

# Aliejingųjų augalų aliejaus panaudojimo galimybės biodyzelino gamybai

Milda Gumbytė<sup>1</sup>,

Violeta Makarevičienė<sup>1</sup>,

Svitlana Kalenskaya<sup>2</sup>,

Anatolij Junik<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Aleksandro Stulginskio universitetas,  
Studentų g. 11,  
LT-53361 Akademija, Kauno r.  
El. paštas: agrotech@asu.lt

<sup>2</sup> Ukrainos nacionalinis gyvybės ir  
aplinkos mokslų universitetas,  
Heroyiv Oborony g. 15,  
UA-03041 Kijevas

Dėl mažėjančių naftos atsargų ir mineraliniais degalais varomų variklių išmetamųjų dujų neigiamo poveikio aplinkai biodyzelinas, kaip alternatyvus kuras, tampa vis svarbesniu. Biodyzelinas yra ilgos grandinės riebalų rūgščių monoalkilesteriai, gauti iš atsinaujinančių žaliavų (augaliniai ir gyvūniniai riebalai, dumbliai, atliekiniai aliejai bei taukai ir kt.). Žaliavos biodyzelino gamybai pasirinkimas priklauso nuo cheminių procesų, aliejaus fizikinių bei cheminių savybių ir proceso ekonomikos.

Darbe įvertintos aliejingųjų augalų sėklų (rapsuko, aliejinių linų, pašarinių ridikų, baltosios ir rudosios sareptinės garstyčių, sėjamųjų rapsų (minimalia ir maksimalia trąšų norma), ropės ir laukinių kopūstų hibrido, saulėgrąžų) aliejaus panaudojimo galimybės biodyzelino sintezėje. Nustatyta, kad tirtose aliejingųjų augalų sėklose didžiausią aliejaus kiekį (daugiau nei 35 %) turėjo rapsuko, sėjamųjų rapsų, aliejinių linų, pašarinių ridikų augalų sėklos.

**Raktažodžiai:** riebalų rūgščių metilesteriai, aliejingųjų augalų aliejus, biodyzelino kokybės rodikliai, peresterinimas

## ĮVADAS

Padidėjęs energijos poreikis, šiltnamio efekto dujų emisijų kiekio didėjimas atmosferoje, mažėjančios naftos atsargos, naftos kainų šuoliai ir išteklių trūkumas skatina ieškoti alternatyvaus kuro (Demirbas, 2009; Refaat, 2010). Manoma, kad pirminės energijos paklausa pasaulyje išaugs 1,7 % ir nuo 2002 iki 2030 m. pasieks 16,487 M tonos naftos ekvivalento (Pandey et al., 2012). Kova su klimato kaita ir iškastinių energijos išteklių išekvojimas privertė žmoniją „dekarbonizuoti“ ekonomiką. CO<sub>2</sub> išmetamųjų dujų kiekis pasaulyje iki 2050 m. turi būti sumažintas ne mažiau kaip iki 85 %, o išsivysčiusiose šalyse daugiau kaip 95 %. Europos Sąjungos (toliau – ES) tikslas – iki 2020 m. sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį 20 %, padidinti atsinaujinančios energijos dalį iki 20 %, o energijos vartojimo efektyvumą padidinti 20 % (Bueno, 2012; Streimikien, 2012).

Pasaulyje tiriamos atsinaujinančios energijos (vėjo, geoterminės, vandens, biokuro) panaudojimo galimybės. Vienas iš atsinaujinančių energijos išteklių, galinčių pakeisti iškastinį kurą, naudojamą transporte – biodyzelinas (Du et al., 2008; Atabani et al., 2012). Biodyzelinas gaminamas iš augalinių ir gyvūninių trigliceridų. Tai aplinkai nekenksmingas produktas, jame nėra sieros, aromatinių angliavandenilių, metalų ar naftos likučių. Biodyzelinas gali sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetamąjį grynąjį kiekį transporto sektoriuje ir išmetamųjų kietųjų dalelių masę bei kancerogeniškumą. Dėl aplinkosauginės naudos vis didesni biodyzelino kiekiai naudojami transporte juo pakeičiant mineralinius degalus (Nguyen et al., 2010; Abuhabaya et al., 2013).

Aplinkos apsaugos reikalavimai (KOM 354 galutinis, 2011; Kioto protokolas dėl klimato kaitos, 2013) sudaro prielaidas alternatyvių energijos išteklių naudojimo plėtrai, nes griežtėjant

aplinkosaugos reikalavimams ekologiškai švarių degalų (biodyzelino) poreikis tik didės. Europos Parlamento ir Tarybos direktyvoje 2009/28/EB nurodoma, kad 2020 m. biodegalai turi sudaryti 10 % visų transporto sunaudojamų degalų kiekio. Biodyzelino gamybos pajėgumai plečiasi tiek Lietuvoje, tiek ir ES. 2012 m. gamybos pajėgumai ES buvo 23,5 mln. t, Lietuvoje – 130 tūkst. t/m. (European Biodiesel Board, 2013).

Pasaulyje biodyzelinas daugiausiai pramoniniu būdu gaminamas iš maistinio augalinio aliejaus. Šiuo metu biodyzelino gamybai naudojamas rapsų (84 %), saulėgrąžų (13 %), palmių (1 %), sojos pupelių aliejus ir kt. (2 %) (Gui et al., 2008). Neseniai buvo susidomėta didelių kiekių biodyzelino gamyba iš nemaistinio aliejaus, nes gaminant biodyzeliną iš maistinių žaliavų konkuruojama su maisto sektoriumi, didėja maistinio aliejaus paklausa ir kainos. Per pastaruosius 10 metų aliejinių augalų sėklų kainos labai išaugo, tai turi įtakos biodyzelino pramonės plėtrai (Balat, Balat, 2010). Platus maistinio aliejaus naudojimas gali sukelti ir kitų problemų, viena jų – badas besivystančiose šalyse. Pasaulyje badauja apie 60 % žmonių, todėl grūdų ir kitų pagrindinių maistinių augalų poreikis išlieka labai aktualus. Biodegalams naudojami augalai iš-eikvoja žemės, vandens ir energijos išteklius, svarbius žmonių maisto produktų gamyboje (Pimentel et al., 2009).

Nuo 2005 iki 2017 m. biodyzelino gamybai prognozuojama sunaudoti daugiau nei trečdalį maistinio aliejaus. Pramoninės šalys, tokios kaip JAV ir ES valstybės, neturės tiek žemės ūkio paskirties žemės, kurios reikia, kad patenkintų didėjančią biodyzelino gamybos paklausą. Biodyzelino gamybai ES naudojama apie 4,4 mln. ha ariamosios žemės. Mineralinį dyzeliną maišant su 10 % biodyzelino 2020 m. ES poreikis jo gamybai sudarytų maždaug 19 % maistinio aliejaus gamybos pasaulyje (Balat, 2011).

Nustatyta, kad nemaistiniai augaliniai aliejai yra perspektyvūs biodyzelino gamybai. Per pastaruosius kelerius metus plačiai tiriama biodyzelino gamyba iš įvairių nemaistinių aliejinių augalų. Nemaistinių aliejų biodyzelino gamybai pagrindiniai šaltiniai yra *Jatropha* ar *ratanjyote*, ar *seemai-kattamankku* (*Jatropha curcas*), *karanja* ar *honge* (*Pongamia pinnata*), *Aleurites moluccana*, *Pachira glabra nagchampa* (*Calophyllum inophyllum*), *Balanites aegyptiaca*, *Croton megalocarpus*, ryžių sėlenos, *Cerbera odollam*, *Terminalia belerica*, *neem*

(*Azadirachta indica*), *Pongamia glabra vent.*, *mahua* (*Madhuca indica* ir *Madhuca longifolia*), tabako sėklos (*Nicotiana tabacum* L.), *Ceiba pentandra*, *jojoba* (*Simmondsia chinensis*), atalių medis (*babassu tree*) ir *Euphorbia tirucalli*. Nemaistinis aliejus yra antrosios kartos biodyzelino gamybos žaliava. Gyvūniniai riebalai, pavyzdžiui, jautienos lajus, naminių paukščių ir kiaulienos taukai, kepi-mui naudoti aliejai ir taukai, taip pat priskiriami antrosios kartos gamybos žaliavai. Tačiau ir antrosios kartos žaliavos gali nepatenkinti pasaulinės energijos paklausos. Be to, biodyzelinas, pagamintas iš augalinio aliejaus ir gyvūninių riebalų, neatitinka klimatinių reikalavimų degalams, naudojamiems šalto klimato zonose (Atabani et al., 2012).

Šio darbo tikslas – atlikti palyginamuosius įvairių rūšių aliejingųjų augalų, kurie galėtų būti auginami mūsų šalyje, aliejaus tinkamumo biodyzelino sintezei tyrimus ir įvertinti gautų biodegalų kokybę bei jos atitikimą biodyzelino standarto reikalavimams.

Tyrimai atlikti vykdant tarpvalstybinį mokslinių tyrimų projektą „Biodegalų gamyba iš naujų rūšių biomasės išteklių“ bendradarbiaujant su Ukrainos nacionalinio gyvybės ir aplinkos mokslų universiteto darbuotojais, kurie pateikė aliejingųjų sėklų pavyzdžius.

## TYRIMŲ METODAI IR SĄLYGOS

*Biodyzelino sintezei naudotas sėklų (9 pavyzdžių), gautų iš Ukrainos nacionalinio gyvybės ir aplinkos mokslų universiteto, aliejus.*

Tyrimams naudotos šių aliejingųjų augalų sėklų aliejus:

- 1) rapsuko (laukinės ropės *Brassica rapa var. oleifera d. c.*);
- 2) aliejinių linų (*Linum usitatissimum* L.);
- 3) pašarinių ridikų (*Raphanus sativus*);
- 4) baltosios garstyčios (*Sinapis alba* L.);
- 5) rudiosios sareptinės garstyčios (*Brassica juncea* Gzern.);
- 6) sėjamųjų rapsų ((minimali trąšų norma) *Brassica napus*);
- 7) sėjamųjų rapsų ((maksimali trąšų norma) *Brassica napus*);
- 8) ropės ir laukinių kopūstų hibrido (*Brassica campestris var. oleifera f. biennis* D. C. × *B. rapa*);
- 9) saulėgrąžų (*Helianthus cultus sativus* Wenz.).

*Sėklų kokybės tyrimai.* Sėklų kokybės rodikliai buvo nustatyti pagal direktyvų 71/393/EEB ir 72/199/EEB reikalavimus.

*Aliejaus išgavimas iš aliejingųjų sėklų, aliejaus kokybės tyrimai.* Aliejus iš sėklų ekstrahuotas heksanu ( $\geq 95,0$ ) Soksleto aparatu, prieš ekstrahavimą sėklos sumaltos malūnu IKA Werke MF 10 basic.

Gauto aliejaus rūgštingumas tirtas pagal standarto LST EN ISO 660 reikalavimus. Aliejaus riebalų rūgščių sudėtis analizuota pagal LST EN ISO 5508 ir LST EN ISO 12966-2 standartuose nurodytas metodikas.

*Riebalų rūgščių metilesterių (biodyzelino) sintezė.* Aliejaus esterinimo ir peresterinimo tyrimai atlikti laboratorine įranga.

*Esterinimo procesas.* Aliejus buvo esterinamas metanolio naudojant rūgštinį katalizatorių – koncentruotą sieros rūgštį ( $H_2SO_4$ ). Aliejus supilamas į termostatuojamą triaklę kolbą, prie kurios prijungtas grįžtamasis šaldytuvas, termometras ir hermetinė maišyklė. Metanolyje ištirpintas katalizatorius supilamas į aliejų. Mišinys homogenizuojamas palaikant pastovų sūkių dažnį ( $400 \text{ min.}^{-1}$ ) ir temperatūrą ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Po 1 val. mišinyje esanti mineralinė rūgštis buvo neutralizuojama bario karbonato pertekliumi (50 %) ir filtruojama.

*Peresterinimo procesas.* Esterintas ar grynas aliejus tame pačiame reaktoriuje, kur buvo atliktas esterinimo procesas, peresterintas metanolio naudojant šarminį katalizatorių (NaOH). Procesas vykdytas 2 stadijomis. Praėjus numatytam laikui, gautas mišinys buvo talpinamas į dalomąjį piltuvą, kuriame nusistojo susidariusio glicerolio fazė, ir ji atskirta. Pašalinus glicerolio fazę, mėginiai dalomajame piltuve plauti 10 % nuo reakcijos mišinio masės rūgščiu vandeniu (10 % fosforo rūgšties tirpalu). Atskyrus rūgštų vandenį, metilesteriai dar du kartus perplauti distiliuotu vandeniu (10 % nuo reakcijos mišinio masės), džiovinti  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Drėgmės ir muilo likučiams pašalinti į mėginius pridėta 2 % iškaitinto silikagelio ir filtruota.

Biodyzelino (riebalų rūgščių metilesterių) kokybės rodikliai tirti pagal standartų reikalavimus:

- esterio ir linoleno rūgšties metilesterio kiekiai nustatyti pagal LST EN 14103;
- tankis nustatytas pagal LST EN ISO 12185;
- klampa nustatyta pagal LST EN ISO 3104;
- atsparumas oksidacijai esant  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  nustaty-

tas pagal LST EN 14112;

- rūgščių skaičius nustatytas pagal LST EN 14104;
- jodo skaičius nustatytas pagal LST EN 14111;
- ribinė filtruojamumo temperatūra tirta pagal LST EN 116;
- kalorimetrinė analizė (šilumingumas) nustatyta pagal DIN 51900.

Tyrimų rezultatas – trijų bandinių aritmetinis vidurkis. Absoliutus skirtumas neviršija 1 %. Tyrimų pakartojamumas ( $r$ ) yra 0,05 ir atitiktis ( $R$ ) – 0,18 esant 95 % tikimybės lygiui. Eksperimentinių tyrimų duomenys statistiškai apdoroti naudojantis SIGMA PLOT programa.

## TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Pradiniame etape analizuota aliejingųjų sėklų fizikiniai ir cheminiai rodikliai bei sudėtis. Žaliųjų riebalų ir aliejaus bei baltymų kiekiai, sėklų drėgnis pateikti 1 lentelėje.

Iš pateiktų duomenų matyti, kad Ukrainoje gautose sėklose yra pakankamai didelis aliejaus kiekis. Mažiausiai aliejaus rasta rudosios sareptinės garstyčios sėklose (25,3 %), o daugiausia – rapsuko sėklose (43 %). Panašiai kaip rapsuko sėklose aliejaus buvo sėjamųjų rapsų, tręštų minimalia ir maksimalia trąšų norma, sėklose (42,7 ir 42,3 %). Vidutinis aliejaus kiekis buvo rastos baltosios garstyčios (27,4 %), ropės ir laukinių kopūstų hibrido (27,0 %) bei saulėgrąžų (28,7 %) sėklose. 1,4 karto daugiau aliejaus nei rudosios sareptinės garstyčios sėklos buvo aliejinių linų (35,2 %) ir pašarinių ridikų (35,3 %) sėklose.

Svarbus kriterijus siekiant nustatyti aliejaus tinkamumą biodyzelino gamybai yra aliejaus riebalų rūgščių sudėtis. Nuo jos priklauso kai kurios gauto biodyzelino savybės. Tirta aliejaus riebalų rūgščių sudėtis pateikta 2 lentelėje.

Nustatyta, kad tirtų sėklų aliejuje vyrauja mono- ir polinesočiosios riebalų rūgštys, t. y. pašarinių ridikų, sėjamųjų rapsų (minimumas ir maksimumas trąšų), ropės ir laukinių kopūstų hibrido aliejuje – oleino riebalų rūgštis, saulėgrąžų aliejuje – linolio riebalų rūgštis, rapsuko, baltųjų ir rudųjų sareptinių garstyčių aliejuose – eruko riebalų rūgštis, o aliejinių linų aliejuje – linoleno riebalų rūgštis. Eruko riebalų rūgštis yra nuodinga, JAV leidžiamas jos kiekis maistiniame

## 1 lentelė. Sėklų fizikiniai ir cheminiai rodikliai

Table 1. Physical and chemical parameters of seeds

Nr. No.	Sėklų pavadinimas Name of seeds	Drėgmės kiekis Moisture content, %	Žaliųjų proteinų kiekis Crude protein content, %	Žaliųjų riebalų ir aliejaus kiekis Crude fat and oil content, %
1.	Rapsukas / Turnip Rape	7,16 ± 0,1	21,0 ± 0,54	43,0 ± 0,67
2.	Aliejiniai linai / Cultivated Flax	7,44 ± 0,15	26,06 ± 0,62	35,2 ± 0,55
3.	Pašariniai ridikai / Forage Radish	8,25 ± 0,2	27,13 ± 0,54	35,3 ± 0,51
4.	Baltoji garstyčia / White Mustard	8,18 ± 0,2	27,56 ± 0,55	27,4 ± 0,43
5.	Rudoji sareptinė garstyčia / Brown Mustard	8,08 ± 0,2	30,44 ± 0,61	25,3 ± 0,39
6.	Sėjamųjų rapsų (minimali trąšų norma) Oilseed Rapeseed (min. fertilizer)	7,14 ± 0,1	20,31 ± 0,41	42,7 ± 0,66
7.	Sėjamųjų rapsų (maksimali trąšų norma) Oilseed Rapeseed (max. fertilizer)	7,04 ± 0,1	19,75 ± 0,40	42,3 ± 0,61
8.	Ropės ir laukinių kopūstų hibridas Turnip × Wild Cabbage Hybrid	8,95 ± 0,1	22,19 ± 0,44	27,0 ± 0,42
9.	Saulėgražos / Sunflower	7,04 ± 0,1	18,11 ± 0,36	28,7 ± 0,40

aliejuje – iki 2 % (U. S. Dept. of Health and Human Services (April 1, 2010)), o ES – iki 5 % (80/891/EEB direktyva), todėl didesnę eruko rūgšties kiekį turintis aliejus yra potenciali žaliava jį naudoti ne maisto reikmėms. Linoleno riebalų rūgštis – nepažeidautina polinesočių riebalų rūgštis, nes greitina oksidaciją (Knothe, 2007; McCormicka et al., 2007), todėl jos kiekis ribojamas ir biodyzeline, pagal standarto LST EN 14214 reikalavimus negali viršyti 12 %. Taigi, gryną aliejų, turintį didesnę linoleno rūgšties kiekį, bus problematiška perdirbti į biodyzeliną. Tačiau šį aliejų prieš gaminant biodyzeliną galima maišyti su didesnę sočiųjų riebalų rūgščių kiekį turinčiu aliejumi ar riebalais (pvz., gyvūniniais riebalais). Iš mūsų tirtų aliejų didesnę linoleno rūgšties kiekį turėjo aliejinių linų ir pašarinių ridikų aliejus.

Kitas svarbus kriterijus siekiant nustatyti, ar aliejus kaip žaliava tinka biodyzelino gamybai, yra aliejaus rūgštingumas. Atliktų aliejaus rūgštingumo tyrimų rezultatai pateikti 3 lentelėje. Tiesioginiam peresterinimo procesui tiekiamo aliejaus rūgštingumas turi būti ne didesnis kaip 2 % (Canaacki, Sanli, 2008; Moser, Vaughn, 2010). Iš atliktų tyrimų matyti, kad aliejinių linų, pašarinių ridikų ir tifton žeminių aliejų rūgštingumas siekia atitinkamai 2,54, 3,38 ir 8,21 %, todėl jie negali būti peresterinami be išankstinio laisvųjų riebalų rūgščių

esterinimo, nes laisvosios riebalų rūgštys, reaguodamos su šarminiu katalizatoriumi, sudaro muilą, apsunkindamos esterų atskyrimą iš reakcijos terpės. Tikėtina, kad laisvosios riebalų rūgštys aliejuje susidarė dėl aliejaus oksidacijos proceso laikant sėklas ilgesnį laiką, ypač jei aliejuje buvo daugiau nesočiųjų riebalų rūgščių.

Iš aliejaus, kurio rūgštingumas siekė iki 2 % (3 lentelė), dviejų stadijų peresterinimo metanolio naudojant šarminį katalizatorių metodu (žr. „Tyrimų metodai ir sąlygos“) pagaminti riebalų rūgščių metilesteriai: rapsuko, baltosios garstyčios, rudosios sareptinės garstyčios, sėjamojo rapsų (minimumas trąšų), sėjamojo rapsų (maksimumas trąšų), saulėgražų. Iš aliejaus, kurio rūgštingumas buvo didesnis nei 2 %, esterinimo ir peresterinimo metodais pagaminti riebalų rūgščių metilesteriai: aliejinių linų, pašarinių ridikų ir ropės bei laukinių kopūstų hibrido. Nustatytos pagamintų riebalų rūgščių metilesterių fizikinės ir cheminės savybės bei įvertintas jų atitikimas standarto LST EN 14214 reikalavimams. Gauti duomenys pateikti 4 lentelėje.

Iš atliktų tyrimų rezultatų matyti, kad tomis pačiomis sąlygomis iš įvairių rūšių aliejaus gauto biodyzelino esterų kiekis (% (masės)) buvo skirtingas. Tiek aliejinių linų, tiek ropės ir laukinių kopūstų hibrido aliejų metilesterių esterų kiekio

2 lentelė. Tirtu aliejaus riebalų rūgščių sudėtis %

Table 2. Fatty acids composition of investigated oil, %

Sočiosios riebalų rūgštys / Saturated fatty acids									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C14:0	0,05 ± 0,0014	0,05 ± 0,001	0,07 ± 0,0016	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,0045	0,06 ± 0,005	0,07 ± 0,0053	0,08 ± 0,006	0,05 ± 0,0038
C16:0	2,35 ± 0,002	5,63 ± 0,0012	5,78 ± 0,0012	2,81 ± 0,0018	2,92 ± 0,019	4,33 ± 0,025	4,63 ± 0,045	3,96 ± 0,07	5,32 ± 0,04
C17:0	0,03 ± 0,0014	0,08 ± 0,0013	0,05 ± 0,001	0,03 ± 0,0011	0,03 ± 0,0023	0,04 ± 0,003	0,04 ± 0,0020	0,07 ± 0,005	0,06 ± 0,0045
C18:0	1,03 ± 0,0012	5,31 ± 0,0014	2,20 ± 0,0015	0,92 ± 0,0012	1,01 ± 0,076	1,98 ± 0,049	2,13 ± 0,056	1,65 ± 0,024	5,37 ± 0,028
C20:0	0,76 ± 0,0014	0,45 ± 0,0011	0,91 ± 0,0018	0,67 ± 0,0014	0,68 ± 0,051	0,66 ± 0,05	0,69 ± 0,0420	1,01 ± 0,058	0,35 ± 0,063
C22:0	0,83 ± 0,0013	0,26 ± 0,0014	0,51 ± 0,002	0,73 ± 0,0019	0,7 ± 0,052	0,48 ± 0,036	0,5 ± 0,0400	0,02 ± 0,0015	0,94 ± 0,0075
C24:0	0,30 ± 0,001	0,15 ± 0,001	0,56 ± 0,001	0,38 ± 0,0014	0,29 ± 0,021	0,19 ± 0,014	0,22 ± 0,0160	0,03 ± 0,0023	0,25 ± 0,0018
SRR	5,35 ± 0,0012	11,93 ± 0,0012	10,08 ± 0,0014	5,6 ± 0,0014	5,69 ± 0,032	7,74 ± 0,026	8,28 ± 0,029	6,82 ± 0,024	12,34 ± 0,021
Nesočiosios riebalų rūgštys / Unsaturated fatty acids									
C16:1	0,21 ± 0,016	0,18 ± 0,014	0,27 ± 0,02	0,24 ± 0,018	0,27 ± 0,02	0,34 ± 0,026	0,34 ± 0,025	0,36 ± 0,027	0,1 ± 0,007
C18:1	16,39 ± 0,22	24,53 ± 0,84	32,8 ± 0,46	21,9 ± 0,64	28,06 ± 0,94	64,03 ± 0,84	62,77 ± 0,71	48,13 ± 0,61	21,83 ± 0,64
C18:2	13,58 ± 0,018	15,8 ± 0,19	17,37 ± 0,31	9,47 ± 0,71	11 ± 0,82	19,54 ± 0,47	20,56 ± 0,54	23 ± 0,72	64,76 ± 0,86
C18:3	9,07 ± 0,083	45,92 ± 0,44	13,06 ± 0,98	9,89 ± 0,74	10,65 ± 0,78	6,39 ± 0,48	6,6 ± 0,5	12,96 ± 0,97	0,41 ± 0,03
C20:1	10,11 ± 0,058	0,55 ± 0,041	9,7 ± 0,73	9,78 ± 0,73	10,06 ± 0,75	1,29 ± 0,07	1,18 ± 0,08	8,54 ± 0,64	0,19 ± 0,014
C22:1	43,82 ± 0,287	0,78 ± 0,056	15,18 ± 0,14	40,62 ± 0,47	31,38 ± 0,36	0,64 ± 0,005	0,26 ± 0,0019	0,12 ± 0,009	0,21 ± 0,016
C24:1	1,47 ± 0,01	0,31 ± 0,023	1,54 ± 0,012	2,5 ± 0,018	2,89 ± 0,021	0,03 ± 0,002	0,01 ± 0,0008	0,07 ± 0,005	0,18 ± 0,014
MNRR	72 ± 0,12	26,35 ± 0,52	59,49 ± 0,39	75,04 ± 0,68	72,66 ± 0,88	66,33 ± 0,66	64,56 ± 0,63	57,22 ± 0,67	22,51 ± 0,75
PNRR	22,65 ± 0,091	61,72 ± 0,11	30,43 ± 0,38	19,36 ± 0,40	21,65 ± 0,39	25,93 ± 0,12	27,16 ± 0,12	35,96 ± 0,33	65,17 ± 0,02

Pastaba / Note: C14:0 – miristo / *miristic*; C16:0 – palmitino / *palmitic*; C17:0 – margarino / *margaric*; C18:0 – stearino / *stearic*; C20:0 – arachido / *arachidic*; C22:0 – beheno / *behenic*; C24:0 – lignocero / *lignoceric*; C16:1 – palmitoleino / *palmitoleic*; C18:1 – oleino / *oleic*; C18:2 – linolio / *linoleic*; C18:3 – linoleno / *linolenic*; C20:1 – gadoleino / *gadoleic*; C22:1 – eruko / *erucic*; C24:1 – nervono / *nervonic*.

SRR – bendras sočiųjų riebalų rūgščių kiekis / *total saturated fatty acids*; MNRR – bendras monesočiųjų riebalų rūgščių kiekis / *total monounsaturated fatty acids*; PNRR – bendras polinesočiųjų riebalų rūgščių kiekis / *total polyunsaturated fatty acids*.

## 4 lentelė. Riebalų rūgščių metilesterių kokybės rodikliai

Table 4. Quality parameters of fatty acid methyl esters

Rodiklis Parameter	Esterio kiekis Ester content, % (masės / mass)	Tankis esant 15 °C Density at 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	Klampa esant 40 °C Kinematic viscosity at 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	Linoleno rūgšties metilesterių kiekis Linolenic acid methyl ester content, % (masės / mass)	Atsparumas oksidacijai esant 110 °C Oxidation stability at 110 °C, h	Rūgščių skaičius Acid value, mg KOH/g	Jodo skaičius Iodine value, g I <sub>2</sub> /100 g	Ribinė filtruojamumo temperatūra Cold filter plugging point, °C	Kaloringumas Heating value, MJ/kg
LST EN 14214 reikalavimai requirements	min 96,5	860–900	3,50–5,00	max 12,0	min 6,0	max 0,50	max 120	-5 (vasara summer)	
1.	99,66 ± 1,13	882,9 ± 10	4,95 ± 0,5	9,37 ± 1	0,14 ± 0,03	0,17 ± 0,03	99,51 ± 0,43	-3 ± 0,5	40,440 ± 0,13
2.	95,96 ± 1,15	900,0 ± 5	4,87 ± 0,3	47,34 ± 5	0,15 ± 0,02	0,49 ± 0,02	153,56 ± 0,63	-3 ± 0,5	39,681 ± 0,12
3.	98,83 ± 1,16	886,5 ± 10	4,91 ± 0,2	13,38 ± 2	0,14 ± 0,01	0,30 ± 0,01	102,32 ± 0,46	-3 ± 0,5	40,071 ± 0,14
4.	99,26 ± 1,14	883,0 ± 10	4,94 ± 0,5	10,04 ± 1	0,16 ± 0,04	0,29 ± 0,05	96,60 ± 0,44	-13 ± 0,5	40,471 ± 0,15
5.	98,92 ± 1,12	885,8 ± 10	4,91 ± 0,1	10,62 ± 1	0,18 ± 0,01	0,19 ± 0,04	94,32 ± 0,56	-18 ± 0,5	40,303 ± 0,24
6.	96,89 ± 1,14	885,4 ± 10	5,00 ± 0,4	6,51 ± 0,5	1,9 ± 0,06	0,21 ± 0,02	103,26 ± 0,49	-8 ± 0,5	39,934 ± 0,28
7.	96,58 ± 1,15	885,1 ± 10	4,91 ± 0,5	6,34 ± 0,5	2,02 ± 0,03	0,27 ± 0,03	102,07 ± 0,53	-10 ± 0,5	39,892 ± 0,14
8.	91,08 ± 1,17	895,8 ± 10	4,53 ± 0,6	9,19 ± 1	0,30 ± 0,04	0,35 ± 0,02	90,90 ± 0,44	-4 ± 0,5	40,137 ± 0,21
9.	97,76 ± 1,15	892,4 ± 10	4,47 ± 0,8	0,15 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,17 ± 0,01	93,68 ± 0,58	-2 ± 0,5	39,804 ± 0,16

rodiklis neatitinka standarto LST EN 14214 reikalavimų. Galima daryti prielaidą, kad šių aliejų (aliejinų linų ir ropės ir laukinių kopūstų hibrido) peresterinimo procesą būtina vykdyti 3 stadijomis, kad pasiektume reikiamą esterio kiekį biodyzeline (pagal standarto reikalavimus).

Klampa yra svarbiausia visų degalų savybė. Ji turi įtakos degalų įpurškimo efektyvumui ir purškimo automatizavimo veikimui, ypač esant žemai temperatūrai, kai klamos padidėjimas turi įtakos kuro takumui. Biodyzelino kinematinė klampa yra 10–15 kartų didesnė nei mineralinio dyzelino. Tai lemia didelę biodyzelino molekulinę masę ir che-

minė struktūra. Kai kuriais atvejais esant žemai temperatūrai biodyzelinas tampa labai klampus arba net sukietėja (sustingsta). Pagal standartą LST EN 14214 leistinos kinematinės klamos ribos yra 3,5–5,0 mm<sup>2</sup>/s (Balat, Balat, 2010; Balat, 2011; Lin et al., 2009). Mūsų tirtų biodyzelino pavyzdžių klampa esant 40 °C temperatūrai buvo apie 5 mm<sup>2</sup>/s ir atitiko standarto reikalavimus.

Tankis yra svarbi biodyzelino charakteristika. Iš jo galima spręsti apie biodegalų cheminę sudėtį, klampą ir šilumingumą. Be to, tankis, kaip ir klampa, priklauso nuo riebalų rūgščių sudėties ir produkto grynumo (Canakci, Sanli, 2008;

## 3 lentelė. Aliejaus rūgštingumas %

Table 3. Acidity of oil, %

Nr. / No.	Pavadinimas / Name	Rūgštingumas / Acidity, %
1.	Rapsukas / Turnip Rape	1,39 ± 0,015
2.	Aliejiniai linai / Cultivated Flax	2,54 ± 0,01
3.	Pašariniai ridikai / Forage Radish	3,38 ± 0,02
4.	Baltoji garstyčia / White Mustard	1,01 ± 0,01
5.	Rudoji sareptinė garstyčia / Brown Mustard	0,88 ± 0,01
6.	Sėjamųjų rapsų (minimali trąšų norma) / Oilseed Rape (min. fertilizer)	1,23 ± 0,01
7.	Sėjamųjų rapsų (maksimali trąšų norma) / Oilseed Rape (max. fertilizer)	1,20 ± 0,01
8.	Ropės ir laukinių kopūstų hibridas / Turnip × Wild Cabbage Hybrid	8,21 ± 0,01
9.	Saulėgrąžos / Sunflower	1,23 ± 0,01

Kaya et al., 2009). Pagal standarto LST EN 14214 reikalavimus, tankis turėtų būti matuojamas esant 15 °C temperatūrai ir turi būti 860–900 kg/m<sup>3</sup> ribose. Pagamintų riebalų rūgščių metilesterių tankis 15 °C temperatūroje svyravo nuo 882,9 iki 900 kg/m<sup>3</sup>. Riebalų rūgščių metilesterių tankis mažiau priklauso nuo temperatūros nei mineralinių degalų.

Laisvųjų riebalų rūgščių, esančių paimtame biodyzelino degalų mėginyje, kiekį parodo rūgštingumas ar rūgščių skaičius. Naudojant biodyzeliną, turintį didesnę rūgščių skaičių, variklyje gali pagreitėti korozija ir susidaryti nuosėdos. Pagal biodyzelino standarto LST EN 14214 reikalavimus, didžiausias leistinas biodyzelino rūgščių skaičius yra 0,50 mg KOH/g (Fernando et al., 2007; Sharma, Singh, 2009). Mūsų pagamintų riebalų rūgščių metilesterių rūgščių skaičius atitiko standarto reikalavimus (4 lentelė).

Iš tyrimų rezultatų matyti, kad aliejinių linų aliejaus riebalų rūgščių metilesteriai turi didesnę tiek jodo skaičių (153,56 g I<sub>2</sub>/100 g) nei kiti pagaminti aliejų riebalų rūgščių metilesteriai, tiek ir linoleno rūgšties metilesterių kiekį (47,34 %). Abu šie rodikliai neatitinka standarto reikalavimų (4 lentelė). Didesnės jodo skaičiaus vertės degaluose didina polimerizacijos riziką ir, be to, tai rodiklis, vertinantis degalų polinkį oksiduotis (Knothe, 2007; Predojević et al., 2012). Jodo skaičių, kaip ir linoleno rūgšties metilesterių kiekį, sąlygoja biodyzelino gamybai naudojama žaliava. Siekiant panaudoti linų aliejų biodyzelino gamyboje linų aliejų reikėtų maišyti su kitomis žaliavomis, turinčiomis mažesnę jodo skaičių ir linoleno rūgšties metilesterių kiekį.

Ištyrus biodyzelino, gauto iš naujų rūšių aliejaus, kokybę, matyti, kad riebalų rūgščių metilesteriai pasižymi nedideliu atsparumu oksidacijai. Atsparumas oksidacijai yra labai svarbi savybė, parodanti degalų gebėjimą išsaugoti reikiamas savybes jį laikant ir transportuojant. Laikomas biodyzelinas palengva oksiduojasi, kontaktuodamas su atmosferos deguonimi. Oksidacijos metu formuojasi laisvosios riebalų rūgštys, peroksidai, hidroperoksidai, aldehidai ir polimerai, kurie užkemša degalų purkštukus, ir degalai negali patekti į degimo kamerą (Pullen, Saeed, 2012). Tokie biodegalai tampa netinkamais naudoti. Siekiant padidinti riebalų rūgščių metilesterių atsparumą oksidacijai būtina ieškoti efektyvių antioksidantų.

Pagal standartą LST EN 14214 pagrindinis žemas temperatūros savybes apibūdinantis rodiklis yra ribinė filtruojamumo temperatūra (RFT) – tai žemiausia temperatūra, iki kurios atšaldytų degalų tekėjimo greitis per filtrą esant pastoviam slėgiui yra lygus nustatyta ribinei reikšmei. Atskirose šalyse priklausomai nuo klimatinų sąlygų galioja skirtingi reikalavimai RFT vertei. Pagal klimato sąlygas leidžiama nustatyti nacionalines sezono klases. Remiantis nacionaliniais meteorologiniais duomenimis, Lietuvos teritorija priklauso vidutinio klimato zonos šiaurinei daliai, t. y. šaltų žiemų klimato zonai. Reikalavimai RFT nustatomi tokie:

- pereinamasis laikotarpis (nuo kovo 16 d. iki balandžio 30 d.; nuo spalio 1 d. iki lapkričio 15 d.) – E klasė (RFT ne aukštesnė kaip –15 °C);
- vasaros laikotarpis (nuo gegužės 1 d. iki rugsėjo 30 d.) – C klasė (RFT ne aukštesnė kaip –5 °C);
- žiemos laikotarpis (nuo lapkričio 16 d. iki kovo 15 d.) – arktinio klimato zonos 2 klasė (RFT ne aukštesnė kaip –32 °C).

Biodyzelino žematemperatūrinės savybės priklauso nuo riebalų rūgščių sudėties, jų grandinės ilgio ir nesotumo laipsnio. Atlikti tyrimai parodė (4 lentelė), kad rapsuko, aliejinių linų, pašarinių ridikų, ropės ir laukinių kopūstų hibrido, saulėgrąžų aliejaus riebalų rūgščių metilesteriai neatitinka reikalavimų žematemperatūrinėms savybėms.

Gryni baltosios garstyčios, sėjamųjų rapsų (minimumas ir maksimumas trąšų) aliejaus riebalų rūgščių metilesteriai atitinka C klasės degalams keliamus reikalavimus, o mišiniuose su mineraliniu dyzelinu atitiktų ir E klasės degalams keliamus reikalavimus. Gryni rudosios sareptinės garstyčios aliejaus riebalų rūgščių metilesteriai atitinka tiek C, tiek E klasės degalams keliamus reikalavimus. Be to, galima daryti išvadą, kad siekiant panaudoti rapsuko, aliejinių linų, pašarinių ridikų, ropės ir laukinių kopūstų hibrido, saulėgrąžų aliejaus riebalų rūgščių metilesterius panaudoti degalams būtina ieškoti efektyvių biodegalų priedų (depresantų) ribinei filtruojamumo temperatūrai sumažinti arba mišiniuose su mineraliniu dyzelinu.

Nei JAV (ASTM D 6751), nei Europos (EN 14214) biodyzelino standartai neturi šilumingumo

vertės specifikacijos. Šis rodiklis parodo išskiriamąją energiją, kai kuras visiškai sudega, išskyrus vandens garų garavimo šilumą. Be to, šilumingumas yra svarbus, nes turi įtakos degalų naudojimo efektyvumui ir vartojimui. Iš gautų rezultatų matyti (4 lentelė), kad tirtu aliejaus riebalų rūgščių metilesterių šilumingumas siekė nuo 39,7 iki 40,5 MJ/kg. Aukštą biodyzelino šilumingumą galima paaiškinti nedidelio kiekio trumpos grandinės RRME (C16), nes biodyzelino energijos kiekis paprastai didėja didėjant RRME grandinės ilgiui (Moser, 2009; Moser et al., 2009).

## IŠVADOS

1. Tirtose naujų rūšių aliejingųjų augalų sėklose didžiausią aliejaus kiekį (daugiau nei 35 %) turėjo rapsuko, sėjamųjų rapsų, aliejinių linų, pašarinių ridikų augalų sėklos. Šie aliejiniai augalai – perspektyvi žaliava biodyzelino gamybai.

2. Biodyzelino gamybai tinkamos baltosios ir rudosios sareptinės garstyčių ir rapsuko aliejus, nes jame vyrauja eruko riebalų rūgštis (daugiau nei 30 %), taigi, toks aliejus netinka maistui.

3. Pagal standarto LST EN 14214 reikalavimus, esterio kiekio (mažiausiai 96,5 %) neatitiko aliejinių linų ir ropės ir laukinių kopūstų hibrido aliejų riebalų rūgščių metilesteriai. Šių augalų aliejams peresterinimo procesą būtina vykdyti 3 stadijomis, kad pagal standarto reikalavimus pasiektume reikiamą esterio kiekį biodyzeline.

4. Linoleno rūgšties metilesterių kiekio (daugiausia 12 %) pagal standarto LST EN 14214 reikalavimus neatitiko aliejinių linų ir pašarinių ridikų aliejaus riebalų rūgščių metilesteriai. Aliejų (aliejinių linų, pašarinių ridikų), turintį daugiau nei 12 % linoleno riebalų rūgšties, biodyzelino gamybai geriausiai naudoti mišiniuose su kitomis žaliavomis, turinčiomis didesnę sočiųjų riebalų rūgščių kiekį.

5. Labai geromis žematemperatūrinėmis savybėmis pasižymi gryni rudosios sareptinės garstyčios aliejaus riebalų rūgščių metilesteriai, atitinkantys tiek C (–5 °C), tiek E (–15 °C) klasės degalams keliamus reikalavimus. Gryni baltosios garstyčios, sėjamųjų rapsų (minimali ir maksimali trąšų norma) aliejaus riebalų rūgščių metilesteriai atitinka C klasės degalams keliamus reikalavimus.

## PADEKA

Tyrimą finansavo Lietuvos mokslo taryba (Tarpvalstybinis projektas TAP-LU-11-017). Autoriai dėkingi už pagalbą.

Gauta 2013 02 25

Priimta 2013 04 24

## LITERATŪRA

1. Abuhabaya A., Fieldhouse J., Brown D. 2013. Influence of production variables for biodiesel synthesis on yields and fuel properties, and optimization of production conditions. *Fuel*. Vol. 103. P. 963–969.
2. Atabani A. E., Silitonga A. S., Badruddin I. A., et al. 2012. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16. P. 2070–2093.
3. Balat M. 2011. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – a review of current work. *Energy Conversion and Management*. Vol. 52. No. 2. P. 1479–1492.
4. Balat M., Balat H. 2010. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*. Vol. 87. No. 6. P. 1815–1835.
5. Bueno G. 2012. Analysis of scenarios for the reduction of energy consumption and GHG emissions in transport in the Basque Country. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16. P. 1988–1998.
6. Canakci M., Sanli H. 2008. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. Vol. 35. No. 5. P. 431–41.
7. Demirbas A. 2009. Biofuels securing the planets future energy needs. *Energy Conversion and Management*. Vol. 50. P. 2239–2249.
8. *Direktyva 80/891/EEB: 1980 m. liepos 25 d. dėl Bendrijos analizės metodo, taikomo nustatant eruko rūgšties kiekį žmonėms vartoti skirtuose aliejuose ir riebaluose bei maisto produktuose, į kuriuos pridedama aliejų ar riebalų.*
9. Du W., Li W., Sun T., et al. 2008. Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 79. P. 331–337.
10. *European Biodiesel Board* [žiūrėta 2013 01]. Prieiga per internetą: <http://www.ebb-eu.org/index.php>
11. Fernando S., Karra P., Hernandez R., et al. 2007. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. *Energy*. Vol. 32. No. 5. P. 844–851.
12. Gui M. M., Lee K. T., Bhatia S. 2008. Feasibility of edible oil vs non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*. Vol. 33. P. 1646–1653.



13. Kaya C., Hamamci C., Baysal A., et al. 2009. Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Renewable Energy*. Vol. 34. No. 5. P. 1257–1260.
14. *Kioto protokolas dėl klimato kaitos* [žiūrėta 2013 01]. Prieiga per internetą: [http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/tackling\\_climate\\_change/128060\\_lt.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/128060_lt.htm)
15. Knothe G. 2007. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*. Vol. 88. No. 7. P. 669–677.
16. KOM (2011) 354 galutinis. *Komisijos ataskaita Europos parlamentui ir tarybai*. Briuselis.
17. Lin B. F., Huang J. H., Huang D. Y. 2009. Experimental study of the effects of vegetable oil methyl ester on DI diesel engine performance characteristics and pollutant emissions. *Fuel*. Vol. 88. No. 9. P. 1779–1785.
18. McCormicka R. L., Ratcliffa M., Moensa L., et al. 2007. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*. Vol. 88. No. 7. P. 651–657.
19. Moser B. R., Vaughn S. F. 2010. Coriander seed oil methyl esters as biodiesel fuel: Unique fatty acid composition and excellent oxidative stability. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 34. No. 4. P. 550–558.
20. Moser B. R. 2009. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular and Developmental Biology – Plant*. Vol. 45. P. 229–266.
21. Moser B. R., Williams A., Haas M. J., et al. 2009. Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel. *Fuel Processing Technology*. Vol. 90. P. 1122–1128.
22. Nguyen T., Do L., Sabatini D. A. 2010. Biodiesel production via peanut oil extraction using diesel-based reverse-micellar microemulsions. *Fuel*. Vol. 89. P. 2285–2291.
23. Pandey R. K., Rehman A., Sarviya R. M. 2012. Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16. P. 1762–1778.
24. Pimentel D., Marklein A., Toth M. A., et al. 2009. Food versus biofuels: environmental and economic costs. *Journal of Human Ecology*. Vol. 37. P. 1–12.
25. Predojević Z., Škrbić B., Đurišić-Mladenović N. 2012. Transesterification of linoleic and oleic sunflower oils to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Journal of the Serbian Chemical Society*. Vol. 77. No. 6. P. 815–832.
26. Pullen J., Saeed K. 2012. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16. No. 8. P. 5924–5950.
27. Refaat A. A. 2010. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 7. P. 183–213.
28. Sharma Y. C., Singh B. 2009. Development of biodiesel: current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 13. No. 6–7. P. 1646–1651.
29. Streimikienė D. 2012. The impact of international GHG trading regimes on penetration of new energy technologies and feasibility to implement EU energy and climate package targets. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16. P. 2172–2177.
30. U. S. Department of Health and Human Services. *CFR – Code of Federal Regulations Title 21* (April 1, 2010).

Milda Gumbytė, Violeta Makarevičienė,  
Svitlana Kalenskaya, Anatolj J. Junik

## THE POSSIBILITY OF BIODIESEL PRODUCTION FROM OILY PLANT OIL

### Summary

Due to decreasing oil resources and oil-fuelled engine exhaust gas negative impact on environment the biodiesel, as an alternative fuel, becomes increasingly important. Biodiesel is long-chain fatty acid mono-alkyl esters derived from renewable raw materials (vegetable and animal fats, algae, waste oils and fats, etc.). Selection of raw materials for the production of biodiesel depends on the chemical processes, oil physical and chemical properties and process economics.

There is evaluation of usage of oily plant seed oil (Turnip Rape, Cultivated Flax, Forage Radish, White and Brown Mustard, Oilseed Rape (min. and max. fertilizer), Winter Typhon, Sunflower) for synthesis of biodiesel. It was determined that the highest amount of oil (more than 35%) was found in Turnip × Wild Cabbage Hybrid, Oilseed Rape, Cultivated Flax, Forage Radish.

**Key words:** fatty acid methyl esters, oily plant oil, quality parameters of biodiesel, transesterification