

**PROCES RAFINISANJA BIOMASE SA SUPERKRITIČNOM VODOM***Sabina Begić<sup>1</sup>, Vladan Mičić<sup>2</sup>, Darko Manjenčić<sup>3</sup>*

**Izvod:** Bioindustrija zasnovana na obnovljivim sirovinama i energiji je u stalnom razvoju i doprinosi decentralizaciji proizvodnje. Ona predstavlja alternativu dosadašnjim centralizovanim petrohemijskim postrojenjima. U novije vreme konverzija različitih organskih supstanci uključujući otpad, mulj i biomasu u biogoriva i biohemikalije privlači sve veću pažnju istraživača. Superkritična voda se sve više u procesima koristi kao rastvarač i reakcioni medijum čime se omogućava selektivnost procesa i značajno skraćuje vremena trajanja reakcije. Skraćanjem vremena reakcije omogućava se lakši izbor procesne opreme u decentralizovanim postrojenjima za preradu biomase. Hidrotermalni procesi koji koriste subkritičnu i superkritičnu vodu kao procesni medijum se sve više posmatraju kao obećavajuća tehnologija za konverziju organskih supstanci u biogoriva i biohemikalije. U ovom radu daje se kratak pregled hidrotermalnih procesa i mogućnosti njihovog korišćenja za konverziju organskog otpada i biomase u gorivo i hemikalije.

**Ključne reči:** biomasa, superkritična voda, energija, biohemikalije, hidrotermalni proces.

**Uvod**

Petrohemijska industrija je bila pokretač brzog ekonomskog razvoja dvadesetog veka. Za razliku od petrohemijske industrije koja je centralizovana, bioindustrija je decentralizovana i zasniva se na obnovljivim sirovinama i energiji (Cantero D., et al., 2015). Jedna od mogućnosti implementacije bioindustrije je korišćenje vode kao rastvarača, koja poslednjih godina dobija na intenzitetu, jer je voda jeftin, bezbedan i ekološki podesan rastvarač. Ona se može koristiti kao rastvarač u procesima hemijske sinteze, razgradnje opasnog otpada i tretmana biomase. Subkritična i superkritična voda mogu značajno doprineti razvoju decentralizovane bioindustrije (Knez Ž., et al., 2016).

Superkritična voda je privukla pažnju istraživača kao reakciona sredina za proces reforminga otpada i sporednih produkata i kao takva postala veoma atraktivna sa ekološke tačke gledišta. Koristi se za konvertovanje veoma vlažne biomase i tečnosti u cilju dobijanja gasova ili biohemikalija. Otpadne materije iz različitih industrija mogu da se koriste za dobijanje visoko vrednih produkata čime se rešava problem njihovog odlaganja. Reforming sa sub i superkritičnom vodom često nazvan hidrotermalni reforming se zasniva na sposobnosti sub i superkritične vode da oksidiše organska

---

<sup>1</sup>Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla, Univerzitetska 8, Tuzla, Bosna I Hercegovina, (sabina.begic@untz.ba);

<sup>2</sup>Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet, Karakaj 34a, Zvornik, Bosna I Hercegovina (micicvladan@yahoo.com);

<sup>3</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija, (manjend@gmail.com);

jedinjenja što dovodi do stvaranja bio-ulja, tečnosti manje molekulske mase i gasova. Produkti dobijeni hidrotermalnim reformingom mogu biti dalje korišćeni kao sirovine ili kao nosioci energije unapređujući tako ukupnu ekonomsku efikasnost industrijskog bioprocesa (Guo S., et al., 2012).

Procesi koji koriste superkritične fluide zahtevaju manje energije i ekološki su podesniji u poređenju sa tradicionalnim procesima koji koriste organske rastvarače. Prednosti superkritičnih fluida se ogledaju u njihovim fizičkim i hemijskim osobinama koje dopuštaju procese pri nižim temperaturama i eliminišu potrošnju energije prilikom separacije rastvarača. Industrijska primena superkritičnih fluida često može biti skuplja od konvencionalnih metoda zbog specifičnih zahteva za opremom i bezbedonosnih mera. Korišćenjem ovog postupka mogu se dobiti produkti sa osobinama koje traže potrošači, dok je uticaj na okruženje manji nego u slučaju tradicionalnih tehnologija. Ovaj rad se fokusira na konverziju otpada iz biomase i organskog otpada u goriva i hemikalije korišćenjem reforming procesa sa vodom visokog pritiska kao podesne alternative tradicionalnim procesnim metodama (pirolizi, sagorevanju, reformingu parom, termohemijskoj konverziji, digestiji, kompostingu).

### **Proces hidrotermalnog reforminga**

Obećavajuće tehnologije za konverziju biomase u biogorivo i biohemikalije su hidrotermalni procesi koji koriste subkritičnu i superkritičnu vodu kao procesni medijum. Generalno, hidrotermalni procesi mogu biti podeljeni u četiri glavna procesa zavisno od tipa produkta: hidrotermalna karbonizacija, reforming u vodenoj fazi, hidrotermalna likvefakcija i hidrotermalna gasifikacija. Važna prednost hidrotermalnog reforminga u odnosu na druge procesne metode je mogućnost korišćenja vlažne supstance bez prethodnog sušenja. Tokom tretmana biomase sa sub i superkritičnom vodom brojne reakcije se mogu odigravati paralelno u sistemu kao što su: hidroliza, dehidracija, dekarboksilacija, aromatizacija, kondenzacija, depolimerizacija/polimerizacija, hidrogenacija, izomerizacija.

### **Hidrotermalni reforming otpada i sporednih produkata**

Glicerol je glavni sporedni proizvod industrijske proizvodnje biodizela pa povećanje proizvodnje biodizela vodi stalnom povećanju količine sirovog glicerola. Zbog toga nalaženje visoko vrednih proizvoda koji se dobijaju iz sirovog glicerola postaje aktivna tema za mnoge istraživače.

Tokom hidrotermalnog reforminga glicerola mogu se dobiti tečna jedinjenja male molekulske mase i permanentni gasovi. Izlazni proizvodi reakcije dosta zavise od procesnih uslova kao što su temperatura, pritisak, kao i od prisustva katalizatora. U najvećem broju raspoloživih studija produkti hidrotermalnog reforminga glicerola sadrže uglavnom akrolein i acetaldehid kao tečna jedinjenja, a gasna smeša se sastoji uglavnom od  $H_2$ ,  $CO_2$  i  $CO$ . Rezultati pokazuju da konverzija glicerola u superkritičnoj vodi raste sa temperaturom i vremenom reakcije, viša je za razblažene napojne rastvore (Müller J., Vogel F., 2012).

Različiti katalizatori su korišćeni da bi se poboljšala konverzija glicerola i smanjile zahtevane temperature. Soli metala, kiseline i baze su korišćene kao homogeni katalizatori. Za soli metala ( $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) i kiselinu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dokazano je da su efikasni u poboljšanju konverzije glicerola i formiranju akroleina (Watanable M., et al., 2007). Dodavanje alkalnih katalizatora značajno povećava prinose  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}_2$ , a smanjuje prinos CO.

Jedan od najvećih izazova povezan sa reformingom biomase superkritičnom vodom je formiranje naslaga ugljenika koji može uzrokovati isključivanje reaktora ili deaktivaciju katalizatora. Formiranje ugljenika može biti sprečeno sa višim radnim temperaturama, kraćim vremenom zadržavanja, niskom napojnom koncentracijom i sa korišćenjem katalizatora (Xu X., et al. 1996).

Reakcioni uslovi hidrotermalnog reforminga glicerola zavise od željenih produkata reakcije. Niske temperature, visoki pritisci, koncentrovani napojni rastvori i kiseli katalizatori pogoduju stvaranju tečnih produkata sa akroleinom kao glavnim jedinjenjem. Za gasifikaciju, visoke temperature, niski pritisci, razblaženi napojni rastvori i alkalni ili metalni katalizatori se preferiraju.

Otpadni mulj koji se dobija tokom tretmana otpadne vode i njegovo odlaganje predstavljaju veliki ekološki problem. On može predstavljati ekološku i zdravstvenu opasnost zbog visokog sadržaja organskih jedinjenja biološke prirode i prisustva teških metala, pa je njegovo korišćenje za kompostiranje ograničeno. Najbolji način odlaganja otpadnog mulja je njegovo korišćenje za proizvodnju vodonika hidrotermalnim reformingom. Gasifikacija otpadnog mulja hidrotermalnim reformingom je ekstenzivno istraživana tokom poslednjih godina. Tokom hidrotermalnog reforminga otpadnog mulja dobijaju se tečni produkti (fenol, bio-ulja) i gasoviti produkti ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{NH}_3$ ). Povećanjem temperature i vremena zadržavanja, kao i smanjenjem koncentracije sirovina pospešuje se gasifikacija, dok dodatak katalizatora [Ni, alkalije] povećava prinos vodonika. Kompleksan sastav otpadnog mulja takođe utiče na izlazne produkte hidrotermalnog reforminga. Količina gasovitih i tečnih produkata raste sa povećanjem sadržaja organske materije u početnom materijalu, dok sadržaj neorganskih materija ipH vrednost mulja utiče na dobijanje vodonika. Formiranje čađi dokaz je promena tokom hidro-termalnog reforminga otpadnog mulja i njegovakoličina zavisi od procesnih parametara i sadržaja vode u mulju. Formiranje čađi može se minimizirati sa visokim temperatura, korišćenjem razblaženih napojnih rastvora i katalizatora.

Konverzija biomase u toplotu, biogoriva i biohemikalije privlači odskora posebnu pažnju, uglavnom zbog ekoloških i društveno-ekonomskih problema koji su vezani za korišćenje fosilnih goriva. Glavni ekološki problem koji se odnosi na korišćenje fosilnih goriva za dobijanje energije i sintezu različitih hemikalija odnosi se na proizvodnju ugljendioksida. U poslednje dve decenije katalitička proizvodnja vodonika iz vlažne biomase i organskih jedinjenja pomoću sub i superkritične vode dobila je sve značajniju pažnju. Tokom obrade drveta, poljoprivrednih kultura i hrane velika količina otpada se proizvodi i on se može dalje koristiti u hidrotermalnom reforminguza dobijanje permanentnih gasova i bio ulja (Azadi P., Farnood R. 2011).

Glavne komponente otpada koji nastaje od poljoprivrednih kultura i hrane su celuloza, hemiceluloza, skrob, lignin, ulja, masti i proteini i one se superkritičnom

vodoprevode u visoko vredne produkte čime se eliminišu problemi povezani sa njihovim odlaganjem.

Hemijskatransformacija celuloze u različite hemikalije je izučavana i ona je jako zavisna od procesnih uslova temperature, pritiska, vremena zadržavanja i prisustva katalizatora. Celuloza u sub ili superkritičnoj vodi depolimerizuje se u oligosaharide koji dalje hidrolizuju do glukoze.

Hemiceluloze su heterogeni polimeri pentoza (ksiloze i arabinoze) i heksoza (manoza, glukoza i galaktoza) koji se zamenjuju sa kiselinama iz šećera. Hemiceluloza je važna sirovina koja se prevodi u biogoriva i druge produkte. Lako hidrolizuje u vodi do sastojaka šećera na povećanim temperaturama koji mogu dalje da hidrolizuju i konvertuju do jedinjenja kao što su slabe karboksilne kiseline (sukcin kiselina, fumarik, glukarik kiselina), poliolli (ksilitol, arabitol i sorbitol), furfural ili lakton.

Lignin je mrežasti aromatični biopolimer koji se u biljkama nalazi u različitom sastavu, različitim molekulskim masama i količini. Razgradnja lignina u subkritičnoj vodi je teža nego drugih komponenti biomase, zbog prisustva jakih etarskih veza (C-O-C) i ugljenik – ugljenik veza (C-C veza).

Hidroliza estera masnih kiselina u subkritičnoj vodi pri različitim temperaturama istraživana je od brojnih istraživača (Kocsisová, T. et al. 2006). Dobijeni rezultati pokazuju da su se dobijale slobodne masne kiseline sa visokim prinosom pri čemu su se reakcije odigravale tokom kratkog vremena. Takođe je zabeleženo da se delimična promena u *cis* i *trans* konfiguraciji i delimična dimerizacija nezasićenih slobodnih masnih kiselina dešava tokom hidrotermalnog tretmana.

Hemijske reakcije pri hidrotermalnoj konverziji biomase su kompleksne, konverzioni mehanizam zavisi od procesnih parametara i još nije potpuno objašnjen. Kompleksni sastav nekih otpada od biomase može predstavljati značajan problem kod hidrotermalnog reforminga zbog velike količine formirane čađi ili formiranja viskoznih ulja koja mogu uzrokovati ne mogućnost korišćenja procesne opreme. Ovi problemi se mogu prevazići korišćenjem visokog masenog odnosa voda – biomasa, višim temperaturama ili prisustvom podesnog katalizatora (npr. metalni katalizatori, aktivni ugljenik, oksidi).

Superkritična voda se najviše koristi kao oksidujuće sredstvo za organske otpade. Specifične osobine superkritične vode proučavane su za razgradnju opasnih bioloških otpada u medicini i farmaciji (Zou D., et al. 2013). Otpad, tečni ili čvrsti može se oksidisati u manje opasna ili čak korisna jedinjenja, koja mogu dalje biti korišćena ili bezbedno odlagana. Ekološke koristi takve metode i njena efikasnost ukazuju da je hidrotermalni reforming obećavajuće sredstvo sa velikim potencijalom opsega primene.

### Zaključak

Usled nužnosti poštovanja zakonske legislative i društvene odgovornosti, industrije se danas sve više okreću razvoju ekološki i ekonomski povoljnijih procesa. Saglasno novo postavljanim kriterijumima, hemijski procesi moraju zahtevati što manju potrošnju energije, izvoditi se u što manjem broju koraka, koristiti obnovljive sirovine, bezbedne i ekološki prihvatljive rastvarače.

Konvencionalni organski rastvarači su potencijalni ekološki zagađivači i zbog toga istraživanje se orijentira prema procesima bez rastvarača ili rastvaračima sa manjim ekološkim uticajem kao što je superkritična voda. Superkritični fluidi kao "zeleni rastvarači" nude mogućnost dobijanja novih produkata sa specijalnim karakteristikama ili projektovanje novih procesa koji su ekološki prihvatljivi i podesni. Ovo predstavlja veliki izazov za hemijske inženjere u budućnosti.

Superkritični fluidi imaju veliki potencijal i zbog toga veliku primenu. Prihvatanje superkritične tehnologije kao alternative konvencionalnim tehnologijama raste i reflektuje se u stalnom povećanju broja industrijskih postrojenja visokog pritiska koja imaju različitu primenu. Zbog toga unapređenja u polju tehnologija visokog pritiska su otvorila nove puteve za supstance i produkte dobijene sa jeftinim i ekološki prihvatljivim metodama.

Superkritična voda kao reakcioni medijum ima nekoliko prednosti u odnosu na tradicionalne metode enzimske i kisele hidrolize kao i pirolizu. Hidroliza i proces gasifikacije u superkritičnoj vodi ne zahtevaju visoku potrošnju energije radi isparavanja vode što se zahteva u tradicionalnim metodama.

Tehnologija hidrotermalnog referminga otpada i sporednih produkata ispunjava sve gore navedene kriterijume. Izlazne hemikalije i proizvedeni gasovi mogu biti dalje korišćeni kao reaktanti u različitim hemijskim procesima, ili kao nosioci energije poput bioulja, vodonika ili metana. Istraživanje u ovom polju mogu predstavljati prvi korak ka prekidu oslanjanja na fosilna goriva i korišćenju otpada i sporednih produkata kao sirovina hemijske industrije ili energetskog izvora.

### Literatura

- Cantero D., Bermejo M., Cocero M. J. (2015). Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining. *The Journal of Supercritical fluids*. Vol. 96: 21–35.
- Knez Ž., Markočić E., Hrnčić M., Ravber M., Škerget M. (2016). High pressure water reforming of biomass for energy and chemicals. *The Journal of Supercritical fluids*. Vol. 96: 46–52.
- Guo S., Guo L., Cao C., Yin J., Lu Y., Zhang X. (2012). Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 37: 5559–5568.
- Müller J., Vogel F. (2012). Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration. *Journal of Supercritical Fluids*. Vol. 70: 126–136.
- Watanabe, M., Iida T., Aizawa Y., Aida T.M., Inomata H. (2007). Acrolein synthesis from glycerol in hot compressed water. *Bioresource Technology*. Vol. 98: 1285–1290.
- Xu X., Matsumura Y., Stenberg J., Antal M. J. (1996). Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 35: 2522–2530.

- Azadi P., Farnood R. (2011). Review of heterogeneous catalysts for sub and supercritical water gasification of biomass and wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 36: 9529–9541.
- Kocsisová, T., Juhasz J., Cvengros J. (2006). Hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water. *European Journal of Lipid Science and Technology*. Vol 108: 652–658.
- Zou D., Chi Y., Fu C., Dong J., Wang F., Ni M. (2013). Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 248-249: 177–184.

## PROCESS OF SUPERCRITICAL WATER BIOMASS REFINING

*Sabina Begić<sup>1</sup>, Vladan Mičić<sup>2</sup>, Darko Manjenčić<sup>3</sup>*

### Abstract

Biobased industries, based on renewable sources and energy are still in development to supporting a decentralized production that can be alternative to the well – supported centralized petrochemical production plants. In recent time conversion of different organic substances, including wastes, sludge, biomass to biofuels and biobased chemicals has attracted a lot of researcher attention. Supercritical water is emerging as a solvent and reaction medium capable of providing selective processes while significantly reducing the reaction time, leading to the possibility of developing compact equipment for the use in biomass decentralized production plants. Hydrothermal processes that use sub or supercritical water as processing media are considered as promising technologies for the conversion of organic substances into biofuels and biobased chemicals. In this paper a short review of the hydrothermal processes and potentials of their use for the conversion of organic wastes and biomass into fuels and chemicals is given.

**Key words:** biomass, supercritical water, energy, biochemicals, hydrothermal process

---

<sup>1</sup>University of Tuzla, Faculty of Tuzla, Univerzitetska 8, Tuzla, Bosnia and Herzegovina, (sabina.begic@untz.ba);

<sup>2</sup>University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Karakaj 34a, Zvornik, Bosnia and Herzegovina (micicvladan@yahoo.com);

<sup>3</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia, (manjend@gmail.com);