISO 12205
Mikro anglies liekanos 10% likučiui	%masės	Maks.	0,30	0,30	0,30	-	ISO 10370
Mikro anglies liekanos	%masės	Maks.	-	-	-	0,30	ISO 10370
Užšalimo temperatūra	°C	Maks.	-16	-	-	-	ISO 3015
Stingimo temperatūra,	žieminė klasė	°C	Maks.	-	0	0	ISO 3016
	vasarinė klasė	°C	Maks.	-	-6	-6	
Išvaizda	-	-	Švarus ir skaidrus			e, f, g	
Vandens kiekis	%tūrio	Maks.	-	-	-	0,30	ISO 3733
Pelenai	%masės	Maks.	0,010	0,010	0,010	0,010	ISO 6245
Tepumas, pataisytas dilimo pėdsako skersmuo (wsd1, 4 prie 60°C) <sup>h</sup>	µm	Maks.	520	520	520	520	ISO 12156-1

<sup>a</sup> 1mm<sup>2</sup>/s=1Stc

<sup>b</sup> Nepaisant nurodytų ribų, pirkėjas nustato maksimalų sieros kiekį pagal atitinkamų įstatymų apribojimus

<sup>c</sup> Dėl nurodytų priežasčių D priede, įgyvendinimo data turi būti 2012 liepos 1d. Iki to laiko, nurodyta vertė yra pateikiami orientaciniai.

<sup>d</sup> Pirkėjai turi būti tikri, kad ši stingimo temperatūra yra tinkama laivui, ypač jei laivas plaukioja šaltame klimate.

<sup>e</sup> Jei mėginys yra neaiškus ir šviesus, turi būti reikalaujama bendros karšto filtravimo sedimentacijos ir vandens testų

<sup>f</sup> Jei mėginys yra neaiškus ir šviesus, bandymas gali būti atliekamas netaikant oksidacinio stabilumo

<sup>g</sup> Jei mėginys yra neaiškus ir šviesus, bandymas gali būti atliekamas netaikant tepumo

<sup>h</sup> Šis reikalavimas taikomas kurui, kuriame sieros kiekis yra mažesnis už 500 mg / kg (0,050 masės%)

**3 priedas.** Dyzelino, dyzelino–1,4-dioksano mišinių (97:3; 95:5; 93:7; 90:10) lakumo nustatymo rezultatų lentelė

	Dyzelinas			Dyzelinas (97% <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (3% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (95% <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (5% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (93% <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (7% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (90% <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (3% <sub>tūrio</sub> )		
Distiliato kiekis	Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C		
Pirmas lašas	180,7	180,6	180,7	168,9	168,6	169,7	161,4	161,1	162,2	111,8	112,0	112,5	83,9	83,6	84,3
5%	215,4	215,5	215,6	214,1	213,8	215,0	214,0	214,1	214,9	213,4	213,7	214,3	216,5	216,2	217,0
10%	230,1	230,1	230,3	229,7	229,5	230,6	226,1	225,8	227,0	228,7	228,9	229,6	227,8	227,7	228,6
15%	239,5	239,3	239,7	239,6	239,3	240,5	240,1	240,1	241,0	238,8	239,1	239,7	237,9	237,8	238,7
20%	248,7	248,5	248,8	246,9	246,6	247,9	246,2	246,0	247,2	246,5	246,9	247,4	246,1	245,7	246,6
30%	264,7	264,6	264,9	262,7	262,4	263,7	262,0	261,8	263,0	260,6	261,0	261,7	261,5	260,9	261,8
40%	278,4	278,4	278,6	276,6	276,3	277,6	275,4	275,1	276,4	274,4	274,8	275,4	274,9	274,5	275,5
50%	290,5	290,4	290,7	288,3	288,0	289,3	288,4	288,0	289,5	287,5	287,9	288,5	287,8	287,2	288,2
60%	302,0	301,8	302,3	300,4	300,1	301,4	300,5	300,1	301,5	299,6	300,1	300,6	300,7	300,1	301,
70%	313,4	313,2	313,6	312,1	311,8	313,2	312,4	312,2	313,4	311,8	312,4	312,8	311,8	311,4	312,5
80%	325,1	324,9	325,5	324,6	324,3	325,7	324,9	324,7	326,0	323,9	324,4	324,9	324,4	323,9	325,0
85%	332,0	331,9	332,4	331,3	331,1	332,4	331,8	331,5	332,9	331,2	331,7	332,3	331,5	331,0	332,1
90%	340,4	340,1	340,7	339,7	339,2	340,9	340,7	340,5	341,8	339,9	340,4	341,0	340,4	339,9	341
95%	352,7	352,5	352,8	352,4	352,0	353,5	354,4	354,0	355,5	353,3	353,9	354,4	353,9	353,6	354,7
Distiliato kiekis, %	98,5	98,4	98,6	98,4	98,5	98,4	97,9	97,8	97,9	98,1	98,1	98,2	98,2	98,2	98,2
Likutis, %	1,4	1,5	1,3	1,4	1,3	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4
Nuostoliai, %	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,7	0,6	0,7	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4

**4 priedas.** Dyzelino, dyzelino–cikloheksanolio mišinių (97:3; 95:5; 93:7; 90:10) lakumo nustatymo rezultatų lentelė

Distiliato kiekis	Dyzelinas			Dyzelinas (97% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (3% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (95% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (5% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (93% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (7% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (90% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (10% <sub>tūrio</sub> )		
	Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C		
Pirmas lašas	180,7	180,6	180,7	160,3	159,8	160,0	158,1	158,1	158,3	155,6	155,9	155,7	154,8	154,8	155,0
5%	215,4	215,5	215,6	191,4	191,0	191,2	182,2	182,0	182,3	176,7	177,0	176,8	171,0	170,9	171,2
10%	230,1	230,1	230,3	213,5	212,9	213,1	200,3	200,1	200,4	190,8	191,1	191,0	180,6	180,5	180,8
15%	239,5	239,3	239,7	231,5	231,3	231,6	220,4	220,3	220,6	209,6	209,9	209,8	196,2	196,0	196,3
20%	248,7	248,5	248,8	242,9	242,1	242,5	237,9	237,9	238,2	231,2	231,5	231,2	217,6	217,7	218,0
30%	264,7	264,6	264,9	260,8	260,2	260,5	258,4	258,4	258,7	256,1	256,4	256,3	252,7	252,5	252,9
40%	278,4	278,4	278,6	276,	275,6	276,0	273,9	273,7	274,0	272,3	272,6	272,5	270,9	270,6	271,0
50%	290,5	290,4	290,7	289,3	288,5	288,9	287,2	287,0	287,3	286,1	286,4	286,1	284,8	284,6	285,0
60%	302,0	301,8	302,3	301,5	300,6	301,0	300,0	299,9	300,2	299,0	299,3	299,2	298,0	297,8	298,1
70%	313,4	313,2	313,6	313,1	312,4	312,8	311,9	311,8	312,2	311,2	311,6	311,6	310,8	310,6	311,0
80%	325,1	324,9	325,5	325,4	324,6	325,0	324,8	324,8	325,1	324,0	324,3	324,2	324,3	324,0	324,4
85%	332,0	331,9	332,4	331,9	331,3	331,7	332,2	331,9	332,3	331,5	331,9	331,9	331,7	331,4	331,8
90%	340,4	340,1	340,7	340,9	340,2	340,6	341,3	341,1	341,5	340,4	340,8	340,6	341,3	341,0	341,4
95%	352,7	352,5	352,8	353,8	352,9	353,3	355,7	355,2	355,6	354,7	355,1	354,6	356,2	355,9	356,3
Distiliato kiekis, %	98,5	98,4	98,6	98,5	98,4	98,4	97,7	97,7	97,7	97,8	97,8	97,9	97,6	97,5	97,5
Likutis, %	1,4	1,5	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4
Nuostoliai, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	1,0	1,1	1,1

**5 priedas.** Dyzelino, dyzelino–cikloheksanono mišinių (97:3; 95:5; 93:7; 90:10) lakumo nustatymo rezultatų lentelė

Distiliato kiekis	Dyzelinas			Dyzelinas (97% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (3% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (95% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (5% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (93% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (7% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (90% <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (10% <sub>tūrio</sub> )		
	Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C		
Pirmas lašas	180,7	180,6	180,7	159,7	160,2	159,9	157,1	156,8	156,2	156,0	156,1	155,8	144,7	144,4	144,2
5%	215,4	215,5	215,6	193,0	193,8	193,4	185,8	185,5	185,7	176,8	177,0	176,7	171,5	171,4	171,1
10%	230,1	230,1	230,3	214,5	214,8	214,5	204,3	204,0	204,4	194,0	194,2	193,9	183,4	183,3	183,1
15%	239,5	239,3	239,7	231,7	231,8	231,4	223,5	223,2	223,5	215,7	215,8	215,5	198,5	198,4	198,0
20%	248,7	248,5	248,8	245,5	246,3	245,9	240,4	240,0	240,3	235,6	235,9	235,7	217,9	217,7	217,5
30%	264,7	264,6	264,9	262,7	263,1	262,7	261,3	261,0	261,4	260,4	260,6	260,2	255,9	255,8	255,6
40%	278,4	278,4	278,6	276,8	277,0	276,6	277,3	276,9	277,3	275,5	275,6	275,2	271,9	271,8	271,5
50%	290,5	290,4	290,7	289,9	290,0	289,6	290,0	289,6	289,9	289,3	289,3	288,9	287,1	287,0	286,8
60%	302,0	301,8	302,3	301,8	302,1	301,7	302,1	301,7	301,9	301,7	301,9	301,5	300,5	300,1	300,0
70%	313,4	313,2	313,6	313,5	313,4	313,0	314,1	313,7	314,0	314,0	314,2	313,8	313,6	313,3	313,0
80%	325,1	324,9	325,5	325,0	325,4	325,0	326,5	326,1	326,5	327,1	327,1	326,7	326,8	326,5	326,2
85%	332,0	331,9	332,4	332,3	332,4	332,0	334,4	333,9	334,2	334,4	334,7	334,3	334,9	334,5	334,1
90%	340,4	340,1	340,7	340,4	341,0	340,6	343,7	343,3	343,5	344,5	344,6	344,2	345,2	344,8	344,4
95%	352,7	352,5	352,8	353,5	353,4	353,0	359,5	359,0	359,4	362,3	362,6	362,2	362,2	361,5	361,2
Distiliato kiekis, %	98,5	98,4	98,6	97,7	97,6	97,6	96,9	96,9	97,0	96,8	96,8	96,8	96,8	96,8	96,9
Likutis, %	1,4	1,5	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5	1,4
Nuostoliai, %	0,1	0,1	0,1	1,0	1,0	1,0	1,7	1,7	1,6	1,7	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7

**6 priedas.** Dyzelino, dyzelino–ciklopentanono mišinių (97:3; 95:5; 93:7; 90:10) lakumo nustatymo rezultatų lentelė

Distiliato kiekis	Dyzelinas			Dyzelinas (97% <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (3% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (95% <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (5% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (93% <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (7% <sub>tūrio</sub> )			Dyzelinas (90% <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (10% <sub>tūrio</sub> )		
	Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C			Distiliacijos temperatūra, °C		
Pirmas lašas	180,7	180,6	180,7	136,7	136,9	136,9	133,0	133,3	133,3	127,5	127,3	127,0	122,5	122,3	122,3
5%	215,4	215,5	215,6	174,8	175,0	175,2	162,1	162,2	162,4	155,1	154,9	154,8	143,4	143,1	143,0
10%	230,1	230,1	230,3	210,8	211,0	211,3	201,5	201,6	201,8	185,2	184,9	184,5	162,2	161,9	161,4
15%	239,5	239,3	239,7	233,0	233,2	233,4	229,6	229,6	230,0	221,8	221,5	221,3	197,0	196,7	196,0
20%	248,7	248,5	248,8	243,5	243,7	244,0	242,0	242,4	242,4	239,6	239,3	239,1	229,6	229,3	228,8
30%	264,7	264,6	264,9	259,7	259,9	260,1	258,8	258,5	259,2	257,7	257,4	257,1	253,6	253,3	252,9
40%	278,4	278,4	278,6	274,7	274,9	275,2	274,1	274,4	274,5	273,2	272,8	272,8	270,5	270,2	269,7
50%	290,5	290,4	290,7	287,9	288,1	288,4	287,5	287,7	287,9	286,8	286,5	286,6	285,3	284,9	284,2
60%	302,0	301,8	302,3	300,2	300,4	300,6	299,9	299,9	230,3	299,6	299,2	299,0	298,2	297,9	297,3
70%	313,4	313,2	313,6	312,0	312,2	312,4	311,9	312,2	312,3	311,9	311,5	311,4	323,1	310,7	310,2
80%	325,1	324,9	325,5	324,3	324,5	324,9	324,1	324,2	324,5	324,3	323,9	323,9	324,4	324,0	324,0
85%	332,0	331,9	332,4	331,2	331,4	331,5	331,7	331,8	332,0	331,4	331,0	330,9	332,2	331,8	331,5
90%	340,4	340,1	340,7	340,0	340,2	340,2	340,5	340,8	340,9	340,4	340,0	340,0	358,5	358,6	358,0
95%	352,7	352,5	352,8	353,3	353,5	353,6	354,4	354,7	354,8	354,4	354,0	354,0	363,6	363,1	362,7
Distiliato kiekis, %	98,5	98,4	98,6	98,3	98,3	98,4	97,7	97,9	97,7	97,6	97,6	97,6	96,8	96,8	96,8
Likutis, %	1,4	1,5	1,3	1,4	1,4	1,3	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,8	1,8	1,8
Nuostoliai, %	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,9	1,6	0,9	1,0	1,0	1,1	1,4	1,4	1,4

7 priedas. Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais tankių lentelė

Komponentai	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Mišiniai	Apskaičiuotas tankis, kg/m <sup>3</sup>	Išmatuotas tankis, kg/m <sup>3</sup>
Dyzelinas	851,8	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	854,5	854,5
		Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	856,4	856,6
Cikloheksanonas	944	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	858,3	858,5
		Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	861,0	861,4
Dyzelinas	851,8	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (3 % <sub>tūrio</sub> )	857,5	855,1
		Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (5 % <sub>tūrio</sub> )	861,3	857,1
1,4–dioksanas	1041	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (7 % <sub>tūrio</sub> )	865,0	859,0
		Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (10 % <sub>tūrio</sub> )	870,7	861,7
Dyzelinas	851,8	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	854,7	855,4
		Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	856,7	856,7
Ciklopentanonas	950	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	858,7	858,6
		Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	861,6	861,5
Dyzelinas	851,8	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (3 % <sub>tūrio</sub> )	854,4	854,6
		Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (5 % <sub>tūrio</sub> )	856,2	856,1
Cikloheksanolis	940 (skysto)	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (7 % <sub>tūrio</sub> )	858,0	857,7
		Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (10 % <sub>tūrio</sub> )	860,6	860,3

**8 priedas.** Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais kinematinės klamos lentelė

Komponentai	Mišiniai	Kinematinis klampis, mm <sup>2</sup> /s			Vidutinis kinematinis klampis, mm <sup>2</sup> /s
Dyzelinas	-	3,4327	3,4326	3,4325	<b>3,433</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	3,3939	3,3982	3,3955	<b>3,396</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	3,3677	3,3654	3,3686	<b>3,367</b>
Cikloheksanonas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	3,3422	3,3499	3,3501	<b>3,347</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	3,3302	3,3255	3,3148	<b>3,324</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (3 % <sub>tūrio</sub> )	3,3646	3,3608	3,3654	<b>3,364</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (5 % <sub>tūrio</sub> )	3,3285	3,3188	3,3105	<b>3,319</b>
1,4-dioksanas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (7 % <sub>tūrio</sub> )	3,2827	3,2728	3,2788	<b>3,278</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (10 % <sub>tūrio</sub> )	3,2044	3,2089	3,2045	<b>3,206</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	3,3704	3,3756	3,3766	<b>3,374</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	3,3288	3,3254	3,3304	<b>3,328</b>
Ciklopentanonas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	3,2873	3,2675	3,2753	<b>3,277</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	3,2251	3,2299	3,2249	<b>3,227</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (3 % <sub>tūrio</sub> )	3,4237	3,4220	3,4231	<b>3,423</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (5 % <sub>tūrio</sub> )	3,4732	3,4829	3,4759	<b>3,477</b>
Cikloheksanolis	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (7 % <sub>tūrio</sub> )	3,5295	3,5186	3,5267	<b>3,625</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (10 % <sub>tūrio</sub> )	3,6243	3,6213	3,6284	<b>3,625</b>

**9 priedas.** Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais cetaninių skaičių ir cetaninių indeksų lentelė

Komponentai	Mišiniai	Cetaninis skaičius			Vidutinis cetaninis skaičius	Cetaninis indeksas			Vidutinis cetaninis indeksas
Dyzelinas	-	46,2	46,2	46,3	<b>46,2</b>	46,2	46,2	46,3	<b>46,2</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	45,0	45,3	45,5	<b>45,3</b>	45,5	45,0	44,6	<b>45,0</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	44,0	44,5	44,6	<b>44,4</b>	41,7	41,8	41,4	<b>41,6</b>
Cikloheksanonas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	43,4	43,2	42,9	<b>43,2</b>	36,5	36,7	37,1	<b>36,7</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	41,1	41,8	41,3	<b>41,4</b>	26,6	27,5	26,8	<b>27,0</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (3 % <sub>tūrio</sub> )	47,0	47,0	47,0	<b>47,0</b>	49,0	49,0	49,0	<b>49,0</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (5 % <sub>tūrio</sub> )	46,8	46,9	46,6	<b>46,8</b>	48,9	49,1	48,8	<b>48,9</b>
1,4-dioksanas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (7 % <sub>tūrio</sub> )	46,0	46,5	46,5	<b>46,3</b>	48,4	48,5	48,6	<b>48,5</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (10 % <sub>tūrio</sub> )	46,0	46,3	46,1	<b>46,1</b>	47,4	48,1	47,8	<b>47,8</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	39,9	39,6	40,0	<b>39,8</b>	39,6	39,9	40,0	<b>39,8</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	37,9	37,6	37,3	<b>37,6</b>	37,3	37,9	37,6	<b>37,6</b>
Ciklopentanonas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	34,1	34,1	34,0	<b>34,1</b>	34,0	34,1	34,1	<b>34,1</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	27,4	27,4	27,3	<b>27,4</b>	27,4	27,4	27,3	<b>27,4</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (3 % <sub>tūrio</sub> )	<25	<25	<25	<b>&lt;25</b>	65,9	66,6	65,7	<b>66,1</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (5 % <sub>tūrio</sub> )	<25	<25	<25	<b>&lt;25</b>	109,4	110,7	109,8	<b>110,0</b>
Cikloheksanolis	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (7 % <sub>tūrio</sub> )	<25	<25	<25	<b>&lt;25</b>	158,3	158,3	158,3	<b>158,3</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (10 % <sub>tūrio</sub> )	<25	<25	<25	<b>&lt;25</b>	232,0	232,2	232,2	<b>232,1</b>

**10 priedas.** Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekio lentelė

Komponentai	Mišiniai	Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai, % <sub>masės</sub>			Vidutinis policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekis, % <sub>masės</sub>
Dyzelinas	-	5,4	5,4	5,4	5,4
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	5,4	5,4	5,4	5,4
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	5,4	5,4	5,3	5,4
Cikloheksanonas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	5,3	5,3	5,3	5,3
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	5,2	5,3	5,2	5,2
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (3 % <sub>tūrio</sub> )	5,4	5,4	5,4	5,4
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (5 % <sub>tūrio</sub> )	5,4	5,4	5,4	5,4
1,4-dioksanas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (7 % <sub>tūrio</sub> )	5,4	5,4	5,4	5,4
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (10 % <sub>tūrio</sub> )	5,4	5,4	5,4	5,4
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (3 % <sub>tūrio</sub> )	5,2	5,2	5,2	5,2
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (5 % <sub>tūrio</sub> )	5,1	5,1	5,1	5,1
Ciklopentanonas	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (7 % <sub>tūrio</sub> )	4,8	4,8	4,9	4,8
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – ciklopentanonas (10 % <sub>tūrio</sub> )	4,6	4,6	4,6	4,6
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (3 % <sub>tūrio</sub> )	5,4	5,4	5,4	5,4
	Dyzelinas (95 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (5 % <sub>tūrio</sub> )	5,3	5,3	5,3	5,3
Cikloheksanolis	Dyzelinas (93 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (7 % <sub>tūrio</sub> )	5,2	5,2	5,2	5,2
	Dyzelinas (90 % <sub>tūrio</sub> ) – cikloheksanolis (10 % <sub>tūrio</sub> )	5,1	5,1	5,1	5,1

**11 priedas.** Dyzelino ir jo mišinių su cikliniais oksigenatais šilumingumų lentelė

Komponentai	Mišiniai	Šilumingumas			Vidutinis šilumingumas
Dyzelinas	-	45,257	45,258	45,262	<b>45,259</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanonas (3 % <sub>otūrio</sub> )	45,043	45,050	45,067	<b>45,053</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanonas (5 % <sub>otūrio</sub> )	44,921	44,935	44,947	<b>44,934</b>
Cikloheksanonas	Dyzelinas (93 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanonas (7 % <sub>otūrio</sub> )	44,803	44,799	44,790	<b>44,797</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanonas (10 % <sub>otūrio</sub> )	44,563	44,591	44,564	<b>44,573</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>otūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (3 % <sub>otūrio</sub> )	45,231	45,237	45,236	<b>45,235</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>otūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (5 % <sub>otūrio</sub> )	45,217	45,221	45,213	<b>45,217</b>
1,4-dioksanas	Dyzelinas (93 % <sub>otūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (7 % <sub>otūrio</sub> )	45,167	45,183	45,186	<b>45,179</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>otūrio</sub> ) – 1,4-dioksanas (10 % <sub>otūrio</sub> )	45,115	45,133	45,122	<b>45,123</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>otūrio</sub> ) – ciklopentanonas (3 % <sub>otūrio</sub> )	44,273	44,253	44,266	<b>44,264</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>otūrio</sub> ) – ciklopentanonas (5 % <sub>otūrio</sub> )	43,909	43,931	43,926	<b>43,922</b>
Ciklopentanonas	Dyzelinas (93 % <sub>otūrio</sub> ) – ciklopentanonas (7 % <sub>otūrio</sub> )	43,285	43,259	43,248	<b>43,264</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>otūrio</sub> ) – ciklopentanonas (10 % <sub>otūrio</sub> )	42,307	42,310	42,301	<b>42,306</b>
Dyzelinas	Dyzelinas (97 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanolis (3 % <sub>otūrio</sub> )	45,035	45,064	45,054	<b>45,046</b>
	Dyzelinas (95 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanolis (5 % <sub>otūrio</sub> )	44,901	44,932	44,952	<b>44,928</b>
Cikloheksanolis	Dyzelinas (93 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanolis (7 % <sub>otūrio</sub> )	44,780	44,787	44,784	<b>44,784</b>
	Dyzelinas (90 % <sub>otūrio</sub> ) – cikloheksanolis (10 % <sub>otūrio</sub> )	44,613	44,620	44,617	<b>44,617</b>

12 priedas. Straipsnis studentų mokslinei konferencijai „Chemija ir cheminė technologija 2014“



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
VILNIAUS UNIVERSITETAS  
KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Studentų mokslinės konferencijos

**CHEMIJA IR CHEMINĖ  
TECHNOLOGIJA**

pranešimų medžiaga

Kauno technologijos universitetas  
Cheminės technologijos fakultetas  
2014 m. gegužės 23 d.



**Turinys:**

<b>A. Aužbikavičiūtė, V. Kaundienė, E. Krugly</b> Policiklinių aromatinių angliavandenių koncentracija aplinkos bei patalpų ore Kaune.....	6
<b>A. Kolesničenko, T. Malinauskas</b> Di- ir tetrahidrazono fragmentus turinčių metoksitrifetilamino darinii sintezė.....	9
<b>D. Šimanavičiūtė, vad. R. Klimavičiūtė</b> Gamtinių bioaktyviųjų junginių imobilizavimas katjoniniuose polisachariduose....	12
<b>D. Sipavičiūtė, B. Stulpinaitė, R. Grininė</b> Fenoksazino darinii sintezė ir charakterizavimas.....	15
<b>E. Gandramavičius, vad. L. Kosychova</b> Ciklinių bei aromatinių oksigenatų ir dyzelino mišinių tyrimas.....	17
<b>E. Norkus, J. Matulevičius, vad. prof. L. Klučinskis</b> Beadatinių elektrinio verpimo būdu suformuotų pluoštų filtracinės savybės.....	20
<b>E. Kasparavičius, T. Malinauskas</b> 3-pirolin-2-ono fragmentų turinčių dažiklių sintezė ir tyrimas.....	23
<b>G. Šilas, E. Merkevičiūtė, vad. V. Jakubauskaitė</b> Temperatūros įtaka naftos produktų biodegradacijos procesui dirvožemyje.....	26
<b>G. Samulionytė, J. Simokaitienė, J. V. Gražulevičius</b> Karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinii sintezė ir savybės.....	29
<b>I. Kvasauskaitė, G. Varnagyūtė, M. Tichonovas, V. Račys</b> Perteklinio dumblo apdoroto elektrodializiniu išlydžiu panaudojimas denitrifikacijos proceso intensyvinimui.....	32
<b>G. Šimkus, A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius</b> Funkcines grupes turinčių organinių puslaidininkių sintezė ir tyrimas.....	36
<b>I. Leimontaitė, vad. V. Leškevičienė</b> Gamtinio anhidrito savybių tyrimas.....	39
<b>J. Jaremčuk, vad. V. Jakubauskaitė</b> Agrotechninių priemonių įtaka naftos produktų biodegradacijai dirvožemyje.....	42
<b>J. Šutaitė, A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius</b> Naujų agregacijos indukuota emisija pasižymintųjų tri- ir tetrafenileileno fragmentus turinčių karbazolo darinii sintezė ir savybės.....	46
<b>J. Paalksnytė, vad. L. Kosychova</b> Ciklinių oksigenatų poveikio jūrinio dyzelino tepumui tyrimas.....	49
<b>J. Šeiningaitė, vad. V. Jakubauskaitė</b> Šiluminį procesų integravimas popieriaus pramonėje.....	52
<b>J. Songaila, J. Simokaitienė, J. V. Gražulevičius</b> Naujų spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) pagrindu turinčių monomerų sintezė ir polimerizacijos tyrimas.....	55
<b>K. Baltrušaitytė, vad. L. Kosychova</b> Jūros vandens gelinimas elektrodializės metodu.....	57

**CIKLINIŲ OKSIGENATŲ POVEIKIO JŪRINIO  
DYZELINO TEPUMUI TYRIMAS**

**J. Paalksnytė, vad. L. Kosychova**  
Klaipėdos universitetas, Technologinių procesų katedra

**Įvadas**

Vienas iš svarbių kuro rodiklių yra tepumas, kurį gerina jūriname kure esantys sieros junginiai. Nustatyta, kad sieros junginių degimo produktai yra nuodingi, todėl pagal MARPOL konvenciją 2015m SECA regionuose sieros kiekis jūriniame kure neturi viršyti 0,1%<sub>masės</sub> [4].

Pastarųjų metų literatūroje plačiai nagrinėjamas sieros junginių keitimas dyzeline kitais organiniais ar neorganiniais priedais, kurie pagerintų dyzelino tepumo savybes [3]. Žinoma, kad dyzelino tepumas priklauso nuo naftos rūšies, jos perdirbimo procesų bei įvairių priedų [1,2]. Nustatyta, kad polinės medžiagos sudaro apsauginį sluoksnį ant metalo paviršiaus ir tuom gerina tepumo savybes.

Kaip dyzelino deguonį turintys priedai (oksigenatai), mažinantys kietųjų dalelių kiekį išmetamosiose dujose, gali būti naudojami cikliniai eteriai ir ketonai, kurie yra įvairių technologinių procesų šalutiniai produktai, turi aukštą cetanių skaičių ir aukštą virimo temperatūrą. Tačiau nėra žinoma apie jų poveikį degalų tepumo savybėms [4,5].

**Darbo tikslas** – išnagrinėti įvairių ciklinių oksigenatų įtaką jūrinio dyzelino tepumui.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas – dyzelinas ir jo mišiniai su skirtingais cikliniais oksigenatais: 1,4-dioksanu (Diox), cikloheksanolu (H-olis), cikloheksanonu (H-onas) ir ciklopentanonu (P-onas).

Dyzelino tepumas nustatomas naudojant aukštadažnį slankiojamojo judesio standą (1 pav.) pagal ISO 12156-1:2006 standartą.

Tinamo dyzelino mišinio bandinys supilamas į tyrimo indą kuriame palaikoma 60°C temperatūra. Fiksuotas plieninis rutuliuokas yra laikomas vertikaliai sumontuotame laikiklyje ir veikiančia apkrova prispaudžiamas prie horizontaliai įtvirtintos plieninės plokštelės. Eksperimento metu rutuliuokas švytuoją fiksuotu 50 Hz dažniu nuėdamas 1mm atstumą, sąlyčio su plokšte paviršius yra skystyje. Tyrimo metu esančios aplinkos sąlygos – temperatūra ir drėgmė – yra naudojamos rutuliuoko dilimo pėdsako dydžiui korekcijai pagal normaliąsias aplinkos sąlygas. Dilimo pėdsako dydis yra skysčio tepumo matas.

