

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΖΩΙΚΩΝ ΛΙΠΩΝ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

Λ.Π. Χρυσικού¹, Σ. Μπεζεργιάννη^{1*}, Α.Ι. Κόκκαλης², Λ.Ι. Ντούφας²

¹Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ)

Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

² Green Innovative Company (GRINCO), Λάρισα, Ελλάδα

(*sbezerq@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εξάντληση των ορυκτών αποθεμάτων αλλά και η συνεπακόλουθη κλιματική αλλαγή έχει ωθήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών παραγωγής βιοκαυσίμων βασισμένες σε υπολειμματική βιομάζα. Μία τέτοια τροφοδοσία παραγωγής βιοκαυσίμων είναι τα ζωικά λίπη, τα οποία αποτελούν ένα προβληματικό απόβλητο, ενώ παράλληλα δεν συναγωνίζονται τις ενεργειακές καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται για τη διατροφή του ανθρώπου. Τα τελευταία χρόνια τα ζωικά λίπη αποτελούν την πρώτη ύλη σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών, για την παραγωγή ενέργειας (βιοκαυσίμων και ηλεκτρισμού). Ωστόσο, καθώς τα ζωικά λίπη έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα ενδεχομένως να οξειδωθούν κατά την αποθήκευση, υποβαθμίζοντας την ποιότητά τους και δυσχεραίνοντας τη μετατροπή τους σε βιοκαύσιμο. Επομένως, ο έλεγχος της σταθερότητας των ζωικών λιπών σε συνθήκες μακροχρόνιας αποθήκευσης αποτελεί μία σημαντική παράμετρο αξιολόγησής τους ως προς τη χρήση τους για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός πιθανού βέλτιστου συστήματος αποθήκευσης των ζωικών λιπών πριν τη χρήση τους προς παραγωγή βιοκαυσίμων. Για το σκοπό αυτό δείγματα βόειου και χοίρειου λίπους αποθηκεύτηκαν σε μεταλλικά δοχεία για χρονικό διάστημα έξι μηνών (από 13/7/2018 έως 13/1/2019). Σε μηνιαία βάση λαμβάνονταν δείγματα και προσδιορίζονταν ο αριθμός οξύτητας (Total Acid Number, TAN) με τις μεθόδους EN 14104 και ASTM D 974 και το περιεχόμενο νερό (Water Content, WC) με τη μέθοδο ASTM D 1744. Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε για το χοίρειο και το βόειο λίπος αύξηση της οξύτητας κατά ~23% και ~16%, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε νερό των εξεταζόμενων λιπών παρουσίασε αυξητική τάση, ωστόσο παρατηρήθηκαν και ορισμένες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι είναι δυνατή η διαχείριση των εξεταζόμενων ζωικών λιπών σε συνθήκες παρατεταμένης αποθήκευσης για χρονικό διάστημα έξι μηνών, λαμβάνοντας ωστόσο υπόψη τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λιπών πριν την αποθήκευσή τους. Επίσης, προτείνεται και η συστηματική παρακολούθηση των ιδιοτήτων των ζωικών λιπών κατά την αποθήκευσή τους σε τακτά χρονικά διαστήματα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξάντληση των ορυκτών ενεργειακών αποθεμάτων καθώς και η συνεπακόλουθη κλιματική αλλαγή έχει ωθήσει την επιχειρηματική κοινότητα στην αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας που βασίζονται σε υπολειμματικές πρώτες ύλες. Ειδικότερα ο τομέας των βιοκαυσίμων καλείται να αντιμετωπίσει σημαντικές προκλήσεις, καθώς το βιοντίζελ FAME (Fatty Acid Methyl Esters), είναι το μοναδικό βιοκαύσιμο που παράγεται στην Ελλάδα, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ενεργειακές καλλιέργειες. Προς αυτή την κατεύθυνση το έργο «FatFuel» αποσκοπεί στην υλοποίηση ενός ερευνητικού πλάνου διερεύνησης των προοπτικών αξιοποίησης προβληματικών αποβλήτων προς παραγωγή νέων βιοκαυσίμων υψηλών προδιαγραφών. Πιο συγκεκριμένα, το έργο διερευνά τις προοπτικές αξιοποίησης ζωικών λιπών ως τροφοδοσία παραγωγής νέων βιοκαυσίμων. Τα τελευταία χρόνια τα ζωικά λίπη αποτελούν την πρώτη ύλη σε ένα ευρύ πεδίο

εφαρμογών, για την παραγωγή ενέργειας (βιοκαυσίμων και ηλεκτρισμού). Ωστόσο, καθώς τα ζωικά λίπη έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα ενδεχομένως να οξειδωθούν κατά την αποθήκευση, υποβαθμίζοντας την ποιότητά τους και δυσχεραίνοντας τη μετατροπή τους σε βιοκαύσιμο.

Γενικά, τα φυτικά έλαια, τα ζωικά έλαια/λίπη και τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή του βιοντίζελ FAME. Το χημικό προφίλ του παραγόμενου βιοντίζελ FAME παρουσιάζει ομοιότητες με το προφίλ των εκάστοτε χρησιμοποιούμενων τροφοδοσιών και συγκεκριμένα των περιεχόμενων λιπαρών οξέων. Στο υψηλό ποσοστό των ακόρεστων λιπαρών οξέων οφείλεται η τάση των ελαίων να οξειδώνονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία προβλημάτων κατά το χειρισμό και την αποθήκευσή τους), ενώ η οξείδωσή τους μπορεί να επιταχυνθεί και από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το φως κ.τλ. καταλήγοντας στο σχηματισμό οξυγονούχων ενώσεων (π.χ αλδεΐδες, κετόνες, κ.ά). Η παρουσία αυτών των ενώσεων στα έλαια καταλήγει στην υποβάθμιση της ποιότητάς τους καθώς παρατηρείται αύξηση του αριθμού οξύτητας (Total Acid Number, TAN) και της περιεκτικότητάς τους σε νερό (Water Content, WC), δυσχεραίνοντας και το χειρισμό τους πριν τη χρήση τους προς παραγωγή βιοκαυσίμων ^{[1][2][3]}.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες σχετικά με την επίδραση των συνθηκών αποθήκευσης των ελαίων στην ποιότητά τους, διερευνώντας τη μεταβολή των ιδιοτήτων τους κατά το χρονικό διάστημα της αποθήκευσης ^{[1][2][3]}. Εντούτοις δεν υπάρχουν μελέτες σχετικές με την αποθήκευση των ζωικών λιπών.

Επομένως, ο έλεγχος της σταθερότητας των ζωικών λιπών σε συνθήκες μακροχρόνιας αποθήκευσης αποτελεί μία βασική παράμετρο αξιολόγησής τους ως προς τη χρήση τους για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Στο πλαίσιο αυτό η παρούσα εργασία περιλαμβάνει την αξιολόγηση των βέλτιστων συνθηκών αποθήκευσης των ζωικών λιπών, αποσκοπώντας στον προσδιορισμό πιθανού βέλτιστου συστήματος διαχείρισης/αποθήκευσης των ζωικών λιπών πριν τη χρήση τους προς παραγωγή βιοκαυσίμων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας αποθηκεύτηκαν ζωικών λίπη (βόειο και χοίρειο) σε μεταλλικά δοχεία σε εξωτερικό χώρο, κάτω από υπόστεγο στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΤΑ για χρονικό διάστημα έξι μηνών (από 13/7/2017 μέχρι 13/1/2019). Στα δείγματα των ζωικών λιπών διαπιστώθηκε η υψηλή τους τάση προς πήξη, οπότε και χωρίστηκαν ποσότητες των λιπών (~2 l) σε έξι μεταλλικά δοχεία, αντίστοιχα για τον κάθε μήνα της μελέτης. Σε μηνιαία βάση κατά τη διάρκεια της μελέτης αποθήκευσης των ζωικών λιπών, προσδιορίζονταν ο αριθμός οξύτητας (Total Acid Number, TAN) με τις μεθόδους EN 14104 και ASTM D 974 και το περιεχόμενο νερό (Water Content, WC) με τη μέθοδο EN ISO 12937 στο αναλυτικό εργαστήριο της GRINCO.

Σ' αυτό το σημείο ως αναφερθεί ότι καθώς τα λίπη είχαν πήξει για να ρευστοποιηθούν και να γίνουν οι αναλύσεις προηγήθηκε θέρμανση των δοχείων σε φούρνο στους 90°C για 20-30 min και 40-60 min για το χοίρειο και για το βόειο λίπος, αντίστοιχα.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

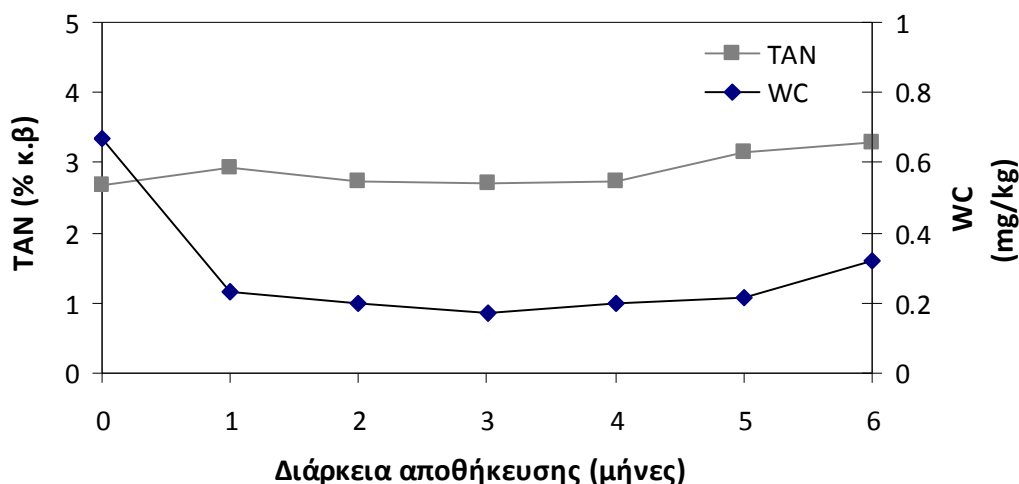
Στην αρχή και στο τέλος της μελέτης αποθήκευσης πραγματοποιήθηκε πλήρης αναλυτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών δίνονται στον Πίνακα 1, και όπως παρατηρείται χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλή τιμή οξύτητας, υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, ενώ στο προφίλ των ελεύθερων λιπαρών οξέων βρέθηκε ότι κυριαρχούν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα. Ακόμη, σχετικά υψηλή είναι και η πυκνότητα των εξεταζόμενων ζωικών λιπών.

Πίνακας 1 : Ιδιότητες ζωικών λιπών κατά την έναρξη και την ολοκλήρωση της μελέτης αποθήκευσης

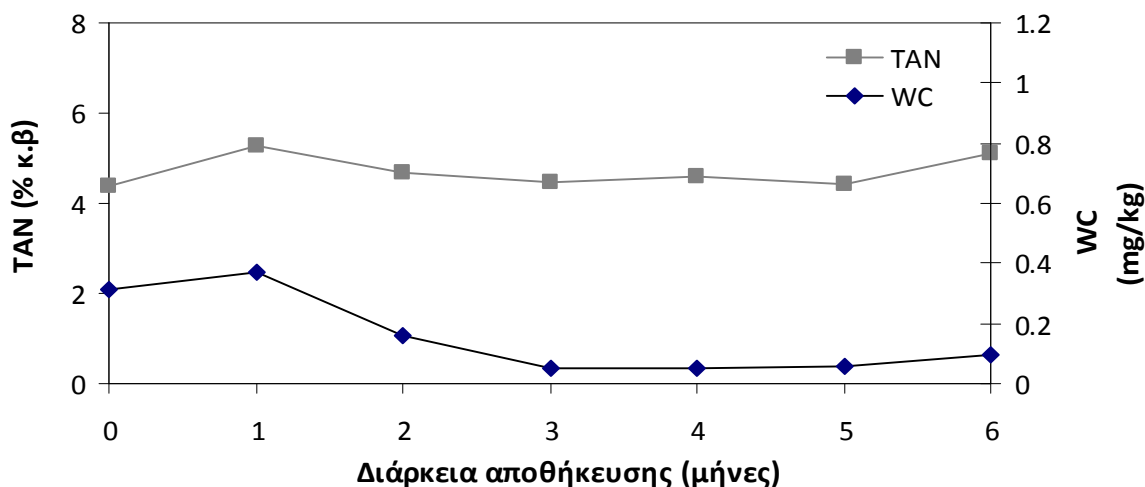
Ιδιότητα	Χοίρειο λίπος		Βόειο λίπος		Μέθοδος ανάλυσης
	Έναρξη μελέτης	Ολοκλήρωση μελέτης	Έναρξη μελέτης	Ολοκλήρωση μελέτης	
Οξύτητα	2.67% κ.β	3.282% κ.β.	4.38% κ.β	5.09% κ.β	EN 14104 / ISO 660:1996
Σαπούνια	0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	AOCS Recommended Practice 17-95 (97)
Υγρασία (περιεκτικότητα νερού)	0.67% κ.β.	0.32	0.31% κ.β.	0.097% κ.β	EN ISO 12937
Πυκνότητα (60°C)	886.6 kg/m ³	887	882.2 kg/m ³	882.2 kg/m ³	EN ISO 3675, EN ISO12185
Πυκνότητα (40°C)	-		895.8 kg/m ³		
Κινηματικό ιξώδες (40°C)	38.832 mm ² /s		42.519 mm ² /s		EN ISO 3104
Κινηματικό ιξώδες (60°C)	-	22,035	21.854 mm ² /s	21.197 mm ² /s	
Ασαπνωποιήτα	2.77% κ.β.	0.9575	2.23% κ.β.	1.024% κ.β.	AOCS Official Method Ca 6b-53
Ολικά πολικά	7.62% κ.β.	15.98	7.57% κ.β	25.05% κ.β	UPAC (1987) Standard Method 2.507
Θείο	80.6 ppm	9.9	26 ppm	7.9 ppm	ASTM 5453
Οξειδωτική σταθερότητα (@110 °C)					EN 14112
Ροή αέρα 10 L/h	16.59-17.7 h	>17 h	>19 h	>19 h	
Ροή αέρα 20 L/h	11.83-14.25 h	18 h	15-16 h	15-16 h	
Οξειδωτική σταθερότητα (@120 °C)					
Ροή αέρα 10 L/h	11.95-13.62 h	>17	>19 h	>19 h	
Ροή αέρα 20 L/h	8.25-10.98 h	18	15-16 h	15-16 h	
Κορεσμένα λιπαρά οξέα	35.51% κ.β.	35.6	47.68% κ.β.		EN 14103
Ακόρεστα λιπαρά οξέα	63.85% κ.β.	63.6	51.34% κ.β.		
Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα	49.91% κ.β.	50.44	46.04% κ.β.		
Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα	13.65% κ.β.	12.94	5.13% κ.β.		

Στο Σχήμα 1 απεικονίζονται οι μεταβολές των ιδιοτήτων TAN και WC του χοίρειου λίπους κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του και όπως παρατηρείται διαπιστώθηκε αύξηση της οξύτητάς του (κατά ~0.612 %κ.β από την αρχική τιμή). Η περιεκτικότητα σε νερό του χοίρειου λίπους αν και παρουσίασε διακυμάνσεις κυρίως στην αρχή της μελέτης κατόπιν ακολούθησε αυξητική τάση μέχρι το πέρας της μελέτης. Επομένως, με βάση την ήπια αυξητική τάση των ιδιοτήτων του χοίρειου λίπους κατά την εξάμηνη μελέτη αποθήκευση, προκύπτει ότι θα μπορούσε ενδεχομένως να αποθηκευτεί πριν τη χρήση του προς παραγωγή βιοκαυσίμων για χρονικό διάστημα τριών μηνών.



Σχήμα 1. Μεταβολή TAN και WC του χοίρειου λίπους κατά τη διάρκεια της μελέτης αποθήκευσης

Στο Σχήμα 2 δίνονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το βόειο λίπος και φαίνεται μία ήπια αυξητική τάση της οξύτητας του λίπους (~κατά 0.708% κ.β από την αρχική τιμή), ενώ διακυμάνσεις διαπιστώθηκαν στην περιεκτικότητα του νερού. Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του νερού αρχικά ακολούθησε αυξητική πορεία και στη συνέχεια παρέμεινε σχεδόν σταθερή (από τον 3^ο έως και τον 5^ο μήνα), ενώ αυξήθηκε προς το τέλος της μελέτης. Οπότε, με βάση τη μεταβολή των εξεταζόμενων ιδιοτήτων του βόειου λίπους υποδηλώνεται ότι θα μπορούσε να αποθηκευτεί για χρονικό διάστημα περίπου τεσσάρων μηνών.



Σχήμα 2. Μεταβολή TAN και WC του βόειου λίπους κατά τη διάρκεια της μελέτης αποθήκευσης

Επομένως, από τα ευρήματα της μελέτης αποθήκευσης των ζωικών λιπών προέκυψε ότι η ποιότητά τους δεν υποβαθμίστηκε σημαντικά, υποδεικνύοντας ότι οι συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης μπορεί να αποτελέσουν πιθανό τρόπο διαχείρισής τους για χρονικό διάστημα 3 μηνών σε μία βιομηχανική εβδομάδα πριν την παραγωγή βιοκαυσίμων. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να υπογραμμιστεί, ότι οι αρχικές ιδιότητες των λιπών είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη, όπως και ο συστηματικός τακτικός ποιοτικός τους έλεγχος μέσω αναλύσεων προσδιορισμού της οξύτητας και της περιεκτικότητας σε νερό.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο του έργου «FatFuel» πραγματοποιήθηκε μελέτη αποθήκευσης ζωικών λιπών (χοίρειου και βόειου), προκειμένου να προσδιοριστεί η σταθερότητά τους πριν τη μετατροπή

τους σε βιοκαύσιμα. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η διερεύνηση πιθανού τρόπου διαχείρισής τους πριν τη μετατροπή τους σε βιοκαύσιμα σε βιομηχανικές μονάδες, αξιολογώντας την ποιότητά τους κατά την παρατεταμένη αποθήκευσή τους σε εξωτερικό περιβάλλον. Ειδικότερα, τα λίπη αποθηκεύτηκαν για χρονικό διάστημα 6 μηνών και σε μηνιαία βάση προσδιορίζονταν η οξύτητα και η περιεκτικότητά τους σε νερό. Από τα αποτελέσματα της μελέτης παρατηρήθηκε ήπια αύξηση του αριθμού οξύτητας στο χοίρειο και στο βόειο λίπος κατά (κατά 0.612 και 0.708% κ.β από την αρχική τιμή, αντίστοιχα) στο τέλος της μελέτης αποθήκευσης. Η περιεκτικότητα σε νερό των δειγμάτων ζωικών λιπών παρουσίασε διακυμάνσεις κατά την περίοδο της μελέτης και στα δύο εξεταζόμενα λίπη. Με βάση τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η ποιότητα των ζωικών λιπών παρέμεινε σχετικά σταθερή, χωρίς να παρατηρηθεί σημαντική ποιοτική υποβάθμιση. Επομένως, είναι δυνατή η διαχείριση των ζωικών λιπών σε εξωτερικό περιβάλλον σε μία βιομηχανική μονάδα πριν τη μετατροπή τους σε βιοκαύσιμα για χρονικό διάστημα ~3 μηνών, λαμβάνοντας ωστόσο υπόψη την ποιότητα των λιπών πριν την αποθήκευσή τους. Παράλληλα, συνιστάται η συστηματική παρακολούθηση σε μηνιαία βάση του αριθμού οξύτητας και της περιεκτικότητας σε νερό.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ζωικών Λιπών για την Παραγωγή Βιοκαυσίμων Υψηλών Προδιαγραφών-[FatFuel]» και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-02346).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Bezergianni, L.P. Chrysikou. Bioresour Technol 126 (2012) 341-344.
- [2] J. Fu, S.Q. Turn, B.M. Takushi, C.L. Kawamata. Fuel 167 (2016) 89-97.
- [3] Z. Yaakob, B.N. Narayanan, S. Padikkaparambil, S. UnniK, P.M. Akbar. Renew Sust Energ Rev 35 (2014) 136-153.