

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS
JŪROS TECHNOLOGIJŲ IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
INŽINERIJOS KATEDRA

Karolina Daškevičienė

**ALTERNATYVŪS JŪRŲ TRANSPORTO DEGALAI:
METANOLIO IR BIODYZELINO ĮTAKOS DEGALŲ SAVYBIŲ
KITIMUI TYRIMAS**

Naftos technologinių procesų studijų programos
magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovė: doc. dr. T. Paulauskienė

KLAIPĖDA, 2019

Klaipėdos Universitetas
Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas
Inžinerijos katedra
Naftos technologinių procesų studijų programos magistro baigiamasis darbas

ALTERNATYVŪS JŪRŲ TRANSPORTO DEGALAI: METANOLIO IR BIODYZELINO ĮTAKOS DEGALŲ SAVYBIŲ KITIMUI TYRIMAS

Autorė K. Daškevičienė
Darbo vadovė doc. dr. T. Paulauskienė

ANOTACIJA

Jūrų transportas yra viena iš labiausiai paplitusių transporto rūšių. Kasmet laivų kiekis vis didėja, o kartu didėja ir iškastinio kuro naudojimas ir kaip to pasekmė – emisijų kiekiai. Sparčiai didėjantis CO₂, SO_x ir kietųjų dalelių kiekiai atmosferoje skatina klimato kaitą, didėja atmosferos tarša, daugėja rūgščių lietu. Dėl šių priežasčių yra griežtinami emisijų iš laivų reikalavimai, ieškoma iš atsinaujinančių šaltinių pagamintų degalų alternatyvų. Viena iš tokių alternatyvų yra kompleksiniai metanolio, biodyzelino ir jūrinio dyzelino mišiniai. Nustatyta, kad alkoholių ir biodegalų naudojimas degaluose mažina emisijų kiekį, o dėl savo sudėtyje turimo deguonies, pasiekiamas geresnis degalų degimas. Be to metanolis savo sudėtyje neturi azoto ir sieros junginių, todėl yra sumažinamos NO_x ir SO_x emisijos. Atsižvelgiant į literatūroje pateiktus duomenis, biodyzelino ir metanolio kiekiai dyzelino mišiniuose turi būti ribojami, o jų gamybos metu būtina naudoti papildomus priedus. Daugiakomponenčių mišinių kūrimas leistų didžiąją iškastinio kuro dalį pakeisti į atsinaujinančius, aplinkai draugiškus komponentus.

Šiame darbe nagrinėjami alternatyvūs jūrų transporto degalai, tiriami metanolio ir biodyzelino mišiniai, kuriuose metanolio kiekis svyruoja nuo 5 iki 30 tūr. %, o biodyzelino – nuo 6,8 iki 10 tūr. %. Mišinio homogeniškumui gerinti naudojami priedai – dodekanolis ir 2-etilheksil nitratas. Pagamintų mišinių kokybiniai parametrai buvo lyginami su ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodika“ standarto nurodytomis parametru lestinomis ribomis. Atlikus gautų duomenų lyginamąją analizę nustatyti kompleksinių mišinių komponavimo principai.

Raktiniai žodžiai: metanolis, biodyzelinas, jūrinis dyzelinas, jūriniai degalai, alternatyvūs degalai.

TURINYS

ANOTACIJA	2
ĮVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. JŪRŲ TRANSPORTAS: IŠŠŪKIAI IR GALIMYBĖS	6
1.2. ALTERNATYVŪS JŪRŲ TRANSPORTO DEGALAI.....	9
1.1.1. Suskystintosios gamtinės dujos/biodujos	9
1.1.2. Metanolis ir biometanolis	11
1.1.3. Biodyzelinas	14
1.1.4. Vandenilis.....	16
1.3. JŪRŲ TRANSPORTO MIŠINIŲ IR JŲ PRIEDŲ LYGINAMOJI ANALIZĖ	17
2. TYRIMO METODAI.....	23
2.1. Tyrimo objektas	23
2.2. Tyrimo metodika.....	25
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	29
3.1. Tankio tyrimo rezultatai.....	29
3.2. Kinematinės klampos tyrimo rezultatai	30
3.3. Šilumingumo tyrimo rezultatai	32
3.4. Pliūpsnio temperatūros tyrimo rezultatai	33
3.5. Drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai	35
3.6. Takumo temperatūros tyrimo rezultatai.....	37
3.7. Distiliacijos tyrimo rezultatai.....	38
3.8. Cetaninio indekso skaičiavimo rezultatai	40
3.9. Mišinių komponavimo rekomendacijos.....	41
4. IŠVADOS.....	43
LITERATŪROS SĄRAŠAS	44
SUMMARY	49
P R I E D A I.....	50

IVADAS

Pastaraisiais metais stebima krovinių pervežimų jūra didėjimo tendencija. Dėl šios priežasties didėja aptarnaujančių laivų skaičius, o kartu su juo ir emisijų kiekis. Didėjant emisijų kiekiui pasaulyje stebima spartesnė klimato kaita, aplinkos rūgštėjimas ir stratosferos ozono sluoksnio nykimas. Šie poveikiai tiesiogiai prisideda prie globalinių antropogeninių aplinkos problemų.

Oro tarša iš laivų reglamentuojama Tarptautinės konvencijos dėl teršimo iš laivų prevencijos MARPOL VI priede, pagal kurį jau nuo 2020 m. jūrų transporte naudojamame kure sieros kiekis negalės viršyti 0,5 mas. %. Šiam tikslui pasiekti ieškomi alternatyvūs degalai ir technologiniai sprendimai. Pastaraisiais metais vis plačiau nagrinėjami kompleksiniai mišiniai, leidžiantys didesnę iškastinio kuro dalį pakeisti atsinaujinančiais, aplinkai draugiškais komponentais, kaip pavyzdžiui – dyzelino mišiniai su biodyzelinu ir alkoholiais (metanolio, etanolio ir butanolio).

Biodyzelinas – tai riebiųjų rūgščių metilo arba etilo esteris. Jis, kaip dyzelino kokybę gerinantis priedas, tapo patrauklus dėl ekologiškumo, aukštos pliūpsnio temperatūros (~120 °C) ir cetaninio indekso (~ 50) bei gero tepumo. 100 % biodyzelino naudojimas gali sumažinti CO₂ išmetimus 40–50 %, sumažėja kietųjų dalelių išmetimai ir CO kiekiai (Ozer et al. 2017; Wei et al. 2018).

Tuo tarpu metanolis gali būti pagamintas iš atsinaujinančių šaltinių. Jis pasižymi maža kinematinė klampa (~1,10 mm²·s⁻¹), bei aukšta stingimo temperatūra (~ minus 97 °) (Karabektas et al. 2013; Celebi and Aydin. 2019). Metanolio komponavimas su jūriniais degalais galėtų sumažinti emisijų kiekius, nes metanolis savo sudėtyje neturi sieros ir azoto junginių.

Kol kas nėra bendros nuomonės, koku santykiu efektyviausia komponuoti tokius mišinius. Be to, kiekvieno papildomai į jūrinį dyzeliną įvedamo komponento kiekio didinimas, gali būti kritinis fizikinių-cheminių savybių pokyčiui.

Šiame darbe tiriami skirtingų proporcijų metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniai su homogeniškumą gerinančiais priedais – dodekanoliu ir 2-etilheksil nitratu, o kokybiniai parametrai lyginami su ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodika“ standarto ribinėmis reikšmėmis. Taip pat atliekama gautų duomenų lyginamoji analizė bei nustatyti mišinių komponavimo principai.

Darbo tikslas – įvertinti kompleksinių metanolio, biodyzelino ir dyzelino mišinių panaudojimo jūrų transporte galimybę.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti metanolio, biodyzelino ir dyzelino mišinių bei kitų alternatyvių jūrų transporto degalų bei jų priedų lyginamąją analizę.

2. Ištirti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių fizikinius-cheminius parametrus (tankis, kinematinė klampa, šilumingumas, pliūpsnio temperatūra, drumstimosi temperatūra, takumo temperatūra, distiliacija ir cetaninis indeksas) ir palyginti juos su ISO 8217:2017 standartu.
3. Pateikti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių komponavimo rekomendacijas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. JŪRŲ TRANSPORTAS: IŠŠŪKIAI IR GALIMYBĖS

Jūrų transportas yra svarbi transporto sektoriaus dalis, o 80 % pasaulio prekybos yra vykdoma Pasaulio vandenynuose. Taigi galima teigti, kad didžiąją dalį viso transporto sektoriuje sunaudojamo kuro, suvartoja nacionalinė ir tarptautinė laivyba. Dauguma laivų varomi iškastiniu kuru (UNCTAD 2017), tikimasi, kad iki 2040 m. skystojo kuro sunaudojimas padidės apie 40 %. Jūriniuose varikliuose naudojamas kuras gali būti dviejų agregatinių būvių: skystasis kuras – metanolis, etanolis, biodyzelinas ir dujos – vandenilis ir suskystintos gamtinės dujos (Banawan et al. 2009).

Šių dienų laivybos pramonėje sunkusis kuras daugiausiai naudojamas pagrindiniame variklyje laivui plaukiant, o jūrų dyzelinas ir jūrinis gazolis eksploatuojant laivus uostose. Laivyboje naudojamas penkių rūšių kuras, suskirstytas pagal mišinius ir jų klampumą.

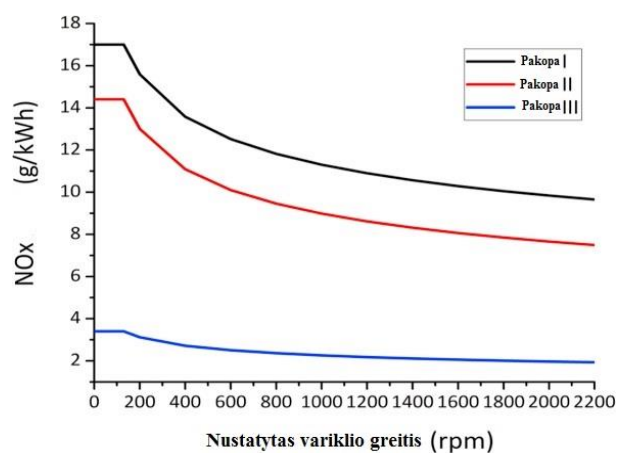
- jūrų gazolis (MGO) – tai yra toks pat dyzelinas, kaip ir naudojamas sausumos transportui.
- jūrinis dyzelinas (MDO) – tai yra jūrinio mazuto ir jūrinio gazolio mišinys. Jo klampumas yra mažas, todėl nereikia papildomo pašildymo prieš naudojimą.
- tarpinis mazutas (IFO) – labai panašus į jūrinį dyzeliną, tai mišinys likutinio alyvos mišinio arba HFO su MDO.
- jūrinė alyva (MFO) – labai panaši į HFO. Tai HFO ir MGO mišinys, bet jame yra mažiau gazolio nei IFO kure.
- sunkusis mazutas (HFO) – tai žemiausia jūrinio kuro rūšis. Tai likutinė alyva, kurios sudėtyje yra didelės klamos liekamasis aliejus, todėl prieš naudojimą reikia iš anksto pašildyti.

Pagal Tarptautinės jūrų organizacijos pateikiamus statistinius duomenis, laivai, visame pasaulyje kasmet sunaudoja apie 300 mln. tonų kuro. Iš sunaudoto kuro susidaro daugybė teršalų t.y. azoto oksidų (NO_x), sieros oksidų (SO_x), anglies monoksido (CO), anglies dioksido (CO_2) ir kietųjų dalelių (PM). Pagal Tarptautinės jūrų organizacijos šiltnamio efektą sukeliančių dujų (GHG) tyrimą NO_x išmetamųjų teršalų kiekis per metus siekė 19,002 milijonų tonų, o SO_x emisija – 10,240 milijonų tonų. Tuo tarpu CO, CO_2 ir PM emisijos sudarė 936 tūkst., 949 mln. ir 1,402 mln. tonų atitinkamai (Deniz and Zincir 2016). CO_2 emisijos kiekiai aplinkoje dėl laivybos didėja sparčiau nei dėl kelių transporto. Nustatyta, kad nuo 1990 iki 2015 metų emisijų kiekis aplinkoje dėl laivybos padidėjo 77 %. Jūrų transporte naudojamas sieringas kuras, į aplinką išmeta kenksmingus teršalus tokius, kaip sieros dioksidas ir kietosios dalelės, kurie yra pavojingi žmogaus sveikatai, skatina rūgščius lietus, blogina oro kokybę.

Nuo 2015 m. sausio 1 d. Europos Sąjungoje, pagal Direktyvos (ES) 2016/802 6 straipsnio 2 dalį įsigaliojo griežtesni reikalavimai jūrų transportui naudojamam kurui. Šiais Europos Sąjungos direktyvos ir Tarptautinės konvencijos reikalavimais dėl teršimo iš jūrinio transporto siekiama sumažinti laivybos sektoriaus taršą, bei neigiamą jos poveikį žmogaus sveikatai.

Siekiant kontroliuoti oro taršą nuolat griežtinami emisijų išmetimai iš laivų (Lin 2013). Tarptautinė jūrininkų organizacija (IMO) yra agentūra, veikianti Jungtinėse Tautose, kuria siekiama pagerinti jūrų saugumą, tarptautinį laivybos saugumą ir užkirsti kelią jūros taršai iš laivų. Oro taršos normos yra reglamentuojamos Tarptautinės konvencijos dėl teršimo iš laivų prevencijos MARPOL VI priede. Tarptautinės jūrininkų organizacijos komitetas reguliariai diskutuoja, norėdamas apsvarstyti ir patvirtinti bet kokius naujus MARPOL akto pakeitimus. Siekiant sugriežtinti laivų išmetamųjų emisijų kiekius, 2008 m. spalio mėnesį buvo atnaujintas MARPOL konvencijos VI priedas. 2020 m. SO_x emisijų didžiausia leistina riba bus nustatyta 0,5 mas. % (Noor et al. 2018).

1 paveiksle vaizduojamos MARPOL leistinos NO_x emisijų ribos. Nuo 2016 m. sausio 1 d. arba vėliau eksploatuojant laivus išmetamųjų teršalų kontrolės zonoje (ECA) reikalavimai NO_x emisijai buvo sumažinti nuo I iki II pakopos. Statistiškai įrodyta, kad Jungtinėse Amerikos Valstijose, dėl laivų taršos, užfiksuojama 60 000 naujų mirtinų ligų atvejų, todėl „California air“ nurodo, kad sieros kiekis kure turi būti mažesnis nei 1000 ppm (Hricko 2008). Daugelis šalių taip pat priėmė įstatymus nurodančius išmetamųjų emisijų kiekių ribojimą ir alternatyvaus kuro naudojimo skatinimą.

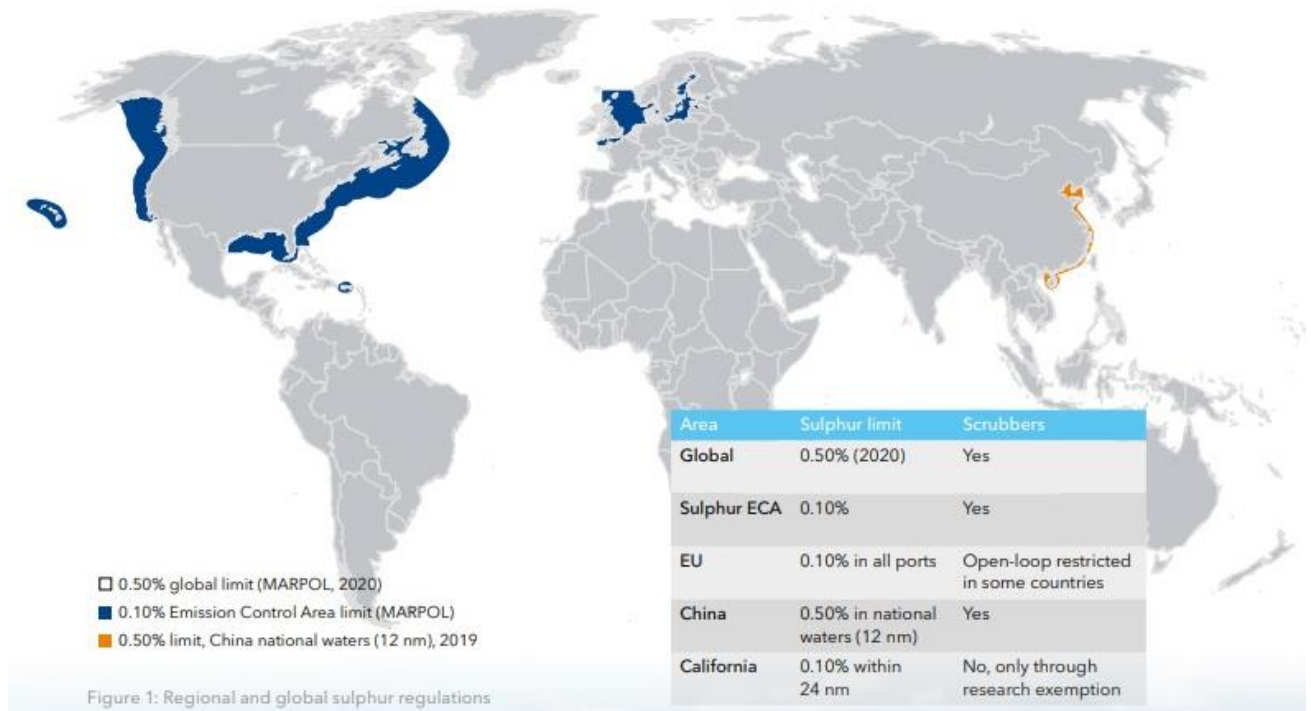


1 pav. MARPOL leistinos NO_x ribos (Noor et al. 2018)

DNV GL 2018 m. apskaičiavo, kad 2020 metais įsigaliojus 0,5 mas. % pasaulinės sieros kiekio ribai, daugiau nei 70 000 tūkst. laivų bus paveikti naujo reglamento. Griežtesnis leistinas sieros oksido emisijų kiekis jau yra įsigaliojęs išmetamųjų teršalų kontrolės zonoje (ECA, Emission Control Area) t.y. Baltijos jūra, Šiaurės jūra, Lamanšo sąsiauris ir kai kurie Šiaurės Amerikos vandenys patenka į sieros junginių išmetimo kontrolės regionų sąrašą, o Kinijoje esančiuose uostuose yra įsteigiamos naujos kontrolės zonos. Europos Sąjungos direktyvoje yra nustatytas sieros kiekis 0,1 mas. % laivams eksponuojamiems Europos Sąjungos krantuose. Išmetamųjų dujų valymo sistemos arba skruberiai tampa vis dažniau naudojami norint pasiekti 2020 m. užsibrėžtus tikslus. Tuo tarpu kai kuriuose Europos šalių uostuose yra ribojamas vandens išleidimas iš skruberių, o Belgija ir Vokietija uždraudė vandens išleidimą iš skruberių daugelyje regionų, varžydama atviro veikimo principo skruberių naudojimą.

Šiuo metu Honkonge jau galioja 0,5 mas. % sieros emisijų kiekio iš laivų reikalavimas. Kinija svarsto galimybę nuo 2019 m. išplėsti geografinę apsaugos zoną iki 12 jūrmylių apimant visą Kinijos pakrantės liniją ir taikyti griežtesnius leistinių sieros emisijų reikalavimus nuo 0,5 iki 0,1 mas %. Numatoma galimybė, pateikti ECA paraišką Tarptautinei jūrininkų organizacijai.

Tuo tarpu Kalifornijos oro išteklių tarnyba (ARB, Air Resources Board) 24 jūrmylių atstumu nuo Kalifornijos pakrantės taiko 0,1 mas. % sieros kiekio degaluose ribą. Kalifornijos oro išteklių tarnybos reglamentai, Kalifornijos pakrantėse leidžia naudoti tik mažai sieros turintį jūrinį dyzelinį kurą, arba laikinai naudoti skruberius.



2 pav. SO_x emisijų leistinos ribos EU, Šiaurės Amerikoje ir Kinijoje (DNV GL 2018)

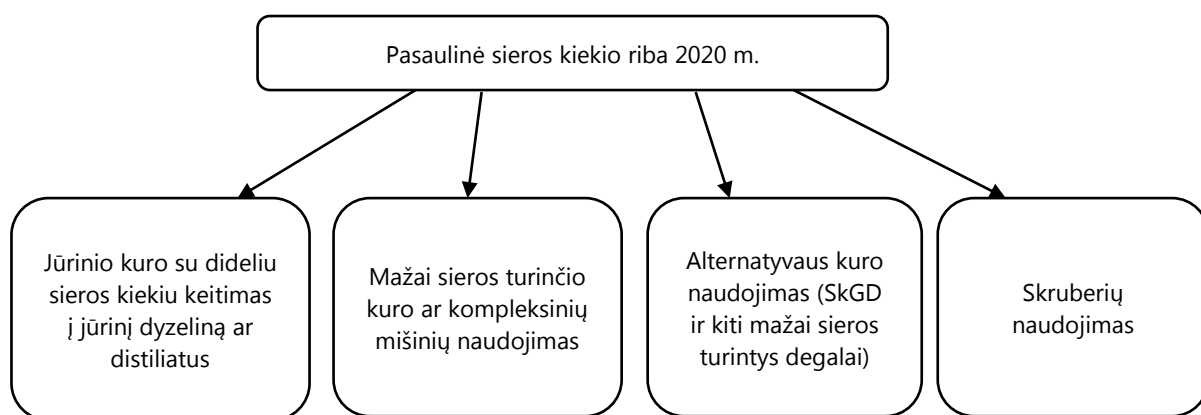
Nuo 2015 m. sausio 1 d. Europos ir Šiaurės Amerikos regionuose plaukiojantys laivai turi naudoti jūrinius degalus, kuriuose yra ne didesnis, kaip 0,1 mas. % sieros kiekis. Remiantis šia direktyva leistinas sieros kiekis sumažintas net 10 kartų. Iki tol galiojo reikalavimas, kad sieros kiekis negali būti didesnis, kaip 1 mas. %. Lietuvoje kuro kokybės kontrolę vykdo Valstybinė ne maisto produktų inspekcija prie LR Ūkio ministerijos. Laivus kontroliuoja Klaipėdos regiono aplinkos apsaugos departamentas ir Lietuvos saugios laivybos administracija.

Direktyvos (ES) 2016/802 ataskaitoje, kuri buvo pateikta 2018 m. balandžio 16 d. Europos Parlamentui ir Tarybai teigiama, kad daugiau, kaip 93 % patikrintų laivų sieros oksido kiekio ribojimo regionuose atitiko direktyvoje pateiktus griežtesnius leistinius sieros oksidų kiekio reikalavimus, todėl tuose rajonuose buvo pastebėtas žymus sieros oksidų koncentracijos sumažėjimas atmosferoje. Pavyzdžiui, buvo pastebėtos iki 60 % mažesnės koncentracijos Danijoje, iki 50 % – Vokietijos Noiverko saloje Šiaurės jūroje ir Švedijos Elando (Otenbyje) ir Gotlando

(Huburgene) salose, taip pat daugiau kaip 20 % mažesnės koncentracijos Roterdamo ir Reinmondo regionuose.

Tuo tarpu kiti nepatenkantys į teršalų kontrolės zonas regionai, šiuo metu turi reikalavimus neviršyti 3,5 mas. % sieros junginių kiekio, tačiau jau nuo 2020 m. jūriniame transporte naudojamas kuras negalės viršyti 0,5 mas. %.

DNV GL teigia, kad iki 2020 metų pabaigos laivai plaukiojantys teršalų kontrolės zonoje (ECA), turės pasirinkti vieną iš pateikiamų emisijos mažinimo būdų (Global sulphur cap 2020, 2018).



3 pav. DNV GL pateikiamos emisijų mažinimo alternatyvos nuo 2020 m. (DNV GL 2018)

Skruberiai yra skirstomi į uždarojo ciklo ir atvirojo ciklo skruberius:

1. Uždarojo ciklo veikimo skruberiuose, kad padidinti valomo vandens kiekį pridedama kaustinės sodos. Tuomet vanduo yra plaunamas sistemoje ir dalinai išvalomas.
2. Atvirojo veikimo skruberiuose, kad iš išmetamųjų dujų pašalinti SO_x naudojamas jūros vanduo, kuris pasibaigus procesui grąžinamas į jūrą.

Mažėjant laikui iki kol bus įdiegta 0,1 mas. % sieros riba, laivų savininkai skatinami veikti. Šiuo metu yra 1300 laivų su patvirtintais skruberių instaliavimo laive projektais (DNV GL, 2018).

Kitame skyriuje bus detaliau aptariamoms jūrų transporto kuro alternatyvos.

1.2. ALTERNATYVŪS JŪRŲ TRANSPORTO DEGALAI

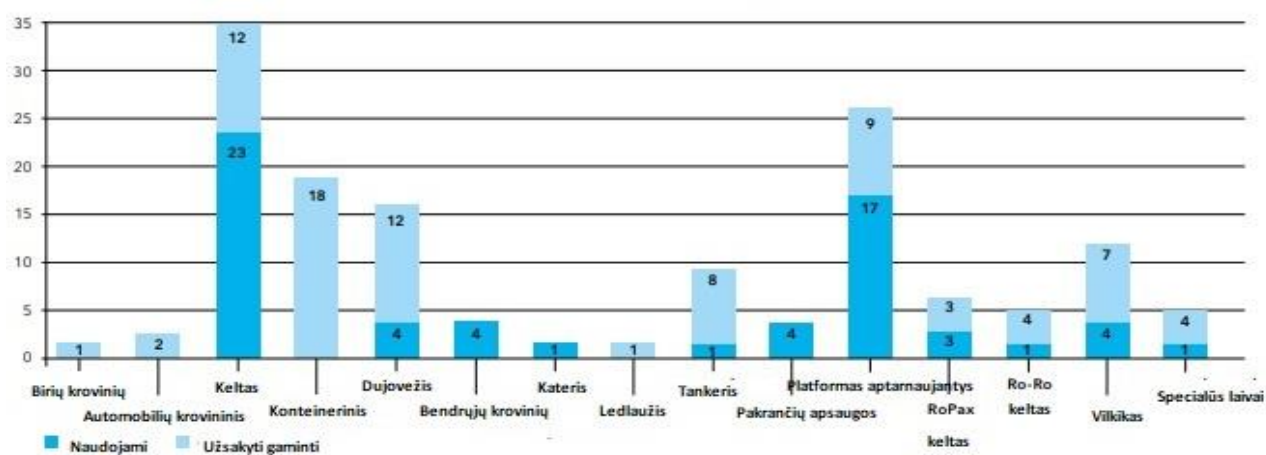
1.1.1. Suskystintosios gamtinės dujos/biodujos

Išmetamųjų dujų emisijų reikalavimams vis griežtėjant, suskystintosios gamtinės dujos darosi vis patrauklesnis alternatyvus sprendimas jūrų transportui.

Gamtines dujas sudaro parafininiai angliavandeniliai, tokie kaip metanas, etanas, propanas ir butanas. Jos naudojamos dvejomis formomis: suskystintosios gamtinės dujos (SkGD), tokį būvį

pasiekia tik atšaldytos iki minus 162 °C ir suspaustos gamtinės dujos, kai dujos yra suslėgtos iki 250 bar (Elgohary et al. 2014). Šiuo metu yra didelis susidomėjimas laivyboje naudoti suskystintąsias gamtines dujas, kadangi pagrindinė gamtinių dujų sudedamoji dalis yra metano dujos ir jose yra maži sieros ir anglies kiekiai. Varikliuose, kurie naudoja suskystintąsias gamtines dujas palyginti su tradiciniais (HFO), dėl sumažėjusios maksimalios degimo temperatūros, susidaro mažesni NO_x emisijų kiekiai (Brynnolf et al. 2014).

Kaip degalus SkGD naudojančių laivų skaičius sparčiai didėja – 2016 m. buvo užfiksuoti 63 SkGD varomi laivai, ir dar 76 patvirtinti projektai naujų laivų statyboms. 4 paveiksle pateikiami naudojami ir užsakyti gaminti laivai, kurie bus varomi suskystintosiomis gamtinėmis dujomis. DNV GL duomenimis daugiausia dominuoja SkGD varomi keltai ir platformas aptarnaujantys laivai. Taip pat užsakyta gaminti 18 konteinerinių laivų ir 12 dujovežių.



4 pav. Laivai, kurie kaip kurą naudoja SkGD (DNV GL, 2017)

Daug metų buvo atliekami įvairūs tyrimai apie SkGD naudojimą sausumos varikliuose ir jūriniuose dyzeliniuose varikliuose. Buvo pastebėta, kad naudojant SkGD išauga tik CO₂ emisijų kiekis (Chryssakis et al. 2014). Anot F. Burel ir kt. degdamos jos išskiria beveik 99 % mažiau kietųjų dalelių (PM) ir sieros oksidų (SO_x), apie 80 % mažiau azoto oksidų (NO_x) ir apie 20 % mažiau anglies oksidų (CO_x) (Burel et al. 2013; Pfoser et al. 2018). Panašius rezultatus pateikia DNV GL, pagal jų atliktus tyrimus nustatyta, kad PM, SO_x ir NO_x emisijos sumažėja daugiau nei 85 %.

Tačiau didesnis gamtinių dujų naudojimas laivybos sektoriuje gali turėti įtakos klimato kaitai. Tarptautinė jūrininkų organizacija kelia susirūpinimą dėl atmosferoje esančių teršalų SO_x, NO_x ir PM. Tačiau nauji mokslininkų tyrimai susiję su šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimu iš tarptautinės laivybos ir šių dujų mažinimo. Šiuo metu tarptautinė laivyba yra atsakinga už maždaug 2–3 % į aplinką išmetamo CO₂ kiekio visame pasaulyje. Padidėjęs gamtinių dujų naudojimas jūros sektoriuje gali pasauliniu mastu padidinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą, padidinti

klimato atšilimo potencialą ir metano kiekį dėl nutekėjimų vykdant kuro gamybą ir naudojimą. Gamtinių dujų kuro gamybos būdai gali reikalauti santykinai daug energijos, palyginti su naftos, o metano nuotėkis gamtinių dujų gavybos ir paskirstymo metu gali turėti reikšmingą šiltnamio efektą sukeliančių dujų poveikį (Thomson et al. 2015).

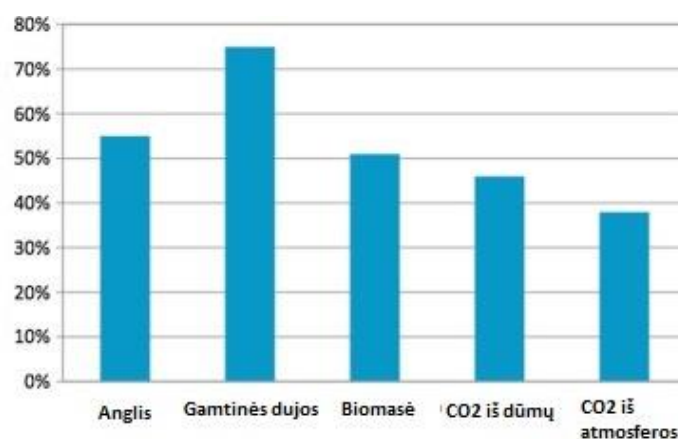
1.1.2. Metanolis ir biometanolis

Alternatyvūs degalai, tokie kaip alkoholiai, yra plačiai naudojami, kaip priedai kompresinio uždegimo varikliuose. Alkoholis gali būti tiesiogiai naudojamas, kaip kuras arba kaip kuro priedas be jokių variklio modifikacijų (Celebi and Aydin 2018).

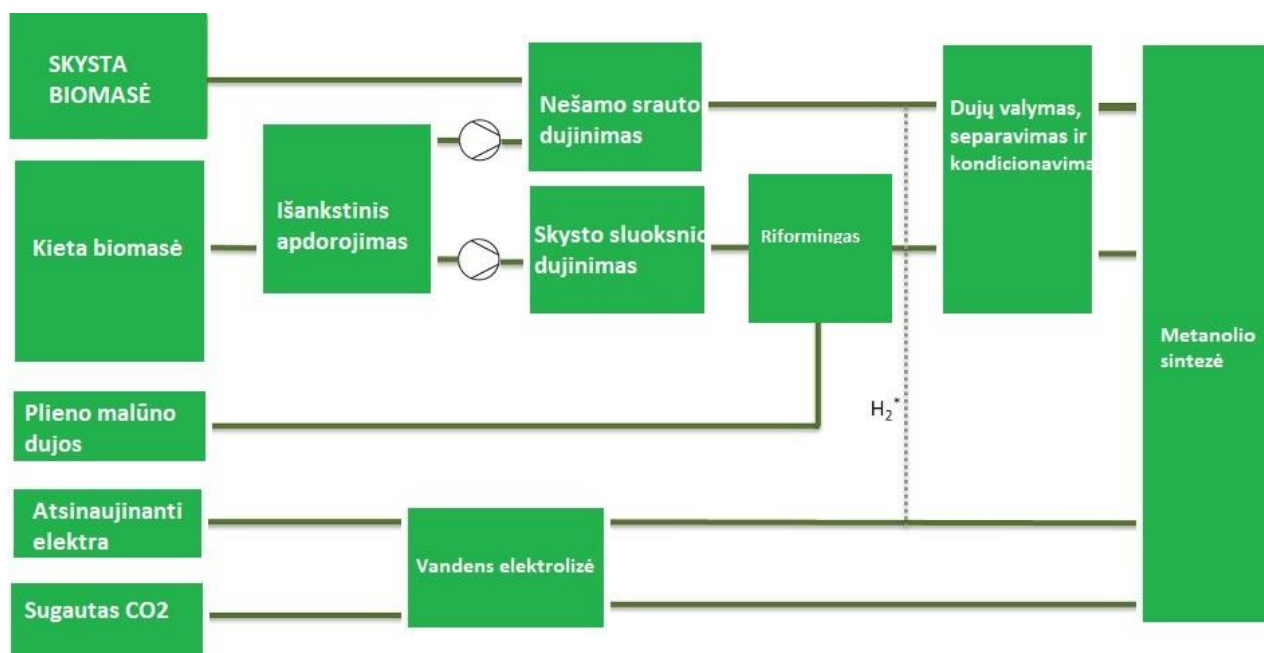
Metanolis dar dažnai vadinamas, kaip medžio alkoholis, medžio spiritas, medžio nafta, dėl gamybos metodo naudojant medžio pirolizę. Šiuo metu metanolis yra plačiai naudojamas, kaip cheminė medžiaga. Jis yra naudojamas, kaip žaliava skystojo kuro, cheminių medžiagų ir plastikų gamyboje, bet daugiausiai naudojamas kitų cheminių medžiagų gamybos etapuose (Celebi and Aydin 2019).

Metanolis gali būti pagamintas iš atsinaujinančių šaltinių perdurbant medieną, žemės ūkio produktus ir sintetinant didelius kiekius gamtinių dujų ir anglies dujų (El Gohary et al. 2014). Taip pat metanolį galima gauti ir iš neatsinaujinančių šaltinių tokių, kaip iškastinio kuro elementų arba aliuminio gamyklų išmetamųjų dujų. Taip pat metanolis gali būti pagamintas iš anglinių atliekų (Laquaniello et al. 2017).

Metanolis sintezės procesuose naudoja CO₂, kuris gali būti gaunamas iš įvairių šaltinių. Gamtinės dujos yra labiausiai efektyvus CO₂ tiekėjas metanolio sintezei, kurio energijos konversijos efektyvumas viršija 70 %. Metanolio konversijos efektyvumas iš skirtingų šaltinių pateikiamas 5 paveiksle.



5 pav. Metanolio konversijos laipsnis



6 pav. Pagrindiniai metanolio gamybos būdai (Svanberg et al. 2018)

Pastaraisiais metais metanolis dažniausiai gaminamas naudojant sintezės dujas (CO ir H₂) vykdant katalizinę konversiją iš gamtinių dujų riformingo ar akmens anglies dujinimo. 6 paveiksle pateikiami pagrindiniai metanolio gamybos būdai.

Nuo 2016 m. daugiau, kaip 75 % viso metanolio yra gaunama iš gamtinių dujų. Ši gamyba susideda iš trijų pagrindinių etapų, per kuriuos sintetinasi gamtinės dujos: sintezės dujų gamyba iš gamtinių dujų, sintezės dujų konvertavimas į neapdorotą metanolį ir metanolio gryninimas jį distiliuojant (Celebi and Aydin 2019). Katalizinė metanolio sintezė iš gamtinių dujų vyksta aukštoje temperatūroje, dideliame slėgyje, egzotermiškėmis sąlygomis, o reakcijos konversijos efektyvumas yra didesnis nei 99 %. Siekiant didesnio efektyvumo turi būti pašalinama siera, kadangi ji nuodija katalizatorių. Reakcija prasideda nuo medžiagos nusierinimo, tuomet medžiagos suslegiamos ir tiekiamos į garus, kur yra vykdoma metanolio sintezė (Perez-Fortez et al. 2016).

Metanolio gavybai iš anglies šaltinių yra taikomi panašūs procesai, kaip ir vykdant sintezę iš gamtinių dujų. Metanolio gamybos etapai yra skirstomi į: sintezės gamybą išgaunant anglį, neapdorotą metanolio sintezę ir valymo procesus. Dujifikacija vykdoma esant H₂O/O₂. Šiems procesams gali būti pritaikytas tas pats reaktorius, kuris naudojamas gamtinių dujų procese.

Iš anglies šaltinių išgautos sintezės dujos, turi mažesnę vandenilio koncentraciją, tačiau skystinant metanolį vandenilio koncentracija pasiekia reikiamą ribą. Metanolis gali būti gaminamas iš daugelių organinių medžiagų. Biomasė yra praturtinta anglies molekulėmis, todėl ją galima paversti sintezės dujomis, kuriose yra anglies. Tie patys etapai, kaip ir metanolio gamybai iš anglies ar gamtinių dujų, gali būti atliekami siekiant pagaminti metanolį iš biomasės žaliavos (Celebi and Aydin 2019).

Svarbu paminėti tai, kad atsižvelgiant į gamybinius našumus biometanolio gamyklos yra žymiai mažesnės. Tuo tarpu iškastinio kuro metanolio gamyklos turi didelius gamybinius pajėgumus, kurių gamybiniai našumai siekia 10 000 tonų metanolio per dieną. Energijos konversijos efektyvumas iš gamtinių dujų į metanolį svyruoja nuo 67 % iki 68 %. Gaminant biometanolį iš biomasės tikėtinas kiekis per dieną siekia 1300 – 2600 tonos (Landalv 2017). Kaip metanolio gamybos žaliavos gali būti naudojamos kietosios ir skystosios miško biomasės formos – juodasis skystis, pirolizės produktai, miško atliekos ir kt. Konversijos technologijos yra pritaikytos skirtingoms žaliavoms, todėl mikroelementų naikinimui reikalingos specialios priemonės ir dujų valymas. Biomasės konversija švariomis sintezės dujomis reikalauja pažangių technologijų, kurios yra išbandytos, tačiau dar nėra pilnai realizuotos (Hannula and Kurkela 2013).

Metanolio gamyboje yra pritaikomas medienos drožlių ar granuliu dujinimas, dujų filtravimo įrenginiuose (cirkuliuojančiose (CST) arba burbuliuojančiose skysčio talpyklose (BST)). 2012–2013 m. dujų technologijos instituto įmonėje Des Plaines (Čikaga, JAV) BST naudojant medienos granules veikė maždaug 3000 valandas. Atsižvelgiant į gautus rezultatus ir gamybos našumus, tikimasi metodu pritaikyti metanolio gamybai (Landalv 2017).

Metanolis taip pat gali būti pagamintas termochemiškai perdirbant atliekas. Kanados bendrovė „Enerkem“ naudoja kietąsias komunalines atliekas metanolio gamykloje Edmontone, Alberta. Įmonėje naudojamas įrenginys perdirba 300 tonų per dieną sausų rūšiuotų komunalinių atliekų (po perdirbimo ir komposto) į metanolį ir etanolį. Visuose sintezės proceso etapuose įmonė naudoja savo sukurtą technologiją, kur dujinimo įrenginys yra BST. 2015 m. vasarą įmonė baigė testuoti biometanolio gamybos technologiją, o gauti rezultatai parodė, kad gamyklos našumas siekė 60 % (Svanberg et al. 2018).

Metanolis negali tiesiogiai pakeisti mazuto ar dyzelino dėl aukšto savaiminio užsiliepsnojimo – 9,7 °C, mažo cetaninio skaičiaus – 5, aukštos garavimo temperatūros – 60 °C, mažo klampumo – 1,10 mm²·s⁻¹, mažo tepumo ir nesimaišymo su dyzeliniu kuru. Šių kokybinių rodiklių gerinimui gali būti naudojami priedai (Karabektas et al. 2013; Celebi and Aydin 2019).

Manoma, kad lengvieji alkoholiai yra vieni iš perspektyviausių priedų naudojant juos mišiniuose su dyzelinu. Lengvieji alkoholiai mažina anglies dioksido, dūmų ir angliavandenilių išmetimą iš kompresinio uždegimo variklių, nes alkoholių sudėtyje yra didelis deguonies kiekis. Dažniausiai šiuose varikliuose alkoholis naudojamas, kaip priedas su nedideliu kiekiu mišinyje, tačiau buvo mokslininkų kurie ištyrė ir 95 % alkoholio mišinius (Zhou et al. 2015; Lapuerta et al. 2017).

Nustatyti du būdai, kaip metanolį galima naudoti dyzeliniuose varikliuose. Vienas iš jų yra iš anksto sumaišant metanolį su dyzelinu ar mazutu. Pagrindinė išankstinio sumaišymo problema yra fazių atsiskyrimas. Dėl mišinių homogeniškumo yra reikalingas pastovus maišymas arba papildomo

tirpiklio įvedimas į mišinį. Kitas būdas yra tiesioginis metanolio įpurškimas į variklį atskirai nuo dyzelino ar mazuto. Įpurškimo sritis gali keistis priklausomai nuo taikomo metodo. Fumigacijos metodu metanolis įpurškiamas į dyzelinį variklį pro įsiurbimo kolektorių ir jie įpurškiami į cilindrą iš atskirų kuro purkštukų. Taikant fumigacijos metodą metanolio santykis svyruoja nuo 30 iki 50 tūr. % ir laikomas pagrindiniu kuru, o dyzelinas, naudojamas kaip pagalbinis kuras, kuris padeda metanoliumi užsidegti (Deniz and Zincir 2016).

Alkoholiai pasižymi maža klampa, todėl yra lengvai įpurškiami į sistemas ir lengvai maišosi su oru. Kita vertus metanolis taip pat yra toksiškas ir ėsdinantis (MAN 2015).

Siekiant sumažinti išmetamų teršalų kiekį į aplinką, lengvasis alkoholis gali būti tiesiogiai naudojamas, kaip laivų kuras. Siekiant išmėginti metanolio, kaip kuro efektyvumą buvo atliekamas bandymas „Stena Line“ kelte. 2015 m. kovo 26 d. pradėjo dirbti „Stena Germanica“ laivas su perdirbta degalų sistema ir perdirbtu pagrindiniu varikliu, kurie buvo pritaikyti naudoti metanolio ir MGO mišinį. Likę trys pagrindiniai varikliai buvo modifikuoti 2016 metais. Tolimesni optimizavimo ir modeliavimo darbai yra tęsiami, o išmetamųjų dujų matavimai buvo atlikti laboratorijoje prieš laivo variklių pakeitimą (Ellis et al. 2016).

1.1.3. Biodyzelinai

Biodyzelinai yra ilgos grandinės riebiųjų rūgščių mono alkil esteris, kuris yra pagamintas iš atsinaujinančių lipidinių šaltinių, tokių kaip augalinis aliejus ar gyvuliniai riebalai (Atabani et al. 2017). Grynas biodyzelinai, kuriame yra 100 % biodyzelino dažniausiai vadinamas B100. Dyzelino mišiniai su naftos produktais ženklina BXX, kur XX rodo biodyzelino dalį mišinyje.

Biodyzelinai, kaip alternatyvus kuras naudojamas daugelyje šalių, įskaitant Europos Sąjungą, JAV, Braziliją ir Aziją. Jungtinės Amerikos valstijos yra pirmaujanti tauta, kurioje per metus pagaminta 5,5 mlrd. litrų biodegalų. Antroje vietoje yra Brazilija gaminanti 3,8 mlrd. litrų, o trečią – penktą vietas atitinkamai dalinasi Vokietija, Indonezija ir Argentina, kurių pagaminamo biodyzelino kiekiai siekė 3 mlrd. litrų per metus. Dažniausiai biodyzelino žaliavos yra sojų pupelės, palmių aliejus, gyvuliniai riebalai, kokoso aliejus, alyvuogių aliejus, rapsai ir saulėgrąžos (Noor et al. 2018).

Pirmasis biodyzelino kuras buvo žemės riešutų aliejus, kurį 1910 m. įvedė Rudolf Diesel. Šiuo metu yra daugiau nei 350 rūšių augalų, kurie buvo identifikuoti ir gali būti potencialiai naudojami, kaip biodyzelino šaltiniai (Othman et al. 2017). Tinkamos biodyzelino gamybos žaliavos parinkimas yra labai svarbus, nes nuo jos priklauso biodyzelino gamybos našumas. Be to, biodyzelino kuro kokybė taip pat priklauso nuo išteklių naudojimo rūšies, gamybos proceso ir kilmės šalies. Paprastai biodyzelino šaltiniai gali būti suskirstyti į keturias pagrindines grupes (Atabani 2017):

1. Valgomasis augalinis aliejus (sojos pupelės, rapsai, saulėgrąžos, palmių, alyvuogių, ryžių sėlenos, kukurūzai, kokosai ir kt.);
2. Nevalgomas augalinis aliejus (dumbliai, medvilnės sėklos, linų sėmenys, tabako sėklos, kaučiuko sėklos ir kt.);
3. Panaudotas aliejus;
4. Gyvūniniai riebalai.

DNews savo leidinyje pateikė 10 populiariausių biokuro šaltinių. *Celiuliozė* – nustatyta, kad vien tik Jungtinėse valstijose 1,3 mlrd. tonų celiuliozės gali būti panaudojama biodegalams pagaminti. Celiuliozė iš esmės yra skaidulos ir gali būti randamos įvairiuose šaltiniuose. Celiuliozės kurui gali būti naudojami ir kukurūzų stiebai po derliaus nuėmimo. *Dumblių aliejus* – savyje dumbliai gali išlaikyti 50 % savo masės riebalų. Taip pat dumbliai auga labai greitai, todėl dideli kiekiai gali būti panaudoti didėjančioms energijos poreikiams tenkinti. Per didelis dumblių augimo greitis neigiamai veikia jų augimo spartą, kadangi jie pradeda vienas kita blokuoti, užstoja šviesą ir nebeleidžia vykti fotosintezei.

Taip pat, kaip biokuro šaltiniai buvo pateikiami: kukurūzai, sojos, rapsai, cukranendrės, metanas, gyvūniniai riebalai ir popieriaus atliekos (DNews 2015).

Biodyzelino gamybą apibūdina cheminė reakcija, kai biodyzelino žaliavos maišomos su alkoholiu (metanoliu ar etanoliu) ir katalizatoriumi (kalio hidroksidu arba rūgštimi). Šio proceso šalutinis produktas yra vadinamas riebiųjų rūgščių metilesteriu (RRME) arba biodyzelinu. Žinomi keturi biodyzelino gamybos būdai (Mofijur et al. 2013):

1. *Transesterifikacija*. Šis procesas yra ekonomiškas, jam nereikalinga aukšta temperatūra ir didelis slėgis, užtikrinamas didelis konversijos efektyvumas (Mahmudul et al. 2017). Po šios stadijos galutinio produkto savybės yra labai panašios į dyzelino. Transesterifikacija apima trigliceridų reakciją su alkoholiais, kad susidarytų esteris ir glicerolis.
2. *Mikroemulsija*. Emulsija apibrėžiama, kaip sistema, kuri susideda iš dviejų skystų fazių, netirpstančių tarpusavyje. Augalinių aliejų klampa gali būti mažinama maišant su alkoholiu ir naudojant paviršiaus aktyvias medžiagas. Mikroemulsijos dispersinių dalelių dydis kinta nuo 1 iki 150 nm (Singh 2017).
3. *Pirolizė*. Biodyzelino pirolizė yra augalinio aliejaus arba gyvūninių riebalų kaitinimo procesas be deguoninėje aplinkoje. Pirolizė – tai procesas, kuriame susidaro mažiau atliekų ir taršos, lyginant su kitais procesais. Pirolizės tikslas – optimizuoti iš žaliavų pagamintą biodyzeliną, naudojant terminius metodus (Britgwater 2012).
4. *Skiedimas*. Skiedimas gali būti panaudotas, sumaišant biodyzeliną su dyzelino ir etanolio tirpikliu. Praskiedimo procesas yra naudojamas sumažinti biodyzelino klampą ir tankį.

Mažesnė biodyzelino klampa didina variklio našumą. Skiedimas etanoliu ar kitais alkoholiais gali padidinti biodyzelino degimo charakteristikas (Noor et al. 2018).

Biodyzelinas yra vienas iš pagrindinių alternatyvių degalų. Jis turi daug pranašumų lyginant su kitais alternatyviais degalais: aukštesnį cetaninį indeksą – 50, didesnę pliūpsnio temperatūrą – 120 °C, jis yra netoksiškas, pasižymi geresnėmis tepumo savybėmis (Ozer et al. 2017). Deginant biodyzeliną išmetamųjų angliavandenilių kiekis mažėja 45–67 %, CO – 73–94 %, o kietųjų dalelių kiekis mažėja 53–69 % lyginant su dyzelinu (Wei et al. 2018).

1.1.4. Vandenilis

Vandenilis yra atsinaujinantis energijos šaltinis, turintis platų užsidegamumo diapazoną, didelį liepsnos greitį ir difuziją, žemą mažiausio užsidegimo temperatūrą, nulinį anglies kiekį. Vandenilis turi didelę savaiminio užsidegimo temperatūrą 584 °C, todėl jis negali būti naudojamas variklyje kuriame nėra žvakių ar kaitinimo kaiščio. Vandenių yra lengva uždegti bet kokiomis proporcijomis arba mišinyje kartu su oru. Su šiomis savybėmis vandenilis yra idealus kuras, kurį būtų galima naudoti su kitais degalais (Pan et al. 2014).

Vandenių galima laikyti suspaustomis arba suskystintomis sąlygomis. Kad vandenilis taptų skystis reikalinga žema temperatūra (apie minus 253 °C). Suspaustam vandeniui reikia devynis kartus daugiau vietos nei įprastam HFO. Suskystintam vandeniui yra reikalingos kriogeninės sąlygos gerai izoliuotose talpyklose. Vandenio saugojimas laivuose yra brangus dėl ankščiau minėtų savybių, nes visos šios sistemos turi būti įdiegtos laivuose (Deniz and Zincir 2016).

Vandenilis negali būti naudojamas, kaip pagrindinis kuras dyzeliniuose varikliuose. Tyrimai parodė, kad į dyzeliną įmaišius 5 % vandenio ir deguonies dujų mišinio buvo padidintas variklio efektyvumas. Tuo tarpu, nustatyta, kad pasiekus 6 % – variklio efektyvumas nepasikeitė. Dėl šios priežasties jis dažniausiai naudojamas, kaip kuro priedas, kuris į variklius tiekiamas fumigacijos būdu. Fumigacija naudojama, kai medžiaga yra paduodama į pagrindinį variklį per įsiurbimo kolektorių (Deniz and Zincir 2014).

Bicer ir kt. savo straipsnyje teigia, kad vienas iš pagrindinių vandenio nešėjų yra amoniakas (NH₃), kuris yra pagamintas sintetinant azotą ir vandenilį. Amoniakas yra vandenio nešėjas, jame nėra anglies, jis turi tris vandenio atomus. Galimybė konvertuoti skystį esant slėgiui, leidžia amoniakui kaupti daugiau vandenio, nei suslėgus ar suskystinus. Jis taip pat gali būti naudojamas dyzeliniuose varikliuose po nedidelių variklio modifikacijų. Amoniakas kaip vandenio, cheminių medžiagų ir žemės ūkio trąšų šaltinis yra lengvai transportuojamas dujotiekiuose, geležinkeliais ir laivais. Degant amoniakui susidaro azotas ir vanduo, todėl emisijų išmetimai į aplinką yra mažesni lyginant su iškastiniu kuru (Bicer and Dincer 2018).

NH₃ daugiausiai yra naudojamas trąšų gamyboje, tačiau šiuo metu atsižvelgiant į aplinkosauginius aspektus nagrinėjamos galimybės, kaip atsinaujinančius energijos šaltinius panaudoti alternatyvaus kuro gamybai (Comotti and Frigo 2015). Mokslininkai tyrė NH₃, H₂ ir oro mišinių degimo charakteristikas esant dideliam slėgiui. Reiter ir Kong ištyrė degimą dyzeliniame variklyje, kur amoniako garai, buvo naudojami, kaip kuras kartu su dyzeliniu kuru. Ezzat ir Dincer, išanalizavo dvi amoniaku varomas transporto priemonių sistemas. Vieną iš jų sudarė vidaus degimo variklis, o kitą – kuro elementas. Abi sistemos apima amoniako skilimo ir vandenilio išskyrimo procesus. Atskirtas vandenilis buvo tiekiamas į variklį arba kuro elementą. Nustatyta, kad vandenilis ir amoniakas gali būti naudojami ir kuro elementuose, kurie yra montuojami jūriniame transporte (Biert et al. 2017).

Vogler ir kt. teigia, kad remiantis atliktais tyrimais manoma, kad ateityje vandenilis nebus alternatyvaus kuro sprendimas didesniuose prekybiniuose laivuose, nes vandeniliui saugoti reikia beveik 9 kartus daugiau vietos nei HFO laikyti ir 4 kartus daugiau nei SkGD. Svarbu paminėti ir tai kad, naudojant vandenilį kaip kurą, į aplinką išmetamųjų dujų kiekis yra nulinis. Taigi vandeniliu varomi laivai turi mažiausias emisijas, lyginant su kitu alternatyviuoju kuru.

1.3. JŪRŲ TRANSPORTO MIŠINIŲ IR JŪ PRIEDŲ LYGINAMOJI ANALIZĖ

Mažinant emisijas iškastinį kurą siekiama pakeisti alternatyviais degalais, kurie būtų pritaikomi dabartiniuose varikliuose. Šiuo metu didžiausias dėmesys jūrų transporte yra skiriamas alkoholių, biodegalų su jūriniu dyzelinu mišiniams.

1 Lentelė. Dyzelino ir biodyzelino mišinių su metanoliumi lyginamoji analizė

Mišinys	Tankis kg/m ³ (15°C)	Klampus mm ² /s	Cetanis indeksas	Pliūpsnio temperatūra C°	Žemutinis šilumingumas MJ/kg	Garavimo šiluma kJ/kg	Deguonies kiekis %	Rūgšties skaičius	Sieros kiekis Wt ppm	Aromatiniai angliavand. %	CO _x emisijos	NO _x emisijos	HC emisijos	BTE %	BSFC g·k·Wh ⁻¹	Literatūra
D95M5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23 g/kWh	1,12 g/kWh	-	20 Nm	-	(Sayin et al, 2009)
D90M10	836↑	-	-	-	40.2↓	357↑	5↑	-	-	-	-	2,05↑g/k W h	0,6↓g/kW h	32↓	310↑	(Jamrozik, 2017) (Soni et al, 2017)
D90M10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12 %↓	710 ppm↑	57 ppm↓				
D85M15	833↓	-	-	-	39.1↓	405↑	7.5↑	-	-	-	2,4↑g/k W h	0,5↓g/k W h				
D80M20	831↓	-	-	-	37.9↓	453↑	10↑	-	-	-	2,83↑g/ kW h	0,7↓↑g/ kW h				
D80M20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,011 ↓(mas fraction)	0,00015 ↓(mass fraction)	0,01 ↓ (mass fraction)	31↓	300↑	(Soni et al, 2016)
D87M13	835.2↓	3.482↓	52.0↑	21↓	39.1↓	364↑	6.5↑	-	8.7↓	9.6↓	-	-	-	-	-	(Fan et al, 2018)
D80M20	832↓	5,98↑	44,7↓	-	33,5↓	-	8,52↑	-	-	-	-	-	-	-	-	(Tian et al, 2018)
D70M30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,015m.f ↓	0,00006 m.f ↓	0,018 m.f ↓	10,4↓	600↑	(Soni et al, 2016)
D70M30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08 %↓	719 ppm↑	44 ppm↓	32↓	340↑	(Soni et al, 2017)
B10M8	839↓	-	-	81,8↓	40,2↓	-	5,0↑	-	<9,2 %↓	-	-	-	-	35↑	210↓	(Ghadikolaei et al, 2018)
B20M5	843↑	3,28↓	92,4↑	45↓	-	-	-	0,59↑	-	-	-	-	-	-	300↑	(Yasin et al, 2015)
B20M10	843↑	3,625↓	91,2↑	49↓	-	-	-	0,59↑	-	-	-	-	-	-	-	(Yilmaz, 2012)
B90M10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,028 %↓	405 ppm↑	1,1 ppm↓	-	480↑	
D70B30	861↑	-	-	-	45,2↓	-	-	-	-	-	-	-	-	30↓	300↑	(Ibrahim, 2018)

Metanolis ir etanolis naudojami, kaip alternatyvus kuras arba kuro priedas kompresinio uždegimo varikliuose. Metanolis yra higroskopinis ir gali sugerti vandens garus tiesiogiai iš atmosferos. Absorbuotas vanduo gali pakeisti metanolio kuro vertę ir sukelti fazių atsiskyrimą metanolio ir dyzelino mišiniuose (Kumar et al. 2013). Siekiant pagaminti homogeninius mišinius ieškoma įvairių priedų, naudojamų maišyklės kuro bakuose. Taip pat svarbu paminėti tai, kad alkoholiai nepasižymi tepumo savybėmis taip, kaip dyzelinis kuras, o pasižymi dideliu savaiminiu garavimu.

1 lentelėje pateikti įvairių mokslininkų atliktų tyrimų su dyzelino-biodyzelino-metanolio mišiniais rezultatai, analizuojami kokybinių parametrų (tankio, kinematinės klampos, pliūpsnio temperatūros, cetaninio indekso, šilumingumo, deguonies kiekio) ir emisijų (CO_x , NO_x , SO_x) pokyčiai kintant metanolio ir biodyzelino kiekiui mišiniuose.

Yasin et al (2015) savo darbe, kaip alternatyvų kurą dyzeliniuose varikliuose, nagrinėjo galimybę panaudoti metanolį ir etanolį. Buvo tiriami E5, E10 ir M5, M10 mišiniai. Tyrimo rezultatai parodė, kad alkoholio naudojimas dyzeliniame kure sumažina CO, HC ir dūmų išmetimą. Pagal Yasin et al (2015) atliktus tyrimus geresni rezultatai buvo pasiekti naudojant metanolio alkoholį. Šie mišiniai pasižymėjo mažesniais emisijų kiekiais. Optimaliausias mišinys buvo M10. Su šiuo mišiniu buvo pasiektas didesnis užsidegamumo laipsnis, mažesnė klampa, mažesni NO_x ir dūmų išsiskyrimo kiekiai (Emiroglu et al. 2018).

Siekiant išspręsti tepumo problemą galimas alkoholių maišymas su biodyzelinu. Žinoma, kad dyzelinas ir metanolis netirpsta vienas kitame, todėl siekiant pagerinti jų susimaišymą reikalingas bendras tirpiklis arba emulgatorius. Bendrų tirpiklių kainos yra didelės, o nuolatiniam maišymo procesui reikalinga papildoma įranga. Kita vertus yra žinoma, kad dyzelinas ir biodyzelinas susimaišo tarpusavyje be jokių pagalbinių medžiagų.

Dauguma mokslinių straipsnių nagrinėja alternatyvaus kuro panaudojimo galimybes jūrų transporte, tiriamos skirtingos alkoholių ir biodyzelino koncentracijos mišiniuose ir jų poveikis degalų charakteristikoms. Nustatyta, kad variklio eksploatacines charakteristikas ir išmetamųjų teršalų kiekį veikia daugelis veiksnių, tokių, kaip C ir H santykis, deguonies kiekis ir kt. (Ghadikolaei et al. 2018). Moksliniuose straipsniuose optimaliausias alkoholio kiekis mišinyje nurodomas 10 tūr. %, kadangi tuomet mažiausiai yra pastebimi nuokrypiai nuo standartinių dyzelino charakteristikų ir yra nereikalingos variklio modifikacijos.

Sayin (2009) savo moksliniame darbe nagrinėjo dyzelino mišinius, kuriuose buvo 5, 10, 15 tūr. % metanolio. Tyrimo rezultatai parodė, kad didinant metanolio kiekį mišinyje – NO_x emisijos didėja. Tuo tarpu CO ir HC emisijos sumažėjo. Nustatyta, kad CO ir HC emisijų kiekio mažėjimas pagal metanolio kiekį mišinyje mažėjo taip: M5 5–22 %; M10 33–52 %; M15 26–50 %. Šiame darbe buvo nustatytas optimaliausias metanolio kiekis –10 tūr. %.

Jamrozik (2017) tyrė mišinius kuriuose metanolio kiekis buvo 10, 15, 20, 25, 30, 35 ir 40 tūr. %. Taip pat buvo naudojamas dyzelinas, kuriame yra 7 tūr. % biodyzelino. Tyrimo metu nustatyta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje mišinio tankis ir šilumingumas mažėja ir didėja deguonies kiekis. Ištyrus mišinius variklyje, nustatyta, kad metanolio kiekis mišinyje neturi viršyti 30 tūr. %, kad variklio darbas išliktu sklandus. Didesnis nei 30 tūr. % metanolio kiekis mišinyje 146 % didina NO_x emisijų kiekį.

Soni (2017) nagrinėjo dyzelino-metanolio mišinius, kuriuose buvo 10, 20 ir 30 tūr. % metanolio. Mokslininkai taip pat ištyrė, kad mišinys D + M30 sumažina emisijas lyginant su kitais mišiniais, tačiau padidėja NO_x emisijos. Kitame savo darbe Soni (2016) nagrinėjo tuos pačius mišinius, tik naudojo kitokio galingumo variklį, emisijų kiekiui nustatyti. Buvo gauti panašūs tyrimo rezultatai, kurie parodė NO_x emisijų padidėjimą esant 30 tūr. % metanolio mišinyje.

Fan (2018) tyrė mišinį, kuriame yra 13 tūr. % metanolio. Atlikta fizikinė-cheminė mišinio analizė parodė, kad sieros kiekis mažėjo nuo 10 iki 8,7 ppm. Taip pat nustatyta, kad mišinyje sumažėja aromatinių angliavandenilių kiekis, tankis, šilumingumas, pliūpsnio temperatūra ir kinematinė klampa. Tuo tarpu cetaninis indeksas nežymiai padidėjo, kadangi buvo naudojamas priedas jo gerinimui.

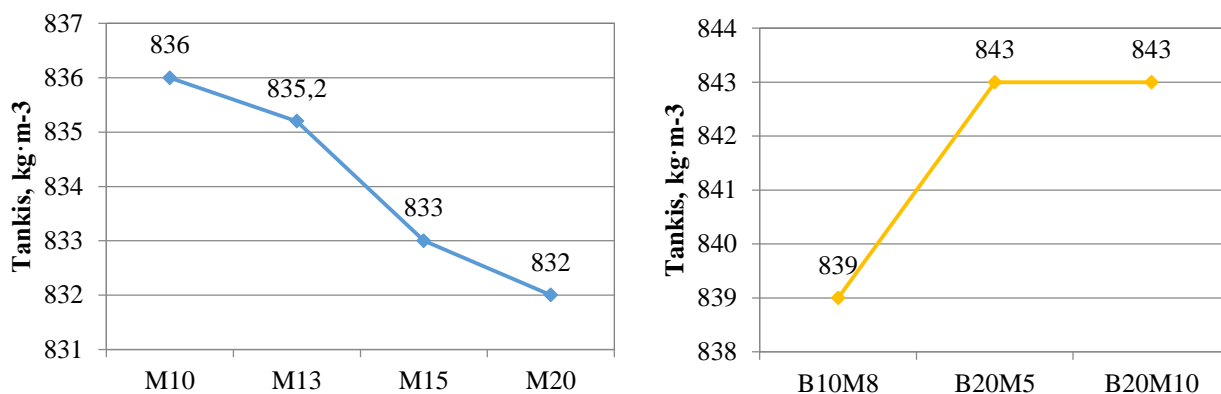
Tian (2018) ištyrė dyzelino mišinį, kuriame yra 20 tūr. % metanolio. Buvo nustatyta, kad C kiekis mišinyje sumažėja, o H ir O junginių kiekis – padidėja. Atliktas tyrimas parodė, kad tankis, cetaninis indeksas ir mišinių šilumingumas mažėja. Skirtingai nei kituose darbuose, D80M20 mišinio kinematinė klampa padidėja lyginant su dyzelinu. Svarbu pabrėžti, kad tyrimai buvo atliekami pagal Kinijos lengvųjų naftos frakcijų tyrimų metodikas.

Ghadikolaei (2018) nagrinėjo mišinį, kuriame buvo 10 tūr. % biodyzelino ir 10 tūr. % metanolio. Nustatytas nedidelis tankio mažėjimas. Taip pat pastebėtas pliūpsnio temperatūros padidėjimas iki 81 °C. Tuo tarpu sieros kiekis mišinyje sumažėjo, o tai turi įtakos mažesniai sieros oksidų išsiskyrimui variklio degimo metu.

Yasin (2015) sudarė mišinius biodyzelinas (20 tūr. %)-metanolis (5 tūr. %)-dyzelinas (75 tūr. %); biodyzelinas (20 tūr. %)-metanolis (10 tūr. %)-dyzelinas (70 tūr. %) ir biodyzelinas (20 tūr. %)-dyzelinas (80 tūr. %). Šie mišiniai buvo tiriami kelių cilindrų dyzeliniame variklyje. Nustatyta, kad kai metanolio kiekis mišinyje padidėja – didėja ir NO_x emisijų kiekis. Tuo tarpu CO emisijos sumažėja. Mišinys su 5 tūr. % metanolio yra efektyvesnis siekiant sumažinti CO emisijas lyginant su biodyzelino (20 tūr. %)-dyzelino (80 tūr. %) mišiniu. Lyginant su mineraliniu dyzelinu visų mišinių tankis nežymiai padidėja. D80B20 mišinio kinematinė klampa padidėja, o mišinių, kuriuose yra 5 ir 10 tūr. % metanolio – sumažėja. Didžiausias pokytis stebimas nagrinėjant pliūpsnio temperatūras. D80B20 mišinio pliūpsnio temperatūra yra 40 °C didesnė, o mišinių su 5 ir 10 tūr. % metanolio atitinkamai 25 ir 21 laipsniu mažesnė.

Yilmaz (2012) nagrinėjo išmetamųjų dujų kiekius mišiniuose: biodyzelinas (85 tūr. %)-metanolis (15 tūr. %); biodyzelinas (90 tūr. %)-metanolis (10 tūr. %); biodyzelinas (95 tūr. %)-metanolis (5 tūr. %). Šie mišiniai parodė aiškų CO ir HC emisijų sumažėjimą naudojant metanolį.

Pagal 1 lentelės duomenis galime palyginti tankio kitimo tendenciją kintant metanolio ir biodyzelino kiekiui mišinyje.



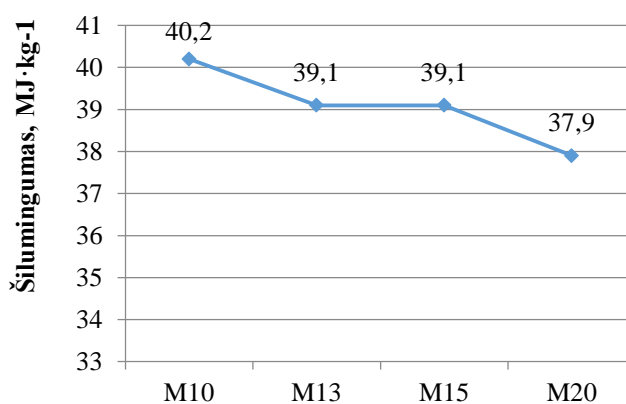
7 pav. Metanolio-dyzelino mišinių ir metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių tankių palyginimas kintant komponentų kiekiui mišinyje (Soni et al, 2016; Fan et al, 2018; Jamrozik, 2017; Tian et al, 2018; Ghadikolaei et al, 2018; Yasin et al, 2015; Yilmaz, 2012)

Atlikus skirtingų mišinių tankių analizę pastebėta, kad jūrinio dyzelino-metanolio mišiniai pasižymi mažesniu tankiu, nei jūrinio dyzelino-biodyzelino-metanolio mišiniai. Pastebėta, kad didinant metanolio kiekį jūriniame dyzeline, mišinio tankis mažėja. Tai turi įtakos mažesnis metanolio, nei jūrinio dyzelino tankis (literatūroje pateikiamas metanolio tankis siekia 792 kg·m⁻³).

Atsižvelgiant į 7 paveiksle pateiktus duomenis galima teigti, kad biodyzelino kiekio didinimas mišinyje didina jo tankį. Tuo tarpu nedidelis metanolio kiekis neturi įtakos tankio kitimui, o biodyzelino – turi.

Kita svarbi kuro charakteristika yra kuro šilumingumas / kaloringumas. Ji parodo išskiriamą šilumos kiekį sudegant 1 kg kuro.

Iš literatūros analizės metu surinktų duomenų matome, kad mišinių šilumingumas mažėja didėjant metanolio kiekiui mišinyje. Pastebėta, kad kuo daugiau mišinyje metanolio tuo jo šilumingumas mažesnis. Iš 8 paveiksle pateiktų duomenų matome,



8 pav. Metanolio-dyzelino mišinių šilumingumo palyginimas kintant komponentų kiekiui mišinyje (Soni et al, 2016; Fan et al, 2018; Jamrozik, 2017; Tian et al, 2018)

kad padidinus metanolio kiekį 10 tūr. %, mišinio šilumingumas sumažėja iki 17 %.

Lyginamosios analizės apibendrinimas

Atlikus jūrų transporto mišinių lyginamąją analizę, nustatyta, kad patraukliausias alternatyvus kuro sprendimas yra naudoti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinius, nes nereikalingos didelės investicijos keičiant variklius ar jų sistemas. Pagal išanalizuotus mokslinius straipsnių rezultatus nustatyta, kad didžiausias galimas naudoti metanolio kiekis mišinyje yra iki 30 tūr. %, kadangi tuomet yra tenkinamos ISO 8217:2017 standarto parametrų ribinės reikšmės. Taip pat metanolis yra patrauklus, nes gali būti pagamintas iš atsinaujinančių šaltinių, o degdamas išskiria mažus emisijų kiekius.

Biodyzelinas, kaip alternatyvus kuro priedas, naudojamas dyzeliniame kure. Remiantis literatūros analize nustatyta, kad mišiniuose galima naudoti ir didesnius nei 7 tūr. % biodyzelino kiekius. Nustatyta, kad mažiausią įtaką savybėmis turi 10 tūr. % biodyzelino kiekis mišinyje.

Nustatyta, kad metanolio-dyzelino mišinių homogeniškumą gerinantys priedai yra dodekanolis ir 2-etilheksil nitratas.

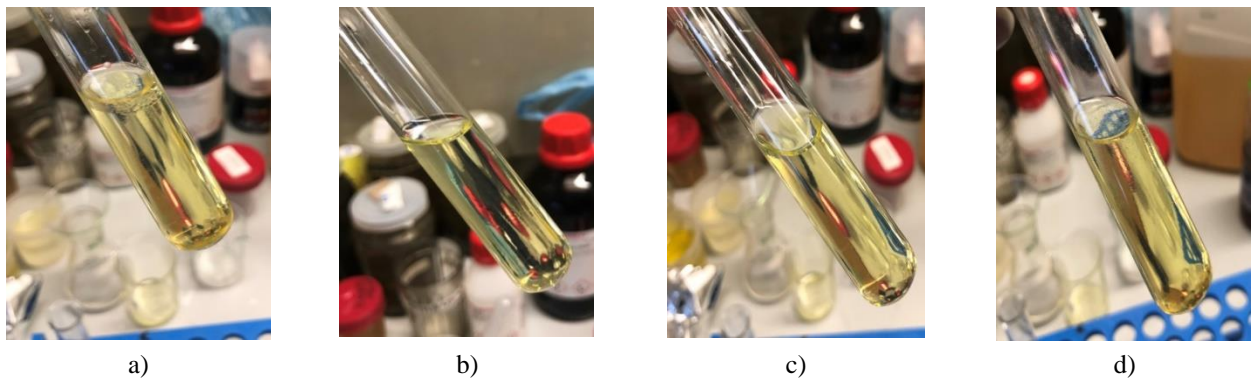
2. TYRIMO METODAI

2.1. Tyrimo objektas

Šio darbo tyrimo objektas – metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniai, kurie yra sukomponuoti remiantis literatūros analizės rezultatais.

Eksperimento metu, kaip pagrindiniai komponentai naudojami: metanolis, riebiųjų rūgščių metilo esteris (RRME) bei jūrinis dyzelinas

Siekiant pagerinti mišinių homogeniškumą Fan et al. ir Pan et al. mokslinių straipsnių pagrindu kaip priedai buvo pasirinkti 2-etilheksil nitratas ir dodekanolis. Moksliniuose straipsniuose buvo pateikti skirtingi priedų kiekiai, todėl prieš pradėdant komponuoti mišinius buvo atliktas bandymas su nedideliais kiekiais MDO ir metanolio stebint komponentų reakciją į skirtingus priedų kiekius.



9 pav. Skirtingų priedų įtakos mišinio homogeniškumui tyrimo rezultatai:

a) 1 tūr. % dodekanolio; b) 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato; c) 1 tūr. % dodekanolio ir 1 tūr. % 2-etilheksil nitrato; d) 1 tūr. % dodekanolio ir 2 tūr. % 2-etilheksil nitrato

9 paveiksle pateikti vizualiniai skirtingų priedų įtakos mišinio homogeniškumui paruošiamojo tyrimo rezultatai. Kaip bazinis mišinys buvo naudojamas 6 ml MDO ir 1,5 ml metanolis. Pridedant priedus buvo stebimas momentinis mišinio išsiskyrimas. Kadangi dodekanolis kambario temperatūroje yra kieto būvio prieš naudojimą jis buvo pašildytas. Fan et al. (2018) savo atliktame darbe siūlo naudoti 1 tūr. % dodekanolio, nes didesnis jo kiekis gali iškreipti mišinių kokybinius rodiklius. 9 a) paveiksle matome, kad naudojant tik dodekanolį po 2–3 minučių mišinys pradeda sluoksniuotis. Kiti trys mėginiai buvo atliekami naudojant 1 tūr. % dodekanolį ir remiantis Pan et al. (2018) mokslinio straipsnio rekomendacijomis 0,5, 1, ir 2 tūr. % 2-etilheksil nitrata. Nustatyta, kad tiek 0,5 tūr. %, tiek 2 tūr. % azoto rūgšties esterio mišinyje duoda tuos pačius rezultatus – mišinys išlieka homogeniškas, todėl pasirinkta eksperimento mišiniams naudoti mažesnę esterio kiekį.

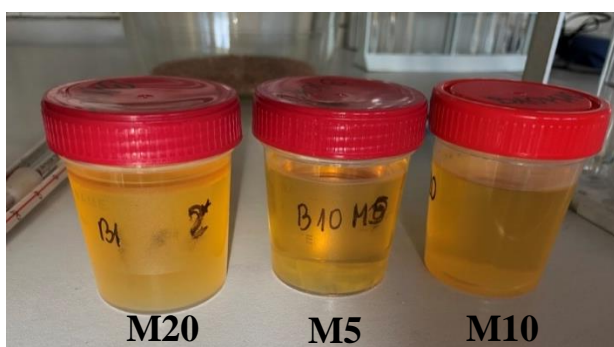
Pagrindiniam tyrimui buvo sudaryta 20 mišinių, kurie skiriasi biodyzelino ir metanolio kiekiu. Mišinio pavadinime yra užšifruotos naudojamos medžiagos ir jų kiekiai. B6,8 ir B10 reiškia, kad

mišinyje yra naudojamas MDO (jūrinis dyzelinas), kurio sudėtyje atitinkamai yra 6,8 arba 10 tūr. % biodyzelino. MDO su 10 % biodyzelino buvo pagamintas laboratorijoje į 1936 mL jūrinį dyzeliną su 6,8 tūr. % biodyzelino papildomai pridedant 64 ml RRME. M raidė reiškia metanolio kiekį mišinyje, kuris kinta taip: 0, 5, 10, 20, 22, 24, 26, 28 ir 30 tūr. %. Taip pat, remiantis aukščiau aprašyto paruošiamojo eksperimento tyrimo rezultatais buvo pasirinktas pastovus naudojamų priedų kiekis – dodekanolio – 1 mL, o 2-etilheksil nitrato – 0,5 tūr. %. Atskirų mišinių komponavimo schema pateikta 2 lentelėje.

2 lentelė. Mišinių komponavimo schema

Mišiniai		MDO, mL	Metanolis, mL	Dodekanolis, mL	Azoto rūgšties esteris, mL
I grupė	II grupė				
B6.8M0 be priedų	B10M0 be priedų	100	-	-	-
B6.8M0 su priedais	B10M0 su priedais	98,5	-	1	0,5
B6.8M5	B10M5	93,5	5		
B6.8M10	B10M10	88,5	10		
B6.8M20	B10M20	78,5	20		
B6.8M22	B10M22	76,5	22		
B6.8M24	B10M24	74,5	24		
B6.8M26	B10M26	72,5	26		
B6.8M28	B10M28	70,5	28		
B7M30	B10M30	68,5	30		

Sudarius mišinius ir juos homogenizavus buvo pastebėta, kad mišiniai, kurių sudėtyje yra 5 ir 10 tūr. % metanolio išliko nepakitę ir homogeniški. Tuo tarpu mišiniai, kuriuose buvo 20 tūr. % ir daugiau metanolio išlieka homogeniški apie 5 minutes ir pradeda sluoksniuotis.



10 pav. Mišiniai iš kairės: B10M20, B10M5 ir B10M10

Pastebėjus, kad mišiniai, kuriuose metanolio kiekis yra 20 tūr. % ir daugiau išsisluoksniuoja, buvo atliekami bandymai su mišiniais B10M30 ir B6,8M30, kuomet buvo didinamas 2-etilheksil nitrato kiekis mišinyje iki 5 tūr. %. Atlikus šį bandymą pastebėta, kad padidinus esterio kiekį mišinio sluoksniavimas tęsėsi, o daugiau didinti esterio kiekį yra netikslinga dėl didelės savikainos.

Manoma, kad šie rezultatai turės įtakos tolimesniems tyrimo rezultatams.

2.2. Tyrimo metodika

Remiantis ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodika“ standartu, mišinių tyrimams buvo pasirinkti parametrai, tokie kaip tankis, kinematinė klampa, šilumingumas, drumstimosi temperatūra, pliūpsnio temperatūra, distiliacija, cetaninio indekso apskaičiavimas ir takumo temperatūra.

Sukomponuotų mišinių fizikiniai-cheminiai parametrai buvo tiriami pagal 3 lentelėje pateiktus standartus.

3 lentelė. Atliekami tyrimai, parametų ribos ir jų metodikos

Parametras	ISO 8217:2017 standaro ribinės reikšmės	Tyrimo metodika
Tankis, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (15 °C)	900	LST EN ISO 3675:1999
Kinematinė klampa, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (40 °C)	2–11	LST EN ISO 3104:2000
Šilumingumas, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	(nenusakoma)	DIN 51900-3:2000
Drumstimosi temperatūra, °C	(nenusakoma)	LST EN 3015:1992
Pliūpsnio temperatūra, °C	60	LST EN ISO 2719:2016
Distiliacija		LST EN ISO 3405
Cetaninis indeksas	35	ASTM D976-06(16)
Takumo temperatūra, °C	0	LST ISO 3016:1999

Ištirtų mišinių kokybiniai rodikliai lyginami su jūrinio dyzelino ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodai“ standarto ribinėmis reikšmėmis.

Sudaryti mišiniai buvo tiriami Klaipėdos universiteto laboratorijose. Tankis, kinematinė klampa, drumstimosi temperatūra, stingimo temperatūra ir distiliacija buvo tiriami Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakulteto Naftos tyrimų laboratorijoje. Pliūpsnio temperatūros ir kuro šilumingumo tyrimai buvo atliekami Jūros tyrimų atviros prieigos centro Jūros chemijos laboratorijoje. Tuo tarpu cetaninis indeksas buvo įvertinamas skaičiavimo metodu.

Žemiau yra pateiktos mišinių tiriamų parametų metodų esmė.

Tankio tyrimo metodika

Mišinių tankio tyrimas atliekamas remiantis LST EN 3675:1999 standartu, kuris yra skirtas žaliavinės naftos ir skystųjų jos produktų tankio nustatymui naudojant areometrą. Bandymui buvo naudojami: areometras, 100 mL tūrio matavimo cilindras bei termometras.

Metodo esmė: bandomasis skystis atsargiai supilamas į matavimo cilindrą. Tuomet skystis palaikomas cilindre, kad nusistovėtų. Tuo metu paruošiamas areometrų komplektas. Matuoti pradedama nuo mažiausią tankį matuojantį aerometrą, nes imant per dideliu tankiui matuoti skirta areometrą, jis gali nuskęsti. Taip imamas vis kitas areometras, tol kol jis nusileis į skysti tiek, kad

skysčio paviršius bus ties areometro tankių reikšmių skale. Tuomet, kai areometras nustos svyruoti, pagal skysčio paviršiaus viršutinį kraštą nustatomas skysčio tankis duotoje temperatūroje.

Nustačius tiriamojo mišinio tankį esamoje temperatūroje jis perskaičiuojamas į reikiamą temperatūrą pagal formulę:

$$\rho^{t_1} = \rho^t + \gamma(t - t_1) \quad (1)$$

čia, t – esama temperatūra, °C; t_1 – reikalinga temperatūra, °C; γ – tankio pataisos konstanta.

Kinematinės klampos tyrimo metodika

Mišinio kinematinės klampos tyrimas atliekamas remiantis LST EN ISO 3104:2000 standartu, kuris yra skirtas šviesiųjų ir tamsiųjų skystų naftos produktų klampos nustatymui. Bandymui atlikti yra reikalingi šie prietaisai ir indai: šildomoji vonelė, termometras, chronometras, guminė kriaušė, stovas su laikikliu.

Mišinio kinematinio klampio nustatymui, pagal medžiagos tankį, buvo pasirinktas viskozimetras, kurio kalibravimo konstanta C , esant 40 °C temperatūrai yra lygi 0,3116.

Prieš bandymą viskozimetras turi būti gerai išplautas specialiomis priemonėmis ir išdžiovinintas džiovintame spintoje. Termostate nustatoma reikiama temperatūra ir vonelė įšildoma iki reikiamos temperatūros. Viskozimetras užpildomas mišiniu ir palaikomas vonelėje 30 minučių kol pasieks matavimui reikiamą temperatūrą. Naudojant guminę kriaušę mišinys yra pritraukiamas maždaug 7 mm aukščiau laiko matavimo pradžios atžymos. Paleidus skystį tekėti, laikas matuojamas 0,1 s tikslumu, per kurį skystis nueina nuo pirmosios iki antrosios laiko fiksavimo žymos.

Remiantis gautais rezultatais ir viskozimetro kalibravimo konstanta yra apskaičiuojamas mišinio kinematinis klampis pagal formulę:

$$\vartheta = C \cdot t \quad (2)$$

čia, C – viskozimetro kalibravimo konstanta, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; t – vidutinė skysčio ištekėjimo trukmė, s.

Cetanio indekso nustatymas

Cetaniinį indeksą apskaičiuoti yra naudinga tada, kai nėra tam tyrimui pritaikyto variklio arba turimo mėginio kiekis yra per mažas atlikti tokiam bandymui. Cetaninis indeksas apskaičiuojamas remiantis ASTM D976-06(16) standartu pagal 3 formulę:

$$\text{Cetaninis indeksas} = -420,34 + 0,016G^2 + 0,192 \log M + 65,01(\log M)^2 - 0,0001809M^2 \quad (3)$$

Arba,

$$\text{Cetaninis indeksas} = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2 \quad (4)$$

čia: G – API gravitacija; M – vidurio virimo temperatūra, °C; D – tankis 15 °C, g·mL⁻¹; B – vidurio virimo temperatūra, °C.

Drumstimosi temperatūros tyrimo metodika

Drumstimosi temperatūros nustatymo tyrimas atliekamas šaldymo vonelėje remiantis LST EN 3015:1992 naftos produktų drumstimosi taško nustatymo standartu. Bandinys yra aušinamas ir periodiškai tikrinamas. Temperatūra, kuriai esant iškrenta pirmieji kristalai ir fiksuojama, kaip susidrumstimo taško temperatūra. Bandyme naudojami prietaisai ir medžiagos: antifrizu užpildyta šaldymo vonelė (11 pav.), mėgintuvėliai, termometrai (skalės diapazonas iki minus 30 °C), filtravimo popierius.

Į mėgintuvėlį, per filtravimo popierių, įpilama tiriamojo mišinio. Mėgintuvėlis įstatomas į kitą mėgintuvėlį ir užkemšamas. Per kamštį įdedamas termometras ir mėginys įstatomas į šaldymo



11 pav. Šaldomoji vonelė

vonele vėsti. Nusistatoma apytikslė temperatūra nuo kurios bus pradedama tikrinti ir pasiekus ją mėginys kas vieną laipsnį išimamas iš vonelės neilgiau, kaip 3 sekundėms, įvertinama ar nėra susidariusiu drumzlių ir įdedamas atgal į vonelę. Kai bus pastebėtos drumzlės, ta temperatūra bus fiksuojama, kaip kuro susidrumstimo taško temperatūra.

Distiliacijos charakteristikų nustatymas atmosferos slėgyje

Mišinių distiliacijos charakteristikos buvo nustatomos remiantis LST EN ISO 3405 „Distiliavimo charakteristikų nustatymas atmosferos slėgyje“ standartu. Remiantis šiuo standartu, galima ištirti lengvųjų ir vidutinių naftos frakcijų, kurių virimo temperatūros intervalas yra nuo 0 iki 400 °C, distiliacijos charakteristikas, atliekant distiliaciją tiek automatizuota, tiek rankiniu būdu valdoma įranga. Šis standartas taip pat leidžia ištirti medžiagų frakcinę sudėtį, parodo kokioje temperatūroje išgaruoja atitinkamas degalų kiekis.

Metodo esmė: į distiliacijos kolbą įpilama 100 mL tiriamo mėginio, kolba užkemšama kamščiu su termometru. Turinys yra kaitinamas, susidarę garai kondensuojasi šaldytuve ir išteka į matavimo cilindrą. Stebimos pirmo lašo bei kito kondensato kiekio ir virimo pabaigos termometro rodmenys.

Darbo priemonės: distiliacijos kolba, kamštis su termometru, rankiniu būdu valdomas atmosferinis distiliatorius, matavimo cilindras.

Prietaisui atvėsus, išimama kolba ir 10 mL cilindru išmatuojamas likučio kiekis.

Pliūpsnio temperatūros tyrimas

Pliūpsnio temperatūra buvo nustatyta naudojantis LST EN ISO 2719 „Pliūpsnio temperatūros nustatymas. Penskio ir Martenso uždarojo tiglio metodas“ standartu. Šis metodas taikomas skysčiams, kurių pliūpsnio temperatūra didesnė kaip 40 °C.

Darbo priemonės: pliūpsnio temperatūros analizatorius FP93 5G2 (12 pav), tirpiklis (acetonas).

Metodo esmė: tiriamas mėginys yra kaitinamas ir maišomas uždareme tiglyje, temperatūrai pasiekus 10 °C žemiau numatomos pliūpsnio temperatūros, mėginys yra pradamas uždeginėti.



12 pav. Pliūpsnio temperatūros nustatymo aparatas FP93 5G2

Šilumingumo tyrimas

Dyzelinio kuro šilumingumas nustatomas remiantis DIN 51900-3:2000 „Skystų ir kietų naftos produktų šilumingumo nustatymas naudojant kalorimetrinę bombą“ standartu. Tyrimas atliekamas naudojant kalorimetrą IKA.

Kuro šilumingumas nustatomas naudojant kalorimetrinę bombą. Kalorimetrinė bomba – sandarus plieninis indas, naudojamas degimo šilumai matuoti ir į kurį įstatomas tигlis. Tигlis pripildomas 1 g kuro. Hermetiškai uždaryta kalorimetrinė bomba įstatoma į indą su vandeniu, pripildoma deguonies apie 25–30 barų slėgio, naudojant elektros srovę, bandinys uždegamas. Pagal išmatuota vandens temperatūros pokytį nustatomas išsiskyręs šilumos kiekis.



13 pav. Kalorimetras IKA

Takumo temperatūros nustatymas

Kuro takumo temperatūra nustatoma remiantis LST ISO 3016:1999 „Naftos produktai standartu.

Tiriant naftos produktų takumo temperatūrą, mėginys yra šaldomas dvigubame mėgintuvėlyje, šaldomojo termostato vonelėje. Mėginio temperatūrai sumažėjus 3 °C, mėginys ištraukiamas iš vonios ir vertinamas jo takumas paverčiant mėgintuvėlį 45 laipsniu kampu. Jei mišinys nejuda, jis paverčiamas 90 laipsniu kampu ir laikomas 5 sekundes. Žemiausia temperatūra, kuriai esant stebimas mišinio slankumas, vadinama takumo temperatūra.

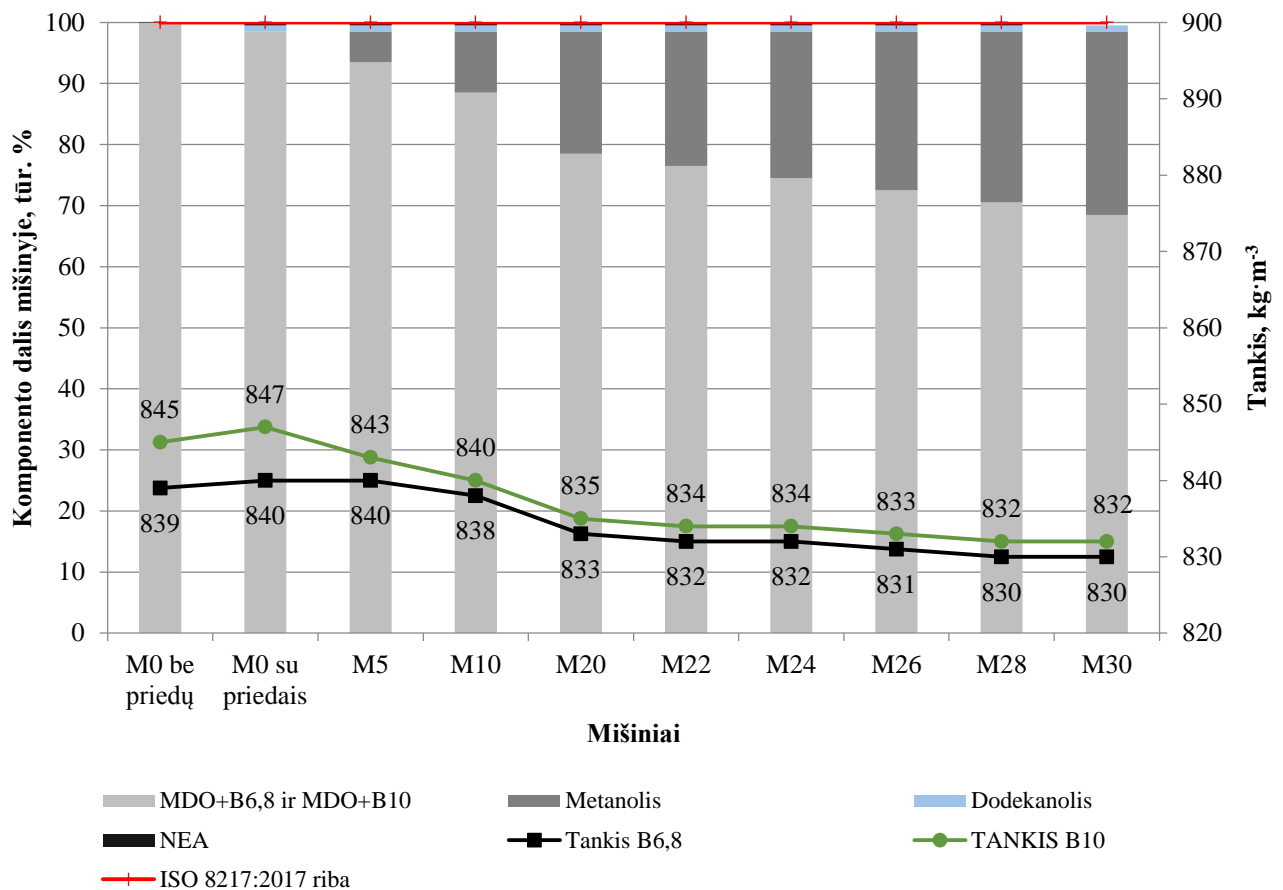
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šiame skyriuje pagal tankio, kinematinės klampos, šilumingumo, drumstimosi temperatūros, pliūpsnio temperatūros, distiliacijos, cetaninio indekso, takumo temperatūros standartines, 2 skyriuje aprašytas metodikas, pristatyta 20 ištirtų mišinių lyginamoji analizė. Mišiniai tarpusavyje skyrėsi metanolio ir biodyzelino kiekiu, jūrinio dyzelino mišiniuose. Iš viso buvo atliktos devynios analizės.

3.1. Tankio tyrimo rezultatai

Mišinių tankis buvo nustatytas remiantis LST EN 3675:1999 „Žalia nafta ir skystieji naftos produktai. Laboratorinis tankio nustatymas. Hidrometrinis metodas“ standartu.

Mišinių tankio tyrimo rezultatų suvestinė pateikiama 14 paveiksle.



14 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių tankio, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Iš 14 paveiksle pateiktų duomenų matome, kad mišinio tankis priklauso nuo jame esančių komponentų kiekių ir tankių. Mažiausiu tankiu mišinyje pasižymi metanolis – 796 kg·m⁻³, o didžiausiu – biodyzelinas, kurio tankis yra 10 % didesnis, nei metanolio ir siekė 884 kg·m⁻³.

Bandymuose naudojamas 6,8 tūr. % biodyzelino dalies turintis jūrinis dyzelinas (MDO), kurio tankis siekia $839 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Tuo tarpu gaminant MDO su 10 tūr. % biodyzelino buvo papildomai pridėdama riebiųjų rūgščių metilo esterio, kuris turėjo įtakos nedideliame tankio padidėjimui (0,7 %), kuomet mišinio tankis siekė $845 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Analizuojant sudarytus mišinius pastebėta, kad pridėjus 5 tūr. % metanolio, mišinio su 6,8 tūr. % biodyzelino, tankis sumažėjo tik 0,1 %, o padidinus metanolio kiekį iki 10 tūr. % – 0,2 %. Tuo tarpu, mišinių, turinčių didesnę dalį biodyzelino, tankis sumažėjo 0,3 % pridėdant 5 tūr. % metanolio, o padidinus metanolio kiekį iki 10 tūr. % – 0,6 %.

Lyginant MDO su 6,8 tūr. % biodyzelinu ir B6,8M30 mišinį stebimas 1,5 % tankio sumažėjimas, o mišinio B10M30 tankis, lyginant su B10M0 (be priedų), sumažėja tik 1 %. Didžiausias mišinio tankio mažėjimas stebimas tarp mišinių su M10 ir M20, kur mišinių tankis sumažėja 0,6 %.

Atsižvelgus į visus gautus tyrimo rezultatus pastebėta, kad padidinus biodyzelino kiekį 3,2 tūr. % mišinyje, mišinių, kuriuose nėra metanolio, tankis vidutiniškai padidėja $6,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, o mišiniuose, kuriuose yra naudojamas metanolis, tankis mažėja. Pridėjus 1 tūr. % metanolio tankis vidutiniškai sumažėja $0,37 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Lyginant tyrimo rezultatus su ISO 8217:2017 standartu matome, kad mišiniai neviršija nustatytos leistinos ribos – $900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

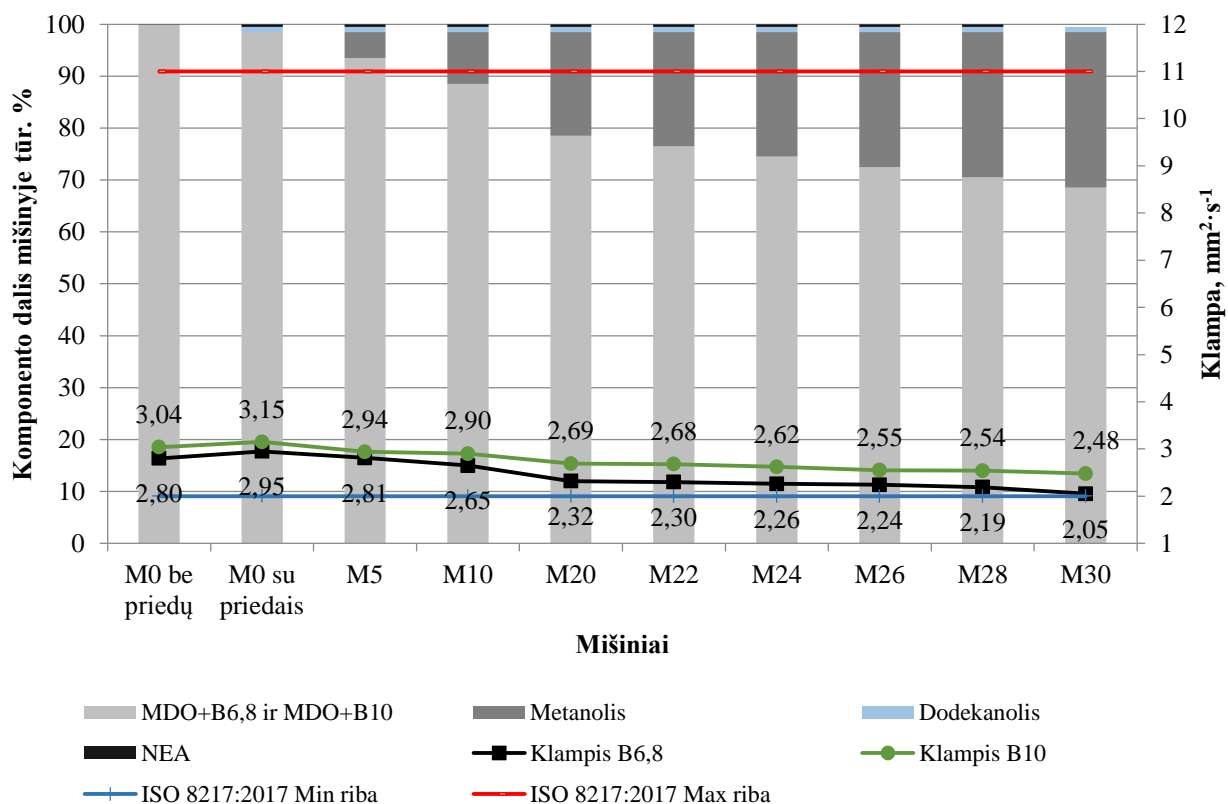
Išanalizavus sudarytų mišinių tankio tyrimo rezultatus nustatyta, kad metanolio komponavimas į dyzelino-biodyzelino mišinius mažina jų tankį. Pagal gautus rezultatus nustatyta, kad metanolio didinimas mišinyje iki 30 tūr. % gali sumažinti mišinio tankį iki 2 %. Nagrinėtuose moksliniuose straipsniuose, taip pat nustatyta, kad metanolio buvimas mišinyje mažina jų tankį (Jamrozil et al. 2017; Soni et al. 2017; Fan et al. 2018; Tian et al. 2018). Soni (2017) ir Tian (2018) tyrė mišinius, kuriuose metanolio kiekis buvo 20 tūr. %. Jų tyrimuose nustatyta, kad tankis D80M20 mišiniuose mažėjo 0,6 ir 0,55 % atitinkamai. Tuo tarpu padidėjus metanolio kiekiui mišinyje iki 20 tūr. % tankis mažėjo 0,7 %.

3.2. Kinematinės klamos tyrimo rezultatai

Kinematinės klamos tyrimas buvo atliktas remiantis LST EN ISO 3104:1994 „Naftos produktai. Šviesūs ir tamsūs skystieji naftos produktai. Kinematinės klamos nustatymas ir dinaminės klamos apskaičiavimas“ standartu.

Kaip ir tankio atveju, kinematinės klamos rodiklio kitimui įtakos turi mišiniuose naudojamų medžiagų kiekiai. Šiuo atveju mažiausiu klampiu pasižymi metanolis $-1,01 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Tuo tarpu didžiausia kinematinė klampa, kuri yra keturis kartus didesnė nei metanolio, pasižymi biodyzelinas $-4,1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

15 paveiksle yra pateikta tyrimo metu gautų duomenų lyginamoji analizė, o rezultatai lyginami su ISO 8217:2017 standarte pateikiamomis leistinomis jūrinio dyzelino kinematinės klamos ribomis.



15 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių kinematinė klampa, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Atlikus tyrimą buvo nustatyta, kad jūrinio dyzelino su 6,8 tūr. % biodyzelino kinematinė klampa siekė 2,80 mm²·s⁻¹. Tuo tarpu į MDO pridėjus 3,2 tūr. % biodyzelino mišinio klampa padidėja 8,5 % iki 3,04 mm²·s⁻¹. Taip pat pastebėta, kad į M0 mišinius pridėjus priedus mišinių kinematinė klampa B6,8 mišiniuose padidėja nuo 2,80 iki 2,95 mm²·s⁻¹, o B10 – nuo 2,95 iki 3,15 mm²·s⁻¹. Tikėtina, kad šiam kinematinės klamos padidėjimui įtakos turi dodekanolis, kurio klampa siekia 21,7 mm²·s⁻¹ ir yra beveik 8 kartais didesnė nei įprasto MDO.

Mišinių, kuriuose metanolio kiekis kito nuo 5 iki 30 tūr. %, kinematinė klampa atitinkamai mažėja didėjant metanolio kiekiui mišinyje nuo 2,81 iki 2,05 mm²·s⁻¹ B6,8 mišiniuose ir nuo 2,94 iki 2,48 mm²·s⁻¹ B10 mišiniuose. Didžiausias kinematinės klamos skirtumas stebimas tarp mišinių kuriuose metanolio kiekis kito nuo 10 iki 20 tūr. %. Padidėjus metanolio kiekiui iki 10 tūr. %, mišiniuose su 6,8 % biodyzelino kiekiu, kinematinė klampa sumažėjo 12 %, tuo tarpu mišinių su 10 tūr. % biodyzelino kinematinė klampa sumažėja tik 7 %. Atsižvelgiant į mišiniuose esančius biodyzelino kiekius galima teigti, kad kuo daugiau biodegalų mišinyje, tuo tas pats metanolio kiekis turi mažesnę įtaką kinematinės klamos kitimui.

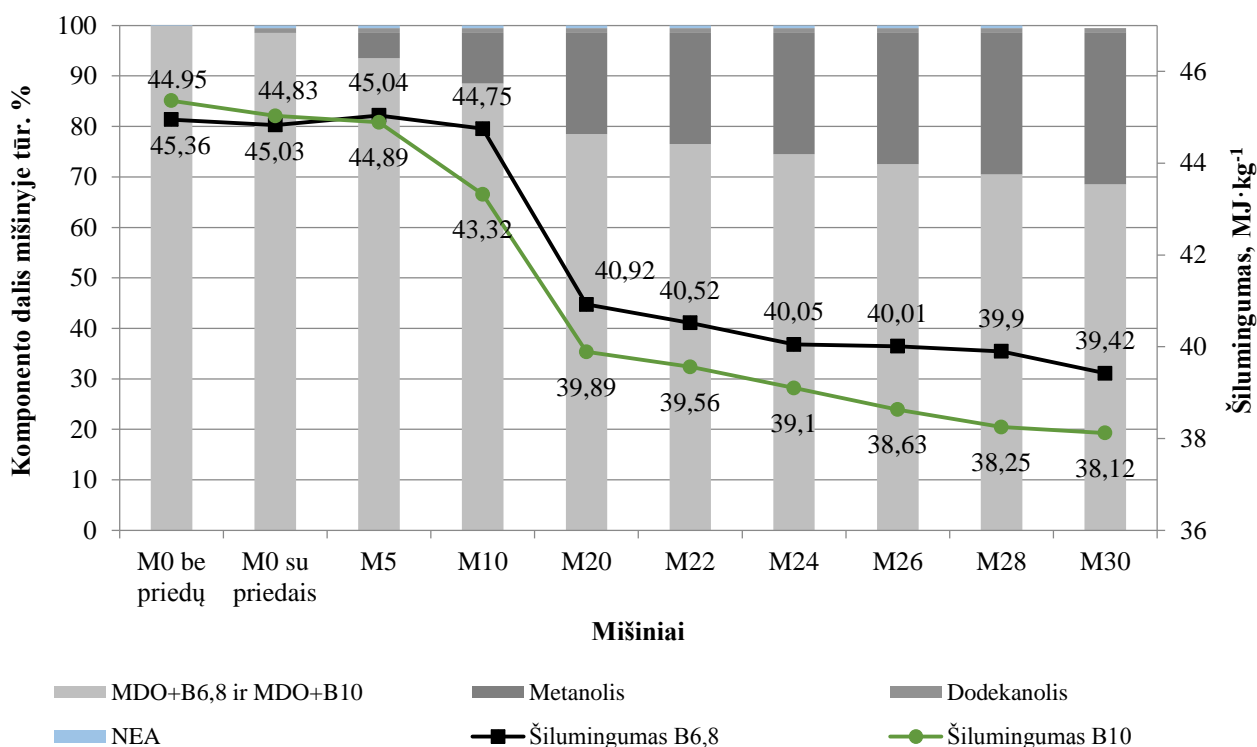
ISO 8217:2017 jūrinio dyzelino standarte yra nurodomos leistinos kinematinės klamos ribos, kuriuos kinta nuo 2 iki 11 mm²·s⁻¹. Atsižvelgiant į 15 paveiksle pateiktus tyrimo rezultatus matome, kad visi mišiniai atitinka standarte nustatytas parametrų ribas. Svarbu pabrėžti, kad B6,8M30 mišinys buvo arti minimalios leistinos reikšmės, todėl siekiant didinti šio komponento kiekį, patartina stebėti klampio pokytį.

Atlikus mišinių kinematinės klamos tyrimą nustatyta, kad biodyzelino kiekio didinimas mišinyje 3,2 tūr. % kinematinę klampą didina 7 %. Tuo tarpu metanolis, kaip komponentas, mažina mišinio kinematinę klampą. Fan (2018) analizavo mišinį kuriame yra 13 tūr. % metanolio ir tyrė jo kinematinę klampą. Buvo stebimas klampio sumažėjimas 5 % lyginant su MDO.

3.3. Šilumingumo tyrimo rezultatai

Mišinių šilumingumo tyrimas buvo nustatytas remiantis DIN 51900-3:2000 „Skystų ir kietų naftos produktų šilumingumo nustatymas naudojant kalorimetrinę bombą“ standartu. Šio tyrimo rezultatai yra pateikiami 16 paveiksle.

ISO 8217:2017 jūrinio dyzelino standarte šilumingumo parametrų ribos nėra reglamentuojamos, tačiau tai yra svarbus rodiklis siekiant įvertinti kuro sunaudojimo pokyčius ir kokia šiluma išskiriama deginant tą patį kiekį skirtingo mišinio.



16 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių šilumingumo, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Šilumingumo rodiklių pokyčiams įtakos turi metanolis, kurio šilumingumo vertė yra mažiausia iš naudojamų komponentų – $23 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ir yra net 49 % mažesnis, nei jūrinio dyzelino su 6,8 tūr. % biodyzelino ir 41 % mažesnis, nei komponavimui naudojamo biodyzelino ($39 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Nustatyta, kad M0 mišiniai pasižymi didžiausiu šilumingumu 44,95 ir 45,36 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. B6,8M0 be priedų ir B6,8M0 su priedais mišinių šilumingumas yra tik 2 % didesnis, nei atitinkamų mišinių su 10 tūr. % biodyzelino kiekiu, todėl galima teigti, kad biodyzelino didinimas mišiniuose 3,2 tūr. % neturi reikšmingos įtakos mišinio šilumingumui.

Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį mišiniuose nuo 5 iki 10 tūr. %, jų šilumingumas mažėja tik 2 %. Didžiausias rodiklių pokytis stebimas padidinus metanolio kiekį mišiniuose nuo 10 iki 20 tūr. %. Šiuo atveju mišinių šilumingumas sumažėja net 9 % naudojant skirtingus kiekius biodyzelino.

Analizuojant tyrimo rezultatus nustatyta, kad nepriklausomai nuo biodyzelino kiekio (B6,8 ar B10) šilumingumas kinta tolygiai kintant metanolio kiekiui mišinyje. Padidinus metanolio kiekį iki 10 tūr. % mišinio šilumingumas sumažėja 2 %, esant metanolio kiekiui mišinyje 20 tūr. % šilumingumas sumažėja 11 %, o padidinus metanolio kiekį iki 30 tūr. % mišinių šilumingumas sumažėja beveik 16 %.

Apibendrinant galima teigti, kad padidinus metanolio kiekį mišinyje 1 tūr. %, mišinio šilumingumas sumažėtų apie 3 %. Didinant metanolio kiekį deginant 1 kg kuro būtų išskiriama mažiau šilumos, todėl eksploatuojant variklį būtų sunaudojamas didesnis kuro kiekis nei įprasto MDO.

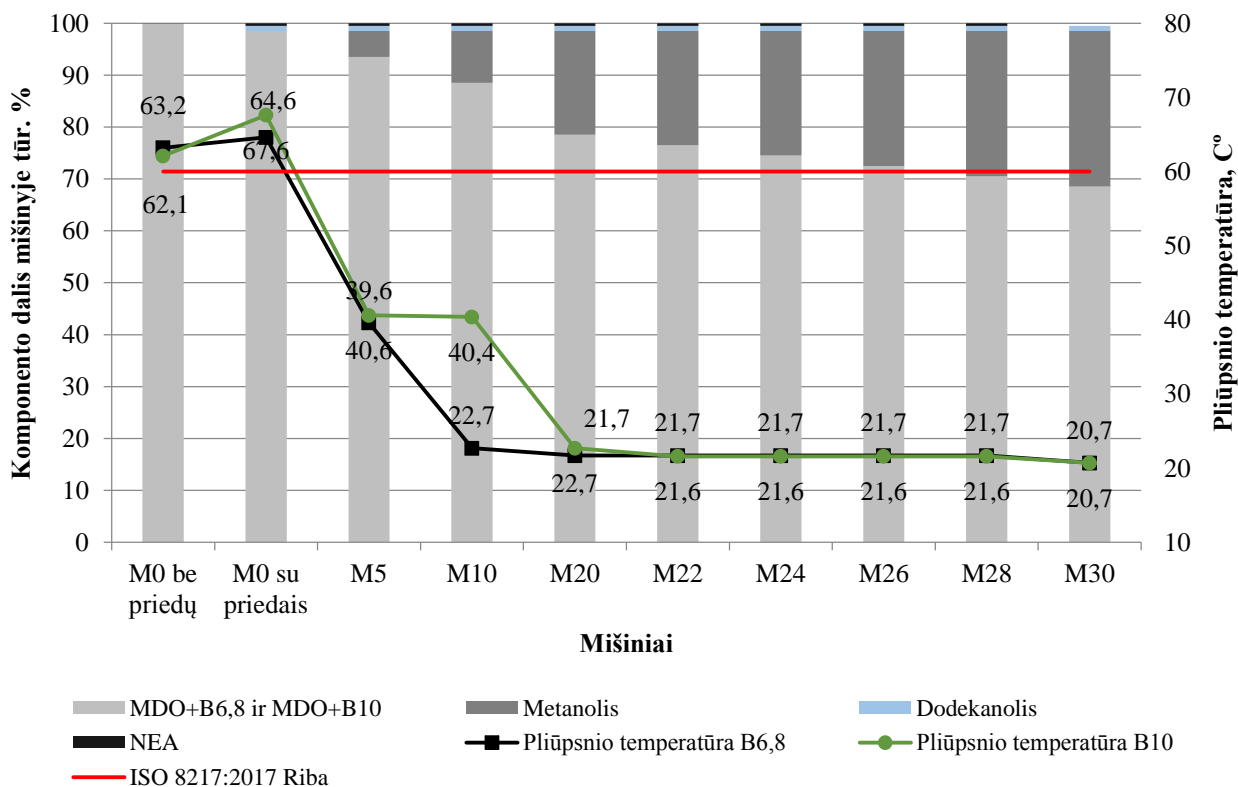
Tyrimo rezultatai parodė, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje, jo šilumingumas mažėja. Taip pat buvo nustatyta, kad biodyzelino kiekio didinimas 3,2 tūr. % turi nedidelę įtaką šilumingumui – stebimas tik 0,8 % mažėjimas. Moksliniuose straipsniuose (Sayin et al. 2009; Jamrozil et al. 2017; Soni et al. 2017; Fan et al. 2018; Tian et al. 2018) buvo tiriami mišiniai su 10, 13, 15, 20 tūr. % metanolio. Rezultatai parodė, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje jo šilumingumas mažėja. Mažiausiu šilumingumu pasižymėjo mišinys su 20 tūr. % metanolio. Tian (2018) nustatė, kad mišinio M20 šilumingumas buvo 23 % mažesnis nei tyrimo metu naudojamo dyzelino. Darbe tirti B6,8M20 ir B10M20 mišiniai pasižymėjo 13 % mažesniu šilumingumu.

3.4. Pliūpsnio temperatūros tyrimo rezultatai

Pliūpsnio temperatūros tyrimas buvo atliekamas remiantis LST EN ISO 2719:2016 „Pliūpsnio temperatūros nustatymas. Penskio ir Martenso uždarojo tiglio metodas“ standartu. Pliūpsnio temperatūra parodo mažiausią temperatūrą iki kurios reikia pašildyti produktą, kad standartinėmis sąlygomis iš jo išsiskyrę garai akimirksniu užsiliepsnotų. Tyrimo rezultatai yra pateikiami 17 paveiksle.

Analizuojant mišinių pliūpsnio temperatūras svarbu įvertinti atskirų, komponavimui naudotų, medžiagų pliūpsnio temperatūras. Nustatyta, kad žemiausia pliūpsnio temperatūra pasižymi metanolis – 9,7 °C. Tuo tarpu biodyzelino pliūpsnio temperatūra siekia 120 °C, o tai yra 2 kartus didesnė nei įprasto MDO ir 11 kartų didesnė nei metanolio.

Gauti tyrimo rezultatai yra lyginami su ISO 8217:2017 jūrinio dyzelino standarto pateikiamomis parametru reikšmėmis. Standarte yra nustatyta, kad jūrinio dyzelino pliūpsnio temperatūra negali būti mažesnė nei 60 °C. Pagal atlikto tyrimo rezultatus pastebėta, kad standarto ribas atitiko tik tie mišiniai, kuriuose nėra sukomponuotas metanolis.



17 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių pliūpsnio temperatūros, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Atlikus tyrimą pastebėta, kad naudoti priedai (dodekanolis ir 2-etilheksil nitratas) didina mišinių pliūpsnio temperatūrą. Dodekanolio pliūpsnio temperatūra yra 121 °C, o 2-etilheksil nitrato – 81 °C. B6,8M0 mišinio pliūpsnio temperatūra pridėjus priedų padidėja beveik 2 %, tuo tarpu B10M0 mišinio – padidėjo nuo 62,1 iki 67,6 °C ir tai sudarė 8 %.

Taip pat buvo pastebėta, kad B6,8M5 ir B6,8M10 mišinių pliūpsnio temperatūra pažemėja atitinkamai 38 ir 35 %, ir nebetenkina ISO 8217:2017 standarto nurodytos minimaliausios reikšmės. Tačiau mišinių, kuriuose metanolio kiekis yra nuo 5 iki 10 tūr. % pliūpsnio temperatūra išliko 2 kartus didesnė nei mišinių M20 ir M30. Tikėtina, kad temperatūra išliko aukštesnė dėl vienalyčių mišinių susidarymo.

Nustatyta, kad mišinio B10M10 pliūpsnio temperatūra išliko 20 °C aukštesnė, lyginant su didesnę metanolio kiekį turinčiais mišiniais, kurių tiriamojo rodiklio reikšmė neviršijo 22,7 °C. Tikėtina, kad mišinio temperatūra galėjo išlikti aukštesnė, nes mišinys išliko homogeniškas.

Analizuojant mišinius, kuriuose yra nuo 20 iki 30 tūr. % metanolio pastebėta, kad visi mišiniai užsiliepsnoja kambario temperatūroje. Žemiausia pliūpsnio temperatūra pasižymėjo mišiniai M30, kurių temperatūra siekė 20,7 °C. Maišant tokį kiekį metanolio pliūpsnio temperatūra nuo įprasto jūrinio dyzelino sumažėja 67 %.

Apibendrinant tyrimo rezultatus, galima teigti, kad maišant biodyzeliną su metanoliumi, biodyzelinas neturi reikšmingos įtakos pliūpsnio temperatūrai, o net ir nedidelis kiekis metanolio ją mažina.

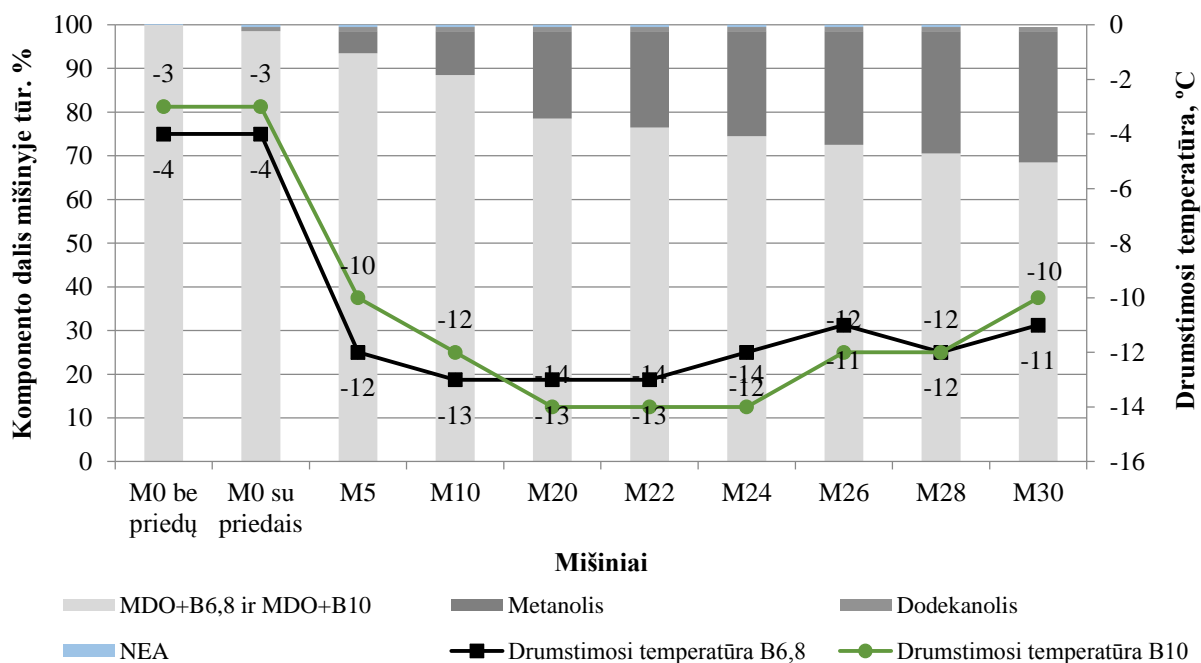
Nagrinėjant pliūpsnio temperatūrą buvo nustatyta, kad esant 20–30 tūr. % metanolio mišinyje, jo pliūpsnio temperatūra būna kambario temperatūros ribose. Panašius rezultatus pateikia ir Fan (2018) savo moksliniame straipsnyje. Jame buvo nustatyta, kad mišinių su metanoliumi pliūpsnio temperatūra yra 21 °C. Analogiški rezultatai gaunami ir šiame darbe, tačiau panaudojus homogeniškumą gerinančius priedus pastebėta, kad mišiniai turintys iki 10 tūr. % metanolio išlieka homogeniški, o jų pliūpsnio temperatūra siekia net 40 °C. Panašūs rezultatai yra gauti Yasin (2015) moksliniame straipsnyje, kur naudojamas tas pats metanolio kiekis mišinyje 5 ir 10 tūr. %. Moksliniame straipsnyje buvo nustatyta, kad tokių mišinių pliūpsnio temperatūra atitinkamai yra 45 ir 49 °C.

3.5. Drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai

Mišinių drumstimosi temperatūra buvo nustatyta remiantis LST EN 3015:1992 „Naftos produktai. Drumstimosi taško nustatymas“ standartu. Gauti tyrimo rezultatai yra pateikiami 18 paveiksle.

ISO 8217:2017 jūrinio dyzelino standarte, drumstimosi taško temperatūra nėra reglamentuojama, tačiau ji yra svarbus rodiklis degalus eksploatuojant žiemos metu. Kuo ši temperatūra žemesnė, tuo šaltesnėmis oro sąlygomis galima naudoti kurą.

Analizuojant mišinių drumstimosi temperatūrą svarbu įvertinti ir komponavimui naudojamų medžiagų stingimo charakteristikas. Šiuo atveju, žemiausia stingimo temperatūra pasižymi metanolis – minus 97,6 °C. Tuo tarpu biodyzelino susidrumstimo temperatūra yra minus 5 °C ir ji yra beveik 20 kartų aukštesnė nei metanolio. Mišiniams naudojamo jūrinio dyzelino su 6,8 tūr. % biodyzelino drumstimosi temperatūra yra minus 4 °C.



18 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių drumstimosi temperatūros, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Atlikus tyrimus pastebėta, kad padidinus biodyzelino kiekį mišinyje M0 nuo 6,8 iki 10 tūr. % – drumstimosi temperatūra paaukštėja 1 °C, o papildomai pridėjus priedų – susidrumstimo temperatūra nepakinta, todėl galima teigti, kad šiam parametro kitimui naudojamas priedų kiekis turi minimalią įtaką.

Nustatyta, kad į mišinius pridėjus 5 tūr. % metanolio B6,8 mišinio drumstimosi temperatūra mažėja nuo –4 iki –12 °C, o B10 – sužemėja nuo –3 iki –10 °C. Kadangi mišiniai M5 išliko homogeniški, o metanolis pasižymi žema stingimo temperatūra, manoma, kad metanolis turėjo įtakos drumstimosi temperatūros mažėjimui. Padidinus metanolio kiekį nuo 5 iki 10 tūr. % mišinyje – B6,8 mišinio temperatūra žemėja 7 %, o mišinio B10 – net 16 %. Didinant metanolio kiekį iki 20 tūr. %, B6,8 mišinio drumstimosi temperatūra išlieka tokia pati, o B10 – žemėja 2 °C. Taip pat svarbu paminėti ir tai, kad esant metanolio kiekiui mišinyje 20 tūr. % ir daugiau, atliekant bandymą mišinys sluoksniuojasi (19 pav).



19 pav. B10M20 mišinio išsisluoksniavimas

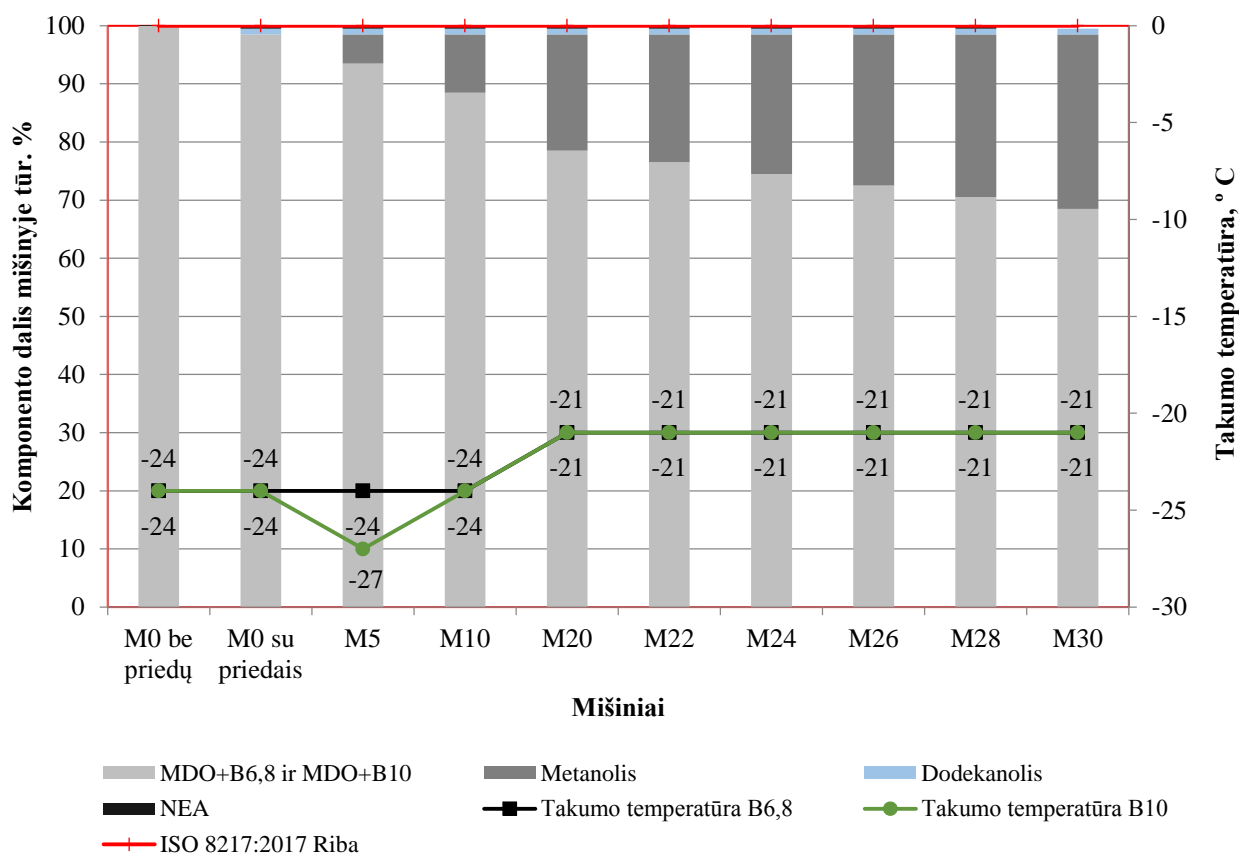
Mėgintuvėlio apačioje esantis kuras susidrumščia, tuo tarpu viršuje išsiskyres metanolis išlieka nepakitęs.

Didinant metanolio kiekį mišinyje nuo 20 tūr. % kas 2 tūr. % mišinio drumstimosi temperatūra išlieka pastovi ir pradeda didėti, kai metanolio kiekis pasiekia 26 tūr. %. Esant 30 tūr. % metanolio kiekiui B6,8 mišinio drumstimosi temperatūra didėja 2 °C lyginant su M20 mišiniu, o B10 – aukštėja 2 °C.

Apibendrinant galima teigti, kad metanolio naudojimas mišiniuose mažina degalų drumstimosi temperatūrą. Iš gautų rezultatų pastebėta kad, žemiausia drumstimosi temperatūra pasižymėjo B10M20, B10M22 ir B10M24 mišiniai.

3.6. Takumo temperatūros tyrimo rezultatai

Mišinių takumo temperatūra nustatyta remiantis LST ISO 3016:1999 „Naftos produktai. Takumo temperatūros nustatymas“ standartu. Kuro takumo temperatūra parodo žemiausią temperatūrą prie, kurios kuras nustoja tekėti. Gauti rezultatai yra pateikiami 20 paveiksle ir lyginami su jūrinio dyzelino standarto ISO 8217:2017 ribinėmis reikšmėmis.



20 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių takumo temperatūros, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Atlikus tyrimą pastebėta, kad visi mišiniai tenkina ISO 8217:2017 standarto nurodytas parametrų reikšmes. Atsižvelgiant į standarte pateiktus reikalavimus nurodyta, kad žiemos metu takumo temperatūra turi būti 0 °C, o vasaros sezonu minus 6 °C.

Mišinys, kuriame yra 10 tūr. % biodyzelino ir 5 tūr. % metanolio, sustingo esant -27 °C temperatūrai ir tai buvo 3 °C žemesnė temperatūra, nei mišinio B10M0. Manoma, kad tam įtakos turėjo tai, kad metanolio stingimo temperatūra yra minus 97,6 °C. Kadangi mišinys išliko homogeniškas – jame esantis metanolis pagerino mišinio stingimo temperatūrą.

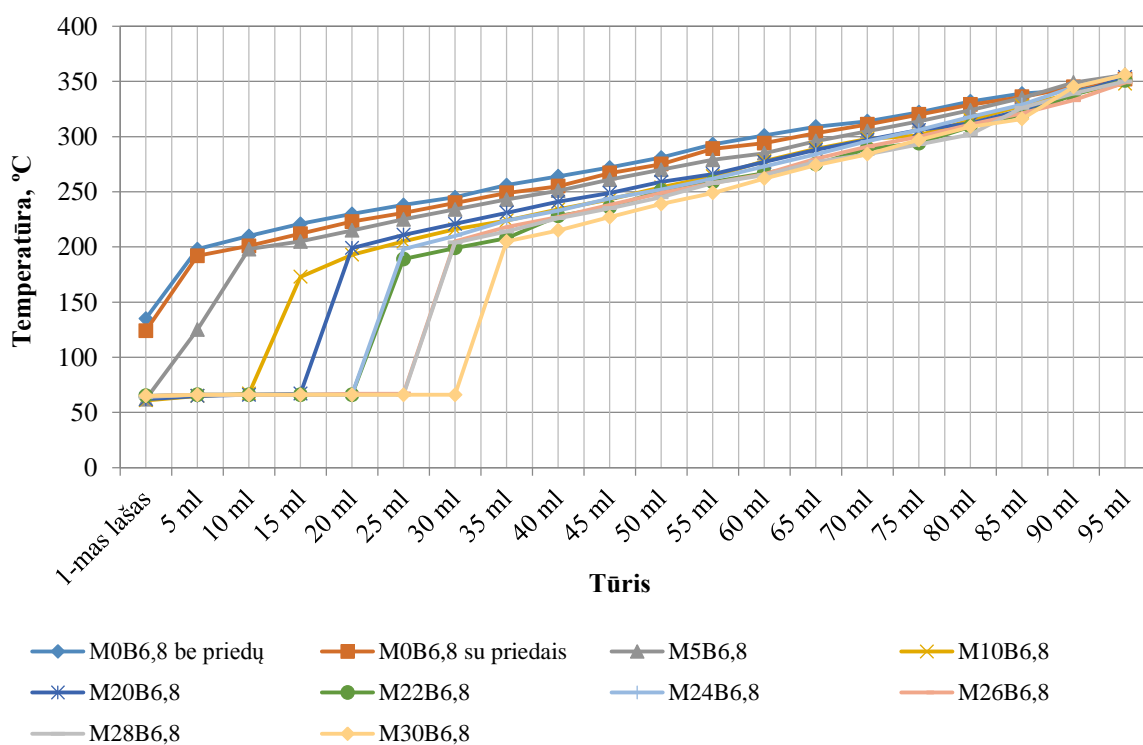
Didinant metanolio kiekį mišinyje nuo 5 iki 20 tūr. % stingimo temperatūra didėja. B6,8 mišinio temperatūra didėja beveik 13 %, o M10 mišinio – net 22 %. Svarbu paminėti ir tai, kad mišiniai, kurių sudėtyje yra nuo 20 iki 30 tūr. % metanolio stingstant išsisluoksniuoja, degalų mišinys su biodyzelinu sustingta, o metanolis išlieka skysčio pavidalu. Didinant metanolio kiekį mišiniuose nuo 20 iki 30 tūr. % mišinių stingimo temperatūra išlieka pastovi – minus 21 °C.

Apibendrinant galima teigti, kad naudojant mišinyje iki 10 tūr. % metanolio galima padidinti mišinio užšalimo temperatūrą iki minus 27 °C.

3.7. Distiliacijos tyrimo rezultatai

Mišinių distiliacijos tyrimas yra atliekamas remiantis LST EN ISO 3405 „Distiliavimo charakteristikų nustatymas atmosferos slėgyje“ standartu. Analizuojant distiliacijos rezultatus yra labai svarbūs trys rodikliai: virimo pradžios temperatūra, kuri apibūdina variklio paleidimo charakteristikas; 50 tūr. % išdistiliuoto mišinio temperatūra – nurodo variklio įšilimą, kuo ši temperatūra žemesnė tuo variklis greičiau įšyla, taip pat remiantis šia temperatūra yra apskaičiuojamas mišinio cetaninis indeksas ir 95 tūr. % temperatūra parodo, kaip kuras sugeba visiškai išgaruoti.

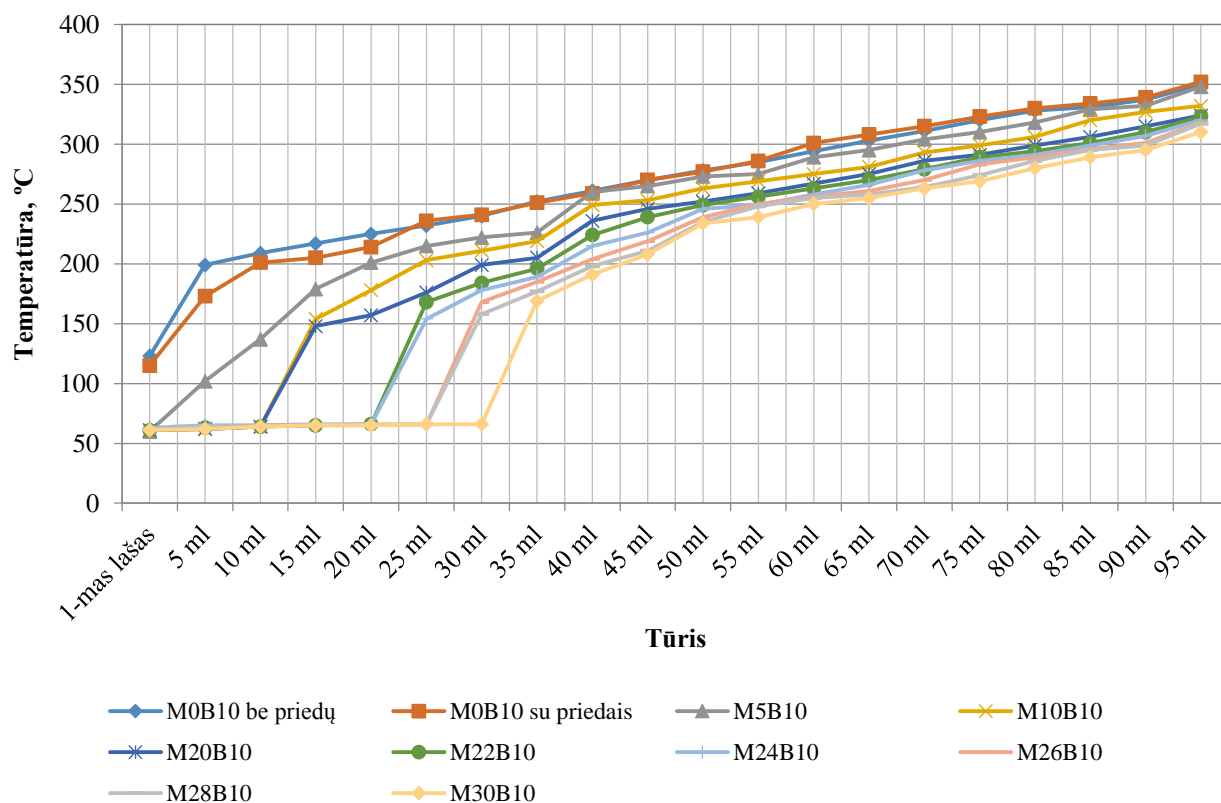
Atsižvelgiant į tai kokioje temperatūroje iškrenta pirmas lašas, galima spręsti apie kuro sudėtį. Šiuo atveju pirmas lašas pasirodė tarp 61–65 ° C temperatūros, kadangi metanolio virimo temperatūra siekia 64,7 °C. Tyrimo rezultatai pateikiami 21 ir 22 paveiksluose.



21 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių su 6,8 tūr. % biodyzelino distiliacijos, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai.

Iš 21 paveiksle pateiktų duomenų matoma, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio, pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra. Mišiniai B6,8M0 be priedų ir B6,8M0 su priedais pradėjo kondensuotis atitinkamai prie 135 ir 124 °C temperatūros. Pridėjus į mišinius 5 tūr. % metanolio mišinys pradeda virti ties 62 °C. Panaši pirmojo lašo temperatūra laikosi ir didinant metanolio kiekį mišinyje iki 30 tūr. %.

Analizuojant mišinio su B6,8 kiekiu temperatūrą, kai išsidistiliuoja 50 % mišinio pastebėta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje ši temperatūra mažėja. B6,8M0 be priedų vidurio virimo temperatūra siekė 281 °C, o pridėjus metanolio iki 30 tūr. % sumažėjo 15 % ir siekė 239 °C.



22 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių su 10 tūr. % biodyzelino distiliacijos, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Analizuojant M0B10 be priedų ir M0B10 su priedais, kuriuose yra 10 tūr. % biodyzelino pastebėta, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra, kuri siekė 123 ir 115 °C atitinkamai (22 pav.). Kaip ir mišiniuose su B6,8 taip ir su B10 į mišinius pridėjus metanolio jų virimo pradžios temperatūra sumažėja ir laikosi 60–63 °C ribose.

Analizuojant mišinių distiliacijos temperatūrą, kai nudistiliuota 50 tūr. % mišinio pastebėta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje iki 30 tūr. % virimo temperatūra mažėja 16 % ir kinta nuo 278 iki 234 °C.

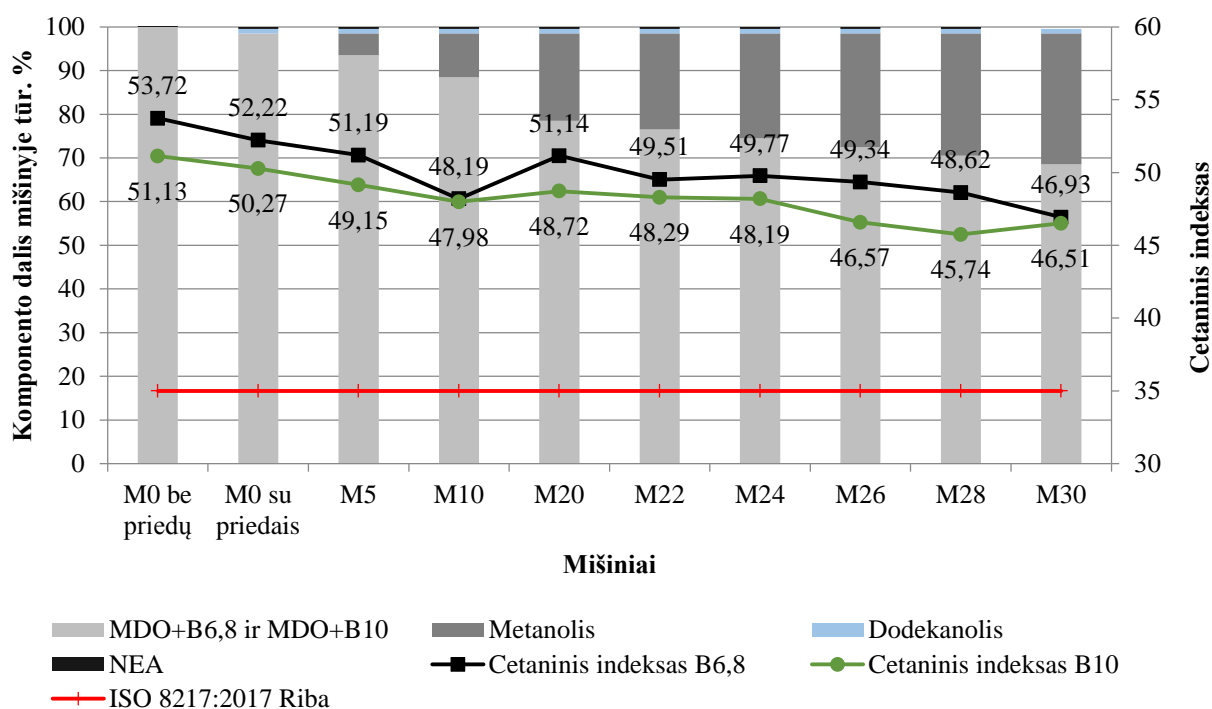
Lyginant mišinių su skirtingais biodyzelino kiekiais virimo pradžios temperatūras pastebėta, kad padidėjus biodyzelino kiekiui 3,2 tūr. %, virimo pradžios temperatūra sumažėja 9 procentais ir kinta nuo 135 iki 123 °C. Taip pat pastebėta, kad temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio, esant didesniai biodyzelino kiekiui žemėja. M0 be priedų ir M5 mišinio temperatūra žemėja tik 1 %. Padidinus metanolio kiekį iki 30 tūr. % mišinio su didesniu biodyzelino kiekiu virimo temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio žemėja 2 %.

Analizuojant visus mišinius nustatyta, kad 95 tūr. % distiliacijos temperatūra kinta nuo 310 iki 356 °C. Žemiausia temperatūra pasižymėjo mišinys B10M30, o aukščiausia – B6,8M5. Visų mišinių distiliacijos likutis kito nuo 1,6 iki 2,0 tūr. %.

Apibendrinant galima teigti, kad biodyzelinas ir metanolis mišinyje mažina jo pirmojo lašo ir 50 tūr. % distiliato temperatūras. Pridėjus 1 tūr. % biodyzelino temperatūra apytiksliai sumažėja 0,9 °C, o 1 tūr. % metanolio – 0,8 °C.

3.8. Cetaninio indekso skaičiavimo rezultatai

Cetaninis indeksas yra svarbus degalų rodiklis nusakantis dyzelino užsiliepsnojimą – kuo didesnis šis indeksas tuo lengviau kuras užsiliepsnoja. Mišinių cetaninis indeksas yra skaičiuojamas remiantis ASTM D976-06(16) „Standartinis metodas distiliacinių degalų cetaniam indeksui apskaičiuoti“ standartu. Rezultatai yra lyginami su ISO 8217:2017 jūrinio dyzelino standartu. Cetaninio indekso skaičiavimo rezultatai pateikiami 23 paveiksle.



23 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių cetaninis indeksas, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Svarbu paminėti ir tai, kad metanolis pasižymi labai mažu cetaniniu indeksu – 5, tuo tarpu biodyzelino cetaninis indeksas siekia 50 ir tai yra net 10 kartų daugiau nei metanolio.

ISO 83217:2017 jūrinio dyzelino standarte nurodyta, kad cetaninis indeksas turi būti ne mažesnis, kaip 35. Kaip matome iš gautų skaičiavimo rezultatų, visi mišiniai atitinka standarte nurodytas reikšmes (23 pav.).

Didžiausiu cetaniniu indeksu pasižymėjo mišiniai B6,8M0 be priedų ir B6,8M0 su priedais. Šių mišinių cetaninis indeksas buvo 4 % didesnis už atitinkamų mišinių su didesniu biodyzelino kiekiu. Pridedant į mišinius iki 10 tūr. % metanolio, B6,8 mišinių cetaninis indeksas mažėja 10 %, o B10 – 6 %. Mažiausiu cetaniniu indeksu pasižymėjo mišiniai, kuriuose metanolio kiekis buvo 28 ir 30 tūr. %, o biodyzelino 10 tūr. %. Jūrinio dyzelino mišinių su 6,8 tūr. % biodyzelino cetaninis indeksas siekė 46 esant 28 tūr. % metanolio mišinyje ir tai buvo beveik 6 % mažesnis nei mišinio su 10 tūr. % biodyzelino. Tuo tarpu B10M30 mišinio cetaninis indeksas buvo 0,9 % mažesnis nei B6,8M30 mišinio.

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad metanolio kiekio didinimas mišinyje, mažina jo cetaninį indeksą. Apskaičiuota, kad padidinus metanolio kiekį mišinyje 1 tūr. %, mišinio cetaninis indeksas apytiksliai sumažėja 0,15.

Atlikus mišinių distiliaciją ir apskaičiavus cetaninį indeksą buvo nustatyta, kad didėjantis metanolio kiekis mišinyje mažina jo cetaninį indeksą. Mažiausiu cetaniniu indeksu pasižymėjo M28 ir M30 mišiniai. Tian (2018) tyrė mišinio su 20 tūr. % metanolio ir buvo nustatyta, kad cetaninis indeksas siekia 44 ir yra 17 % mažesnis lyginant su jūriniu dyzelinu. Tuo tarpu šiame darbe B6,8M20 ir B10M20 mišinių cetaninis indeksas atitinkamai siekė 51 ir 48. Taigi „mišiniai su 6,8 ir 10 tūr. % biodyzelino pasižymėjo 5 % mažesniu cetaniniu indeksu nei pradiniai degalai be priedu.

3.9. Mišinių komponavimo rekomendacijos

Aptariant visų tyrimu rezultatus svarbu paminėti tai, kad visų sukomponuotų mišinių tankio, kinematinės klamos, takumo temperatūros, cetaninio indekso parametrų reikšmės atitiko ISO 8217:2017 jūrinio dyzelino standarte nustatytas ribines reikšmes. Pagal šiuos kokybinius rodiklius galima teigti, kad į jūrinį dyzeliną galima komponuoti iki 30 tūr. % metanolio ir padidinti biodyzelino koncentracija 3,2 tūr. % iki 10 tūr. %.

Buvo žinoma, kad metanolis ir dyzelinas sluoksniuojasi todėl, atlikus mokslinių straipsnių analizę, kaip homogeniškumą gerinantys priedai buvo pasirinkti dodekanolio ir 2–etilheksil nitratas. Pagal straipsniuose pateikiamas priedų kiekių rekomendacijas nuo 0,5 iki 2 tūr. % buvo atlikti bandymai ir pasirinkti optimaliausi priedų kiekiai – 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2–etilheksil nitrato. Sukomponavus nurodytus priedų kiekius su 6,8 ir 10 tūr. % biodyzelino turinčiu MDO, visų atliktų tyrimų rezultatai atitiko ISO 8217:2017 standarte nurodytas ribines reikšmes.

Sukomponavus mišinius buvo pastebėta, kad tiek mišiniai su 6,8 tūr. %, tiek su 10 tūr. % biodyzelino turintys 5 ir 10 tūr. % metanolio išliko homogeniški. Tuo tarpu kiti mišiniai pradėdant nuo 20 iki 30 tūr. % metanolio išsisluoksniavo. Tokiu būdu galima teigti, kad pasirinkti priedai yra tinkami gerinti iki 10 tūr. % metanolio turinčių mišinių homogeniškumą.

Pliūpsnio temperatūra yra svarbus parametras, apibūdinantis mažiausią temperatūrą, iki kurios reikia pašildyti produktą, kad standartinėmis sąlygomis iš jo išsiskyrę garai akimirksniu užsiliepsnotų. ISO 8217:2017 standarte nurodyta, kad pliūpsnis negali įvykti mažesnėje nei 60 °C temperatūroje. Nustatyta, kad didesnis biodyzelino kiekis mišinyje didina mišinio pliūpsnio temperatūrą, tačiau į mišinius pridėjus metanolio, pliūpsnio temperatūra krinta ir nebetenkina ISO 8217:2017 standarto numatytų ribinių reikšmių. Mišiniai M5 ir M10 homogenizavosi – jų pliūpsnio temperatūra išliko aukštesnė lyginant su mišiniais M20–M30. Siekiant išvengti šio parametro neatitikimų su standartu, turi būti naudojami pliūpsnio temperatūrą keliantys priedai arba kuriami nauji standartai tokiems alternatyviems degalams. Pastebėta, kad biodyzelino kiekio didinimas mišinyje kelia pliūpsnio temperatūrą, todėl jis gali kompensuoti šio rodiklio mažėjimą naudojant metanolį.

Vertinant visus tyrimų rezultatus nustatyta, kad optimaliausias metanolio kiekis, kuris gali būti naudojamas kartu su jūriniu dyzelinu yra iki 10 tūr. %. Biodyzelino kiekis taip pat gali būti padidintas iki 10 tūr. %. Šie komponentų kiekiai gali būti komponuojami naudojant 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato priedus, kadangi šie mišiniai išliko homogeniški ir yra stebimi mažiausi nuokrypiai nuo standartinių reikšmių.

4. IŠVADOS

Išanalizavus literatūroje pateiktus mokslinius straipsnius su metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniais buvo sukomponuota ir ištirta 20 mišinių. Atlikus sukomponuotų mišinių kokybinių rodiklių lyginamąją analizę buvo padarytos sekančios išvados:

1. Nustatyta, kad sukomponuotose metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniuose, padidinus biodyzelino kiekį 3,2 tūr. % mišinio tankis didėja 0,7 %, šilumingumas – 1 %, pliūpsnio temperatūra – 4%, kinematinė klampa – 7 %. Taip pat pastebėta, kad biodyzelinas didina mišinio drumstimosi temperatūrą 25 % ir mažina cetaninį indeksą 5 %, o visi tirti mėginiai atitiko ISO 8217:2017 standarte nurodytas ribines reikšmes.
2. Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį mišiniuose su 6,8 tūr. % biodyzelino, nuo 5 iki 30 tūr. % tankis sumažėjo 1 %, drumstimosi temperatūra – 7 °C, šilumingumas – 13 %, o kinematinė klampa – 26 %. Tuo tarpu takumo temperatūra paaukštėja 3 °C, o cetaninis indeksas net 13 %. Visi mišiniai atitiko ISO 8217:2017 standarto nustatytas ribines reikšmes.
3. Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį mišiniuose su 10 tūr. % biodyzelino nuo 5 iki 30 tūr. % tankis mažėja 2 %, cetaninis indeksas – 9 %, šilumingumas – 16 %, kinematinė klampa – 18 %. Tuo tarpu takumo temperatūra paaukštėja 3 °C, o drumstimosi temperatūra sumažėjo 7 °C. Visi mišiniai atitiko ISO 8217:2017 standarto nustatytas ribines reikšmes.
4. Nustatyta, kad mišiniuose naudojant net ir 5 tūr. % metanolio kiekį, jų pliūpsnio temperatūra nebetenkina ISO 8217:2017 standarte nurodytų reikalavimų. Tuo tarpu mišinių M5 ir M10 pliūpsnio temperatūra padidėjo 100 % lyginant su mišiniais, kuriuose metanolio kiekis buvo nuo 20 iki 30 tūr. %.
5. Nustatyta, kad naudojant dodekanolio ir 2-etilheksil nitrato priedus mišiniai, kuriuose metanolio kiekis siekė 10 tūr. % išliko homogeniški. Atsižvelgiant į tyrimų rezultatų lyginamąją analizę manoma, kad kaip jūrų transporto degalai gali būti naudojami mišiniai kurių sudėtyje yra po 10 tūr. % biodyzelino ir metanolio, papildomai naudojant 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

A, Hricko. Global trade comes home: community impacts of goods movement. *Environ Health Perspect*, 116 (2008), 78-81.

Aroujo, C., Andrade, C., Silva, E., Dupas, F. Biodiesel production from used cooking oil: a review. *Renew Sustain Energy Rev*, 27 (2013), 445 – 452.

Atabani, A.E., El-Sheekh, M.M., Kumar, G., Shobana, S. Chapter Seventeen - Edible and Nonedible Biodiesel Feedstocks: Microalgae and Future of Biodiesel. *Clean Energy for Sustainable Development*, (2017), 507-556.

Banawan, A., Gohary, El M., Sadek, I S. Environmental and economical benefits of changing from marine diesel oil to natural-gas fuel for short-voyage high-power passenger ships. *Research Article*, 1 (2009).

Bicer, Y., Dincer, I. Clean fuel options with hydrogen for sea transportation: A life cycle approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018), 1179-1193.

Biert, L., Godjevac, M., Visser, K., Aravind, P.V. A review of fuel cell systems for maritime applications. *Journal of Power Sources*, 327 (2016), 345-364.

Brynolf, S., Fridell, E., Andersson, K. Environmental assessment of marine fuels: liquefied natural gas, liquefied biogas, methanol and bio-methanol. *Journal of Cleaner Production*, 74 (2014), 86 – 95.

Burel, Fabio., Tacconi, R., Zuliani, N. Improving sustainability of maritime transport through utilization of Liquefied Natural Gas (LNG) for propulsion. *Energy*, 57 (2013), 412-420.

Celebi, Y., Aydin, H. Investigation of the effects of butanol addition on safflower biodiesel usage as fuel in a generator diesel engine. *Fuel*, 222 (2018), 385 – 393.

Commoti, M., Frigo, S. Hydrogen generation system for ammonia–hydrogen fuelled internal combustion engines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015), 10673-10686.

Deniz, C., Zincir, B. Environmental and economical assessment of alternative marine fuels. *Journal of Cleaner Production*, 113 (2016), 438-449.

Elgohary, M., Seddiek, I., Salem, A. Overview of alternative fuels with emphasis on the potential of liquefied natural gas as future marine fuel. *Research Article*, (2014).

Ellis, J., Tanneberg, K. Study on the use of ethyl and methyl alcohol as alternative fuels in shipping. *Project report*. 183 p.

Emiroglu, A.O., Sen, M. Combustion, performance and emission characteristics of various alcohol blends in a single cylinder diesel engine. *Fuel*, 212 (2018), 34 – 40.

Ezzat, M.F., Dincer, I. Comparative assessments of two integrated systems with/without fuel cells utilizing liquefied ammonia as a fuel for vehicular applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 203 (2017), 1016-2017.

Fan, C., Song, C., Lv, G., Wang, G., Zhou, H., Jing, X. Evaluation of carbonyl compound emissions from a non-road machinery diesel engine fueled with a methanol/diesel blend. *Applied Thermal Engineering*, 129 (2018), 1382-1391.

Ghadikolaei, A.M., Cheung, C.S., Yung, K.F. Study of combustion, performance and emissions of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/alcohol blends having the same oxygen concentration. *Energy*, 157 (2018), 258-269.

Global sulphur cap 2020, DNV GL. 2018. 27 p.

Hannula, I., Kurkela, E. Liquid transportation fuels via large-scale fluidisedbed gasification of lignocellulosic biomass. VTT TECHNOLOGY 91: Finland, 2013. 126 p.

Yasin, M.H.M., Mamat, R., Yusop, F.A., Najafi, G. Comparative Study on Biodiesel-methanol-diesel Low Proportion Blends Operating with a Diesel Engine. *Energy Procedia*, 75 (2015), 10-16.

Ibrahim, A. An experimental study on using diethyl ether in a diesel engine operated with diesel-biodiesel fuel blend. *Engineering Science and Technology an International Journal*, 21 (2018), 2024-1033.

Yilmaz, N. Effects of intake air preheat and fuel blend ratio on a diesel engine operating on biodiesel–methanol blends. *Fuel*, 94 (2012), 444-447.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION. IEA publication. 2017, 162 p.

Jamrozik, A. The effect of the alcohol content in the fuel mixture on the performance and emissions of a direct injection diesel engine fueled with diesel-methanol and diesel-ethanol blends. *Energy Conversion and Management*, 148 (2017), 461-476.

Karabektas, M., Ergen, G., Hosoz, M. Effects of the blends containing low ratios of alternative fuels on the performance and emission characteristics of a diesel engine. *Fuel*, 112 (2013), 537-541.

Komisijos ataskaita Europos parlamentui ir tarybai dėl sieros kiekio jūriniame kure standartų, nustatytų Direktyvoje 2016/802/ES dėl sieros kiekio mažinimo tam tikrose skystojo kuro rūšyse, įgyvendinimo ir laikymosi. COM (2018) 188 final.

Kumar, S., Cho, J.H., Park, J., Moon, II. Advances in diesel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (2013), 46 – 72.

Landalv, I. METHANOL AS A RENEWABLE FUEL –A KNOWLEDGE SYNTHESIS. *Report from an f3 project*, (2017), 122 p.

Lapuerta, M., Rodriguez-Fernandez, J., Fernandez-Rodriguez, D., Patino-Camino, R. Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels. *Fuel*, 199 (2017), 332 – 338.

Laquaniello, G., Centi, G., Salladini, A., Palo, E., Perathoner, S., Spadaccini, L. Waste-to-methanol: Process and economics assessment. *Bioresource Technology*, 243 (2017), 611 – 619.

Lin, C.Y. Strategies for promoting biodiesel use in marine vessels. *Marine Policy*, 40 (2013), 84-90.

M.H.M. Yasin, R. Mamat, A.F. Yusop, A. Aziz, G. Najafi. Comparative study on biodiesel-methanol-diesel low proportion blends operating with a diesel engine. *Energy Procedia*, 75 (2015), pp. 10-16

Mahmudul, H.M., Hagos, F.Y., Mamat, R., Abdul Adam, A., Ishak, F.W., Alenezi, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72 (2017), 497-509.

Mofijur, M., Atabani, A.E., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Masun, B.M. A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks on engine performance and emissions production: A comparative evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23 (2013), 391-404.

- Noor, C.W. M., Noor, M., Mamat, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94 (2018), 127-142.
- Othman, E.M., Adam, A., Najafi, G., Mamat, R. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80 (2017), 694-709.
- Ozer, C., Erkan, O., Serdar, Y. Combustion and exhaust emissions of canola biodiesel blends in a single cylinder DI diesel engine. *Renew Energy*, 109 (2017), 73 – 82.
- Pan, H., Pournazeri, S., Princevac, M., Miller, J., Mahalingam, S., Khan, M., Jayaram, V., Welch, W. Effect of hydrogen addition on criteria and greenhouse gas emissions for a marine diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 11336-11345.
- Perez-Fortes, M., Schoneberger, J.C., Boulamanti, A., Tzimas, E. Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*, 161 (2016), 718 – 732.
- Pfoser, S., Schauer, O., Costa, Y. Acceptance of LNG as an alternative fuel: Determinants and policy implications. *Energy policy*, 120 (2018), 259-267.
- Sayin, C., Ilhan, M., Canakci, M., Gumus, M. Effect of injection timing on the exhaust emissions of a diesel engine using diesel–methanol blends. *Renewable Energy*, 31 (2009), 1261-1269.
- Singh, S.P., Singh, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010), 200-2016.
- Soni, D.K., Gupta, R. Application of nano emulsion method in a methanol powered diesel engine. *Energy*, 126 (2017), 638-648.
- Soni, D.K., Gupta, R. Numerical investigation of emission reduction techniques applied on methanol blended diesel engine. *Alexandria Engineering Journal*, 55 (2016), 1867-1879.
- Soni, D.K., Gupta, R. Optimization of methanol powered diesel engine: A CFD approach. *Applied Thermal Engineering*, 106 (2016), 390-398.
- Svanberg, M., Ellis, J., Lundgren, J., Landval, I. Renewable methanol as a fuel for the shipping industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94 (2018), 1217-1228.

Thomson, H., Corbett, J., Winebrake, J. Natural gas as a marine fuel. *Energy Policy*, 87 (2015), 153 – 167.

Tian, J., Tan, J., Hu, N., Liu, T., Wang, Y., Zhong, H., Cheng, J., Zhang, X. Characteristics analysis for total volatile organic compounds emissions of methanol-diesel fuel. *Journal of the Energy Institute*, 91 (2018), 527-533.

Top 10 sources for biofuel, (2015), prieiga internete: <<https://www.seeker.com/top-10-sources-for-biofuel-1769457447.html>>

UNCTAD (United Nations Conference on Trade and Development). Review of Maritime Transport. Geneva: UNCTAD. Prieiga internete: <http://unctad.org/en/PublicationsLibrary/rmt2016_en.pdf>.

Using Methanol Fuel in the MAN B&W ME-LGI Series, prieiga internete: <https://marine.mandieselturbo.com/docs/librariesprovider6/technical-papers/5510-0172-00ppr_using-methanol-fuel-in-the_low.pdf?sfvrsn=18>

Vogler, F., Sattler, G. Hydrogen-fueled marine transportation. *Compendium of Hydrogen Energy*, 4 (2016), 35 – 65.

Zhou, D.Z., Yang, W.M., An, J., Li, J., Shu, C. A numerical study on RCCI engine fueled by biodiesel/methanol. *Energy Conversion and Management*, 89 (2015), 798 – 807.

Zincir, A., Deniz, C. An investigation of hydrogen blend fuels applicability on ships INT-NAM 2014. *2nd International Symposium on Naval Architecture and Maritime*, (2014), 137-147.

ALTERNATIVE FUELS FOR MARINE APPLICATIONS: BEHAVIOUR OF METHANOL AND BIODIESEL ON PROPERTIES OF MARINE DIESEL OIL

K. Daškevičienė

Summary

Every year transport sector getting bigger. Because of increasing cargo transported at sea, need increase amount of cargo ships, but it cause more emissions at atmosphere. Bigger amount of emissions monitored faster climate changes, environment acidification and stratosphere ozone depletion. These effects directly contributes to global anthropogenic environment problems. To reduce emissions effect is suggested to use alternative fuels which are made from renewable sources. In the literature the best choice of this alternative fuel for sea transport are biodiesel and methanol.

During the study was composed 20 mixtures with different amount of biodiesel and methanol. In ten mixtures the amount of biodiesel are 6,8 vol.% and in other 10 mixtures with 10 vol. % biodiesel. Each mixture have different amount of methanol, which are 5, 10, 20, 22, 24, 26, 28, 30 vol. %. To increase quality of mixtures homogeneity, we use done literature analysis for choosing additives – dodecanol 1 vol. % and 2-ethylhexyl nitrate 0,5 vol. %. Were investigated properties of mixtures: density, kinematic viscosity, flash point, gross calorific value, cloud point, pour point, mixtures distillation and calculated cetane index.

Established that at the composed mixtures of marine diesel-biodiesel-methanol after increase amount of biodiesel 3,2 vol. %, density of mixture increasing 0,7 %, gross calorific value – 1 %, flash point – 4 %, kinematic viscosity – 7 %. Also noticed that biodiesel increasing cloud point of mixture by 1 °C and reducing cetane index by 5 %.

Established that by increasing amount of methanol in mixture with 6,8 % of biodiesel from 5 to 30 vol. %, density decreasing 1 %, gross calorific value by – 13 %, kinematic viscosity – 26 %, cloud point - 7°C, pour point temperature increasing by 3°C and cetane index by 13 %.

Established that by increasing amount of methanol in mixture with 10 % of biodiesel from 5 to 30 vol. %, density decreasing 2 %, gross calorific value by – 16 %, kinematic viscosity – 18 %, cloud point - 7°C, pour point temperature increasing by 3°C and cetane index by 9 %.

Established that mixtures with methanol, even 5 vol. % of it, decreasing flash point and it does not match requirements of the ISO8217:2017 standard.

Considering on the results of studies was found that mixtures can be used as fuel which contains up to 10 vol. % of biodiesel, same amount of methanol and with 1 vol. % dodecanol and 0,5 vol. % 2-ethylhexyl nitrate additives.

Keywords: marine diesel, methanol, biodiesel, alternative fuels.

PRIEDAI

1 priedas. Tyrimuose naudojamo jūrinio dyzelino kokybės rodikliai

	Kokybės rodikliai	Norma	Faktiškai	Metodai
1.	Cetanis skaičius, ne mažesnis kaip	51,0	51,3	LST EN ISO 5165 LST EN 15195
2.	Cetanis indeksas, ne mažesnis kaip	46,0	50,9	LST EN 4264
3.	Tankis, esant 15 °C, kg/m ³	820-845	839	LST EN ISO 3675
4.	Policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekis, % masės, ne didesnis kaip	8,00	4	LST EN 12916
5.	Sieros kiekis, mg/kg, ne didesnis kaip	10,0	8,2	LST EN ISO 20846
6.	Pliūpsnio temperatūra, °C	Aukštesnė kaip 55	63	LST EN 2719
7.	Koksingumas (produkto distiliavimo 10 % likučio), % masės, ne didesnis kaip	0,30	0,02	LST EN ISO 10370
8.	Pelenu kiekis, % masės, ne didesnis kaip	0,01	0,01	LST EN 6245
9.	Vandens kiekis, mg/kg, ne didesnis kaip	200	31	LST EN ISO 12937
10.	Teršalų kiekis, mg/kg, ne didesnis kaip	24	4	LST EN 12662
11.	Vario plokštelės korozija (3h esant 50 °C), korozijos laipsnis, ne didesnis kaip	I klasė	1a	LST EN ISO 2160
12.	Oksiduotų medžiagų kiekis, g/m ³ , ne didesnis kaip	25	4	LST EN 12205
13.	Oksidacinio stabilumo trukmė, h ne mažesnė kaip	20	46	LST EN 15751
14.	Tepumo savybės, nusidėvėjimo skersmuo (WSD), esant 60 °C, ne daugiau kaip		200	LST EN ISO12156-1
15.	Klampa, esant 40 °C, mm ² /s	2,00-4,50	2,80	LST EN 3104
16.	Distiliacijos charakteristikos: Distiliato kiekis esant 250 °C, % tūrio, ne didesnis kaip Distiliato kiekis esant 350, % tūrio ne mažesnis kaip 95 % distiliato kiekis esant temperatūrai, °C, ne aukštesnei kaip	65 85 360	33 95 350	LST EN ISO 3405
17.	Ribinė filtruojamumo temperatūra, °C, ne aukštesnė kaip	Minus 15	Minus 19	LST EN 116
18.	Alkilnitrato kiekis, % tūrio	Nustatoma	0,078	LST EN ISO 13759
19.	Drumstimosi temperatūra, °C	Nustatoma	Minus 3	LST EN 23015
20.	RRME kiekis, % tūrio	6,5-7,0	6,8	LST EN ISO 14078
21.	Įvesto RRME tankis, esant 15 °C, pagal dozuojamo RRME tanki tyrimo duomenis, kg/m ³	nurodoma	883,3	LST EN ISO 3675
22.	Mangano kiekis, mg/l, ne didesnis kaip	2,0	<0,5	Per EN 16576

2 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių su 6,8 tūr. % biodyzelino distiliacijos, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai.

	M0B6,8 be priedų	M0B6,8 su priedais	M5B6,8	M10B6,8	M20B6,8	M22B6,8	M24B6,8	M26B6,8	M28B6,8	M30B6,8
1-mas lašas	135	124	62	61	62	65	65	65	64	65
5 ml	198	192	125	65	65	66	66	66	66	66
10 ml	210	201	198	67	66	66	66	66	66	66
15 ml	221	212	205	173	67	66	66	66	66	66
20 ml	230	223	215	193	199	66	66	67	66	66
25 ml	238	231	225	205	211	189	198	67	66	66
30 ml	245	240	234	216	221	199	210	205	204	66
35 ml	256	249	243	224	231	208	224	218	214	205
40 ml	264	255	251	234	241	228	233	227	226	215
45 ml	272	267	261	243	249	236	244	238	235	227
50 ml	281	275	270	254	259	251	252	249	245	239
55 ml	293	289	279	264	266	259	262	258	258	249
60 ml	301	294	285	278	277	267	273	266	265	262
65 ml	309	303	296	289	288	275	284	280	277	274
70 ml	314	311	305	298	297	289	296	291	284	284
75 ml	322	320	314	301	306	294	306	300	293	297
80 ml	332	329	324	315	312	309	318	311	302	309
85 ml	339	336	335	328	324	320	329	321	326	316
90 ml	342	345	349	339	338	338	345	333	339	345
95 ml	352	352	356	348	354	351	356	349	350	356
Likutis	1,8	1,8	1,6	1,8	1,6	1,8	2,0	1,8	1,6	1,6

3 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių su 10 tūr. % biodyzelino distiliacijos, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai.

	M0B10 be priedų	M0B10 su priedais	M5B10	M10B10	M20B10	M22B10	M24B10	M26B10	M28B10	M30B10
1-mas lašas	123	115	60	61	61	61	63	62	62	61
5 ml	199	173	102	62	62	63	65	63	64	62
10 ml	209	201	137	64	64	64	65	65	64	64
15 ml	217	205	179	154	148	65	66	65	65	65
20 ml	225	214	201	178	157	66	66	65	66	65
25 ml	232	236	215	203	176	168	154	66	66	66
30 ml	240	241	222	211	199	184	178	168	158	66
35 ml	252	251	226	219	205	196	189	185	177	169
40 ml	261	259	260	249	236	224	215	204	198	191
45 ml	270	270	265	253	246	239	226	219	211	208
50 ml	278	277	273	263	252	249	246	239	235	234
55 ml	285	286	275	269	259	256	249	250	248	239
60 ml	294	301	289	275	267	263	258	256	255	250
65 ml	303	308	295	281	275	270	266	261	258	255
70 ml	311	315	304	293	286	279	278	270	264	263
75 ml	320	323	310	299	291	289	286	283	274	269
80 ml	328	330	318	306	299	294	291	289	286	280
85 ml	331	334	329	320	306	301	299	296	295	289
90 ml	337	339	332	327	315	310	307	301	299	295
95 ml	350	352	348	332	324	323	320	318	317	310
Likutis	1,8	1,9	1,9	1,6	1,6	1,8	1,6	1,6	1,6	1,8

4 priedas. ISO 8217:2017 standare nurodytos jūrinio dyzelino parametrų ribos

Test	Unit	Test Method					Limits	Grade					
		ASTM	IP	ISO	DMX	DMA		DFA	DMZ	DFZ	DMB	DFB	
Viscosity at 40°C	mm ² /s (cSt)	D445	71	3104*	5.500 1.400	max. min.	6.000 2.000	6.000 3.000	6.000 3.000	11.00 2.000	11.00 2.000		
Density at 15°C	kg/m ³	D1298	160	3675* or 12185	-	max.	890.0	890.0	890.0	900.0	900.0		
Cetane index	-	4737	380	4264*	45	min.	40	40	40	35	35		
Sulphur	mass %	D4294	336	8754*, 14596	1.00	max.	1.00	1.00	1.00	1.50	1.50		
Flash point	°C	D93	34	2719*	43	min.	60	60	60	60	60		
Hydrogen sulphide	mg/kg	-	570*	-	2.00	max.	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
Acid number	mg KOH/g	D664*	-	-	0.5	max.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
Total sediment hot filtration	mass %	-	375	10307-1*	-	max.	-	-	-	0.10	0.10		
Oxidation stability	g/m ³	-	388	12205*	25	max.	25	25	25	25*	25*		
FAME	volume %	D7963*	579	-	-	max.	-	7.0	-	7.0	7.0		
Carbon residue, micro	mass %	D4530	398	10370*	0.30	max.	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
Cloud point	°C	-	219	3015	-16	max.	-	-	-	-	-		
Pour point													
Winter quality	°C	D97	15	3016*	-	max.	-6	-6	-6	0	0		
Summer quality	°C	D97	15	3016*	-	max.	0	0	0	6	6		
Appearance	-	-	-	-	-	-	Clear and bright					-	
Water	volume %	D95	74	3733*	-	max.	-	-	-	0.30	0.30		
Ash	mass %	D482	4	6245*	0.01	max.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
Lubricity [†]	µm	-	-	12156-1*	520	max.	520	520	520	520*	520*		