

SMANJENJE POTROŠNJE ENERGIJE KORIŠĆENJEM METODE VISOKOG PRITISKA

Vladan Mičić¹, Sabina Begić², Zoran Petrović¹, Vojislav Aleksić¹

Izvod: Korišćenjem visokog pritiska prilikom izvođenja nekog procesa prevazilaze se zakonske barijere u pogledu količine zaostalih organskih rastvarača i određena ograničenja u vezi njihove primene. Ovom metodom mogu se dobiti novi visokovredni proizvodi sa posebnim karakteristikama. Dat je pregled subkritičnih i superkritičnih fluida i prikazana je ušteda energije u poređenju sa primenom konvencionalnih metoda. Glavne prednosti ovog postupka su mali uticaj na okruženje, niska potrošnja energije i ekonomska održivost. Prikazi postignutih poboljšanja kao i pravci daljeg razvoja ove metode, takođe su dati u radu.

Ključne reči: superkritični fluidi, efikasnost procesa, održivi procesi, visok pritisak

Uvod

U današnje vreme javlja se povećan interes za alternativne procese kojima se minimizira uticaj na okruženje, redukuje potrošnja energije, smanjuju toksični ostaci, povećava iskorišćenost sekundarnih proizvoda, pa se te dobijaju proizvodi boljeg kvaliteta i viših vrednosti. Metoda „visokog pritiska” kao relativno novi postupak omogućila je procese kojima se proizvode potpuno novi proizvodi sa posebnim karakteristikama (Reverchon, 2002.). Voda i ugljen-dioksid, naročito u svom superkritičnom stanju su moguća i veoma podesna zamena konvencionalnih rastvarača. Primena ovih superkritičnih rastvarača se preferira u tzv. zelenim, ekološki pogodnim procesima u kojima se zahteva manja potrošnja energije. Kao glavni nedostatak i mana primene superkritičnih fluida uzimaju se viši investicioni troškovi u poređenju sa primenom tradicionalnih, klasičnih organskih rastvarača.

Superkritični fluidi već imaju komercijalnu primenu u raznim oblastima od farmaceutske preko prehrambene do tekstilne industrije. Kao rezultat kontinualnih istraživanja o mogućnosti primene ugljendioksida kao rastvarača svakodnevno se iznalaze mogućnosti primene metode visokog pritiska.

Ne-ekstraktivna primena superkritičnih fluida

Upotreba superkritičnih fluida prilikom formiranja čestica može sprečiti nedostatke redukcije veličine čestice kod konvencionalnih procesa pri čemu se mogu dobiti čestice posebnih karakteristika.

¹ Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki Fakultet u Zvorniku, Karakaj bb, 75400 Zvornik, Bosna i Hercegovina (micicvladan@yahoo.com);

² Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina (sabina.begic@untz.ba)

Korišćenjem procesa pod visokim pritiskom u prisustvu superkritičnih fluida moguće je dobiti prahove sa osobinama koje je teško ili gotovo nemoguće dobiti primenom konvencionalnih metoda. U ovom radu je dat kratak pregled ovih procesa.

Brza ekspanzija superkritičnih rastvora (RESS)

Cilj ovog procesa je rastvaranje materijala u fluidu i izvršavanje brze dekompresije (smanjivanja pritiska) rastvora kroz mlaznice (dizne) usled čega imamo ekstremno brzu nukleaciju materijala u visoko dispergovan proizvod.

Kristalizacija iz superkritičnih rastvora (CSS)

Ovo je specijalni slučaj brze ekspanzije superkritičnih rastvora gde se fine čestice formiraju od supstanci koje su rastvorljive u superkritičnim rastvaračima.

Gas ili superkritični fluid kao anti-solvent

Cilj ovog procesa je smanjenje moći rastvaranja polarnog tečnog rastvarača u kojem je supstrat rastvoren, njegovo zasićenje sa ugljendioksidom pri superkritičnom stanju i kao posledica toga taloženje ili rekristalizacija supstrata. Usled ovih osobina imamo nekoliko raspoloživih implementacija:

- rekristalizacija gasa ili superkritičnog fluida kao antisolventa,
- ekstrakcioni sistem aerosol rastvarač (ASES),
- čestice iz rastvora/suspencija zasićenim gasom.

Korišćenje tehnologije superkritičnih fluida za bojenje tekstilnih materijala je sa ekonomske tačke prilično prihvatljivo. Prilikom korišćenja ove tehnologije ne koristi se voda u procesu i troškovi rada su niži u poređenju sa konvencionalnim procesima bojenja. Tehnologija koja koristi superkritične fluide je prihvatljiva i za sintetički i za prirodni tekstil.

Sušenje sa ugljendioksidom omogućuje proizvodu da bude efikasno osušen na temperaturi koja je bliska temperaturi okruženja. Ugljendioksid koji struji nosi vodu koja je uklonjena iz produkta sušenjem, i potom odlazi u reaktor koji je ispunjen zeolitom gde se suši, reciklira i ponovo vraća u komoru za sušenje. Po dostizanju niske i konstantne vlažnosti, sistem se polako dekomprimuje pri čemu se osigurava da se celokupnost produkta održi. Kratko vreme cirkulacije omogućava efikasnost procesa.

Mnogi proizvodi koji potiču iz bioloških izvora su potencijalno kontaminirani (zagađeni) materijalom biološke ili hemijske prirode ili pak sa ostacima hemijskog procesa. Zagađenje može biti u vidu bakterija, virusa i toksina. Uklanjanje ovih opasnosti je posebno važno u prehrambenom sektoru. Korišćenje postupka sterilizacije niskom temperaturom uz primenu superkritičnog ugljendioksida je važno za materijale koji lako podležu hidrolizi i koji su toplotno osetljivi. Sterilizacija na niskoj temperaturi može biti primenjena i za druge operacije kao što su ekstrakcija, impregnacija, sušenje.

Modifikacija, primena i funkcija drveta, je jedna od najviše istraživanih oblasti u području prerade drveta. Kompoziti se modifikuju sa superkritičnim fluidima koji imaju nizak viskozitet, visok koeficijent difuzije i dobre toplotne osobine (Knez, 2003.).

Danas se trend korišćenja superkritičnih ugljovodonika pomera prema korišćenju nekonvencionalnih superkritičnih fluida kao što su sumpor-fluorid SF₆ i argon. Propan kao veoma selektivan rastvarač u sistemu biljno ulje/superkritični fluid odskora se intenzivnije koristi. Iako se propan smatra zelenim rastvaračem, on je zapaljiv pa je to njegov glavni nedostatak u poređenju sa ugljendioksidom.

Ekstrakcija čvrstih čestica i tečnosti korišćenjem gusto pakovanih gasova

Superkritična ekstrakcija prirodnih materijala je jedna od najšire izučavanih operacija. Prednosti ovog postupka se ogledaju u tome što dobijeni proizvodi ne sadrže rastvarače, proces se izvodi na niskoj temperaturi i nema nastajanja međuprodukata. Proces superkritične ekstrakcije prirodnih materijala pomoću superkritičnih fluida je izvršen i na pilot i na industrijskom nivou (Luetge, 2007.). Nekoliko industrijskih postrojenja koja koriste različite gasove za izolovanje/frakcionisanje komponenata su u radu. Ekstrakcija esencijalnih ulja iz semenki voća, povrća, lišća i cveća, koja se dalje upotrebljavaju u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, takođe je zastupljena i na industrijskom nivou. Procesni parametri kod ovih postrojenja, mogu biti sa lakoćom fino podešeni pri čemu se rastvorljivost jedinjenja i ekonomičnost procesa kontrolišu. Glavni nedostatak ovog postupka je visoko investiciono ulaganja pa je usled toga cena produkta u poređenju sa konvencionalno dobijenim produktima relativno visoka. Zakonska ograničenja u pogledu količine zaostalog rastvarača i izolovanje/frakcionisanje posebnih sastojaka iz ukupnog ekstrakta u kombinaciji sa različitim procesima formiranja i sterilizacije će povećati korišćenje gusto-zbijenih gasova za ekstrakcione procese (Luetge, 2007.).

Procesi ekstrakcije visokim pritiskom za separaciju tečnih smeša

Danas imamo prisutna manja industrijska postrojenja za odvajanje komponenata iz tečnih smeša korišćenjem superkritičnih fluida. Komponente ili jedinjenja koja se ekstrahuju, treba da budu rastvorljiva u sistemu superkritični fluid/gusto zbijeni gas. Na osnovu poznatih termodinamičkih podataka, rastvorljivost komponenata u sistemu superkritični fluid/gusto zbijeni gas zavisi od gustine datog sistema, koja je funkcija pritiska i temperature superkritičnog fluida. Drugi veoma važan parametar koji utiče na rastvorljivost jedinjenja u superkritičnom fluidu je dielektrična konstanta superkritičnog fluida koja zavisi od temperature i/ili pritiska superkritičnog fluida.

Novi energetske resursi

U poslednje dve decenije biomasa se razmatrala kao veoma važan energetske resurs koji je relativno jeftin, čist i raspoloživ u ogromnim količinama u mnogim delovima sveta (Wen, 2009.). Takođe se sve više teži iznalaženju alternativnih goriva kao zamene za fosilna. Biodizel spada u jedno takvo gorivo i uglavnom se danas dobija iz obnovljivih izvora, biljnih ulja i životinjskih masti. Prednosti biodizela u poređenju sa fosilnim gorivima se ogledaju u njegovoj biodegradabilnosti, netoksičnosti i maloj emisiji štetnih gasova, naročito gasova koji izazivaju efekat staklene bašte. Biodizel uz bioetanol i biogas spada u biogoriva koja su danas prihvaćena kao alternativna goriva. Poslednjih godina, proučavanje sinteze biodizela fokusirano je na razvoj tehnologija za intenzifikaciju procesa da bi se donela odluka o proizvodnji biodizela postupkom transesterifikacije. Glavni nedostaci sadašnjih komercijalnih procesa proizvodnje biodizela su dugo reagovanje, visoki troškovi rada, visoka potrošnja energije, niska efikasnost procesa proizvodnje. Cilj kome se teži je da se razvije proizvodnja biodizela zasnovana na korišćenju ne katalitičkog postupka esterifikacije pri visokom pritisku i

temperaturi (pri superkritičnim uslovima). Potrebno je razviti proces esterifikacije sa superkritičnim metanolom s ciljem da se redukuje korišćenje konvencionalnih rastvarača. Upotrebom superkritičnog metanola dobijaju se proizvodi sa kompletno novim i specifičnim osobinama. Prilikom proizvodnje biodizela često nastaje višak glicerina, ali postoje i stalni zahtevi prema metanolu kao sirovini. Zbog toga je veoma interesantna varijanta da svaki proizvođač biodizela sam za svoje potrebe dobije biodizel iz neobrađenog (sirovog) glicerina. Prilikom proizvodnje 1000 kg biodizela troši se 100 kg metanola ali i proizvodi ista količina sirovog glicerina. U svetu inače permanentno raste tražnja za metanolom dok sa druge strane tržište glicerina postaje zasićeno. Prilikom reforming procesa pod superkritičnim uslovima glicerol bi trebalo prevesti u superkritičnu vodu (RSW tehnologija) tokom procesa sinteze metanola pod visokim pritiskom (prevođenje glicerina u metanol). Glicerol je idealna sirovina za ovakav proces pri RSW tehnologiji. Intenzivna istraživanja o zameni (supstituciji) fosilnog goriva čija je baza metanol dobijen sintetskim - hemijskim putem sa tzv. zelenim metanolom proizvedenim superkritičnim reforming procesom iz sirovog glicerina se provode.

Biogoriva dobijena iz biomase su ekološki podesna pošto ne sadrže sumpor i azot, a oslobođeni ugljendioksid se apsorbuje u procesu fotosinteze biljaka (Wen, 2009.). Problem koji se pojavljuje prilikom korišćenja biomase kao obnovljivog gorivo je visok procenat vlage u sakupljenoj biomasi. Uklanjanjem vlage iz biomase pre njenog korišćenja povećava energetske zahteve i troškove njene konverzije u gasovita ili tečna goriva. Stoga se javlja potreba i želja za korišćenjem biomase sa visokim sadržajem vlage pa su brojna istraživanja usmerena u tom pravcu. Jedan od opštih pristupa koji sve više imaju zagovornika u naučnim krugovima je korišćenje biomase u vodenoj fazi. Čak i ukoliko se transformacija – preobražaj u superkritičnu vodu odigra ranije imaće se opet nekoliko prednosti. Prva prednost je što je tzv. RSW tehnologija podesna da konvertuje veoma vlažnu biomasu, dok se preostale pogodnosti odnose na dobijanje veoma čistog gasa, produkti ne sadrže katran i druge kontaminante (nečistoće).

Kao specifična implementacija ovog pristupa uzima se gasifikacija superkritične vode (DiLeo, 2006.) koja uključuje konverziju organskih jedinjenja u gasovite produkte (vodonik, ugljenmonoksid, ugljendioksid, metan) preko reakcija sa vodom pri temperaturama i pritiscima iznad kritične tačke za vodu ($T_c=374^{\circ}\text{C}$, $P_c = 22,1 \text{ MPa}$).

Zaključak

U radu su date oblasti u kojima se superkritični fluidi koriste, fizički i hemijski procesi sa korišćenjem superkritičnih fluida, kao i pravci istraživanja u području njihovih osobina. Dat je osvrt na energetske uštede i na efikasnost operacije separacije. Najpre su opisani procesi gde se superkritični fluidi koriste za formiranje čestica da bi potom bila analizirana primena gusto zbijenih (pakovanih) gasova u procesu ekstrakcije. Na samom kraju dati su primeri korišćenja superkritičnih fluida u razmatranju održivih energetskih resursa.

Literatura

- Reverchon A. (2002). Micro-and nano-particles produced by supercritical fluids assisted techniques: present status and perspectives. *Chem Eng Trans* 2, 1-10.
- Knez Ž., Weidner E. (2003). Particles formation and particle design using supercritical fluids. *Current opinion in Solid State & Materials Science* 7, 353-361.
- Luetge C., Bork M., Knez Z., M. Knez, Kreiner M. (2007). Proc 10th International Symposium on Supercritical Fluids, Segovia, Spain.
- Luetge C, E. Schuetz E. (2007). Market Trends and Technical Developments in High Pressure Technologies. Proc 10th International Symposium on Supercritical Fluids, Segovia, Spain.
- Wen D, Jiang H, Zhang K. (2009). Supercritical fluids technology for clean biofuel production, *Progress in Natural Science* 19 (3), 273-284.
- DiLeo GJ, Savage PE. (2006). Catalysis during methanol gasification in supercritical water, *J. of Supercritical Fluids* 39, 228-232.

HIGH PRESSURE AS A METHOD FOR LOWER ENERGY CONSUMPTION

Vladan Mičić¹, Sabina Begić², Zoran Petrović¹, Vojislav Aleksić¹

Abstract

Using high pressure as a processing tool surpasses legal limitations for solvent residues and restrictions on use of conventional solvents in chemical processes. Additionally, new, high valuable products with special properties can be produced. The presentation will give a limited overview of applications of sub-and supercritical fluids and will present energy savings compared to conventional production methods. The main advantages of these tools are low environmental impact, low energy consumption and sustainability. For these processes recent advances and trends of developments will be presented.

Key words: supercritical fluids, process efficiency, sustainable processes, high pressure

¹ University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Karakaj bb, 75400 Zvornik, Bosnia i Hercegovina (micicvladan@yahoo.com)

² University of Tuzla, Faculty of Technology, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosnia and Hercegovina (sabina.begic@untz.ba)