

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**  
JŪROS TECHNOLOGIJŲ IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS  
INŽINERIJOS KATEDRA

Birutė Bušniauskė

**C4-C5 ALKOHOLIŲ IR PANAUDOTO ALIEJAUS MIŠINIŲ  
POVEIKIO JŪRINIO DYZELINO CHARAKTERISTIKOMS  
TYRIMAS**

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos  
magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovas: Lekt. dr. Žilvinas Kryževičius

KLAIPĖDA, 2021

Klaipėdos Universitetas

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos magistro baigiamasis darbas

## **C4-C5 ALKOHOLIŲ IR PANAUDOTO ALIEJAUS MIŠINIŲ POVEIKIO JŪRINIO DYZELINO CHARAKTERISTIKOMS TYRIMAS**

Autorius: B. Bušniauskė

Darbo vadovas: Lekt. dr. Žilvinas Kryževičius

### **ANOTACIJA**

Švari ir tvari energija bei kuras tampa vis svarbesni uždaviniai šiuolaikinėje visuomenėje. Nors jūrų transporto pranašumai yra dideli transportavimo pajėgumai, didelis saugumas ir mažos eksploatacijos išlaidos, palyginti su kitais transportavimo būdais. Tačiau, nepaisant šių pranašumų, didelis NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ir kietųjų dalelių išleidimas į orą naudojant jūrinius dyzelinius variklius kelia didelę aplinkos taršą uostuose ir pakrančių teritorijose. Dėl didelio judumo, ploto ir laivų transporto paklausos poveikis aplinkai ir žmonių sveikatai sustiprėja. Tad mokslininkų tikslas yra alternatyvaus kuro panaudojimo galimybių tyrimai. Kadangi biomasė yra laikoma daug žadančia alternatyva iškastiniam kurui, visame pasaulyje dedama daug pastangų atsinaujinančią biomasę paversti biokuru.

Darbo metu buvo sukomponuoti mišiniai su jūriniu dyzeliniu kuru, panaudotu aliejumi ir C4-C5 alkoholiais bei nustatomos pagrindinės jūriniam kurui keliamos kokybės charakteristikos. Gauti rezultatai palyginti su jūrinio kuro kokybės standartu ISO 8217.

Baigiamąjį darbą sudaro: 47 puslapiai, 2 lentelės, 17 paveikslų.

**Raktiniai žodžiai:** jūrinis dyzelinas, 2-metil-1-propanolis, 1-butanolis, 3-metil-1-butanolis, 1-pentanolis, panaudotas aliejus.

# TURINYS

<b>ĮVADAS</b> .....	3
<b>I. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	4
1. 1. Reikalavimai jūriniam kurui ir jo poveikis aplinkai.....	4
1. 2. Jūrinis kuras.....	5
1. 3. Biodegalai.....	7
1. 4. Jūrinio dyzelino priedai .....	10
1. 5. Jūrinio dyzelino komponavimui naudojami biodegalai .....	11
<b>II. TYRIMO METODAI</b> .....	17
2. 1. Tyrimo objektas.....	17
2. 2. Kokybiniai jūrinio dyzelino tyrimo metodai .....	18
<b>III. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	23
3. 1. Mišinių kinematinės klampos tyrimo rezultatai .....	23
3. 2. Mišinių tankio tyrimo rezultatai .....	24
3. 3. Mišinių distiliacijos charakteristikų nustatymo atmosferos slėgyje rezultatai .....	25
3. 4. Mišinių cetaninio skaičiaus skaičiavimo rezultatai .....	28
3. 5. Mišinių pliūpsnio temperatūros nustatymo rezultatai .....	29
3. 6. Mišinių pelenų kiekio tyrimo rezultatai .....	30
3. 7. Mišinių drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai .....	31
3. 8. Mišinių stingimo temperatūros tyrimo rezultatai .....	32
3. 9. Mišinių oksidacinio stabilumo nustatymo rezultatai.....	33
3. 10. Mišinių šilumingumo skaičiavimo rezultatai .....	34
3. 11. Rezultatų apibendrinimas .....	35
<b>IŠVADOS</b> .....	37
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	38
<b>SUMMARY</b> .....	44
<b>PRIEDAI</b> .....	45

## IVADAS

Didėjant laivybos veiklai, didėja energijos poreikis. Per metus jūriniuose dyzeliniuose varikliuose yra sunaudojama naftos produktų, kuriems pagaminti reikia apie 60 mln. barelių žaliavinės naftos. Todėl, atsižvelgiant į iškastinio kuro senkančius šaltinius, būtina ieškoti alternatyvių degalų norint patenkinti laivybos rinkos paklausą.

Šiuo metu pagrindinis komercinis jūriniam dyzeliniam varikliams skirtas biokuras yra biodyzelinas, gamtinės dujos ir metanolis. Tarp jų biodyzelinas turi keletą privalumų, tokių kaip atsinaujinamumas, esamų variklių suderinamumas, mažas toksiškumas ir mažesnis išskiriamų emisijų kiekis. (Dharmos et al., 2016).

Biodyzelinas gali būti tiesiogiai naudojamas laivybai nmodifikuojant variklio. Naudojant jį kaip jūrų transporto kurą galima sumažinti kietųjų dalelių emisiją, tačiau NO<sub>x</sub> emisija gali padidėti. Nepaisant to, biodyzelinas laikomas perspektyviausia ir patraukliausia alternatyva. Metanolis ir gamtinės dujos nors ir yra techniškai galimi būdai sumažinti išmetamų teršalų kiekį iš laivų, tačiau jie reikalauja papildomų investicijų degalų laikymui bei laivų eksploatacijai (Ni et al., 2020).

Siekiant atitikti vis griežtesnius išmetamųjų teršalų kiekio reglamentus, jūriniam dyzeliniam varikliams taikomos trys išmetamųjų teršalų mažinimo strategijos: kuro technologijos, valymas cilindre ir išmetamųjų dujų antrinis valymas. Šiuo metu perspektyviausiu bei lengviausiai įgyvendinamu metodu laikomos – kuro technologijos. Ši strategija pagrįsta degalų maišymu su priedais (Ryu et al., 2016). Nustatyta, kad deguonies turintys priedai tokie, kaip alkoholiai gerina degalų savybes, dėl geresnio degimo variklyje mažina emisijas. Trečias komponentas – panaudotas aliejus įvestas charakteristikų koregavimui. Taigi, atsižvelgiant į tai darbo metu buvo nagrinėjamas panaudoto aliejaus ir alkoholių, turinčių keturis bei penkis anglies atomus savo struktūroje, poveikis jūrinio dyzelino charakteristikoms.

**Darbo tikslas** – įvertinti bazinio jūrinio dyzelino, butanolio ir pentanolio bei jų izomerų mišinių su panaudotu saulėgrąžų aliejumi poveikį jūrinio dyzelino kokybės charakteristikoms ir galimybę naudoti sukomponuotus mišinius kaip jūrinius degalus.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Išnagrinėti literatūros šaltiniuose aprašytus jūrinio kuro reikalavimus, alternatyvaus kuro galimybes bei rūšis.
2. Sukomponuoti bazinio jūrinio dyzelino, butanolio ir pentanolio bei jų izomerų mišinius su panaudotu saulėgrąžų aliejumi ir nustatyti jų poveikį jūrinio dyzelino kokybės rodikliams.
3. Gautus duomenis palyginti su jūrinio kuro kokybės standartu ISO 8217 bei įvertinti galimybę naudoti sukomponuotus mišinius kaip jūrinį kurą.

# I. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1. 1. Reikalavimai jūriniam kurui ir jo poveikis aplinkai

Švari ir tvari energija bei kuras tampa vis svarbesni intensyvioje dvidešimt pirmojo amžiaus plėtroje. Kadangi biomasė buvo laikoma daug žadančia alternatyva iškastiniam kurui, visame pasaulyje buvo dedama daug pastangų, atsinaujinančią biomasę paversti biokuru. Iki šiol sukurtos technologijos biomasės medžiagoms paversti kuru leido gauti kietą, skystą ir dujinį kurą. (Soo-Young, 2020).

Siekiant skatinti biodegalų panaudojimą kure Europos sąjunga yra išleidusi Europos parlamento ir tarybos direktyvą 2015/1513, kurioje yra aprašomas degalų kiekis pagamintas iš atsinaujinančių energijos šaltinių. Vadovaujantis šiuo dokumentu valstybės narės turi užtikrinti, kad iki 2020 m. atsinaujinančių išteklių energijos dalis, sunaudojama visų rūšių transporte, sudarytų bent 10proc. tos valstybės narės transporto sektoriaus galutinio energijos suvartojimo. Kaip vienas perspektyviausių įgyvendinimo būdų yra nurodomas biodegalų maišymas su iškastiniu kuru. Tikimasi, kad jį taikant įnašas šioje srityje bus didžiausias. Direktyvoje taip pat pabrėžiamas efektyvaus energijos vartojimo transporto sektoriuje poreikis, kuris yra neatidėliotinas, nes tikėtina, kad, nuolat augant bendrai transportui reikalingos energijos paklausai, bus vis sunkiau pasiekti privalomą atsinaujinančių išteklių energijos naudojimo procentinę dalį.

Išmetamosios dujos, išsiskiriančios deginant iškastinį kurą laivų varikliuose, susideda iš skirtingų komponentų, tokių kaip anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>), anglies monoksidas (CO), azoto oksidai (NO<sub>x</sub>), sieros oksidai (SO<sub>x</sub>), angliavandeniliai (HC) ir kietosios dalelės (PM), o jų neigiamas poveikis aplinkai ir žmonėms yra ryškesnis, kai laivai daugiau laiko praleidžia šalia apgyvendintų rajonų (Monteiro et al., 2018). Remiantis Tarptautinės jūrų organizacijos (TJO) trečiuoju šiltnamio efektą sukeliančių dujų (ŠESD) tyrimu, 2012 m. Tarptautinė laivyba sudarė 2,1 proc. viso pasaulio ŠESD ir tikėtina, kad iki 2050 m. pabaigos šis kiekis gali išaugti nuo 50 iki 250 proc. Jungtinių tautų organizacijai manant, kad kiekvienas sektorius turėtų proporcingai dalyvauti mažinant ŠESD, laivybos sektorius yra priverstas sumažinti savo anglies pėdsaką. Pagal naujausius išmetamųjų teršalų tikslus tarptautinė laivyba turi sumažinti savo sukuriamą anglies pėdsaką 40 proc. iki 2030 m., o iki 2050 m. tikimasi – bent 70 proc., palyginti su 2008 m. (Perčić et al., 2020).

Anglies pėdsaką galima sumažinti taikant tam tikras technines ir operacines priemones. (Bouman et al., 2017). Iš techninių priemonių efektyviausias būdas sumažinti anglies dioksido kiekį laivybos sektoriuje yra įprasto iškastinio kuro pakeitimas alternatyviais – švaresniais degalais, kuriuose yra mažiau anglies. Daugeliu atvejų alternatyviuose degaluose taip pat yra mažai azoto ir sieros, o tai svarbu laivams, dirbantiems išmetamųjų teršalų kontrolės rajonuose, kur išmetamųjų teršalų

reikalavimai yra griežtesni nei pasaulinei laivybai. (Chen et al.,2018). Tačiau alternatyvių degalų pritaikymas jūrų sektoriuje labai priklauso nuo laivyno tipo, laivo eksploatavimo, laivo techninių rodiklių, investicijų sąnaudų, poveikio aplinkai ir geografinės padėties, netiesiogiai lemiančios alternatyvių degalų prieinamumą, todėl pasauliniu mastu reikėtų skatinti ne tik alternatyvių degalų pritaikymą jau esamuose varikliuose, bet ir naujų – ekonomiškesnių laivų statybą. (Perčić et al., 2020).

## 1. 2. Jūrinis kuras

Jūrų transporto pranašumas yra didelė transportavimo geba, saugumas ir mažos eksploatacijos išlaidos, palyginti su kitais transportavimo būdais Tačiau, nepaisant šių pranašumų, masinis NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ir kietųjų dalelių išmetimas naudojant jūrinius dyzelinius variklius kelia didelę aplinkos taršą uostuose ir pakrančių teritorijose. (Blasco et al., 2014). Dėl didelio judrumo, didelio ploto ir laivų veiklos savybių poveikis aplinkai ir žmonių sveikatai sustiprėja. Jūriniuose dyzeliniuose varikliuose kasmet sudega apie 60 mln. barelių žaliavinės naftos. Tai reiškia, kad per metus išmetama beveik tūkstantis mln. tonų CO<sub>2</sub> ekvivalentų, daugiau kaip 20 mln. tonų NO<sub>x</sub>, daugiau kaip 10 mln. tonų SO<sub>x</sub> ir daugiau nei 1 mln. tonų kietųjų dalelių. (Gabina et al., 2019). Be to, palyginti su automobilių degalais, jūrinio kuro kokybė yra prasta, o tai prisideda prie padidėjusio išmetamųjų teršalų kiekio. Pavyzdžiui, sunkusis mazutas (HFO), skirtas varyti vandenynuose plaukiantiems laivams, yra žemiausios kokybės naftos produktas išskiriantis daug išmetamųjų dujų. (Mohd Noor et al.,2018). Be to, didėja susirūpinimas šiltnamio efektą sukeliančių dujų (ŠESD) išmetimu iš laivų variklių. (Leaper, 2019). Laivų išmetamas NO<sub>x</sub>, sieros dioksidas (SO<sub>2</sub>) ir anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>) sudaro atitinkamai 15, 4–9 ir 2,7 proc. pasaulinės antropogeninės taršos. Augant laivybos pramonei ir verslo veiklai, kiekvienais metais jūrų transportas į aplinką išleis daugiau ir daugiau dujų ir kietųjų dalelių. O atsižvelgiant į tai, kad pagrindinis šiltnamio efektą sukeliančių dujų šaltinis yra iškastinio kuro deginimas matoma, kad energijos ir transporto sektoriai aplinkai daro didelę įtaką. (Odeh and Cockerill, 2008).

Laivuose naudojami lėti, vidutiniai ir greiti dyzeliniai varikliai. Lėto greičio dyzeliniai varikliai naudojami įvairių tipų laivuose. Jų savitosios degalų sąnaudos 170 g kWh<sup>-1</sup>, sukimosi dažnis 60–350 aps. min<sup>-1</sup>. Vidutinio greičio varikliai daugiausia naudojami vidutinio dydžio laivams; jų savitosios degalų sąnaudos 190 g kWh<sup>-1</sup>, greitis 350–750 aps. min<sup>-1</sup>. Greitaeigiai vidaus degimo varikliai daugiausia naudojami mažiems laivams, taip pat kaip pagalbiniai varikliai visų tipų laivuose; jų savitosios degalų sąnaudos 200 g kWh<sup>-1</sup>, sukimosi dažnis viršija 750 aps. min<sup>-1</sup>.

Yra aiškus modelis: kuo didesnis variklio alkūninio veleno sukimosi dažnis, tuo aukštesni reikalavimai degalams. Tai paaiškinama tuo, kad didėjant sukimosi dažniui, sutrumpėja laikas, per

kurį turi įvykti mišinio formavimasis ir kuro degimo procesai. Lėtojo ir vidutinio greičio dyzeliniams varikliams daugiausia buvo naudojamas sunkusis kuras, mažesni klampumo ir užterštumo kokybės reikalavimai, palyginti su didelio sukimosi greičio dyzeliniams varikliams naudojamais degalais. Todėl naudojant sunkųjį kurą, būtina naudoti papildomą kuro apdorojimo sistemą, užtikrinančią degalų valymą ir šildymą prieš įleidžiant jį į tiekimo baką. (Corbett et al., 2003).

Jūrinis kuras skirstomas į dvi klases:

- distiliacinis kuras, sudarytas iš lengvųjų frakcijų, pasižymintis mažomis klampumo vertėmis, kurių intervalas yra nuo 2,5 iki 14,0 cSt ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ );
- sunkusis kuras, susidedantis iš sunkiųjų likutinių frakcijų mišinių, jo klampumas yra platus – 30–700 cSt ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Dėl ribotų išteklių ir didelių distiliacinių degalų kainų (1,5–2,0 kartus viršija sunkiojo kuro sąnaudas) dyzelinas dažniausiai naudojamas tais atvejais, kai variklis ir papildoma degalų sistema, nepritaikyta naudoti sunkiojo mazuto. Iš viso laivuose dyzelino yra sunaudojama tik 6–12 proc. lyginant su visu sunaudojamu jūriniu kuru. (Zamiatina, 2016).

Terminas jūrinis dyzelinas (MDO) paprastai apibūdina jūrinį kurą, kurį sudaro įvairūs distiliatų (dar vadinamų jūriniu gazoliu) ir mazuto mišiniai. Skirtingai nuo sausumoje naudojamo dyzelinio kuro, kuris naudojamas lengviesiems automobiliams ir sunkvežimiams, jūrinė dyzelinė alyva nėra grynas distiliatas. Skirtingą jūrinio dyzelino sumaišymo santykį galima tiesiogiai kontroliuoti perdirbimo procesuose arba sumaišant paruoštą jūrinį kurą. Jūrinis dyzelinas yra panašus į dyzelinį kurą, tačiau jo tankis didesnis. Skirtingai nuo mazuto (HFO), jūrinio dyzelino sandėliavimo metu nereikia kaitinti, nes jo klampumas yra daug mažesnis.

Jūrinis dyzelinas kartais vartojamas sinonimu su terminu „tarpinis mazutas“ (IFO). Terminas jūrinis dyzelinas reiškia mišinius su labai maža mazuto dalimi. Todėl kai kuriuose vadovėliuose ši jūrinio dyzelino rūšis taip pat priskiriama distiliatui, o tai reiškia, kad ji taip pat priskiriama viduriniam distiliatui. Kita vertus, tarpiniuose mazutuose yra didesnė mazuto dalis. Todėl kai kuriuose vadovėliuose, standartuose / normose ir leidiniuose IFO tipai, kuriuose yra ypač daug mazuto, yra klasifikuojami kaip mazutas. Dėl to apibendrinant galima teigti:

- Jūrinė dyzelinė alyva apskritai: distiliatų ir mazuto mišinys.
- Jūrinė dyzelinė alyva siaurąja prasme: distiliatų ir mazuto mišinys, tačiau turintis labai mažą mazuto kiekį.
- Tarpinis mazutas (IFO): jūrinis dyzelinas su didesniu mazuto kiekiu.

Pagal tarptautinį standartą ISO 8217 „Naftos produktai – kuras (F klasė)“, jūriniam dyzelinui, kuriame yra mažesnė mazuto dalis, priskiriama DMB ir RMA 10 degalai. Jūrinio dyzelino DMB mazutas, kuris pagal ISO 8217 klasifikuojamas kaip distiliatas, daugiausia gaunamas iš mazuto likučių cisternose, kuriose laikomas DMB. Dėl šios taršos sunkiuoju mazutu jo spalvos pokyčiai gali

būti nuo šviesiai rudos iki juodos. Šiais laikais, kai išmetamų teršalų kiekio ribos tampa vis griežtesnės, DMB, kuriame yra gana didelis sieros kiekis, apie 2 proc., naudojamas daug rečiau.

Pagal ISO 8217, jūriniai dyzeliniai degalai RMA 10 yra priskiriami likutiniam kurui. Jo klampa yra panaši į DMB, tačiau turi didesnę leistiną sieros kiekį – 3,5 proc., taip pat šiuose degaluose yra didesnė mazuto dalis. Todėl šios rūšies degalai yra tamsesni nei DMB. Jo spalvų spektras prasideda nuo tamsiai rudos ir baigiasi juoda spalva.

Tarpiniai mazutai yra juodi dėl didesnio mazuto kiekio. Pagal ISO 8217 IFO kuras turintis RME, RMG ir RMK žymėjimus pasižymi didele klampa (virš  $180\text{mm}^2\text{ s}^{-1}$ ) ir yra laikomas degalų likučiu. Šios jūrinės dyzelinės alyvos yra tokios klampios, kad jas reikia pašildyti, norint pumpuoti.

Skirtingi jų maišymo santykiai leidžia naudoti jūrinę dyzelinę alyvą daugelyje skirtingų variklių. Lengvesnės versijos, tokios kaip DMB ir RMA 10, naudojamos mažesniems vidutinio ir didelio greičio jūriniam varikliams ir pagalbiniam jėgos agregatams, taip pat pagalbiniam varikliams varyti labai dideliuose laivuose, o klampusis IFO 380 dažniausiai naudojamas dideliuose agregatuose. Lengva ir mažai sieros turinti dyzelinė alyva kartais deginama ir didesniuose varikliuose – kai tik kertama teritorija, kuriai taikomos griežtesnės išmetamųjų teršalų ribos. Išplaukęs iš šios zonos, laivas vėl pereis prie jūrinių degalų, išmetančių daugiau teršalų.

### 1.3. Biodegalai

Ilgą laiką nafta ir jos produktai patenkino pasaulio energijos poreikį. Tačiau dėl visiškos priklausomybės nuo iškastinio kuro degalai senka. (Sukjit et al., 2013). Iškastinio kuro išteklių mažėjimas, nuolat didėjant energijos paklausai, skatina mokslinius tyrimus ieškoti daugiau alternatyvių energijos šaltinių. Jau dabar žinoma, kad biodegalai turi privalumų daugelyje sričių. Pavyzdžiui: komercinė vertė – kuro mišinių įvairovė, tvaresni degalai, gebėjimas sukurti papildomas darbo; klimato kaitos poveikis - šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimo mažinimas, degalai yra lengvai biologiškai skaidomi, geresnis degimo efektyvumas; vietinis poveikis – daugiau patikimumo tiekime, iškastinio kuro poreikio sumažinimas, nepriklausomybė nuo tiekėjų. (Balat, 2010). Pagrindinė šios idėjos funkcija yra pakeisti iškastinį kurą ir sumažinti anglies dvideginio išmetimą ir visuotinį atšilimą. (Babu and Anand, 2017).

Biodegalai paprastai skirstomas į 4 kategorijas: pirmos, antros, trečios ir ketvirtos kartos.

**Pirma biodegalų karta** prasidėjo praėjusio amžiaus dešimtojo dešimtmečio pabaigoje, kai Jungtinių Amerikos Valstijų kukurūzų augintojai susintetino degalus iš kukurūzų, kad patenkintų poreikį eksploatuoti savo mašinas. Pirmos kartos biodegalai buvo gaunami iš cukranendrių, kukurūzų, augalinių aliejų. (Saladini et al., 2016). Šio alternatyvaus kuro išgavimo procedūra atliekama taip, kad pirmame etape aliejai išgaunami iš augalų, tada jie filtruojami tolimesniam

priemaišų atskyrimui. Vėliau aliejaus tinkamumas yra tikrinamas leidžiant jam valandą nusistovėti uždarame inde. Tuo metu paruošiamas natrio hidroksido (NaOH) ir metanolio mišinys, kuris yra reikalingas norint gauti natrio metoksidą ir sumaišoma su nusistovėjusia alyva. Toliau vyksta transesterinimo procesas. Mišiniui leidžiama nusistovėti 2–3 valandas. Stebima, ar neatsiranda baltos linijos, atskiriančios geltoną aliejų nuo glicerino, išryškėjus šiai linijai glicerinas yra atskiriamas, o likusi dalis yra biodyzelinas. Kukurūzai yra geriausia žaliava, nes iš jo galima gauti didžiausią išeigą – iš litro žaliavos, 960 ml biodyzelino.

Ši karta turi trūkumų, kuriuos Jungtinių Tautų ataskaita. (JT ataskaita, 2003) aiškiai nurodė, kad šie pirmosios kartos biodegalai gali sukelti neigiamą poveikį žmogaus gyvenimui, nes panaudojami maisto išteklių. Vis labiau suprantama, kad pirmos kartos biodegalai (gaminami daugiausia iš maistinių augalų, pavyzdžiui, grūdų, cukrinių runkelių ir aliejinių augalų sėklų) turi ribotas galimybes tapti konkurencingais biodegalais. (IEA, 2008).

XXI amžiaus pradžia žymi **antros kartos biodegalų** patekimą į rinką. Antroji karta taip pat žymi pažengusios biogenezės įvedimą šioje srityje. Šios kategorijos alternatyvus kuras pagrįstas aliejaus išgavimu iš šakniavaisių. Ši karta beveik neturi anglies (išsiskiriančio CO<sub>2</sub>) viso gamybos proceso metu. Įprasti antros kartos biodegalų šaltiniai yra lignoceliuliozės žaliavos, žolės, *Jatropha*, sėkliniai augalai, augalinio aliejaus atliekos, kietosios atliekos ir miško liekanos. Pagrindinis antros kartos devizas yra naudoti augalus, kurie yra netinkami žmonių maistui. (Thompson and Meyer, 2013). Jungtinėse Amerikos Valstijose dažniausiai teikiama pirmenybė kompozicinei žolei.

Vienas populiariausių sėklų pasėlis yra *Jatropha* sėkla, pasižyminti unikalia galimybe iš sėklos gauti daug energijos – apie 240 proc. Tai svarbi biodyzelino sintezės alternatyva. Indija yra viena iš *Jatropha* biodyzelino eksporto lyderių, tačiau tai, taip pat nesugebėjo būti komerciškai perspektyvu, nes ji gerai auga tik derlingoje žemėje ir, kai auginama nederlingose žemėse, produkcijos kokybė sumažėja. (Yate et al., 2020).

Perspektyviausi antros kartos biodegalų gamybai buvo panaudoti augaliniai aliejai, tačiau didelė problema, su kuria susiduriama yra tai, kad panaudoti aliejai yra pasklidę po restoranus ir namų ūkius iš kurių jus surinkti yra didelis iššūkis. (Cesar et al., 2017).

Biodyzelino gavimo procesas pirmiausia yra genetiškai modifikuotų augalų auginimas, o po to cukraus pašalinimas iš sumedėjusių šaknų. Peresterinimo procesas taikomas ekstrahuotam cukrui, po šio proceso gaunamas biodyzelinas-2 (žaliavinis dyzelinas). Antros kartos išgautas žaliavinis dyzelinas yra efektyvesnis nei pirmosios kartos, nes pasižymi didesniu stabilumu ir geresnėmis savybėmis. (Kesharwani et al., 2019)

Iš **trečios kartos biodegalų** galima gauti daugiau energijos, palyginti su ankstesnėmis kartomis. Iš trečiajai biodegalų kartai priskiriamų augalų pagamina 30 kartų daugiau energijos lyginant su sausumos augalais, tokiais kaip *Jatropha*. Manoma, kad yra 200–800 tūkst. dumblių rūšių,

tačiau šiuo metu oficialiai užregistruota tik 40 tūkst., tačiau jie yra nebrangūs ir derlingi, o tai juos ypač išskiria iš visų biodegalų rūšių. (Ananthi et al., 2021).

Dumbliai yra pasėliai, naudojami kaip trečios kartos degalų šaltiniai. Dumblių pranašumas yra tai, kad jie gali augti bet kur, bet kokio tipo vandens telkiniuose ir yra azotą fiksuojantis augalas. Tai sumažina priklausomybę ariamosios žemės bei gėlo vandens telkinių naudojimui. Ši karta laikoma tinkamiausia dėl dumblių savybės, kad jis gali augti kanalizacijos, nuotekų, druskingo vandens telkiniuose. Šiomis sąlygomis jis gali sukaupti 60 proc. aliejaus sausoje masėje. Auginimo išlaidos fotobioreaktoriuose ir atviruose tvenkinio tipo ežeruose yra gana didelės, todėl šiuo metu atliekami tyrimai siekiant sumažinti sąnaudas. Dumblių panaudojimas taip pat susiduria su iššūkiu, kad ne visos rūšys yra tinkamos naudoti pramonėje. Riebalų rūgščių mikrodumblių lipidų sudėtis gali būti netinkama naudoti biodyzeliną, nes sąlygos, reikalingos lipidams kauptis, sustabdo ląstelių augimą ir dalijimąsi, o tai smarkiai riboja biomasės gamybą. (Chowdhury and Loganathanas, 2019).

Mikrodumblių lipidų perdirbimas į biodyzeliną yra komplikotas. Nustatyta, kad mikrodumbliai sintezuoja daug įvairių lipidų ir riebalų rūgščių, kurių sudėtis dažnai atspindi prisitaikymą prie išorinių veiksnių (aplinkos sąlygų). Dėl auginimo sąlygų visi mikrodumbliai gamina aliejų (triacilgliceroliai-TAG), pagrindinę lipidų kaupimo formą eukariotų ląstelėse. Viena triacilglicerolio molekulė yra pagaminta iš trijų dažnai skirtingų riebalų rūgščių, esterintų iki 3 glicerolio hidroksilo grupių. Genetikos inžinerijoje mikrodumblių srityje pagrindinis dėmesys buvo skiriamas riebalų rūgščių modifikavimui. Dumblių rūšis ir veiksniai, kuriais ji auginama, lemia pagaminto aliejaus kiekį, beveik visada kaupiantis dideliu kiekiu aliejaus, reikia papildomų sąlygų. Veiksmingiausia sąlyga aliejaus kaupimui yra azoto trūkumas. Tačiau azoto badas riboja bendrą sistemos produktyvumą. Dideliu mastu gaunamas didžiausias lipidų kiekis yra 10–20 kartų mažesnis už teorinį maksimalų. ( Leong et al., 2018).

**Ketvirta biodegalų karta** vis dar yra kūrimo stadijoje ir nė vienas iš praktiškai sintezuotų junginių nebuvo tirtas. Iki šiol tai yra perspektyviausia ir vadinama pažangiausia biodegalų karta. Teorinės koncepcijos, kuriomis grindžiami naujos kartos principai, yra šios: Genetiškai modifikuotų augalų, kurie iš atmosferos sunaudos daugiau dioksido (CO<sub>2</sub>), kūrimas. Aliejinių augalų sėklų ir dumblių augalų derinys, siekiant skatinti sėkmingą didelio derlingumo kryžminės genetikos rūšis. Šiuo metu tuo užsiima tik kelios įmonės, populiariausia yra „Craig Venter“ sintetinė genomika, šiuo metu prototipuojanti mikroorganizmus, galinčius tiesiogiai gaminti kurą iš anglies dioksido (CO<sub>2</sub>). Tikimasi, kad iki 2050 m. ši karta bus visiškai išvystyta ir turės didelį pasisekimą pasaulio energetikos sektoriuje. (Pandey and Kumar, 2017).

#### 1. 4. Jūrinio dyzelino priedai

Didėjant energijos trūkumui ir taršos problemoms, energijos taupymas ir išmetamųjų teršalų kiekio mažinimas suvaidino lemiamą vaidmenį atliekant vidaus degimo variklių tyrimus, todėl mokslininkams būtina rasti tinkamus alternatyvius energijos išteklius. Todėl įvairūs alternatyvūs degalai atkreipė mokslininkų dėmesį. Pripažįstama, kad deguonimi prisotintas kuras, sumaišytas su jūriniu dyzelinu, gali efektyviai sumažinti KD išmetimą. (Zhang et al., 2020). Todėl šiuo metu ypač tiriami priedai tokie kaip: biodyzelinas, alkoholiai, eteriai, 2,5-dimetilfuranas ir kt. (Papagiannakis et al., 2017).

**Biodyzelinas** jau daug metų yra laikomas kaip vienas geriausių alternatyvių atsinaujinančios bioenergijos šaltinių ir yra tinkamas būdas pakeisti iškastinį dyzeliną. Maistiniai aliejai (sojos pupelės ir rapsai) yra naudojami kaip žaliava sintetinant biodyzeliną komerciniais tikslais Europoje ir Šiaurės Amerikoje. Tačiau priklausomybė nuo maistinių aliejų padidino maisto ir degalų susidūrimą, dėl kurio biodyzelinas kainuoja 75–90 proc. brangiau lyginant su iškastiniu dyzelinu. Todėl šiuo metu ieškoma galimybių, kaip panaudoti nevalgomų sėklų aliejus, kepimo aliejaus atliekas ir gyvūninių riebalų atliekas biodyzelino gamybai. (Munir et al., 2020).

Deguonies turinčių degalų (**alkoholio** pagrindu pagamintų degalų), naudojimas yra alternatyvaus kuro sprendimas, kuriam nereikia modifikuoti variklio. Tyrimais padaryta išvada, kad deguonies turinčio kuro naudojimas sumažina suodžių ir NOx išmetimą, palyginti su jūriniais dyzeliniais degalais, nes alkoholio hidroksilo grupė efektyviau mažina kietųjų dalelių išmetimą.

Didėjant anglies atomų kiekiui alkoholiuose, padidėja jų cetaninis skaičius, kaloringumas, klampa, pliūpsnio temperatūra ir tankis, sumažėja korozijos rizika. Be to, alkoholiai gali būti maišomi su dyzelinu ir kitais organiniais komponentais norint užtikrinti jų fazių stabilumą esant žemai temperatūrai. (Yilmazas et al., 2018). Kuo didesnis anglies atomų skaičius, tuo lengviau degalai susimaišo. (Atmanli, 2016).

Tiriant kitus deguonies turinčius priedus, gamybos technologija, fiziologinis ir aplinkosauginis tinkamumas, žaliavų prieinamumas yra esminiai veiksniai į kuriuos reikia atsižvelgti. Nustatyta, kad **eteriai** yra perspektyvūs produktai, atsižvelgiant į visus skirtingus gamybos aspektus. Eteriai, pagaminti apdorojant alkoholius stipriomis dehidratuojančiomis medžiagomis, parodė efektyvumą ir išmetimo rezultatus, panašius į alkoholių. (Srihari et al., 2017). Tarp skirtingų eterių pastaraisiais metais buvo išsamiai ištirtas dimetileteris (DME), nes jame yra daug deguonies ir didelis cetano skaičius. Įrodyta, kad jis puikiai tinka kaip grynas kuras vidaus degimo variklyje, o kuro pramonė sukūrė ekonomiškai efektyvų gamybos procesą ir pradėjo skatinti didelio masto gamybą. (Arcoumanis et al., 2008). Aukštesnieji eteriai, tokie kaip dietileteris (DEE), turi panašias su degimu susijusias savybes kaip DME. Be to, aplinkos sąlygomis DEE yra skysto pavidalo, todėl kurą saugiau

ir lengviau tvarkyti. DEE turi daug kitų palankių savybių, įskaitant didelį cetaninį skaičių, didelį deguonies kiekį, vidutinį energijos tankį, geresnį tepumą ir žemą savaiminio užsidegimo temperatūrą. (Sezer, 2011). Todėl jis gali būti naudojamas kaip priedas, skirtas pagerinti biodyzelino variklio veikimą ir žemos temperatūros srauto savybes bei sumažinti išmetamųjų dujų kiekį didinant deguonies kiekį degaluose. (Jeevanantham et al., 2019).

**2,5-dimetilfuranas (DMF)** yra naujos kartos atsinaujinantys biodegalai, gaminami iš biomasės, kurie yra labai patrauklūs dėl virimo temperatūros (94 °C) pranašumų, reikšmingo oktano skaičiaus (119), ir energijos tankio (30 kJ cm<sup>-3</sup>). Be to, minimalus tirpumas vandenyje yra geresnis nei šiuo metu maišomas etanolis, dėl kurio DMF bus labiau pageidautinas su vandeniu nei etanolis kaip sumaišytas kuras. Dėl šių išskirtinių savybių iš biomasės gautas DMF yra daug perspektyvesni ir tinkamesni skysti biodegalai transportui. (Umasankar et al., 2020).

### 1. 5. Jūrinio dyzelino komponavimui naudojami biodegalai

Dėmesys klimatui, energetikai ir aplinkai skatina atsinaujinančių energijos šaltinių integraciją iškastinio kuro panaudojime. Biodegalų panaudojimas kure padeda ne tik kovoti su senkančio iškastinio kuro problema, tačiau alternatyvūs degalai gali būti gaminami iš kitų pramonės procesų atliekų, taip tęsiant atliekų panaudojimą kure.

Mokslinių tyrimų metu nustatyta, kad augalinį aliejų galima naudoti dyzeliniuose varikliuose sumaišius su dyzelinu. Taip pat pastebėta, kad deginant aliejaus ir dyzelino mišinius išmetama mažiau teršalų nei naudojant vien dyzeliną. (Topaiboul et al., 2013). Tačiau, panaudoto aliejaus kinematinė klampa yra 27–33 cSt (mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), o tai yra per didelė, kad būtų naudojama paprastuose dyzeliniuose varikliuose. (Phan and Phan, 2008). Norint padidinti biodegalų santykį kompozicijoje, pasiūlyta įvesti alkoholius, nes tai sumažintų mišinio klampumą, padidintų deguonies kiekį junginyje, taip pat pagerintų degimą. Tačiau įvedant žemesniuosis alkoholius įvyksta fazių atsiskyrimas ir būtina homogenizuoti degalų mišinį, tad reikia pridėti emulsiklių, o tai reiškia papildomas išlaidas. (Naphatsarnan, 2019).

Nustatyta, kad butanolis ir pentanolis yra geri degalų priedai ir patrauklūs alternatyvūs degalai, skirti naudoti dyzeliniuose varikliuose. Jie turi daug privalumų, palyginti su metanoliumi ir etanoliumi, nes turi didesnį cetano skaičių ir šilumingumą, taip pat pasižymi mažesne garavimo šiluma. Todėl naujausi butanolio ir pentanolio naudojimo dyzeliniuose varikliuose tyrimai padidėjo. (Ibrahim, 2016). Todėl tyrimo metu parinkti alkoholiai turintys tris ir keturis anglies atomus savo struktūroje. Be to, komponuojant šiuos mišinius nevykta fazių atsiskyrimas.

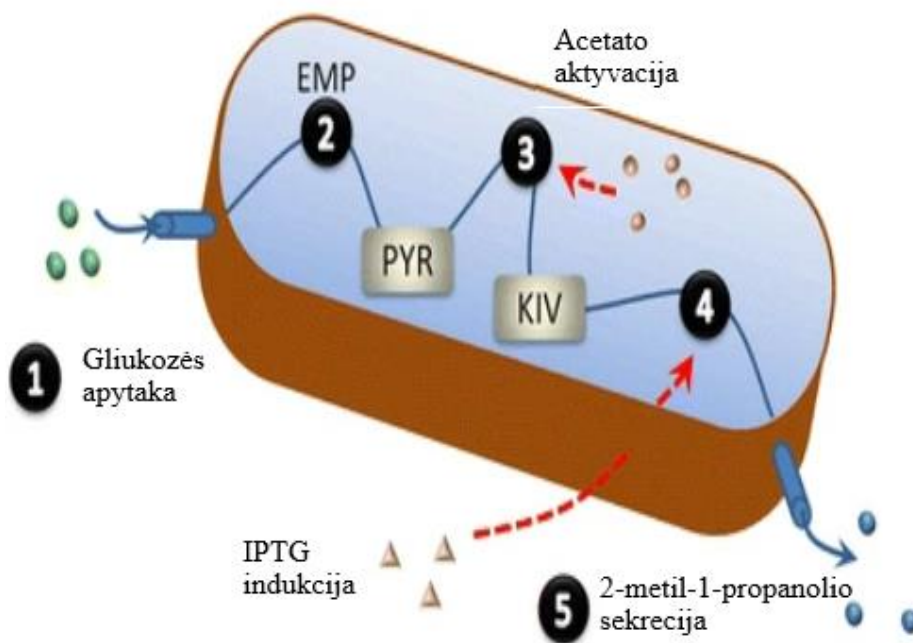
Nors visame pasaulyje gerai žinoma, kad iš maistinio aliejaus galima pagaminti biodegalus, tačiau dėl ekonominio ir etinio valgomojo aliejaus apribojimo yra naudojamas antros kartos

biodegalai, gaunami iš nevalgomojo aliejaus. Tačiau nevalgomojo aliejus gamyba taip pat reikalauja žemės išteklių, o taip pat gautas produktas labai rūgštus dėl didelio laisvųjų riebalų rūgščių kiekio. (Bhatia, 2020). Todėl **panaudotas kepimo aliejus** gali būti potenciali žaliava, turinti esminės ekonominės ir ekologinės naudos. (Avinash et al., 2018)

Pasaulyje kasmet susidaro ypač didelis kiekis panaudoto aliejaus maisto ruošimo metu. Apskaičiuotas panaudoto aliejaus kiekis vien JAV svyruoja nuo 1,2 iki 3 mlrd. galonų per metus. Reikėtų pažymėti, kad visame pasaulyje panaudoto kepimo aliejaus (PKA) kiekiai yra labai dideli. Malaizijoje vidutinis aliejaus suvartojimas kepimo tikslams yra nuo 40 iki 50 tūkst. tonų per mėnesį, o šventiniu laikotarpiu šis kiekis gali būti net du kartus didesnis.

Kasmet dideli PKA kiekiai yra nelegaliai išpilami į upes ir aplinką, o tai sukelia aplinkos taršą. Todėl naudojant PKA kaip degalų priedą sumažėtų aplinkos tarša. Taip pat panaudotas aliejus turi privalumų: jis yra atsinaujinantis, netoksiškas, biologiškai skaidomas, o jo savybės yra panašios į dyzelino. (Mohamad et al., 2015).

**2-metil-1-propanolis**, dar vadinamas izobutanoliu, yra perspektyvus dabartinio iškastinio kuro pakaitalas. Jį galima biosintetinti panaudojant 2-ketoisovalerato (KIV) biosintetinį kelią ir heterologinį Ehrlichio kelią inžineriniuose mikroorganizmuose (1 pav.).



**1 pav.** 2-metil-1-propanolio sintezė ląstelėje. EMP glikolizė, PYR pyruvatas, KIV 2-ketoisovaleratas, IPTG Izopropil-β-D-tiogalaktopiranozidas (Modifikuota pagal Shanshan et al., 2012)

Plačiausiai naudojamas *B. subtilis* IGES tarpininkauja IPTG indukuojamas hibridinis promotorius  $P_{spac}$ . Todėl  $P_{spac}$  buvo naudojamas sukonstruoti indukuojamą Ehrlich kelią 2-metil-1-propanolio gamybai. Genai *alsS*, *ilvC* ir *ilvD* yra atsakingi už KIV biosintezę. Jie yra skirtinguose *B.*

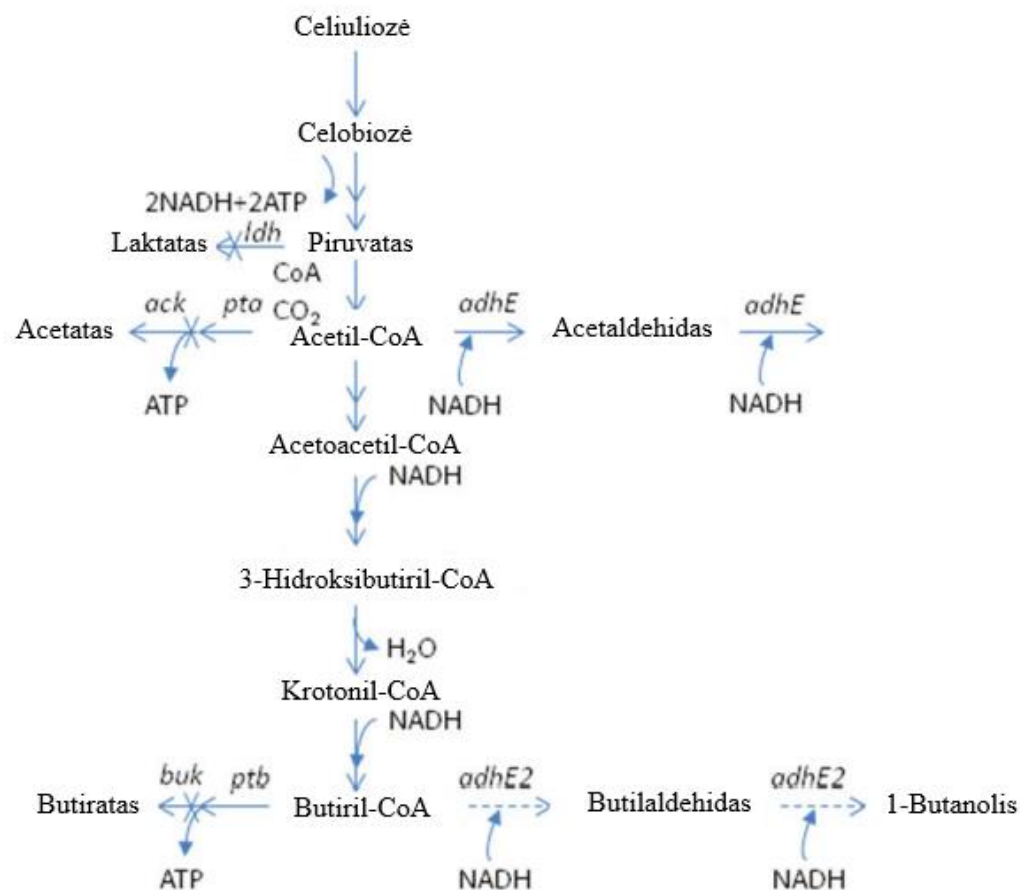
*subtilis* chromosomos lokusuose. Natūralias šių genų transkripcijas kontroliuoja sudėtingas transkripcijos faktorius CcpA ir (arba) bendrieji reguliatoriai, tokie kaip CodY ir TnrA. Todėl jie buvo sujungti į vieną operoną, kad būtų lengviau modifikuoti genų ekspresiją. KIV operonui valdyti buvo pasirinktas promotorius  $P_{alsSD}$ , nes jis natūraliai gali įsijungti nejudant. Ši savybė palaiko metabolinę pusiausvyrą, nes sumažėja anglies srauto konkurencija tarp ląstelių augimo ir 2-metil-1-propanolio biosintezės. Taigi, esant vidinėms ir išorinėms ląstelėms,  $P_{alsSD}$  kontroliuojamas KIV biosintetinis kelias gali automatiškai sureguliuoti jo išraišką į tinkamą būseną, kuri yra pagrindinis signalas laiku išreikšti Ehrlichio kelią. Šis tyrimas rodo, kad biosintezės metu susidaro 2-metil-1-propanolis panaudojant *B. subtilis* bakteriją. (Shanshan et al., 2012).

2-metil-1-propanolis (izobutanolis) yra vienas butanolio izomerų, kuris gali būti naudojamas kaip alternatyvus dyzelinių variklių kuras. Jis lyginant su etanoliumi turi keturis privalumus. Pirma, jo žemutinis šilumingumas yra apie 30 proc. didesnis nei etanolio. Antra, dyzeliniuose varikliuose izobutanolis yra mažiau ėsdinantis, saugesnis ir labiau patikimesnis nei etanolis. Trečia, jis labiau pritaikomas esant žemam vandens garų slėgiui ir drėgnai aplinkai. Ketvirta, 2-metil-1-propanolis pasižymi didesniu lipofiliškumu ir todėl maišant su dyzelinu ar biodyzelinu išvengiama fazių atsiskyrimo. Be to, priedo panaudojimas kure gali žymiai sumažinti suodžių išmetimą, lyginant su kitais butanolio izomerais. (Xiao et al., 2020).

**1-butanolis** yra pirminis alkoholis, turintis 4 anglies atomų struktūrą ir cheminę formulę  $C_4H_9OH$ . Butanolio natūraliai randama cukrų ir kitų angliavandenių fermentacijos produktuose, jo yra daugelyje maisto produktų ir gėrimų, tai taip pat 1-butanolis naudojamas kaip dirbtinis kvapiklis svieste, grietinėlėje, leduose, saldainiuose, kepinuose ir pagarduose. Pramonėje šis alkoholis naudojamas kaip tarpinis produktas kvepalų, dažų, polimerų (butilo akrilato ir butilo metakrilato) ir plastikų gamyboje.

Pastaruoju metu 1-butanolis yra ypač tiriamas kaip automobilių kuras. Nustatyta, kad deginant 1 kg butanolio išskiriama mažiau  $CO_2$  nei sudeginus tokį patį kiekį iškastinio kuro. (Nawab et al., 2020). Daugelis butanolio savybių yra labai panašios į dyzelinio kuro, tačiau butanolio šilumingumas yra mažesnis nei dyzelino, todėl mišinyje jo gali būti ne daugiau 40 proc. (Yesilyurt et al., 2018).

Butanolis dažniausiai gaminamas naudojant naftos produktus, nes šiuo metu tai yra pigesnis būdas nei gaminant juos biologinės sintezės būdu. (Kolesinska et al., 2019). Tačiau, butanolio sintezė iš naftos yra labai jautri su naftos kainai, kuri yra labai nepastovi. Todėl butanolio sintezė iš naftos nėra tvarus pasirinkimas, kurį galima nuolat naudoti artimiausioje ateityje. Be to, biologinis butanolio (biobutanolio) gaminimas laikomas neutraliu klimatui. Taip yra todėl, kad degant 1-butanoliui išsiskiriantis  $CO_2$  yra maždaug lygus anglies daliai, susidarančiai biomasės augimo metu. (DeCicco, 2018).



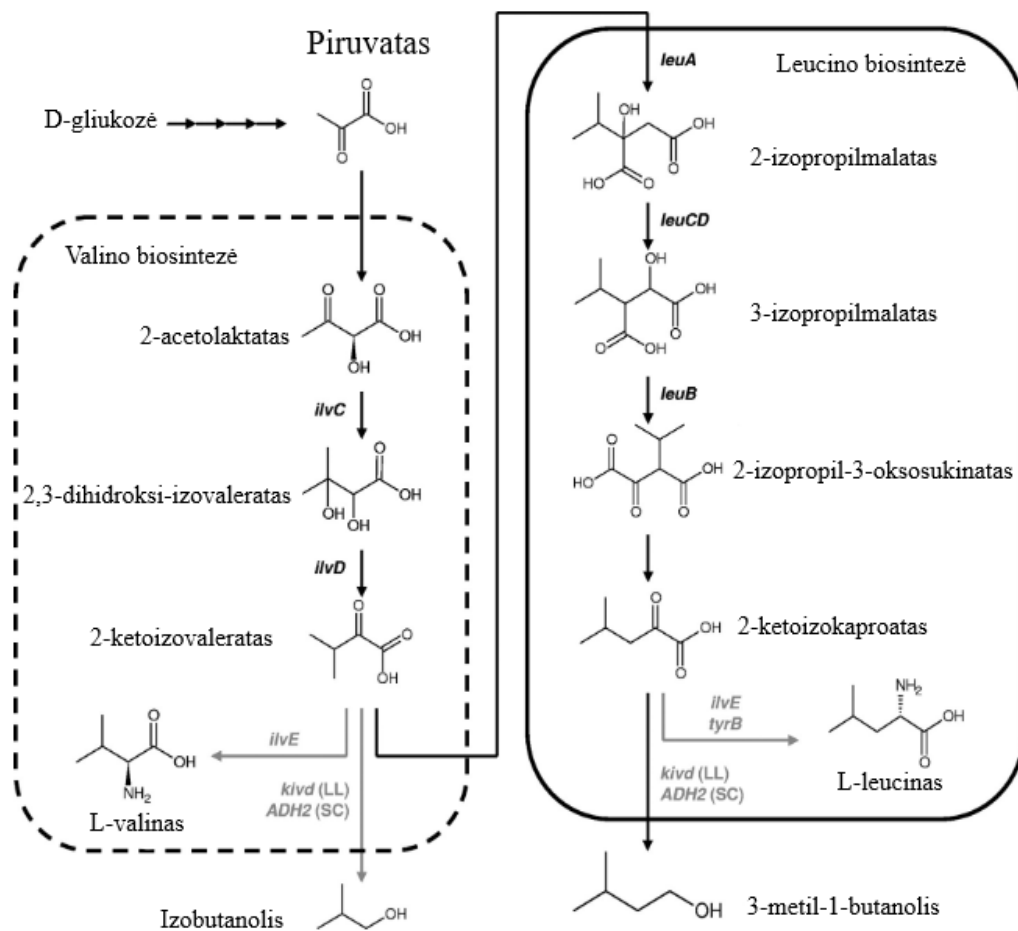
**2 pav.** 1-butanolio sintezė. (Modifikuota pagal Tsvetanova et al., 2018)

1-butanolis gali būti gaminamas iš celiuliozės panaudojant biosintezę pavaizduotą 2 paveiksle. Celiuliozės metabolizmas į butiril-CoA junginį yra atliekamas *C. cellulovorans* bakterijos pagalba, tai yra natūralus procesas. Čia alkoholio gamybai papildomai yra panaudojamas tik vienas heterologinis genas (aad/adhE). Jo pagalba yra sudaromas butilaldehidas iš kurio sintetinamas 1-butanolis. (Tsvetanova et al., 2018).

**3-metil-1-butanolis** (izoamilo alkoholis) yra bespalvis, aštrus skonio ir nemalonaus kvapo skystis. Natūraliai šis alkoholis gali būti aptinkamas gamtoje: garstyčiose, kaip esteris Romos ramunėlių ir Prancūziškų pipirmėčių aliejuje, arbatoje, braškių ir aviečių kvapuose, ir kituose maisto produktuose. Taip pat izoamilo alkoholis yra pagrindinė fuselio aliejaus sudedamoji dalis (angliavandenių fermentacijos šalutinis produktas) bei aptinkamas kaip vienas iš dažniausiai pasitaikančių lakiųjų organinių mikrobu kilmės junginių pastatuose, kurie yra veikiami drėgmės ir mikrobu.

Izoamilo alkoholis yra biologiškai skaidomas tirpiklis iš atsinaujinančių šaltinių, gaunamas iš cukranendrių. Tai narkotinė medžiaga, kuri yra maždaug keturis kartus toksiškesnė už etanolį. Jis turi didžiausią narkotinį poveikį tarp visų amilo alkoholių.

3-metil-1-butanolis pirmiausia buvo gautas išgryninus fuselio aliejų, kuris yra šalutinis produktas, gaminant etilo alkoholį – fermentuojant melasą. Jis taip pat gali būti gaunamas po pentanų chlorinimo po kurio vykdoma hidrolizė. Bei Oxo proceso metu, kai yra gaminami C4 ir aukštesni alkoholiai. (Johansons et al., 2016). Tačiau šiuo metu ypatingas dėmesys yra skiriamas izoamilo alkoholio gamybai mikrobinių procesų metu.



**3 pav.** Izoamilo alkoholio gamyba biosintezės būdu. (Modifikuota pagal: Connor and Liao, 2008)

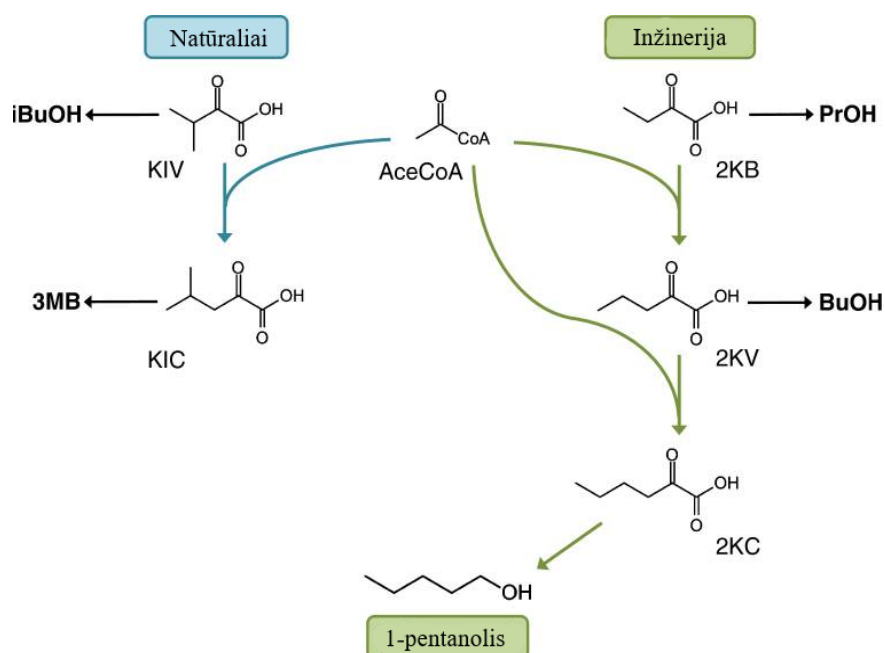
Nustatyta, kad norint gauti 3-metil-1-butanolį, gali būti naudojami valino ir leucino biosintezės procesai. Čia norint sukurti 2-ketoizokaproatą - L-leucino pirmtaką yra vykdomi piruvato virsmi iki 2-ketoizovalerato. Tuomet gautas junginys, toliau biologinių virsmų metu sudaro 2-ketoizokaproatą, kuris gali būti paverčiamas 3-metil-1-butanoliu dekarboksilinimo ir redukcijos metu. Visas būdas iš piruvato (galutinio glikolizės produkto) gauti 3-metil-1-butanolį pavaizduotas 3 paveiksle. (Connor and Liao, 2008).

**1-pentanolis**, dar vadinamas kaip normalus pentanolis – tiesios grandinės izomeras, yra pusiau natūralus biologinis junginys.

Pentanolis, kaip dyzelinio kuro priedas gali veiksmingai sumažinti suodžių ir CO išmetimą bei rimto poveikio NOx emisijoms veikiant plačiame apkrovos diapazone. Tuo tarpu, dėl padidėjusio

deguonies kiekio, mišiniai su pentanolis geriau sudega. Manoma, kad pentanolis yra perspektyvus deguonies turintis priedas padedantis pasiekti didelį kuro našumą ir sumažinantis teršalų emisijas į aplinką. (Li et al., 2015).

Pentanolio aptinkama raugiant produktus mielėmis. (Mauricio et al., 1997), tačiau biosintetinis gaminimas yra sudėtingas ir dar plačiai tiriamas. Tačiau įrodyta, kad 1-pentanolis gali būti gaminamas mikroorganizmuose. (Zhang et al., 2008). 4 paveiksle pateikta 1-pentanolio biosintezė.



**4 pav.** Inžinerinė 1-pentanolio biosintezė (iBuOH izobutanolis, 3MB 3-meti-1-butanolis, KIV 2-ketoizovaleratas, KIC 2-ketoizokaproatas, AceCoA acetil koenzimas A, PrOH 1-propanolis, BuOH 1-butanolis, 2KB 2-ketoburiratas, 2KV 2-ketovaleratas, 2KC 2-ketokaproatas) (Modifikuota pagal: Cann and Liao, 2009)

Tyrimų metu nustatyta, kad natūraliai leucinui katalizuojant konversiją iš KIV į KIC, susidaro izobutanolis ir 3-metil-1-butanolis. (Atsumi et al., 2008; Shen and Liao, 2008). Nors natūralios fermentacijos metu pentanolis nėra gaunamas, tačiau panaudojant baltymų inžineriją 1-pentanolis gali būti gaminamas. Čia suprojektavus biologinių procesų seką bei pašalinus leucino sukeltą slopinimą, buvo aptiktas 1-pentanolis, o padidinus Kivd substratą rišančią kišenę, *E. coli* kultūrose susidarė  $750 \text{ mg L}^{-1}$  1-pentanolio. (Zhang et al., 2008). Atsižvelgiant į tai, kad 1-pentanolis nebuvo galutinis baltymų inžinerijos tikslas, todėl tolimesnių tyrimų metu galėtų būti išgauta dar didesnė 1-pentanolio išeiga.

## II. TYRIMO METODAI

### 2. 1. Tyrimo objektas

Tyrimo objektas – bazinio jūrinio dyzelino mišiniai su panaudotu saulėgrąžų aliejumi ir alkoholiais. Tyrimo metu naudojamas bazinis jūrinis dyzelinas, panaudotas saulėgrąžų aliejus, 1-butanolis, 2-metil-1-propanolis, 1-pentanolis, 3-metil-1-butanolis. Atskirų komponentų savybės pateiktos 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Komponavimui naudotų gryną medžiagų savybės

	Panaudotas aliejus	2-metil-1-propanolis	1-butanolis	3-metil-1-butanolis	1-pentanolis
Klampa, $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	57,40	1,74	2,22	3,72	2,88
Tankis, $\text{kg m}^{-3}$	914	802	810	810	814
Virimo temperatūra, °C	264	108	118	132	138
Pliūpsnio temperatūra, °C	>90*	38	35	23	49
Pelenų kiekis, proc.	0,021	–	–	–	–
Drumstimosi temperatūra, °C	16	< -29**	< -29**	< -29**	< -29**
Stingimo temperatūra, °C	15	< -29**	< -29**	< -29**	< -29**
Oksidacinis stabilumas, val.	1,48	–	–	–	–
Cetaninis indeksas	48	15	17	19	20
Šilumingumas, $\text{MJ kg}^{-1}$	39,38	37,02	37,17	38,37	38,65

\*Daugiau už prietaiso nustatymo ribą

\*\*Mažiau už prietaiso nustatymo ribą

Jūrinio dyzelino su priedais mišiniai buvo komponuojami pagal apskaičiuotas teorines tankio ir klamos reikšmes. Šios charakteristikos buvo apskaičiuojamos pagal proporcijos principą:

Tankio:

$$\rho_{\text{mišinio}} = \frac{\rho_1 \cdot w_1}{100} + \frac{\rho_2 \cdot w_2}{100} + \frac{\rho_3 \cdot w_3}{100} \quad (1)$$

Čia:  $\rho_{\text{mišinio}}$  – mišinio tankis 15 °C temperatūroje,  $\text{kg m}^{-3}$

$\rho_1, \rho_2, \rho_3$  – medžiagos tankis 15 °C temperatūroje,  $\text{kg m}^{-3}$

$w_1, w_2, w_3$  – medžiagos kiekis mišinyje, proc.

Kinematinės klamos:

$$v_{mišinio} = \frac{v_1 \cdot w_1}{100} + \frac{v_2 \cdot w_2}{100} + \frac{v_3 \cdot w_3}{100} \quad (2)$$

Čia:  $v_{mišinio}$  – mišinio kinematinė klampa 40 °C temperatūroje,  $\text{kg m}^{-3}$

$v_1, v_2, v_3$  – medžiagos kinematinė klampa 40 °C temperatūroje,  $\text{kg m}^{-3}$

$w_1, w_2, w_3$  – medžiagos kiekis mišinyje, proc.

Atlikus literatūros analizę bei apskaičiuvus teorinius tankio bei klamos rezultatus buvo sukomponuoti mišiniai. Mišinių komponavimui panaudoti medžiagų kiekiai pateikti 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Sukomponuoti mišiniai

Eil. Nr.	Mišinių komponavimui panaudoti medžiagų kiekiai						Sutrumpinimas	
	Bazinis jūrinis dyzelinas (MDO)	Panaudotas saulėgražų aliejus (PA)	1-butanolis (B)	2-metil-1-propanolis (MP)	1-pentanolis (P)	3-metil-1-butanolis (MB)		
Tūrio proc.								
1.	90	3	7				90MDO:3PA:7B	
2.	80		17				80MDO:3PA:17B	
3.	75		22				75MDO:3PA:22B	
4.	70		27				70MDO:3PA:27B	
5.	65		32				65MDO:3PA:32B	
6.	90				7		90MDO:3PA:7MP	
7.	80				17		80MDO:3PA:17MP	
8.	75				22		75MDO:3PA:22MP	
9.	70				27		70MDO:3PA:27MP	
10.	65				32		65MDO:3PA:32MP	
11.	90					7	90MDO:3PA:7P	
12.	80					17	80MDO:3PA:17P	
13.	75					22	75MDO:3PA:22P	
14.	70					27	70MDO:3PA:27P	
15.	65					32	65MDO:3PA:32P	
16.	90						7	90MDO:3PA:7MB
17.	80						17	80MDO:3PA:17MB
18.	75						22	75MDO:3PA:22MB
19.	70						27	70MDO:3PA:27MB
20.	65						32	65MDO:3PA:32MB

Supaprastinimui įvesti sutrumpinimai – bazinis jūrinis dyzelinas (MDO), panaudotas saulėgražų aliejus (PA), 1-butanolis (B), 2-metil-1-propanolis (MP), 1-pentanolis (P), 3-metil-1-butanolis (MB). Skaičiai šalia sutrumpinimo nurodo medžiagos tūrio procentinį kiekį mišinyje.

Visi sukomponuoti mišiniai buvo homogeniški ir fazių atsiskyrimas neįvyko.

## 2. 2. Kokybiniai jūrinio dyzelino tyrimo metodai

Tyrimai buvo atliekami Klaipėdos universiteto Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultete, bei Jūros tyrimų institute. Eksperimento metu nustatytos pagrindinės jūrinio dyzelino

charakteristikos: kinematinė klampa, tankis, distiliacinės charakteristikos, pliūpsnio temperatūra, stingimo temperatūra, peleningumas, oksidacinis stabilumas bei apskaičiuotas cetaninis indeksas ir šilumingumas.

**Kinematinė klampa** nustatoma naudojant kapiliarinį viskozimetrą rankiniu būdu. Kinematinės klamos tyrimas buvo atliekamas remiantis LST EN ISO 3104 + AC:2000 „Naftos produktai. Šviesūs ir tamsūs skystieji naftos produktai. Kinematinės klamos nustatymas ir dinaminės klamos apskaičiavimas“ standartu. Tai klamos nustatymo metodas matuojant laiką, per kurį tam tikras skystųjų naftos produktų tūris, veikiamas sunkio jėgos išteka per stiklinį kapiliarinį viskozimetrą. Kinematinis klampis yra viskozometro kalibravimo konstantos ir laiko per kurį ištekėjo mėginys sandauga:

$$v = C \cdot t \quad (3)$$

Čia:  $C$  – viskozometro kalibravimo konstanta,  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ ;  $t$  – skysčio ištekėjimo laikas, s.

Bandymas atliekamas  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje naudojant kapiliarinį viskozimetrą, kurio kalibravimo konstanta  $C = 0,008985 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

**Tankis** gali būti nustatomas areometru - rankiniu būdu arba densimetru - automatinio būdu. Šio tyrimo metu tankis buvo nustatomas remiantis LST EN ISO 12185:1999 „Žalia nafta ir naftos produktai. Tankio nustatymas. Vibracinis U vamzdelio metodas“ standartu, naudojant areometrą. Darbo metu areometras panyra iki tam tikros matavimo skalės reikšmės, kuri ir yra tankio reikšmė

Gauti rezultatai perskaičiuojami į tankio reikšmes esant  $15^\circ\text{C}$  temperatūroje:

$$\rho_{15} = \frac{\rho_t}{1 - 23 \cdot 10^{-6}(t - 15) - 2 \cdot 10^{-8}(t - 15)^2} \quad (4)$$

Čia:  $\rho_{15}$  - tankis  $15^\circ\text{C}$  temperatūroje,  $\text{kg m}^{-3}$

$\rho_t$  - tankis  $t^\circ\text{C}$  temperatūroje,  $\text{kg m}^{-3}$

$t$  – skysčio temperatūra eksperimento metu,  $^\circ\text{C}$

Mišinių **distiliacijos charakteristikos** buvo nustatomos remiantis LST EN ISO 3405 „Distiliavimo charakteristikų nustatymas atmosferos slėgyje“ standartu. Remiantis standartu, galima ištirti lengvųjų ir vidutinių naftos frakcijų, kurių virimo temperatūros intervalas yra nuo  $0$  iki  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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. Į distiliacijos kolbą įpilama  $100 \text{ mL}$  tiriamo mėginio, kolba užkemšama kamščiu su termometru. Turinys yra kaitinimas, susidarę garai kondensuojasi šaldytuve

ir išteka į matavimo cilindrą. Stebimos pirmo lašo bei kito kondensato kiekio ir virimo pabaigos termometro rodmenys.

**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. Tiriamas mėginys yra kaitinamas ir maišomas uždareme tiglyje, temperatūrai pasiekus 10 °C žemiau numatomos pliūpsnio temperatūros, mėginys yra pradedamas uždeginėti. Pliūpsnį fiksuoja aparatas FP93 5G2, ekrane matoma pliūpsnio temperatūros reikšmė.

**Pelenų kiekis** buvo nustatytas remiantis LST EN ISO 6245 „Naftos produktai. Peleningumo nustatymas“ standartu. Tyrimo metu mėginys sudeginamas ir gavus anglingos liekanos svorį yra apskaičiuojamas pelenų kiekis.

Pelenų kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \% \quad (5)$$

Čia: P – pelenų kiekis, proc.;  $m_1$ - tiglio su pelenais masė, g;  $m_2$  – tuščio tiglio masė, g; m – bandinio masė, g (LST ISO 6245).

**Drumstimosi temperatūra** nustatoma naudojantis ISO 3015 „Nafta ir panašūs natūralūs ar sintetiniai produktai. Drumstimosi temperatūros nustatymas“ standartu. Drumstimosi temperatūra parodo temperatūrą, kurioje šaldomas naftos produktas tampa neskaidrus. Tyrimo metu mėginys yra šaldomas žeminant temperatūrą kas 1 °C, kol skaidrus bandinys tampa drumzlėtas. Žemiausia temperatūra kurioje mėginys tampa neskaidrus fiksuojama, kaip drumstimosi temperatūra.

**Stingimo temperatūra** nustatoma naudojantis ISO 3016 „Nafta ir panašūs natūralūs ar sintetiniai produktai. Takumo temperatūros nustatymas“ standartu. Stingimo temperatūra parodo žemiausią temperatūrą, kurioje naftos produktas nebeteka ir užšąla. Tyrimo metu mėginys yra šaldomas žeminant temperatūrą kas 1°C, kol turimas bandinys užšąla. Žemiausia temperatūra kurioje mėginys nebeteka yra fiksuojama, kaip stingimo temperatūra.

**Oksidacinis degalų stabilumas** nustatomas naudojantis ISO 12205 „Naftos produktai. Vidutinių distiliacinių degalų oksidacinio stabilumo nustatymas“ standartu. Oksidacinio stabilumo trukmė nusako naftos produktų tinkamumo naudojimui laiką. Kadangi daugelio naftos produktų tinkamumas vartoti yra pakankamai ilgas, todėl oksidacinio stabilumo tyrimas vyksta pagreitintose sąlygose - kaitinant uždarytą naftos produktą su suspaustu deguonimi. Tyrimo metu fiksuojamas laikas, reikalingas 10 proc. slėgio kritimui pasiekti.

Prietaisu PetrOXY eksperimentas yra vykdomas 10 kartų greičiau, negu standartiniu metodu. Kiekviena prietaisu gauta 1 valanda atitinka 10 valandų standartinio metodo.

Degalų **cetanis indeksas** buvo apskaičiuotas naudojantis ISO 4264 „Naftos produktai. Vidutinių distiliacinių degalų cetaninio indekso skaičiavimas pagal keturių kintamųjų lygtį“ standartu. Metodo esmė – panaudojant tankio bei distiliacinių charakteristikų reikšmes yra apskaičiuojamas cetaninis indeksas pagal standarte pateiktą koreliaciją.

Cetaninis indeksas apskaičiuojamas:

$$CI = 45,2 + 0,0892T_{10N} + (0,131 + 0,901B)T_{50N} + (0,0523 - 0,42B)T_{90N} + 0,00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2 + 107B + 60B^2) \quad (6)$$

Čia:

$$T_{10N} = T_{10} - 215 \quad (7)$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260 \quad (8)$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310 \quad (9)$$

$T_{10}$  – temperatūra, kuriai esant yra nudistiliuojama 10 proc. mėginio, °C

$T_{50}$  – temperatūra, kuriai esant yra nudistiliuojama 50 proc. mėginio, °C

$T_{90}$  – temperatūra, kuriai esant yra nudistiliuojama 90 proc. mėginio, °C

$$B = [\exp(-0,0035 D_N)] - 1 \quad (10)$$

Čia:

$$D_N = D - 850 \quad (11)$$

$D$  – tankis, esant 15°C temperatūrai, kg m<sup>-3</sup>

Degalų **šilumingumas** nustatomas naudojantis DIN 51900 „Kietojo ir skystojo kuro bandymai. Bendrojo kaloringumo nustatymas kalorimetrinės bombos pagalba ir grynosios šiluminės vertės apskaičiavimas. 3 dalis: Metodas naudojant adiabatinių apvalkalą“ standartu. Šiluminė vertė, tai šilumos kiekis išsiskiriantis visiškai sudegant 1 kg kietojo bei skystojo kuro arba 1 m<sup>3</sup> dujinio kuro.

Žinant atskirus, bazinio jūrinio dyzelino ir priedų šilumingumus, pagal formulę galima paskaičiuoti bendrą, 100 mL, tiriamojo mišinio šilumingumą:

$$Q_{bendr.} = Q_1 \cdot w_1 + Q_2 \cdot w_2 + Q_3 \cdot w_3 \quad (12)$$

Čia:  $Q_1, Q_2, Q_3$  – mišinių sudarančių komponentų šilumingumai, MJ kg<sup>-1</sup>;  $w_1, w_2, w_3$  – mišinių sudarančio komponento masė, kg (Kakitis et al., 2015).

100 mL mišinių sudarančių komponentų masė apskaičiuojama:

$$w_n = V_n \cdot \rho_n \quad (13)$$

Čia: mišinį sudarančių komponentų:  $w_n$  – masė, kg;  $V_n$  – tūris, m<sup>3</sup>;  $\rho_n$  – tankis, kg/m<sup>3</sup> (Kakitis et al., 2015).

Šiluminė energija išsiskirianti sudeginus 1 kg kuro apskaičiuojama:

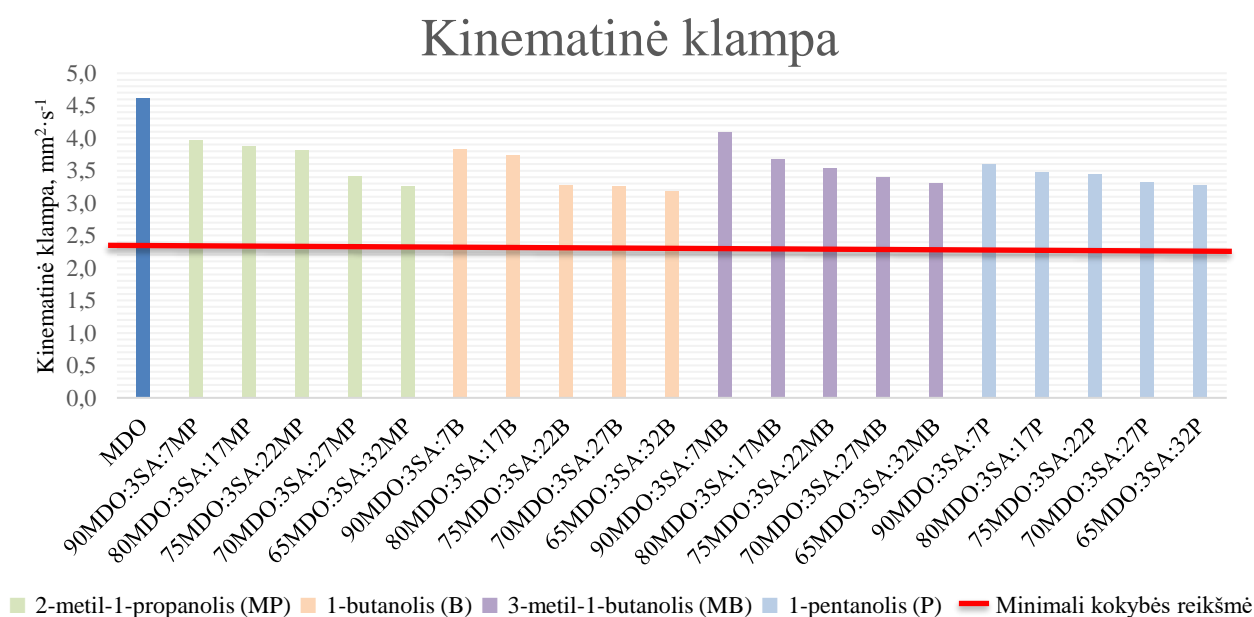
$$Q_{miš} = \frac{Q_{bendr.}}{w_1} \quad (14)$$

### III. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Atlikus literatūros analizę ir teorinius tankio bei klampos skaičiavimus buvo sukomponuoti bazinio jūrinio dyzelino, panaudoto saulėgrąžų aliejaus ir alkoholių mišiniai. Komponuojant mišinius siekta atitikti jūrinio dyzelino kokybės standarto ISO 8217 reikalavimus. Komponuojant buvo išlaikomas vienodas dyzelino ir 10, 20, 25, 30, 35 proc. priedų tūrinis santykis bendrame mišinyje, kuriuose panaudotas saulėgrąžų aliejus sudarė 3 proc., o alkoholiai 7, 17, 22, 27, 32 proc.

#### 3. 1. Mišinių kinematinės klampos tyrimo rezultatai

Kinematinis klampis – tai dydis apibūdinantis srauto pasipriešinimą. ISO 8712 jūrinių degalų kokybės standartas nurodo, kad jūriniai dyzeliniai degalai gali turėti 2,00–11,00 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> klampą. Gauti rezultatai pateikti 5 paveiksle.



**5 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgrąžų aliejus + C4-C5 alkoholis) kinematinės klampos rezultatai

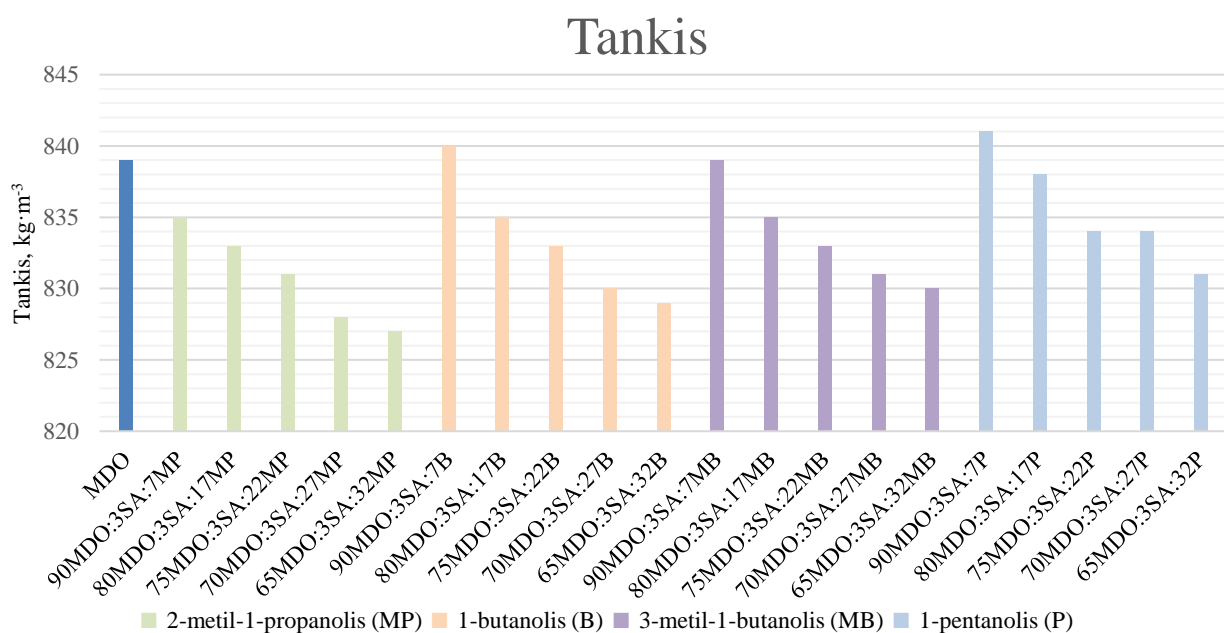
5 paveiksle pateikti duomenys rodo, kad pagamintų, mišinių – bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgrąžų aliejus + C4-C5 alkoholis, kinematinė klampa mažėja, didėjant priedų kiekiui mišinyje. Todėl galime teigti, kad kinematinė klampa priklauso nuo priedų, t.y. alkoholio kiekio. Didžiausiu klampumu pasižymi mišiniai turintys 10 proc., o mažiausiu – mišiniai turintys 35 proc. priedų. Žinant, kad alkoholiai pasižymi žema kinematinė klampa (1,74–3,72 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) lyginant su kitais mišinio komponentais, matoma, kad bendra mišinio kinematinės klampos reikšmė priklauso nuo alkoholio kiekio mišinyje.

Nors komponuojant mišinius tikėtasi, kad šiai charakteristikai turėtų didesnę įtaką daryti panaudotas saulėgražų aliejus, kurio kinematinė klampa yra  $57,40 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ , tačiau analizuojant rezultatus nustatyta, kad kinematinė klampa labiau priklauso nuo alkoholių, kurių klampumas natūraliai yra mažesnis lyginant su panaudotu aliejumi, todėl galime teigti kad šis rodiklis priklauso nuo alkoholių kinematinės klamos.

Literatūroje nurodoma, kad mišiniai su šakotos struktūros alkoholiais – tirtuoju atveju 2-metil-1-propanoliu pasižymi aukštesne klampa lyginant su tiesios struktūros 1-butanoliu (Brandão and Suarez, 2018). Palyginus eksperimento metu gautas 2-metil-1-propanolio ir izobutanolio mišinių klampas nustatyta tokia pati tendencija. Žinant, kad pagal jūrinių dyzelių degalų kokybės standartą ISO 8217 kinematinė klampa turi būti intervale  $2,00\text{--}11,00 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  nustatyta, kad visi mišiniai sukomponuoti sėkmingai ir atitinka jūriniams degalams keliamą kinematinės klamos reikalavimą.

### 3. 2. Mišinių tankio tyrimo rezultatai

Tankis – tai kuro masės ir tūrio santykis esant etaloninei  $15^\circ\text{C}$  temperatūrai. ISO 8712 jūrinių degalų kokybės standartas nurodo, kad jūriniai dyzeliniai degalai gali turėti ne didesnę kaip  $900 \text{ kg m}^{-3}$  tankį. Gauti rezultatai pateikti 6 paveiksle.



**6 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgražų aliejus + C4-C5 alkoholis) tankio rezultatai

Iš pateiktų duomenų galima matyti, kad didžiausia tankio reikšmę pasižymi mišiniai sudaryti su 7 proc. pentanolio priedu –  $841 \text{ kg m}^{-3}$ , o žemiausia – mišiniai turintys 32 proc. 2-metil-1-propanolio –  $827 \text{ kg m}^{-3}$ . Žinant, kad 2-metil-1-propanolis pasižymi mažiausiu tankiu –  $802 \text{ kg m}^{-3}$ ,

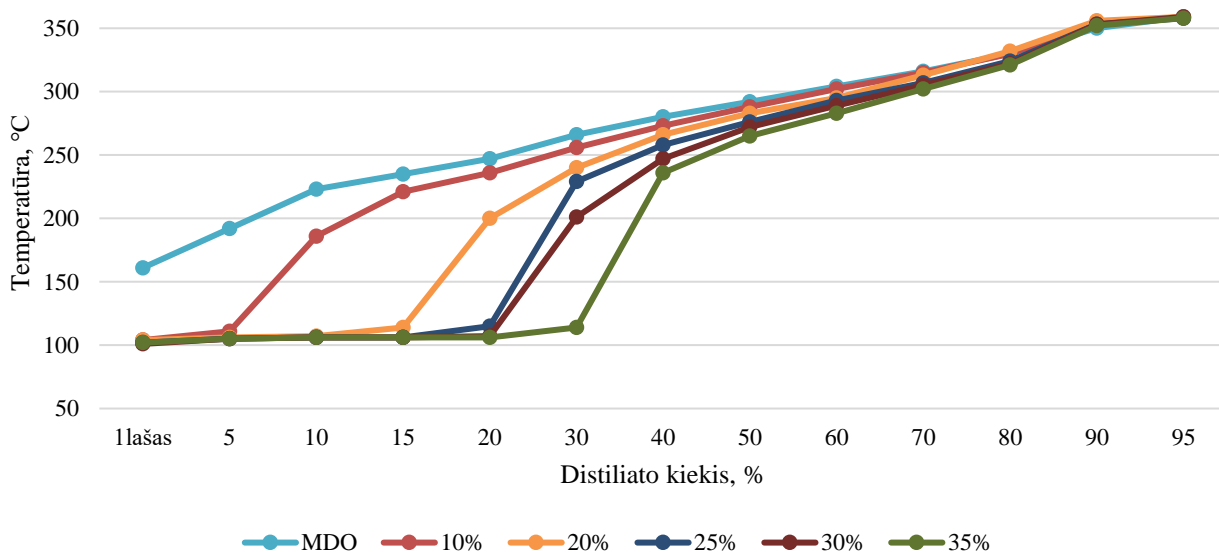
o 1-pentanolis didžiausiu –  $814 \text{ kg m}^{-3}$ , matoma, kad ši charakteristika labiau priklauso nuo alkoholių priedų. Išanalizavus sukomponuotų mišinių tankio rezultatus nustatyta, kad didėjant alkoholių kiekiui mišinyje su baziniu jūriniu dyzelinu tankis mažėja. Nors Kumar (2020) aprašoma mišinių turinčių 10 proc. 1-butanolio įtaka dyzeliniam kurui yra tankio reikšmės sumažėjimas 3 proc., tačiau mūsų atveju tankis padidėja 1 proc., todėl galime teigti, kad panaudotas saulėgražų aliejus daro didesnę įtaką šiai charakteristikai. Be to, pastebima tendencija, kad šakotos struktūros alkoholiai taip pat daro didesnę įtaką mažinant tankio reikšmę, kuri priklauso nuo šių alkoholių natūraliai esančios žemesnės tankio reikšmės. Todėl galime teigti, kad tankis priklauso nuo mišinių sudarančių komponentų tankio bei kiekio.

Palyginus gautas jūrinio dyzelio mišinių tankio reikšmes su kokybės standarto nustatyta maksimalia  $900 \text{ kg m}^{-3}$  reikšme, matoma, kad visi sukomponuoti mišiniai yra tinkami naudoti kaip jūriniai degalai.

### 3. 3. Mišinių distiliacijos charakteristikų nustatymo atmosferos slėgyje rezultatai

Degalų distiliacija yra svarbi charakteristika, parodanti kokia dalis kuro virsta garais tam tikroje temperatūroje. Sudarius distiliacijos kreives galime vizualiai pamatyti, kaip kinta susikondensavusių degalų kiekis didėjant priedų kiekiui mišinyje.

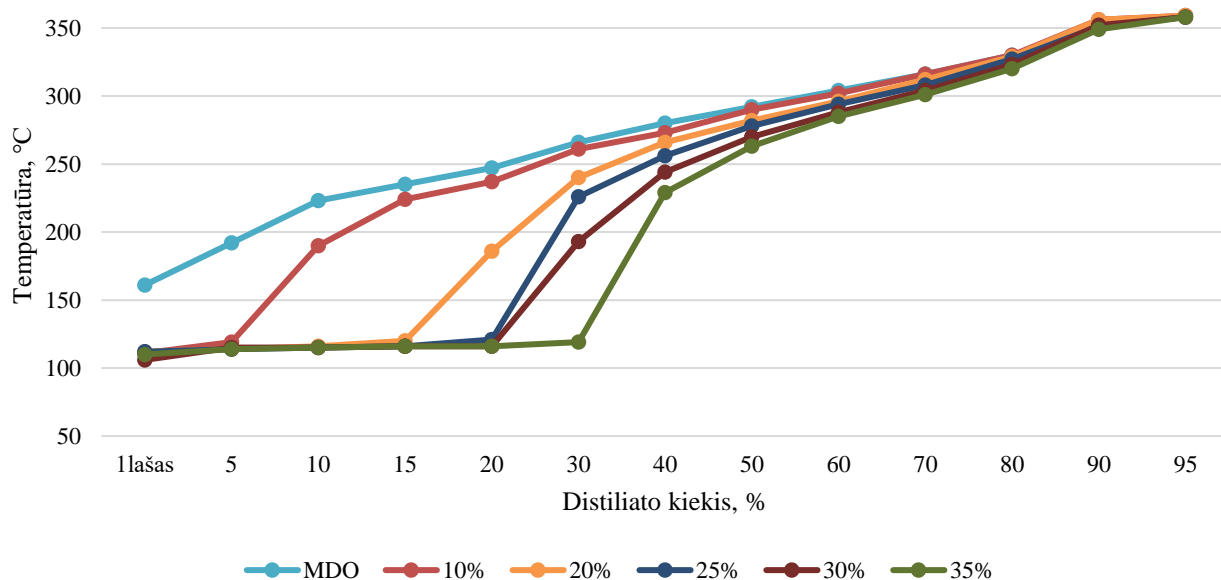
Nors jūrinių dyzelių degalų kokybės standartas ISO 8217 nekelia apibrėžtų kokybės reikalavimų jūrinio dyzelino distiliacijai, tačiau norint įvertinti kaip keičiasi degalų lakumas kintant alkoholio kiekiui mišiniuose atlikti tyrimai ir rezultatai pateikti 7–10 paveiksluose. 7 paveiksle pateiktas jūrinio dyzelino distiliacijos charakteristika didinant 2-metil-1-propanolio kiekį mišinyje nuo 7 iki 32 proc.



7 pav. Jūrinio dyzelino (MDO) mišinių su 2-metil-1-propanoliu distiliacijos kreivės

Nustatyta, kad didžiausias distiliacijos kreivių kitimas pasireiškia iki 250 °C temperatūros, vėliau kreivės tampa panašios. Atlikus gautų rezultatų analizę matoma, kad visų sukomponuotų mišinių su 2-metil-1-propanoliu pirmo lašo temperatūra yra panaši 101–104 °C, tačiau lyginant su baziniais jūriniais degalais 50–60 °C mažesnė. Tai galima paaiškinti tuo, kad šio alkoholio virimo temperatūra yra 108 °C. Todėl, matoma tendencija, kad išgaravus iš mišinio izobutanolio priedui – bazinių jūrinių degalų ir sukomponuoto mišinio distiliacijos kreivės tampa panašios. Taip pat, galima teigti, kad didėjant 2-metil-1-propanolio kiekiui mišinyje didėja nuokrypis nuo bazinio jūrinio dyzelino kreivės.

8 paveiksle matoma jūrinio dyzelino distiliacijos kitimas didinant 1-butanolio kiekį mišinyje nuo 7 iki 32 proc.

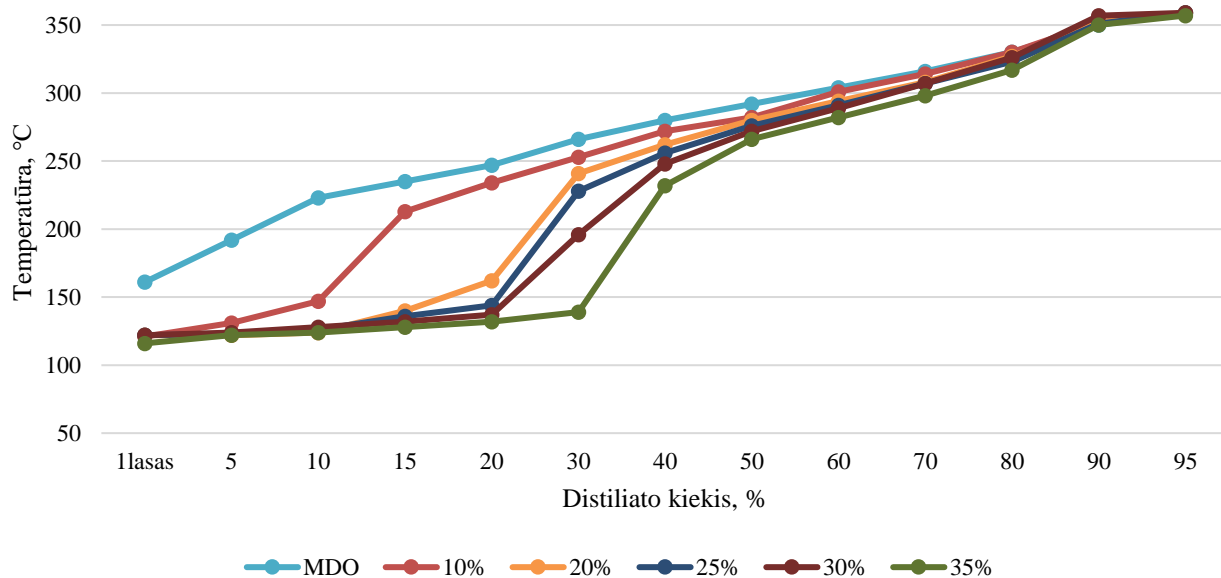


**8 pav.** Jūrinio dyzelino (MDO) mišinių su 1-butanoliu distiliacijos kreivės

Lyginant bazinio jūrinio dyzelino distiliacijos kreivę su kreivėmis žyminčiomis 1-butanolio kiekio kitimą, matoma, kad kreivės kaip ir 7 paveiksle kinta iki 250 °C temperatūros, vėliau jos tampa panašios. Pastebima, kad visų sukomponuotų mišinių su 1-butanoliu pirmo lašo temperatūra yra panaši 106–112 °C, tačiau lyginant su baziniais jūriniais degalais 50–60 °C mažesnė. Tai galima paaiškinti tuo, kad šio alkoholio virimo temperatūra yra 118 °C.

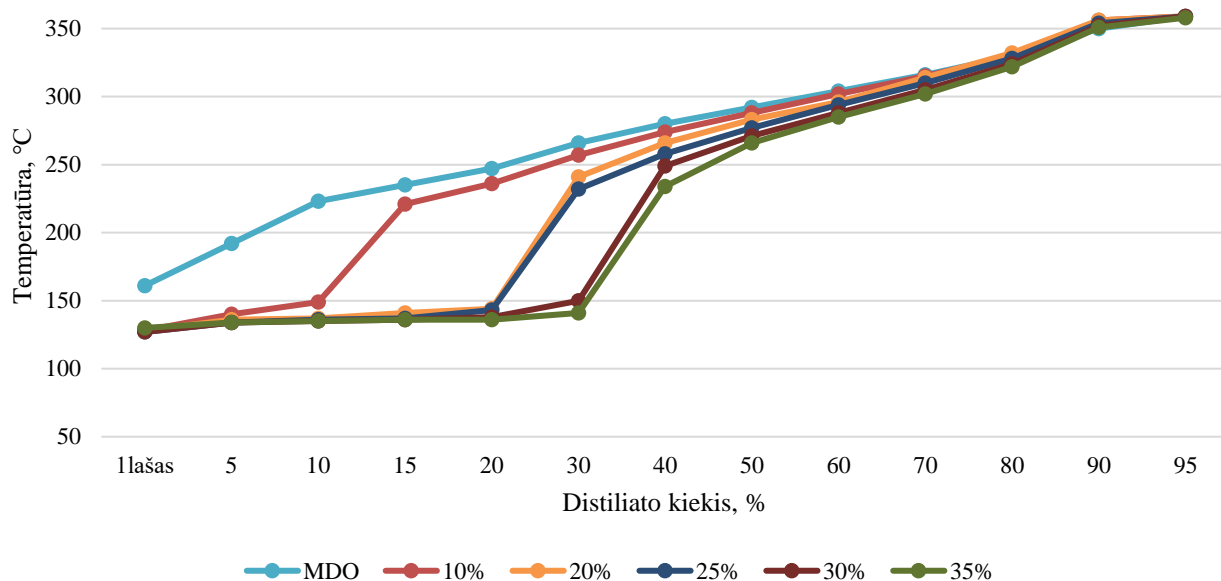
Lyginant butanolio izomerų distiliacijos charakteristikas pastebima, kad jie kinta panašiai, tačiau skiriasi pirmo lašo temperatūra, kuri priklauso nuo alkoholio virimo temperatūros. Taip pat, nustatyta, kad panaudotas saulėgrąžų aliejus lakumo charakteristikai pastebimos įtakos neturi. Tai galima paaiškinti tuo, kad jo virimo temperatūra yra aukšta (apie 250 °C) bei kiekis mišinyje vienodas 3 proc.

3-metil-1-butanolio ir bazinio jūrinio dyzelino distiliacijos charakteristikos pateiktos 9 paveiksle.



9 pav. Jūrinio dyzelino (MDO) mišinių su 3-metil-1-butanoliu distiliacijos kreivės

Atlikus sukomponuotų mišinių distiliaciją matoma, kad panaudojant degaluose 3-metil-1-butanolio priedą pirmo lašo temperatūra lyginant su baziniais dyzeliniais degalais sumažėja 39–45 °C. Taip yra dėl žemesnės (132 °C) izoamilo alkoholio virimo temperatūros lyginant su baziniais jūriniais degalais. Kaip ir prieš tai nagrinėtuose mišiniuose, taip ir šiame distiliacija skiriasi iki 250 °C temperatūros, vėliau, išgaravus visam alkoholio priedo kiekiui, kreivės tampa panašios.



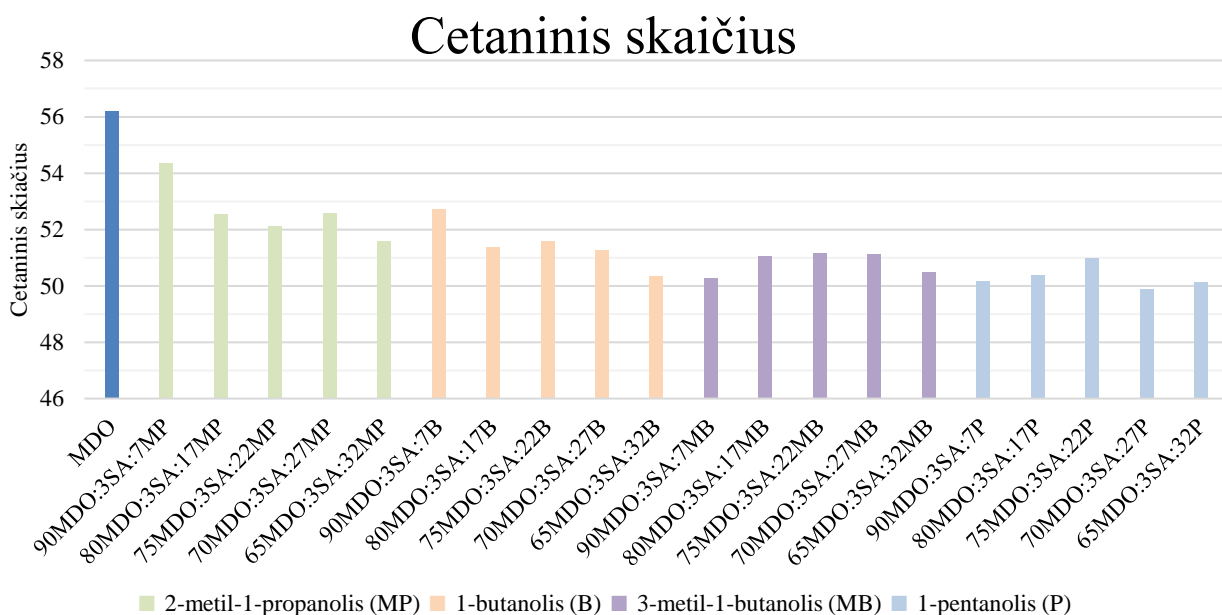
10 pav. Jūrinio dyzelino (MDO) mišinių su 1-pentanoliu distiliacijos kreivės

Iš 10 paveiksle pateiktų distiliacijos duomenų nustatyta, kad panaudojant mišiniuose 1-pentanolio priedą ir bazinį jūrinį dyzeliną pirmo lašo distiliacijos temperatūra sumažėja 30 °C lyginant su bazinio jūrinio dyzelino pirmo lašo temperatūra. Šį pokytį lemia, lyginant su kitais naudotais alkoholiais, sąlyginai aukštesnė 1-pentanolio virimo temperatūra (138 °C).

Lyginant šakotos ir nešakotos struktūros pentanolio izomerus taip pat pastebėta tendencija, kaip ir lyginant butanolio izomerus – šakotos struktūros izomerai pasižymi žemesne virimo temperatūra.

### 3. 4. Mišinių cetaninio skaičiaus skaičiavimo rezultatai

Cetaninis skaičius yra fizikocheminis parametras, susijęs su kuro deginimu variklyje. Šis parametras nurodo degalų užsidegimo kokybę ir tai tiesiogiai veikia tiek kuro užsidegimą, tiek darbą veikiant apkrovai. Pagal jūrinio kuro kokybės standartą ISO 8217 cetaninis skaičius turi būti ne mažesnis kaip 35.



**16 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgrąžų aliejus + C4-C5 alkoholis) cetaninio skaičiaus rezultatai

Atlikti skaičiavimai parodė (16 pav.), kad aukščiausiu cetaniniu skaičiumi pasižymi mišiniai turintys 2-metil-1-propanolio priedą – 54, o žemiausiu – mišiniai su pentanoliu – 50. Lyginant mišinius turinčius tiesios struktūros alkoholius su mišiniais turinčiais šakotos struktūros alkoholius matoma, kad šakotos struktūros mišiniai pasižymi iki 3 proc. aukštesniu cetaniniu skaičiumi. Kadangi šis rodiklis apskaičiuotas naudojant tankį ir temperatūrą, kurioje nudistiliuota 10, 50, 90 proc. mėginio galima teigti, kad ši charakteristika priklauso nuo mišinio fizikocheminės prigimties. Be to, matoma, kad visi priedai mažina cetaninį skaičių.

Žinant, kad pagal jūrinio kuro kokybės standartą ISO 8217 cetaninis skaičius turi būti didesnis negu 35 matoma, kad visi sukomponuoti mišiniai atitinka jūriniam kurui keliamą kokybės reikalavimą.

### 3. 5. Mišinių pliūpsnio temperatūros nustatymo rezultatai

Pliūpsnio temperatūra – tai degalų charakteristika apibūdinanti temperatūrą, kurioje degalai garuoja ir dėl išorinio ugnies šaltinio yra sukeliamas degalų užsidegimas. Pagal ISO 8217 jūrinių degalų kokybės standartą, minimali pliūpsnio temperatūros reikšmė yra 60 °C. Gauti rezultatai pateikiami 11 paveiksle.



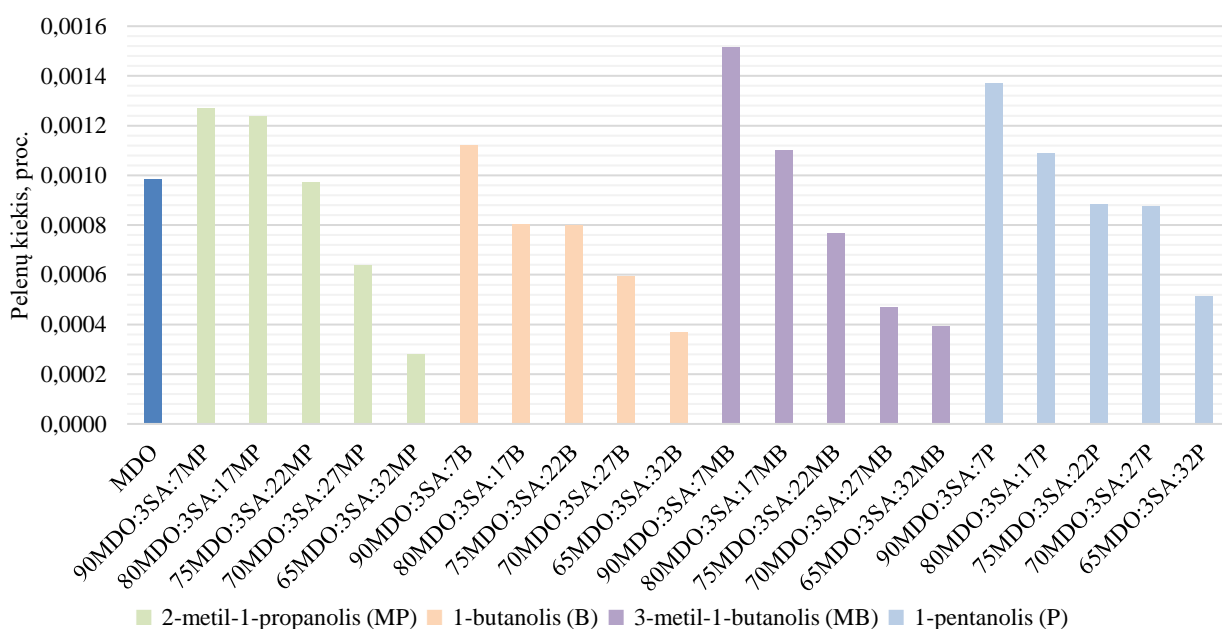
**11 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgražų aliejus + C4-C5 alkoholis) pliūpsnio temperatūros rezultatai

Pagal 11 paveiksle pateiktus duomenis matoma, kad visų sukomponuotų mišinių pliūpsnio temperatūra yra mažesnė nei bazinio jūrinio dyzelino. Pastebėta, kad kintant priedų kiekiui jūriniame dyzeline, pliūpsnio temperatūra priklausomai nuo alkoholio nekinta arba kinta labai nedaug. Taip pat, matoma, kad mišiniai sudaryti su 1-pentanoliu turėjo mažesnę pliūpsnio temperatūros kitimą – 26 proc. lyginant su bazinio jūrinio dyzelino reikšme. Tai galime paaiškinti tuo, kad šios medžiagos pliūpsnio temperatūra yra didesnė – 49 °C, lyginant su kitų alkoholių 23–38 °C bei galime teigti, kad ši charakteristika priklauso nuo mišinių sudarančių komponentų pliūpsnio temperatūros. Yesilyurt ir kt. (2018) aprašytas pliūpsnio temperatūros kitimas didinant 1-butanolio priedo kiekį mišinyje parodė panašią tendenciją – didinant alkoholio kiekį mišinyje nuo 5 iki 10 proc. pliūpsnio temperatūra pasikeičia 1 °C.

Pastebėta, kad mišiniai, kurių sudėtyje buvo tiesios struktūros alkoholiai pasižymi aukštesne 8 proc. su butanolio izomerais ir 27 proc. su pentanolio izomerais pliūpsnio temperatūra lyginant su mišiniais turinčiais šakotos struktūros alkoholių priedus. Be to, nustatyta, kad nors ir panaudotas aliejus pasižymi aukšta pliūpsnio temperatūra, tačiau šiai charakteristikai didesnę poveikį turi alkoholių priedai.

### 3. 6. Mišinių pelenų kiekio tyrimo rezultatai

Pelenai yra kietos medžiagos susiformuojančios sudegus degalams. Jos yra nepageidaujamos sudegusio kuro atliekos galinčios pakenkti varikliui užkimšdamos purkštukus. ISO 8712 jūrinių degalų kokybės standartas nurodo, kad jūriniai dyzeliniai degalai gali turėti ne didesnę kaip 0,010 proc. pelenų kiekį. Gauti rezultatai pateikti 12 paveiksle.



**12 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgrąžų aliejus + C4–C5 alkoholis) pelenų kiekio rezultatai

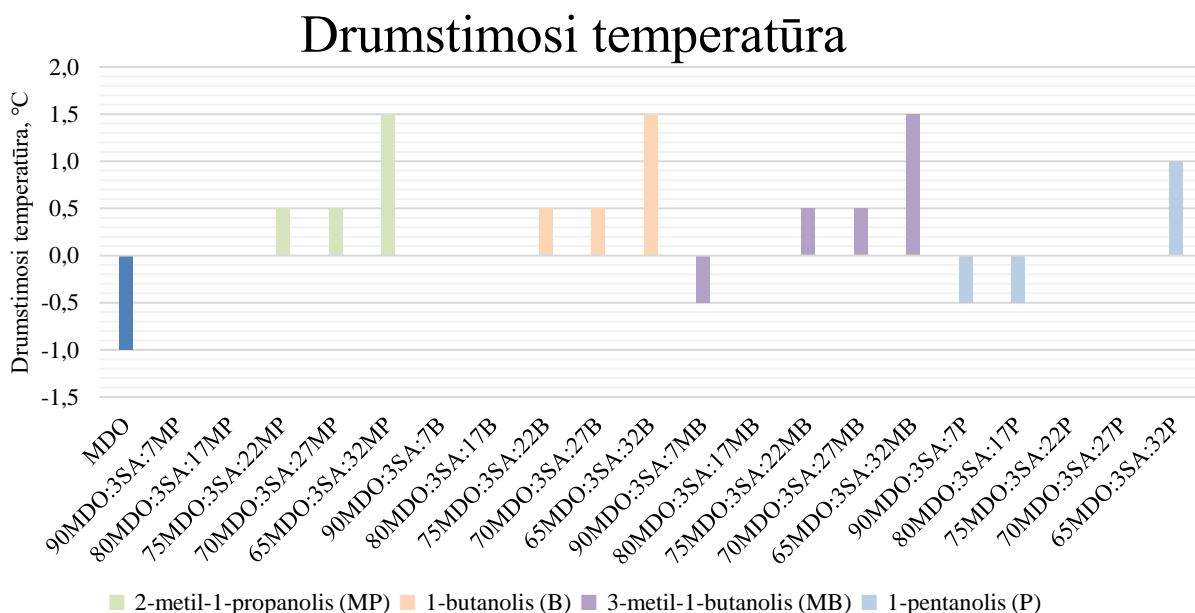
Atlikus pelenų kiekio nustatymo tyrimą matoma, kad pridėjus 10 proc. priedų peleningumas padidėja 10–30 proc. lyginant su baziniais jūriniais degalais. Tačiau didinant priedų kiekį degaluose pelenų kiekis sumažėja net iki 70 proc. Tai galima paaiškinti tuo, kad degant panaudotam saulėgrąžų aliejui išsiskiria didesnis pelenų kiekis, negu sudeginus tokį pat kiekį kitų mišinį sudarančių komponentų. Tačiau didinant alkoholio kiekį mišinyje pastebima tendencija, kad pelenų kiekis mažėja, o tam daro įtaką alkoholių struktūroje esantis deguonis, kuris degimo procese padeda geriau sudegti kuro mišiniui taip išskiriant mažesnę kiekį pelenų (Raju et al., 2020). Eksperimento metu nustatyta, kad panaudojant alkoholius kaip jūrinio kuro priedus galima sumažinti pelenų kiekį net du

kartus, o mažiausiu pelenų kiekiu pasižymi sukomponuoti mišiniai turintys 32 proc. 2-metil-1-propanolio ir siekia 0,0003 proc.

Lyginant sukomponuotų mišinių pelenų kiekį su jūrinio dyzelino kokybės standarte ISO 8217 nurodyta maksimalia 0,010 proc. pelenų kiekio reikšme matoma, kad visi sukomponuoti mišiniai atitinka standarto reikalavimus.

### 3. 7. Mišinių drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai

Drumstimosi temperatūra nurodo temperatūrą, kurioje iš dyzeliniame kure pradeda formotis kristalai. Atšiauriais atvejais dyzelinis kuras dėl šios priežasties gali net nustoti tekėti (Saeedi Dehaghani and Rahimi, 2019). Eksperimento metu gauti duomenys pavaizduoti 13 paveiksle.



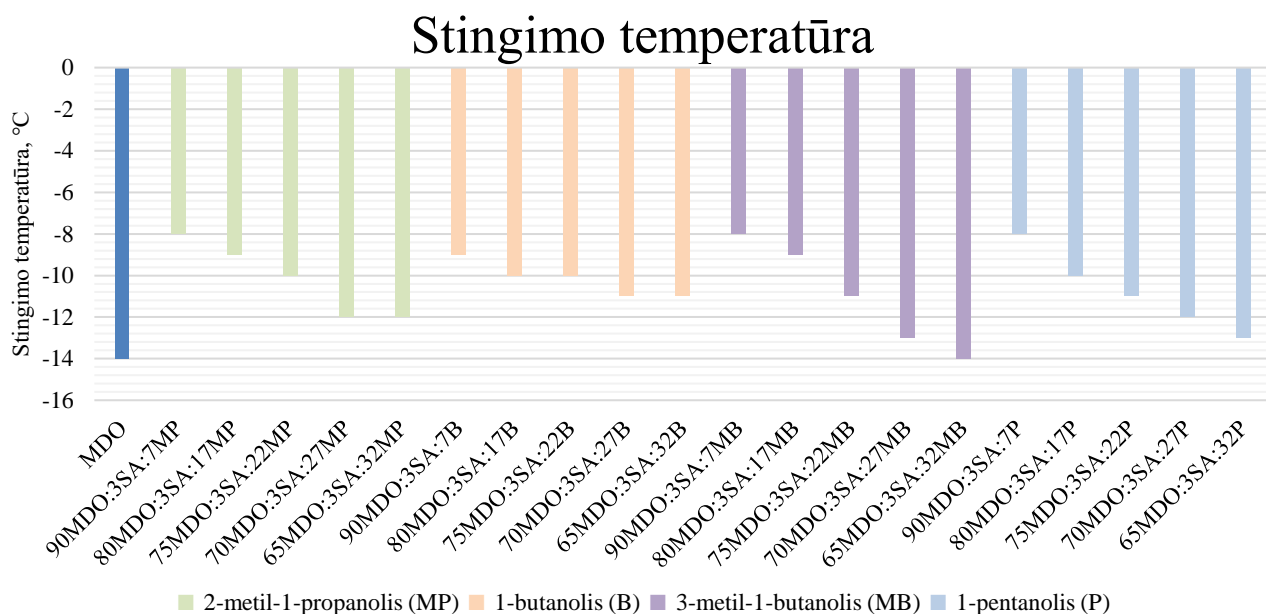
**13 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgrąžų aliejus + C4-C5 alkoholis) drumstimosi temperatūros rezultatai

Tyrimo rezultatai atskleidė, kad sukomponuotų mišinių drumstimosi temperatūra yra aukštesnė iki 2,5 °C lyginant su baziniais jūriniais degalais. Be to, išryškėjo tendencija, kad didinant priedų kiekį mišinyje drumstimosi temperatūra tampa aukštesnė. Taip pat pastebėta, kad šiai charakteristikai alkoholio kiekis mišinyje įtakos neturi. Tai galima paaiškinti tuo, kad panaudoto saulėgrąžų aliejaus drumstimosi temperatūra yra 16 °C, todėl jis mišinyje pradeda kristalizuotis pirmas.

Lyginant gautus duomenis matoma, kad panaudojus alkoholių ir panaudoto aliejaus priedus mišiniuose su jūriniu dyzelinu drumstimosi temperatūra padidėja, todėl galima teigti, kad priedų įdėjimas į mišinius blogina šią charakteristiką lyginant su baziniu jūriniu dyzelinu.

### 3. 8. Mišinių stingimo temperatūros tyrimo rezultatai

Stingimo temperatūra – rodiklis ribiniam naftos produktų takumui žemoje temperatūroje apibūdinti. Jūrinio kuro kokybės standarte ISO 8217 numatyta, kad stingimo temperatūra turi būti ne aukštesnė nei žieminiam kurui 0 °C, o vasariniam kurui +6 °C. Sukomponuotų mišinių stingimo temperatūros reikšmės pateiktos 14 paveiksle.



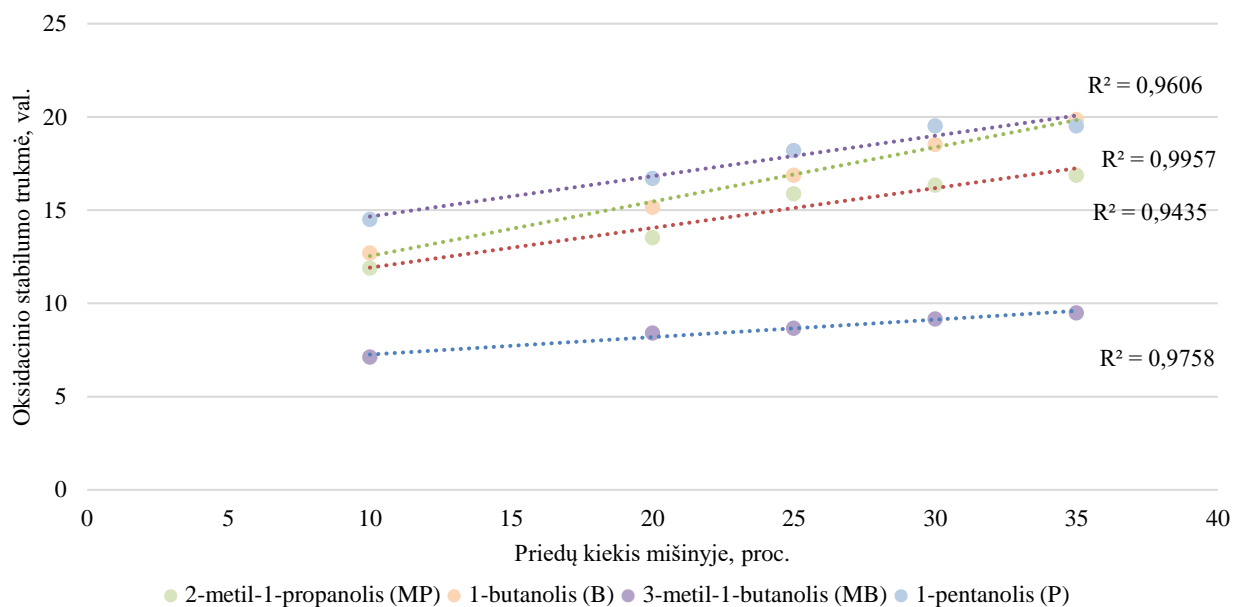
**14 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgražų aliejus + C4-C5 alkoholis) stingimo temperatūros rezultatai

Atlikti matavimai parodė, kad pridėjus priedų į bazinius jūrinius degalus stingimo temperatūra pakyla 5–6 °C, tačiau didėjant priedų kiekiui mišinyje matoma mažėjimo tendencija. Tam įtaką daro į degalus įmaišyti alkoholiai. Jų stingimo temperatūra yra žemesnė – mažiau nei –29 °C, todėl didėjant alkoholio kiekiui mišinyje žemėja ir viso mišinio stingimo temperatūra. Be to, bendra mišinio stingimo temperatūra esant mažiems alkoholių kiekiams mišinyje yra nulemiama aukštos panaudoto aliejaus stingimo temperatūros (15 °C). Aukščiausia stingimo temperatūra pasižymi mišiniai turintys 10 proc. priedų –8–(–9) °C. Didinant priedų kiekį mišiniuose iki 35 proc. temperatūra krenta iki –11–(–14) °C.

Lyginant gautus rezultatus su jūrinių degalų kokybės standarte ISO 82017 nustatytais reikšmėmis pastebima, kad visi sukomponuoti atitinka stingimo temperatūrai keliamus kokybės reikalavimus. Taip pat nustatyta, kad visi mišiniai pasižymi stingimo temperatūromis kurios yra žemiau 0 °C, todėl pagal standartą galime teigti, kad šiuos degalus galima naudoti tiek žiemą, tiek ir vasarą.

### 3. 9. Mišinių oksidacinio stabilumo nustatymo rezultatai

Oksidacinis stabilumas parodo kuro polinkį reaguoti su deguonimi ir apibūdina santykinį kuro jautrumą degradacijai oksidacijos metu. Mišinių oksidacinio stabilumo rezultatai pateikti 15 paveiksle.



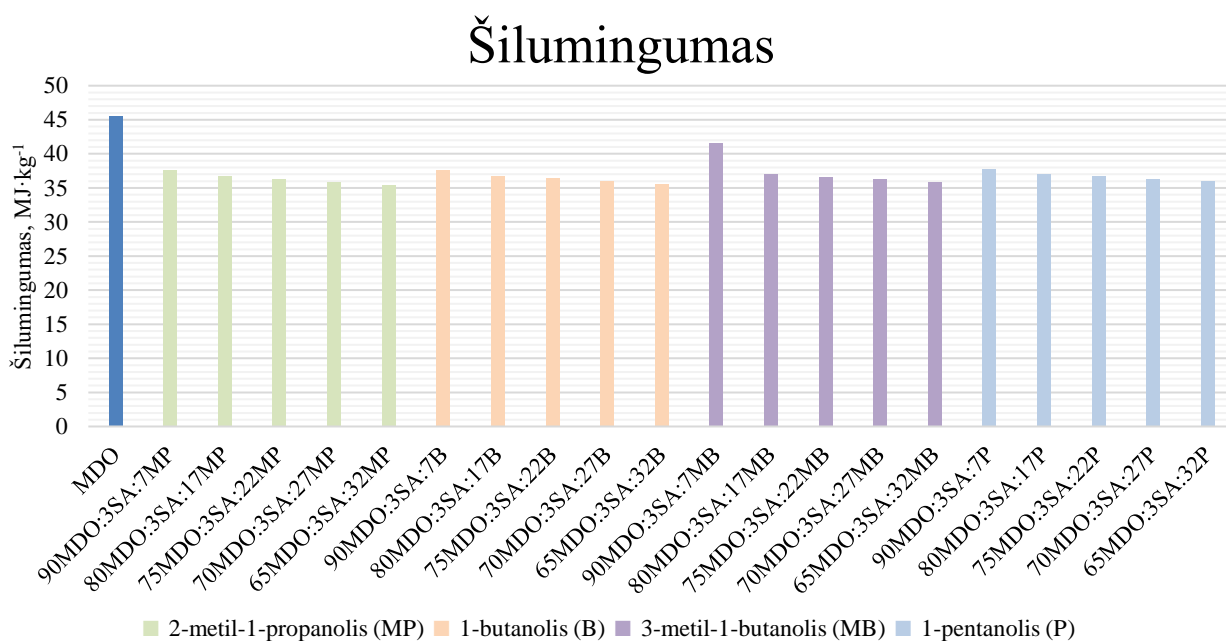
**15 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgražų aliejus + C4-C5 alkoholis) oksidacinio stabilumo rezultatai

Atlikus oksidacinio stabilumo tyrimą pastebėta, kad didėjant priedų kiekiui mišinyje oksidacinis stabilumas didėja. Matoma, kad pakitus priedų kiekiui mišinyje nuo 10 iki 35 proc. oksidacinis mišinio stabilumas didėja 33–56 proc. Žemiausiu oksidaciniu stabilumu pasižymi mišinys turintis 7 proc. 3-metil-1-butanolio priedo – 7,12 val., o stabiliausi yra mišiniai pagaminti su 1-pentanolio priedu. Taip pat, nustatyta, kad tiesios struktūros alkoholių mišiniai pasižymi geresniu oksidaciniu stabilumu lyginant su mišiniais turinčiais šakotos struktūros alkoholius.

Naphatsarnan, (2019) tirdamas alkoholių ir panaudoto aliejaus poveikį dyzelinui nustatė, kad panaudoti alkoholių priedai didina degalų oksidacinį stabilumą. Mokslininkas padarė išvadą, kad didinant panaudoto aliejaus kiekį mišinyje bendras mišinio oksidacinis stabilumas mažėja. Todėl, žinant, kad alkoholiai yra stabilūs junginiai galima teigti, kad oksidacinis stabilumas sukomponuotuose mišiniuose labiau priklauso nuo alkoholių nei nuo panaudoto aliejaus, dėl didesnio alkoholio kiekio mišiniuose.

### 3. 10. Mišinių šilumingumo skaičiavimo rezultatai

Kuro šilumingumas parodo, kiek šiluminės energijos išsiskiria sudeginus vieną kilogramą kuro. Žinant mišinį sudarančių atskirų komponentų šilumingumus bei tankį buvo apskaičiuotas bendras mišinio šilumingumas. Apskaičiuoti mišinių šilumingumai lyginami 17 paveiksle.



**17 pav.** Sukomponuotų mišinių (bazinis jūrinis dyzelinas + panaudotas saulėgrąžų aliejus + C4-C5 alkoholis) apskaičiuoto šilumingumo rezultatai

Apskaičiavus sukomponuotų mišinių šilumingumus pastebima, kad pridėjus į mišinį panaudoto aliejaus bei alkoholių bendras mišinio šilumingumas sumažėjo iki 20 proc. lyginant su bazinio jūrinio dyzelino šilumingumu. Taip pat pastebima tendencija, kad didėjant priedų kiekiui mišinyje šilumingumas mažėja. Taip yra dėl alkoholių mažesnio šilumingumo ir tankio lyginant su jūriniu dyzeliniu. (Mujtaba et al., 2020).

Mažiausiomis šilumingumo reikšmėmis pasižymi mišiniai sudaryti su 2-metil-1-propanolio priedu. Priedo kiekiui mišinyje didėjant nuo 10 iki 35 proc. bendras apskaičiuotas šilumingumas atitinkamai mažėja nuo 37,61 iki 35,46 MJ kg<sup>-1</sup>. Lyginant tarpusavyje tiesios ir šakotos struktūros alkoholius nustatyta, kad mišinių šilumingumas kinta nedaug. Tai gali paaiškinti tuo, kad tiesios ir šakotos struktūros alkoholiai turi tokį pat deguonies kiekį mišinyje, todėl jie sudega taip pat (Pan et al., 2020).

### 3. 11. Rezultatų apibendrinimas

Eksperimento metu buvo nustatomos jūrinio dyzelino mišinių su panaudotu aliejumi ir C4-C5 alkoholiais kokybės charakteristikos. Komponuojant siekta pakeisti kuo didesnę iškastinio kuro dalį alternatyviu kuru, tačiau buvo maišoma taip, kad pagrindinės jūrinio kuro charakteristikos atitiktų jūriniam dyzelinui keliamą kokybės standartą ISO 8217. Mišiniai buvo komponuojami su alkoholiais, tačiau žinant, kad jie pasižymi žemu tankiu bei klampa buvo įvestas trečias komponentas – panaudotas aliejus. Šis priedas pasižymi daug aukštesniu tankiu, klampa bei kitomis charakteristikomis artimomis mineraliniam jūriniam dyzelinui, todėl bendri mišinio parametrai buvo išlaikomi standarto ribose, o priedų kiekis mišinyje buvo didinamas iki 35 proc.

Atlikus eksperimentinius tyrimus nustatyta, kad visų sukomponuotų mišinių tankis didinant priedų kiekį mišinyje iki 35 proc. sumažėja 8–12 kg m<sup>-3</sup>. Kinematinė klampa visų sukomponuotų mišinių sumažėjo lyginant su baziniu jūrinio dyzelinu. Aukščiausia klamos reikšmė pasižymi mišinys sudarytas panaudojant 7 proc. 3-metil-1-butanoliu – 4,09 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

Distiliacijos pradžios temperatūra dėl naudojamų alkoholių priedų sumažėja 30–60 °C. Atlikus peleningumo tyrimą pastebėta, kad pelenų kiekį panaudojant alkoholių priedus galima sumažinti iki 70 proc. Stingimo temperatūra pridėjus priedų į bazinius jūrinius degalus pakyla 5–6 °C, tačiau didėjant priedų kiekiui mišinyje matoma mažėjimo tendencija.

Oksidacinis stabilumas pakitus priedų kiekiui mišinyje nuo 10 iki 35 proc. didėja 33–56 proc. Visos tirtos mišinių charakteristikos atitinka jūrinio kuro kokybės standarte ISO 8217 nustatytas ribas. Pastebėta, kad šios charakteristikos priklauso nuo mišinius sudarančių komponentų charakteristikų.

Įvertinus mišinių pliūpsnio temperatūrą bei apskaičiuotą šilumingumą matoma, kad visi sukomponuoti mišiniai pasižymi mažesnėmis vertėmis negu nustatyta jūrinio kuro kokybės standarte. Nors panaudotas aliejus ir pasižymi aukštesne pliūpsnio temperatūra bei šilumingumu, tačiau praktiškai gauti rezultatai parodo, kad šioms charakteristikoms didesnę įtaką turi alkoholių cheminės savybės. Pliūpsnio temperatūra sumažėjo priklausomai nuo panaudoto priedo 20–46 °C. O šilumingumas mažėja iki 20 proc.

Lyginant šakotos struktūros butanolio bei pentanolio izomerų mišinius su mišiniais turinčiais tiesios struktūros alkoholių priedus nustatyta, kad šakotos struktūros alkoholių izomerų mišiniai su jūrinio dyzelinu pasižymi mažesnėmis tankio, pirmo lašo distiliacijos, pliūpsnio temperatūros, stingimo temperatūros oksidacinio stabilumo, bei šilumingumo vertėmis. Tačiau kitos charakteristikos, tokios kaip kinematinė klampa, pelenų kiekis bei cetaninis skaičius mišiniuose turinčiuose šakotos struktūros alkoholių didėja lyginant su mišiniais turinčiais tiesios struktūros alkoholių. O drumstimosi temperatūrai C4 ir C5 alkoholio struktūra įtakos nedaro.

Įvertinus alkoholių anglies atomų skaičių grandinėje pastebėta, kad mišiniai turintys trumpesnės grandinės alkoholių priedus pasižymi mažesnėmis kinematinės klamos, tankio, pirmo lašo distiliacijos temperatūros, pliūpsnio temperatūros, pelenų kiekio bei šilumingumo vertėmis. Tačiau didesnėmis drumstimosi temperatūros, stingimo temperatūros, oksidacinio stabilumo bei cetaninio skaičiaus reikšmėmis.

## IŠVADOS

1. Atlikus literatūros analizę, nustatyta, kad alkoholiai savo struktūroje turintys keturis ir penkis anglies atomus pasižymi aukštu cetaniniu skaičiumi ir gali būti gaminami iš atsinaujinančių šaltinių. Jie dėl savo struktūroje turimo deguonies gerina kuro degimo procesą ir mažina išmetamųjų dujų kiekius bei pasižymi fiziko-cheminėmis charakteristikomis, panašiomis į mineralinį dyzeliną. Tačiau, žinant, kad alkoholiai pasižymi žemomis tankio ir kinematinės klampos vertėmis, norint išlaikyti standarte ISO 8217 nurodytas reikšmes reikia įvesti trečią komponentą, kuriuo gali būti panaudotas aliejus.
2. Atlikus eksperimentinius tyrimus nustatyta, kad šakotos struktūros alkoholių izomerų mišiniai su jūriniu dyzelinu pasižymi mažesnėmis tankio ( $1\text{--}5\text{ kg m}^{-3}$ ), pirmo lašo distiliacijos ( $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pliūpsnio temperatūros ( $2\text{--}12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), stingimo temperatūros ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), oksidacinio stabilumo ( $3\text{--}17\text{ proc.}$ ), bei šilumingumo vertėmis ( $1\text{--}4\text{ MJ kg}^{-1}$ ) lyginant su tiesios struktūros izomerų mišiniais. Kitų charakteristikų, tokių kaip kinematinė klampa ( $2\text{--}15\text{ proc.}$ ), pelenų kiekis ( $0,0001\text{--}0,0004\text{ proc.}$ ) bei cetaninis skaičius ( $1\text{--}3\text{ proc.}$ ) – šakota alkoholių struktūra mišinyje charakteristikų vertes didina.
3. Įvertinus alkoholių anglies atomų skaičių grandinėje pastebėta, kad mišiniai turintys trumpesnės grandinės alkoholių priedus pasižymi mažesnėmis kinematinės klampos ( $1\text{--}15\text{ proc.}$ ), tankio ( $1\text{--}3\text{ kg m}^{-1}$ ), pirmo lašo distiliacijos temperatūros ( $5\text{--}14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pliūpsnio temperatūros ( $10\text{--}19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pelenų kiekio ( $0,0001\text{--}0,0003\text{ proc.}$ ) bei šilumingumo vertėmis ( $1\text{--}2\text{ proc.}$ ). Tačiau drumstimosi temperatūros ( $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), stingimo temperatūros ( $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), oksidacinio stabilumo ( $10\text{--}40\text{ proc.}$ ) bei cetaninio skaičiaus ( $1\text{--}8\text{ proc.}$ ) reikšmėmis mišiniuose, turinčiuose ilgesnes anglies atomų grandines yra aukštesnės lyginant su trumpesnės anglies atomų grandines turinčiais mišiniais.
4. Nustatyta, kad sukomponuoti mišiniai, pagal pagrindines kokybės charakteristikas nurodytas ISO 8217 standarte yra artimi jūriniam dyzelinui ir gali būti naudojami kaip degalai. Atlikus sukomponuotų mišinių kokybės charakteristikų tyrimus bei rezultatų analizę kaip jūrinį kurą siūloma naudoti bazinio jūrinio dyzelino mišinius su  $32\text{ proc.}$  1-pentanolio ir  $3\text{ proc.}$  panaudoto aliejaus.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

Ananthi V.; Raja R.; Carvalho I. S.; Brindhadevi K.; Pugazhendhi A.; Arun A. 2021. A realistic scenario on microalgae based biodiesel production: Third generation biofuel. *Fuel* 284: 118965.

Arcoumanis C.; Bae C.; Crookes R.; Kinoshita E. 2008. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: a review. *Fuel* 87: 1014–1030.

Atmanli A. 2016. Comparative analyses of diesel–waste oil biodiesel and propanol, n-butanol or 1-pentanol blends in a diesel engine. *Fuel* 176: 209–215.

Atmanli A.; Yilmaz N. 2018. A comparative analysis of n-butanol/diesel and 1-pentanol/diesel blends in a compression ignition engine. *Fuel* 234: 161–169.

Atsumi S.; Hanai T.; Liao J. C. 2008. Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature* 451: 86–89.

Avinash A.; Sasikumar P.; Murugesan A. 2018. Understanding the interaction among the barriers of biodiesel production from waste cooking oil in India- an interpretive structural modeling approach. *Renewable Energy* 127: 678–684.

Babu D.; Anand R. 2017. Effect of biodiesel-diesel-n-pentanol and biodiesel-diesel-n-hexanol blends on diesel engine emission and combustion characteristics. *Energy* 133: 761–776.

Balat M. 2010. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. *Energy Conversion and Management* 52: 1479–1492.

Bhatia S. K.; Gurav R.; Choi T. R.; Kim H. J.; Yang S. Y.; Song H. S.; Park J. Y.; Park Y. L.; Han Y. H.; Choi Y. K.; Kim S. H.; Yoon J. J.; Yang Y. H. 2020. Conversion of waste cooking oil into biodiesel using heterogenous catalyst derived from cork biochar. *Bioresource Technology* 302: 122872. Bouman E. A.; Lindstad E.; Riialand A. I.; Strømman A. H. 2017. State-of-the-art technologies, measures, and potential for reducing GHG emissions from shipping – A review. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 52: 408–421.

Brandão L. F. P.; Suarez P. A. Z. 2018. Study of kinematic viscosity, volatility and ignition quality properties of butanol/diesel blends. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 35: 1405–1414.

Cann A. F.; Liao J. C. 2009. Pentanol isomer synthesis in engineered microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85: 893–899.

Cesar A. S.; Werderits D. E.; Saraiva G. L. O.; Guabiroba R. C. S. 2017. The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72: 246–253.

Chen L.; Yip T. L.; Mou J. 2018. Provision of Emission Control Area and the impact on shipping route choice and ship emissions. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 58: 280–291.

Chowdhury H.; Loganathanas B. 2019. Third-generation biofuels from microalgae: a review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 20: 39–44.

Connor M. R.; Liao J. C. 2008. Engineering of an *Escherichia coli* Strain for the Production of 3-Methyl-1-Butanol. *Applied and Environmental Microbiology* 74: 5769–5775.

Corbett J. J.; Koehler H. W. 2003. Updated emissions from ocean shipping. *Journal of Geophysical Research* 108: 1–13.

DeCicco J. M. 2018. Methodological issues regarding biofuels and carbon uptake. *Sustainability* 10: 1581.

Dharmos S.; Masjuki H. H.; Ong H. C.; Sebayang A. H.; Silitonga A. S. 2016. Optimization of biodiesel production process for mixed *Jatropha curcas*–*Ceiba pentandra* biodiesel using response surface methodology. *Energy Conversion and Management* 115: 178–190.

EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS DIREKTYVA (ES) 2015/1513 2015 m. rugsėjo 9 d. kuria iš dalies keičiamos Direktyva 98/70/EB dėl benzino ir dyzelinių degalų (dyzelino) kokybės ir Direktyva 2009/28/EB dėl skatinimo naudoti atsinaujinančių išteklių energiją.

Gabina G.; Martin L.; Basurko O. C.; Clemente M.; Sendoa A.; Uriondo Z. 2019. Performance of marine diesel engine in propulsion mode with a waste oil-based alternative fuel. *Fuel* 235: 259–268.

Ibrahim A. 2016. Performance and combustion characteristics of a diesel engine fuelled by butanol–biodiesel–diesel blends. *Applied Thermal Engineering* 103: 651–659

IEA. 2008. *From 1st- to 2nd-Generation Biofuel Technologies*. IEA: Paris. p.5

Yate A. V.; Narváez P. C.; Orjuela A.; Hernández A.; Acevedo H. 2020. A systematic evaluation of the mechanical extraction of *Jatropha curcas* L. oil for biofuels production. *Food and Bioproducts Processing* 122: 72-81.

Yesilyurt M. K.; Eryilmaz T.; Arslan M. 2018. A comparative analysis of the engine performance, exhaust emissions and combustion behaviors of a compression ignition engine fuelled with biodiesel/diesel/1-butanol (C4 alcohol) and biodiesel/diesel/n-pentanol (C5 alcohol) fuel blends. *Energy* 165: 1332–1351.

Yesilyurt M. K.; Eryilmaz T.; Arslan M. 2018. A comparative analysis of the engine performance, exhaust emissions and combustion behaviors of a compression ignition engine fuelled

with biodiesel/diesel/1-butanol (C4 alcohol) and biodiesel/diesel/n-pentanol (C5 alcohol) fuel blends. *Energy* 165: 1332–1351

Yilmaz N.; Atmanli A.; Vigil F. M. 2018. Quaternary blends of diesel, biodiesel, higher alcohols and vegetable oil in a compression ignition engine. *Fuel* 212: 462–469.

Jeevahan J.; Sriramanjaneyulu G.; Durairaj R. B.; Mageshwaran G. 2018. Experimental investigation of the suitability of 1-butanol blended with biodiesel as an alternative biofuel in diesel engines. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 15: 72–77.

Jeevanantham A. K.; Nanthagopal K.; Ashok B.; Al-Muhtaseb A. H.; Thiyagarajan S.; Geo V. E.; Ong H. C.; Samuel K. J. 2019. Impact of addition of two ether additives with high speed diesel- *Calophyllum Inophyllum* biodiesel blends on NO<sub>x</sub> reduction in CI engine. *Energy* 185: 39–54

Johansons G.; Nielsen G.; Papameletiou D.; Klein L. C. 2016. SCOEL/REC/177 Isoamyl Alcohol. European Commission: Brussels. p. 12-13.

Kakitis A.; Nulle I.; Ozollapins, M.; Kjakste, J. 2015. Assessment of combustion parameters of biomass mixtures. 14th International Scientific Conference Engineering for Rural Development, Jelgava 20-22 May, 2015 Jelgava: Latvia University of Agriculture. p. 133–139.

Karabektas M.; Hosoz M. 2009. Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol–diesel fuel blends. *Renewable Energy* 34: 1554–1559.

Kesharwani R.; Sun Z.; Dagli C.; Xiong H. 2019. Moving second generation biofuel manufacturing forward: Investigating economic viability and environmental sustainability considering two strategies for supply chain restructuring. *Applied Energy* 242: 1467–1496.

Kolesinska B.; Fraczyk J.; Binczarski M.; Modelska M.; Berlowska J.; Dziugan P.; Antolak H.; Kaminski Z. J.; Witonska I. A.; Kregiel D. 2019. Butanol synthesis routes for biofuel production: trends and perspectives. *Materials* 12: 350.

Kumar V.; Singh A. P.; Agarwal A. K. 2020. Gaseous emissions (regulated and unregulated) and particulate characteristics of a medium-duty CRDI transportation diesel engine fueled with diesel-alcohol blends. *Fuel* 278: 118269.

Leaper R. 2019. The role of slower vessel speeds in reducing greenhouse gas emissions, underwater noise and collision risk to whales. *Frontiers in Marine Science* 6: 505.

Leong H. W.; Lim J. W.; Lam M. K.; Uemura Y.; Ho Y. C. 2018. Third generation biofuels: A nutritional perspective in enhancing microbial lipid production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91: 950–961.

Li L.; Wang J.; Wang Z.; Xiao J. 2015. Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/pentanol fuel blends. *Fuel*156: 211–218

Mauricio J. C.; Moreno J.; Zea L.; Ortega J. M.; Medina M. 1997. The effects of grape must fermentation conditions on volatile alcohols and esters formed by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 75: 155–160.

Mohamad T. I.; Abdullah S.; Faizal W. 2015. The Use of Untreated Waste Cooking Oil and Diesel Fuel Blends as IC Engine Fuels. *Applied Mechanics and Materials* 699: 708–713.

Mohd Noor C. W.; Noor M. M.; Mamat R. 2018. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94: 127–142.

Monteiro A.; Russo M.; Gama C.; Borrego C. 2018. How important are maritime emissions for the air quality: At European and national scale. *Environmental Pollution* 242: 565-575.

Mujtaba M. A.; Kalam M. A.; Masjuki H. H.; Gul M.; Soudagar M. E. M.; Ong H. C.; Ahmed W.; Atabani A. E.; Razzaq L.; Yusoff M. 2020. Comparative study of nanoparticles and alcoholic fuel additives-biodiesel-diesel blend for performance and emission improvements. *Fuel* 279: 118434.

Munir M.; Ahmad A.; Saeed M.; Waseem A.; Nizami A. S.; Sultana S.; Zafar M.; Rehan M.; Srinivasan G. R.; Ali A. M.; Ali M. I. 2020. Biodiesel production from novel non-edible caper (*Capparis spinosa* L.) seeds oil employing Cu–Ni doped ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18: 110558.

Naphatsarnan P. 2019. Phase behavior and biofuel properties of waste cooking oil-alcohol-diesel blending in microemulsion form. *Fuel* 243: 125–132.

Nawab S.; Wang N.; Ma X.; Huo X. Y. 2020. Genetic engineering of non-native hosts for 1-butanol production and its challenges: a review. *Microbial Cell Factories*19: 79.

Ni P.; Wang X.; Li H. 2020. A review on regulations, current status, effects and reduction strategies of emissions for marine diesel engines. *Fuel* 279: 118477.

Odeh N. A.; Cockerill T. T. 2008. Life cycle GHG assessment of fossil fuel power plants with carbon capture and storage. *Energy Policy*36: 367–380.

Pan M.; Tong C.; Qian W.; Lu F.; Yin J.; Huang H. 2020. The effect of butanol isomers on diesel engine performance, emission and combustion characteristics under different load conditions. *Fuel* 277: 118188

Pandey R.; Kumar G. 2017. A Comprehensive Review on Generations of Biofuels: Current Trends, Development and Scope. *International Journal on Emerging Technologies* 8: 561–565.

Papagiannakis R. G.; Krishnan S. R.; Rakopoulos D. C.; Srinivasan K. K.; Rakopoulos C. D. 2017. A combined experimental and theoretical study of diesel fuel injection timing and gaseous fuel/diesel mass ratio effects on the performance and emissions of natural gas-diesel HDDI engine operating at various loads. *Fuel* 202: 675–687.

Perčić M.; Vladimir N.; Fan A. 2020. Life-cycle cost assessment of alternative marine fuels to reduce the carbon footprint in short-sea shipping: A case study of Croatia. *Applied Energy* 279: 115848.

Phan A. N.; Phan T. M. 2008. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 87: 3490–3496.

Pullen J.; Saeed K. 2012. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 5924–5950.

Raju D. V.; Venu H.; Subramani L.; Kishore P. S.; Prasanna P. L.; Kumar D. V. 2020. An experimental assessment of prospective oxygenated additives on the diverse characteristics of diesel engine powered with waste tamarind biodiesel. *Energy* 203: 117821.

Ryu Y.; Lee Y.; Nam J. 2016. Performance and emission characteristics of additives-enhanced heavy fuel oil in large two-stroke marine diesel engine. *Fuel* 182: 850–856.

Saeedi Dehaghani A. H.; Rahimi R. 2019. An experimental study of diesel fuel cloud and pour point reduction using different additives. *Petroleum* 5: 413–416.

Saladini F.; Patrizi N.; Pulselli F. M.; Marchettini N.; Bastianoni S. 2016. Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66: 221–227.

Sezer I. 2011. Thermodynamic, performance and emission investigation of a diesel engine running on dimethyl ether and diethyl ether. *International Journal of Thermal Sciences* 50: 1594–1603.

Shanshan L.; Xiaoqiang J.; Jianping W. 2012. Improved 2-methyl-1-propanol production in an engineered *Bacillus subtilis* by constructing inducible pathways. *Biotechnology Letters* 34: 2253–2258.

Shen C. R.; Liao J. C. 2008. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for 1-butanol and 1-propanol production via the keto-acid pathways. *Metabolic Engineering* 10:312–320.

Soo-Young N. 2020. Application of Liquid Biofuels to Internal Combustion Engines. Cheongju: Green energy and technology, 1psl.

Srihari S.; Thirumalini S.; Prashanth K. 2017. An experimental study on the performance and emission characteristics of PCCI-DI engine fuelled with diethyl ether-biodiesel-diesel blends. *Renewable Energy* 107: 440–447.

Sukjit E.; Herreros J. M.; Piaszyk J.; Dearn K. D.; Tsolakis A. 2013. Finding synergies in fuels properties for the design of renewable fuels -hydroxylated biodiesel effects on butanol-diesel blends. *Environmental Science and Technology* 47: 3535–3542.

Thompson W.; Meyer S. 2013. Second generation biofuels and food crops: Co-products or competitors?. *Global Food Security* 2: 89-96. Topaiboul S.; Prapatigul W.; Tongcumpou C.; Chollacoop, N. 2013. The new biodiesohol for single cylinder diesel engine. *International Journal of Earth Sciences and Engineering* 6: 702–707.

Tsvetanova F.; Petrova P.; Petrov K. 2018. Microbial production of 1-butanol – recent advances and future prospects. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 53: 683–696.

Umasankar S.; Tamizhdurai P.; Santhana krishnan P.; Narayanan S.; Mangesh V. L.; Shanthi K. 2020. Effect of copper on NiCu bimetallic catalyst supported on SBA-16 for the catalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran. *Biomass and Bioenergy* 143: 105868.

Xiao H.; Guo F.; Wang R.; Yang X.; Li S.; Ruan J. 2020. Combustion performance and emission characteristics of diesel engine fueled with iso-butanol/biodiesel blends. *Fuel* 268:117387.

Zamiatina N. 2016. Comparative Overview of Marine Fuel Quality on Diesel Engine Operation. *Procedia Engineering* 134: 157–164.

Zhang K.; Sawaya M. R.; Eisenberg D. S.; Liao J. C. 2008. Expanding metabolism for biosynthesis of nonnatural alcohols. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105:20653–20658. Zhang P.; Su X.; Yi C.; Chen H.; Xu H.; Geng L. 2020. Spray, atomization and combustion characteristics of oxygenated fuels in a constant volume bomb: A review. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)* 7: 282–297.

## SUMMARY

### THE EFFECT OF C4-C5 ALCOHOLS AND WASTED COOKING OIL BLENDS ON MARINE DIESEL OIL CHARACTERISTICS

B. Bušniauskė

Clean and sustainable energy and fuels are becoming increasingly important challenges in modern society. Although the advantages of maritime transport are indisputable - high carrying capacity, high safety and low operating costs, comparing with other transports. However, despite these advantages, emissions of NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, and particulate matter from marine diesel engines cause environmental pollution in ports and coastal areas. Due to the high mobility, the large area and the performance of the vessels, the impact on the environment and human health has increased. So the goal these days is to find an alternative fuel solution. As biomass is seen as a promising alternative to fossil fuel, much effort is being made around the world to convert renewable biomass to biofuels.

During the work, mixtures with marine diesel oil, wasted cooking oil and C4-C5 alcohols were made, and the main quality characteristics of marine fuel were determined for the produced mixtures. Obtain results according to the requirements of the quality standard ISO 8217.

Experimental studies have shown that mixtures of branched alcohol isomers with marine diesel have lower values of density, first drop distillation, flash point, pour point, oxidative stability, and calorific value compared to mixtures of straight structure isomers. Other characteristics, such as kinematic viscosity, ash content and cetane number, the branched structure of the alcohols in the mixture increase the values of the characteristics. Compound blends specified in ISO 8217 in terms of basic quality characteristics have been found to be close to marine diesel and can be used as fuel. After the research of the quality characteristics of the composite blends and the analysis of the results, it is proposed to use marine diesel blends with 32% 1-pentanol and 3% by volume of used oil.

**Keywords:** marine diesel oil, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol, 3-methyl-1-butanol, 1-pentanol, wasted cooking oil.

# **PRIEDAI**

Priedas 1 ISO 8217 standarto reikalavimai

Charakteristikos	Vienetai	Riba	Kategorija ISO –F-						
			DMX	DMA	DFA	DMZ	DFZ	DMB	DFB
Kinematinė klampa, 40°C	mm/s	Max	5,500	6,000		6,000		11,00	
		Min	1,400	2,000		3,000		2,000	
Tankis, 15°C	kg/m <sup>3</sup>	Max	-	890,0		890,0		900,0	
Cetaninis skaičius		Min	45	40		40		35	
Siera	masės %	Max	1,00	1,00		1,00		1,50	
Pliūpsnio temperatūra	°C	Min	43,0	60,0		60,0		60,0	
Vandenilio sulfidas	mg/kg	Max	2,00	2,00		2,00		2,00	
Rūgštinis skaičius	mg KOH/g	Max	0,5	0,5		0,5		0,5	
Bendras nusėdimas karštos filtracijos būdu	masės %	Max	-	-		-		0,10	
Oksidacinis stabilumas	g/m <sup>3</sup>	Max	25	25		25		25	
Riebalų rūgščių metilo esteris (RRME)	tūrio %	Max	-	-	7,0	-	7,0	-	7,0
Anglies likutis – Mikro metodas pagal 10% tūrio distiliacijos likutį	masės %	Max	0,30	0,30		0,30		-	
Anglies likutis – Mikro metodas	masės %	Max	-	-		-		0,30	
Drumstimosi temperatūra	°C	Max	-16	Ataskaita		Ataskaita		-	
	°C	Max	-16	-		-		-	
CFPP	°C	Max	-	Ataskaita		Ataskaita		-	
	°C	Max	-	-		-		-	
Stingimo temperatūra	°C	Max	-	-6		-6		0	
	°C	Max	-	0		0		6	
Išvaizda			Skaidrus ir ryškus						
Vanduo	tūrio %	Max	-	-		-		-	
Pelenai	masės %	Max	0,010	0,010		0,010		0,010	
Tepumas	µm	Max	520	520		520		520	