

TREND RAZVOJA PRIMENE SUPERKRITIČNIH FLUIDA U INDUSTRIJI

Vladan Mičić^{1*}, Suzana Yusup², Sabina Begić³, Pero Dugić⁴, Zoran Petrović¹, Yi Hengng Char²

¹Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet Istočno Sarajevo, Zvornik, RS, BiH

²University Teknologi Petronas, Chemical Engineering Department, 32610 Bandar Sei Iskandar, Perak, Tronoh

³Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, BiH

⁴Rafinerija ulja, Modriča, BiH

ISSN 2232-755X

UDC: 621.643:532.54

DOI: 10.7251/GHTE1511065M

Stručni rad

Superkritični fluidi imaju veoma široku mogućnost primene u raznim oblastima. Koriste se u energetskim procesima, kao reakcioni rastvarači, promotori prenosa mase i toplote, separacioni agensi i radni fluidi u procesima sa biogorivom. Iako je ugljen-dioksid još uvek jedan od najčešće korišćenih superkritičnih fluida, propan i fluorovano-hlorovani fluidi se takođe koriste. Postoje brojni slučajevi gde su se kao superkritični fluidi koristili metanol, smeša metanola i sirćetne kiseline, metil – acetat, dimetilkarbonat. Procesi dekofeinizacije čaja i kafe, ekstrakcije hmelja i uklanjanja pesticida iz pirinča primenom superkritičnih fluida zastupljeni su već duže vremena na industrijskom nivou. Glavni cilj primene superkritičnih fluida je još uvek ekstrakcija prirodnih proizvoda radi dobijanja sastojaka hrane, nutraceutikalija i fitofarmaceutikalija. Superkritični procesi su ispitivani i radi dekontaminacije zemljišta, uklanjanja zaostalih rastvarača iz farmaceutskih proizvoda, ekstrakcije zapaljivih jedinjenja iz elektronskog otpada. Povećan je i interes za impregnaciju zasnovanu na primeni superkritičnih fluida kao i korišćenje superkritičnih fluida za bojenje vlakana i tekstila. Dobijanje finih čestica mikronske i submikronske veličine uglavnom za farmaceutske proizvode je još jedna u nizu primena superkritičnih fluida. Na ovaj način se mogu dobiti novi proizvodi koje je nemoguće dobiti klasičnim postupcima. Tehnologija superkritičnih fluida i danas se suočava sa veoma rasprostranjenim mišljenjem da su ovi procesi veoma skupi zbog velikih investicionih ulaganja i da su usled toga ograničeni isključivo na dobijanje izuzetno vrednih proizvoda. Procena troškova za postrojenja različitih veličina i za različite primene je takođe analizirana u okviru rada.

Ključne riječi: tehnologija, superkritični fluid, rastvorljivost, superkritična ekstrakcija

UVOD

U današnje vreme javlja se povećan interes za procese kojima se minimizira uticaj na okruženje, redukuje potrošnja energije, smanjuju toksični ostaci, povećava iskorišćenost sekundarnih proizvoda, [1, 2]. Cilj novih procesa je dobijanje proizvoda boljeg kvaliteta i viših vrednosti. Primena superkritičnih fluida kao relativno nova metoda omogućuje procese kojima se dobijaju potpuno novi proizvodi posebnih karakteristika, [3, 4].

Zapaženo je da fluidi u superkritičnom stanju rastvaraju neočekivano velike količine relativno neisparljivih supstanci. Nizak viskozitet, velika vrednost koeficijenta difuzije, zanemarljiv površinski napon i pored gustine koja je slična gustini tečnosti čine da je prenos mase pri ekstrakciji sa superkritičnim fluidima bolji u poređenju sa organskim rastvaračima, [5-7].

Fleksibilnost manipulisanja selektivnošću i rastvornom moći fluida, brže prodiranje u poroznu matricu i difuzija materije iz nje kao i lako odvajanje ekstrahovanih materija od rastvarača smanjenjem njegove moći rastvaranja dekompresijom i /ili zagrevanjem fluida glavne su prednosti korišćenja superkritičnih fluida, [1, 3].

Od velikog broja različitih gasova pod pritiskom koji se primenjuju kao rastvarači za ekstrakciju prirodnih supstanci izrazitu prednost ima ugljendioksid. Korišćenje ugljendioksida kao i dalje najčešće korišćenog superkritičnog fluida zasniva se na njegovim dobrim osobinama, zastupljenosti u ogromnim količinama i niskoj ceni. U specijalnim slučajevima koriste se propan ili fluorovano – hlorovani fluidi. Njihova prednost se ogleda u mnogo većoj moći rastvaranja u poređenju sa ugljendioksidom, [2, 8].

Proizvodna postrojenja na industrijskom nivou su već u radu u mnogim zemljama i primena superkritičnih fluida kao alternative klasičnim rastvaračima je sve veća i veća iz godine u godinu, [8, 9].

Ekstrakcija superkritičnim fluidima

Ekstrakcija čvrstih materija primenom superkritičnih fluida ima najrasprostranjeniju primenu. Ovde su prisutna najveća industrijska postrojenja, kao što su postrojenja za dekofeinizaciju čaja i kafe kapaciteta 100 kt/god., ekstrakciju hmelja kapaciteta 60 kt/god. i uklanjanje pesticida iz pirinča kapaciteta 30 kt/god, [8, 10].

* Korespondentni autor: Vladan Mičić, Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH, e-mail adresa: micicvladan@yahoo.com

Superkritična ekstrakcija kao separaciona operacija može imati za cilj dobijanje dve grupe proizvoda:

- zaostalog čvrstog materijala kao vrednog proizvoda,
- ekstrahovane supstance – ekstrakta.

Ukoliko je cilj procesa ekstrakcije dobijanje zaostalog prečišćenog čvrstog materijala tada ne dolazi do promene veličine čestica sirovine i posebna pažnja mora biti usmerena na sam proces ekspanzije kako ne bi došlo do razgradnje čvrstih čestica usled nadpritiska fluida koji se javlja unutar ćelije, [3, 8].

Kada se superkritičnom ekstrakcijom žele dobiti ekstrakti kao proizvodi od posebnog značaja veličina čestica sirovine treba biti manja kako bi se smanjila dužina puta difuzije a usled toga povećala brzina ekstrakcije, skratilo vreme trajanja ekstrakcije i ostvarila niska potrošnja energije. Optimalna veličina čestica u ovom slučaju se kreće od 0,4 do 0,8 mm, [8].

Proces dekofeinizacije kafe i čaja se primenjuje radi dobijanja obadve grupe proizvoda, dekofeiniziranog materijala i ekstrakta kofeina koji se koristi u industriji alkoholnih pića. Kada se superkritičnom ekstrakcijom želi dobiti ekstrakt kao vredan proizvod koristi se frakciona separacija. Sa postupnim smanjenjem pritiska od nivoa potrebnog za ekstrakciju do nivoa potrebnog za separaciju supstance se razdvajaju u saglasnosti sa njihovom rastvorljivošću u superkritičnom fluidu. Frakciona separacija se uglavnom izvodi tako što se u prvom separatoru pri višem nivou pritiska iz fluida uklanjaju jedinjenja koja su samo rastvorljiva na visokom pritisku ekstrakcije, dok masti, voskovi, arome ostaju rastvoreni u fluidu. Pri niskom pritisku u sledećem separatoru, sva jedinjenja se uklanjaju iz ekstrakcionog gasa tako da on može biti vraćen (recikliran) u proces, [8-10].

Manja industrijska postrojenja za superkritičnu ekstrakciju su projektovana kao višenamenska i služe za dobijanje ekstrakata iz različitih sirovina. Kod ovih postrojenjanajvažniji parametar je vremenski period rada postrojenja, mada se on veoma često potcenjuje prilikom procene troškova rada postrojenja, [11].

Primena superkritičnih fluida je veoma rasprostranjena i raširena tako da je njihov kompletan pregled prilično opsežan. Glavni interes i najveća pažnja su i dalje usmereni na ekstrakciju prirodnih materijala (sirovina). U sadašnjem trenutku veoma se intenzivno vrši ekstrakcija biljaka i trava koje rastu na području Južne Amerike i Kine. Farmaceutske kompanije su posebno zainteresovane za visoko koncentrovane ekstrakte koji ne sadrže rastvarače, a koji se mogu dobiti putem superkritične ekstrakcije [10].

Za ekstrakciju različitih sirovina kombinacija superkritične ekstrakcije i tečne ekstrakcije korišćenjem polarnih rastvarača je podesna. Superkritičnom ekstrakcijom uglavnom se ekstrahuju nepolarna jedinjenja. Čvrste materije nakon superkritične ekstrakcije još sadrže visoko polarne supstance koje sada mogu biti ekstrahovane polarnim rastvaračima kao što su voda ili alkoholi. Prilikom direktne ekstrakcije polarnih jedinjenja, nepolarne supstance stvaraju emulzije kojima se teško upravlja što dovodi do smanjenja efikasnosti procesa ekstrakcije, [11]. Superkritična ekstrakcija predstavlja i svojevrsan predtretman biljnog materijala čime se omogućava brža naknadna ekstrakcija polarnim rastvaračem i dobijanje viših prinosa ekstrakta u poređenju sa materijalom koji nije bio izložen visokim pritiscima.

Najveći problem primene organskih rastvarača u procesu ekstrakcije je njihovo uklanjanje iz finalnog produkta, zato što je isparavanje ili vakuum sušenje ograničeno temperaturama pri kojima ne dolazi do uništavanja aktivnih jedinjenja. U ovom slučaju superkritični fluidi su dobra alternativa pošto tada krajnja koncentracija rastvarača u produktu može posle određenog vremena biti svedena na nulu. Mora se samo uzeti u razmatranje da rastvarač može igrati ulogu modifikatora, [12].

Čišćenje mehaničkih i elektronskih delova pomoću superkritičnih fluida je u narednom periodu tehnika od koje se puno očekuje. Kod čišćenja veoma finih i komplikovanih trodimenzionalnih struktura sa tečnim rastvaračima pojavljuje se problem zaostajanja ovih rastvarača u datim strukturama. Korišćenje superkritičnih fluida za uklanjanje čvrstih čestica, daje prednost pošto u prečišćenim delovima ne zaostaju rastvarači i nikakav dalji tretman za uklanjanje rastvarača ne mora se vršiti. Pored toga, naročito ukoliko se radi o čišćenju elektronskih delova, viskozitet klasičnih - normalnih rastvarača je suviše visok tako da oni ne penetrišu u veoma fine strukture. Superkritični fluidi poseduju mali viskozitet pri velikim gustinama i mogu da prevaziđu ove probleme, [2, 4, 13, 14].

Frakcionisanje tečnih smeša superkritičnim fluidom

Prednost frakcionisanja tečnih smeša superkritičnim fluidom ogleda se u visokoj selektivnosti superkritičnih fluida i kontinualnom procesu rada. Nasuprot superkritičnoj ekstrakciji čvrstih materijala koja se uvek obavlja u šaržnom postupku, tečnosti se kontinualno dovode i odvoje iz ekstrakcione kolone. Kriterijum projektovanja kolona za superkritičnu ekstrakciju je sličan sa onim za ekstrakciju tečno – tečno. Separacija se dešava pri suprotno-strujnom toku tečne smeše i superkritičnog fluida po visini kolone. Prilikom ovog postupka mora se uzeti u obzir da se razlika u gustini faza smanjuje zbog toga što superkritični fluid rastvarajući se u tečnoj fazi redukuje značajno gustinu tečne faze. U specijalnim slučajevima superkritični fluidi čak predstavljaju težu fazu i moraju biti uvedeni na vrh kolone. Frakcionisanje tečnih smeša superkritičnim fluidom već se primenjuje kod dobijanja alkoholnih pića, [2, 4].

Impregnacija primenom superkritičnih fluida

Superkrična impregnacija se zasniva na visokoj difuzivnosti i podesivoj moći rastvaranja superkritičnih fluida. U superkričnom stanju fluid je snažan rastvarač, tako da impregnirana jedinjenja imaju veliku rastvorljivost u fluidu koji zahvaljujući maloj viskoznosti i visokoj difuzivnosti prodire čak u najmanje pore čvrstog materijala. U slučaju polimernih ne poroznih materijala superkrični fluid uzrokuje bubrenje velikog broja polimera i tada laku i potpunu impregnaciju. Za vreme dekompresije rastvorena supstanca (rastvorak) se taloži zbog redukovane moći rastvarača – superkričnog fluida. Uslovi dekompresije moraju biti podešeni za svaki materijal posebno jer na taj način rastvorena supstanca zadržava i odvaja od superkričnog fluida. Sporom dekompresijom redukuje se opasnost od razaranja strukture ćelija čvrstog materijala do koje može doći stvaranjem pritiska unutar pora, [15-19].

Impregnacija drveta superkričnim fluidom je već primenjena na industrijskom nivou u jednoj fabrici u Danskoj. Postupak impregnacije superkričnim fluidom je podesniji u poređenju sa impregnacijom parom. Prednost se ogleda u ravnomernoj distribuciji aktivne supstance celom zaspreaminom drveta, neprodukovanju otpadne vode, skraćenju vremena potrebnog za impregnaciju. Proces ne zahteva sušenje pa su energetske uštede ogromne, nema pojave čvrstog otpada. U konvencionalnom procesu postoje debla koja su otpad, dok u procesu impregnacije debla se mogu pakovati jedno uz drugo jer superkrični fluid prodire kroz celo pakovanje [2, 8].

Kombinovani proces ekstrakcija – impregnacija je razvijen za tretman starih knjiga. U prvoj fazi kiseline odgovorne za razgradnju papira su ekstrahovane superkričnim ugljendioksidom. Kasnije knjige su impregnirane ponovo korišćenjem superkričnog ugljendioksida.

Impregnacija delova veštačkih kukova i kolena kao polimera se sve više primenjuje. Ovi polimeri se impregniraju specijalnim supstancama čime se otklanjaju negativne reakcije u ljudskom telu posle implantacije, [2].

Kod farmaceutskih produkata superkrični fluidi se primenjuju za nove sisteme unošenja lekova u ljudski organizam. Ovi sistemi mogu biti u obliku biodegradabilnih polimera impregnirani sa lekom. Sa razgradnjom polimera u ljudskom telu aktivna supstanca postaje slobodna na duži period pri čemu je neophodno postići odgovarajuću koncentraciju leka jer suviše niska koncentracija leka nema uticaja a suviše visoka koncentracija može da bude toksična. Impregnacija polimera superkričnim fluidima ima prednost zbog toga što koncentracija leka može da se podešava i da se tačno zada preko celog prečnika polimera zbog visoke difuzivnosti superkričnog fluida, [20-22].

Bojenje

Bojenje vlakana konvencionalnim postupkom generiše velike količine otpadne vode, dok sušenje vlakana troši velike količine energije. Problemi zagađenja vode su posebno prisutni kod bojenja sintetičkih vlakana. Da bi se koristile prednosti superkričnih fluida koje se ogledaju u njihovoj rasprostranjenoj primeni razvijeno je niz supstanci za bojenje koje su rastvorljive u superkričnom ugljendioksidu i imaju izvanredan afinitet prema ovim sintetičkim vlaknima. Tako je tzv. "dry dye fabrics" tekstil jedna od supstanci za bojenje koja je u komercijalnoj upotrebi od 2011 god., a razvila ju je kompanija DyeCoo Textile Systems B.V. iz Holandije. Prednost procesa bojenja zasnovanog na superkričnim fluidima je da se ostvaruje intenzivno bojenje celog vlakna a ne samo njegove površine kako je to u vodenim procesima. Posle penetracije superkričnog fluida u vlakna i njegove dekompresije (smanjenja pritiska), obojen materijal može lako da bude odvojen od suvih suvišnih sredstava za bojenje koja mogu biti ponovo korišćena u sledećoj fazi bojenja. Posebna opreznost je neophodna ukoliko superkrični fluid uzrokuje bubrenje sintetičkog materijala jer tada to može dovesti do promene osobina vlakna, [2,8].

Proizvodnja ultrafinih čestica

Korišćenje superkričnih fluida za proizvodnju ultra finih čestica je relativno novo polje istraživanja. Proizvodnjom čestica mikronske i submikronske veličine postiže se prednost, koja se ogleda u značajnom suženju raspodele veličine čestica koja je veoma važna u mnogim slučajevima. Mnogobrojni pregledni radovi su već publikovani u ovoj oblasti, [19, 20, 23].

RESS procesi (procesi brze ekspanzije zasićenih rastvarača)

RESS procesi su proučavani za veći broj supstanci, većinom za farmaceutikalije. Osnova ovog procesa je da supstance koje se ekstrahuju moraju imati značajnu rastvorljivost u superkričnom fluidu. Supstanca se najpre rastvara u superkričnom fluidu i data smeša se uvodi u sprej kolonu sa diznama uzrokujući brzu ekspanziju zasićenog rastvora. Usled ovoga moć rastvaranja fluida opada brzo i kao posledica ima se dobijanje čestica različite veličine. Prednost ove metode se ogleda u potpunom uklanjanju rastvarača iz produkta, i u zavisnosti od radnih parametara procesa različite veličine čestica mogu biti formirane, [22, 23].

Nedostatak ovog procesa je da supstance moraju biti rastvorene u superkričnom fluidu što uslovljava relativno visok nivo pritiska. Čak i pod ovim uslovima rastvorljivost je relativno mala tako da je velika količina fluida neophodna. Sa ekspanzijom smeše, pojavljuje se problem da mala količina ekstremno finih čestica mora biti odvojena od ogromne količine gasovitog fluida bez aglomeracije čestica što je veoma teško izvodljivo.

Za savladavanje problema odvajanja čestica iz gasa, za neke produkte, potrebna je ekspanzija zasićene smeše u tečnost. Ovakvim postupkom se dobija suspenzija tečnosti koja sadrži fine čestice čime se sprečava aglomeracija finih čestica i povećava efikasnost separacije čestica od gasovitog fluida, [2, 4, 22, 23].

GAS – procesi (gas antisolvent procesi)

Nedostatak male rastvorljivosti čestica u superkritičnim fluidima se prevazilazi sa *GAS – procesima*. Supstanca koja treba da bude u praškastom stanju se rastvara u organskom rastvaraču i data smeša dovodi u kontakt sa superkritičnim fluidom. Pri ovom kontaktu ili se fluid rastvara u tečnosti izazivajući jako povećanje zapremine ili se cela tečnost rastvara u superkritičnom fluidu rezultujući dobijanje jednofaznog sistema. U oba slučaja moć rastvaranja organskog rastvarača se značajno redukuje što za rezultat daje iznenadno prezasićenje polaznog rastvora i proizvodnju ultra finih čestica, [23].

Neophodni nivo pritiska za sve *GAS procese* je mnogo niži u poređenju sa *RESS – procesom* zbog toga što se povećanje zapremine dešava pri malom pritisku. Prednost ovog procesa se ogleda i u tome što je neophodna količina natkritičnog fluida mnogo manja. Nedostatak je što se u većini slučajeva organski rastvarači koji se koriste moraju ukloniti iz finalnog proizvoda, [24].

Kod diskontinualnih *GAS procesa* rastvarač sa rastvorenim česticama se puni u autoklav i potom dovodi u kontakt sa superkritičnim fluidom uzrokujući taloženje čestica koje se zadržavaju na filter ploči na dnu autoklava. Nakon toga u separatoru superkritični fluid i rastvarač se razdvajaju i mogu biti reciklirani za ponovno korišćenje. Rastvarač bez čestica se ovako dobija zbog činjenice da se posle taloženja celokupna količina rastvarača ekstrahuje sa superkritičnim fluidom.

GAS procesi koji rade kontinualno dopuštaju rad na duži vremenski period sve dok se istaložene čestice ne uklone iz sprej kolone. Kao za *ASES proces* (ekstrakcioni sistem aerosol – rastvarač) i *PCA proces* (taloženje sa komprimovanim antisolvent fluidom) rastvarač sa rastvorenim čvrstom materijom se raspršava u sprej koloni gde se odigrava fazni kontakt kapljica i superkritičnog fluida. Oblik dizni, pritisak, temperatura, fazni odnos rastvarača i fluida kao i koncentracija rastvorka u rastvaraču utiču na veličine dobijenih čestica, [25, 26].

U *SED – procesu* (proces gde je disperzija rastvora poboljšana superkritičnim fluidima) kontakt tečne smeše i superkritičnog fluida se dešava unutar dizni. Mada je vreme kontakta dve faze u milisekundama, širenje zapremine odnosno ekspanzija se dešava unutar dizni. Na izlazu iz dizne superkritični fluid se dalje ponaša kao ekspandujuće sredstvo što kao rezultat daje kapljice mnogo manje veličine usled čega su i čestice manje veličine.

Za *CAN-BD proces* (proces gde superkritični ugljendioksid potpomaže sušenje rasprskavanjem mehura) kontakt rastvora sa superkritičnim fluidom dešava se na zajedničkoj površini pri čemu se ta površina proširuje na atmosferskom pritisku toliko da se dobijaju izuzetno sitne kapljice. Ove kapljice se suše u struji toplog inertnog gasa, a u najvećem broju slučajeva je to azot. Razlika u odnosu na *SAA proces* (proces gde je superkritički potpomognuta atomizacija) je da se kontakt rastvora i rastvarača dešava u komori za mešanje tako da su faze mnogo duže vremena u kontaktu. Tečna faza se obogaćuje superkritičnim fluidom do zasićenja u zavisnosti od vrednosti temperature i pritiska u komori za mešanje, [25-28].

U *DELOS – procesu* (proces smanjenja pritiska ekspanovanih tečnih organskih rastvora) samo se ona količina fluida koja se uvede u tečnost meša tako da se ekspanzija zapremine dešava ali se čvrste čestice ne talože. Za vreme ekspanzije ove smeše, dobijaju se izuzetno sitne kapljice i posle toga fine čestice. Razlika u odnosu na druge procese je da se raspršavanje kao i separacija rastvarača i fluida dešava na atmosferskom pritisku, [22, 23].

PGSS – proces (proces dobijanja čestica iz rastvora zasićenog gasom) je razvijen za supstance koje se mogu rastopiti u prisustvu fluida. Rastop zasićen gasom se širi kroz dizne u komori za raspršavanje (tzv. sprej komora). Smanjenje temperature se dešava zbog isparavanja komprimovanog fluida i zbog Joule – Thomsonovog efekta. Usled hlađenja nastaju čvrste čestice i one se razdvajaju na različite frakcije u saglasnosti sa veličinom čestice. Prednost ovog procesa je da nema korišćenja rastvarača pa se on ne uklanja iz finalnog produkta. Ograničenje za ovaj proces je da samo one supstance koje imaju umerene temperature topljenja mogu biti korišćene kao i one supstance koje se ne razgrađuju ili transformišu pre dostizanja temperature topljenja, [24].

CPF proces

U poređenju sa ranijim procesima CPF procesom (forma koncentrovanog praha) ne ostvaruje se smanjenje veličine čestice. Cilj ovog procesa je dostizanje visoke koncentracije tečnosti u čvrstom nosiocu. Tečnost i CO₂ se mešaju usled čega se viskozitet tečnosti značajno smanjuje. Ovom smešom se pomoću dizni prska čvrsti nosač i kao rezultat se dobija praškasti materijal sa ekstremno visokim sadržajem tečnosti koji se kreće i do 80%, [29].

Procena isplativosti rada superkritičnog postrojenja

Za procese zasnovane na korišćenju superkritičnih fluida vlada široko rasprostranjeno mišljenje da su veoma skupi zbog visokih investicionih troškova, naročito u poređenju sa klasičnim procesima koji se izvode na niskim pritiscima. Smatra se da su ovi procesi namenjeni samo za produkte visoke vrednosti. U sadašnje vreme realnost je sasvim drugačija pa tako čak i za jeftine proizvode kao što su kafa, čaj, hmelj, pirinač, sezam, procesi njihove superkritične ekstrakcije postaju ekonomski konkurentni. Najnovija zakonska ograničenja u pogledu količine zaostalog rastvarača u produktu čine procese sa superkritičnim fluidima sve aktivnijim i traženijim. Prilikom superkritične ekstrakcije nisu potrebna nikakva dalja prečišćavanja dobijenih proizvoda niti bilo kakva potrošnja energije za njihovu daljnu obradu što je velika prednost u poređenju sa svim dosadašnjim klasičnim metodama. Procene koštanja za postrojenja različitih

kapaciteta namenjenih različitoj primeni su bazirane na nabavnim cenama za svu neophodnu procesnu opremu uključujući i izgradnju sistema cevovoda i instrumentacije, [8, 12, 27].

Perrut je u svojim istraživanjima zaključio da se cena koštanja postrojenja određuje izrazom, [29]:

$$PI = k \cdot (V_T \cdot Q)^{0,24}$$

gde je:

PI – cena koštanja postrojenja (Euro),

V_T – ukupna zapremina ekstrakcionog postrojenja (L),

Q – protok rastvarača (mol/s),

k - Plant cost indeks (indeks koštanja postrojenja).

Ovaj izraz sa veoma velikom pouzdanošću određuje cenu ekstrakcionog postrojenja veličine od 0,5 – 500 L.

Kod procene cene koštanja postrojenja mora se uzeti u obzir da cena zavisi i od visine pritiska koji je neophodan za dati proces. Postrojenja za superkritičnu ekstrakciju pored procesne pumpe zahtevaju i kompresor. Ukoliko se ne zahtevaju kondenzator i pothlađivač to dovodi do redukovanja investicijskih troškova. Do sada svako industrijsko postrojenje je projektovano individualno zbog toga što je sva oprema morala da bude prilagođena specijalnim zahtevima koji se odnose na sirovine koje se obrađuju. Za svako postrojenje dati su maksimalno dozvoljeni radni uslovi (pritisak, temperatura, protok rastvarača - ekstragensa, vreme trajanja procesa) koji su dobijeni na osnovu rezultata preliminarnih eksperimenata.

U tabeli 1 prikazana su postrojenja koja su do sada isporučena i projektovana od kompanije NATEX, jedne od vodećih svetskih kompanija koja se bavi projektovanjem, izradom i puštanjem u rad industrijskih postrojenja za superkritičnu ekstrakciju, [29].

Tabela 1. Industrijska postrojenja projektovana i puštena u rad od NATEX kompanije

Table 1. Industrial plants delivered by NATEX company

God. Izrade Year	Tip postrojenja Plant type	Veličina postrojenja i radni pritisak Plant size and pressure operation	Država u kojoj je postrojenje izgrađeno Country where the plant is built
1983	Višenamensko Multipurpose plant	30 L, 300 bar	Austrija Austria
1985	Višenamensko Multipurpose plant	3x35 L, 300 bar	Austrija Austria
1987	Automatizovano višenamensko postrojenje Turnkey plant	35000 L, 325 bar	Nemačka Germany
1989	Automatizovano višenamensko postrojenje Turnkey plant	63000 L, 500 bar	Italija Italy
1993	Višenamensko Multipurpose plant	200 L, 550 bar	Češka Republika Czech Republic
1995	Višenamensko Multipurpose plant	2x800 L, 550 bar	Indija India
1995	Višenamensko Multipurpose plant	2x250 L, 550 bar	Indija India
1996	Višenamensko Multipurpose plant	3x300 L, 550 bar	Indija India
1997	Postrojenja za tretman pirinča Rice treatment plant	3 x 5800 L, 325 bar	Tajvan Taiwan
2000	Deo pogona Plant components	3 x 17000 L Horizontalni ekstraktor	Danska Denmark
2001	Višenamensko postrojenje Multipurpose plant	3 x 1000 L, 500 bar	Novi Zeland New Zealand
2003	Industrijsko ekstrakciono postrojenje Industrial extraction plant	3 x 2500 L, 550 bar	Južna Koreja South Korea
2004	Industrijsko ekstrakciono postrojenje Industrial extraction plant	3 x 8300 L, 150 bar	Španija Spain

ZAKLJUČAK

Procesna tehnologija zasnovana na upotrebi superkritičnih fluida se bazira na korišćenju njihovih specifičnih osobina. Ove tehnologije treba da omoguće održivi razvoj u vremenu kada se ima eksplozija rasta potrošnje energije usled brzog rasta svetske populacije ali i porasta životnog standarda koji se ogleda i u sve većem trošenju materijalnih dobara. Prednosti superkritičnog ugljendioksida kao superkritičnog fluida se ogledaju u tome da se lako reciklira, da je nezapaljiv, ne toksičan, jeftin i da se lako uklanja po završetku procesa. Ugljen dioksid je podesan superkritični fluid za osetljive procese. Mali površinski napon i visoka difuzivnost čine ga veoma efikasnim za penetraciju. Kako će se u

budućnosti zahtevati mnogo efikasniji ali i ekološki prihvatljiviji procesi ugljendioksid će se zadržati kao atraktivan rastvarač.

Dalji pravci razvoja superkritičnih fluida na industrijskom nivou baziraće se na povećanju znanja o njima i njihovoj interakciji sa materijalima i drugim jedinjenjima, nalaženju optimalnih radnih parametara za ekstrakciona postrojenja, potrebi korišćenja ekoloških rastvarača i odvijanju tzv. "zelenih procesa". Do određenih rezultata će se doći primenom odgovarajućih matematičkih modela, preciznim eksperimentalnim merenjem i optimizacijom procesne opreme na industrijskom nivou. Modelovanje i unapređenje eksperimentalne tehnike od malih reaktora do pilot postrojenja pokrenuće primenu tehnologije zasnovane na korišćenju superkritičnih fluida na industrijskom nivou. Povećanje korišćenja superkritičnih fluida doprineće i iz godine u godinu sve strožija Zakonska legislativa u pogledu dozvoljene količine zaostalog rastvarača u finalnom produktu.

LITERATURA

- McHardy, J., and S.R Sawan: Supercritical Fluid Cleaning Fundamentals, Technology and Applications. Noyes Publications (1988) p. 87 - 92.
- Mičić, V., B. Pejović, M. Tomić, Lj. Vasiljević: Razvoj ekoloških procesa zasnovanih na korišćenju gusto sabijenih gasova. Tehnička dijagnostika 3 (2014), 35 – 41.
- Bertucco, A., and G.Vetter: High Pressure Process Technology. Elsevier Sciences (2001) p.123
- Mičić, V., S. Begić, Z. Petrović, V. Aleksić: Smanjenje potrošnje energije korišćenjem metode visokog pritiska, XIX Savetovanje o biotehnologiji, zbornik radova, Čačak 07 i 08. mart 2014. **19** (21), str. 455-459
- Brunner, G.: Gas Extraction, Springer, (1994) p.67
- King, M.B., and T.R.Bott: Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, Blackie (1993) p. 45-51
- Stahl, E., K.W. Quirin, and D.Gerard: Dense Gases for Extraction and Refining, Springer-Verlag, (1987), p.54-62
- Perrut, M.: Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. Industrial and Engineering Chemistry Research, **39** (2000) 4531–4535.
- De Melo, M.M.R., A.J.D.Silvestre, C.M.Silva: Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. J. Supercritical Fluids, **92** (2014) 115–176.
- Sahu, S., R.Sanghi, M.M. Srivastava: Supercritical fluid extraction: A cleaner technology option for the industry. Green Chemistry: Environment Friendly Alternatives (2003) 24 - 32.
- McHugh, M.A. and V.J. Krukoni: Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Boston (1994), p.75-77
- Jessop, P. G., and W.Leitner: Chemical synthesis using supercritical fluids, Wiley-VCH (1999) p.85.
- Brunner, G.: Applications of supercritical fluids. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, **1** (2010) 321-342.
- Munshi, P., S. Bhaduri: Supercritical CO₂ a twenty-first century solvent for the chemical industry. Current science, **97** (2009) 63-72.
- Kikic, I., F. Vecchione: Supercritical impregnation of polymers. Current Opinion in Solid State and Materials Science, **7** (2003) 399-405.
- Kazarian, S. G.: Polymer processing with supercritical fluids. Polymer Science - Series C, **42** (2000) 78-101.
- Cooper, A.I.: Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. Journal of Materials Chemistry, **10** (2000) 207-234.
- Woods, H.M., M.M.C.G. Silva, C. Nouvel, K. M. Shakesheff, S. M. Howdle: Materials processing in supercritical carbon dioxide: Surfactants, polymers and biomaterials. Journal of Materials Chemistry, **14** (2004) 1663-1678.
- Yeo S. D., E. Kiran: Formation of polymer particles with supercritical fluids. Journal of Supercritical Fluids, **34** (2005) 287-308.
- Zarena A. S., K. U. Sankar: Design of submicron and nanoparticle delivery systems using supercritical carbon dioxide-mediated processes. Therapeutic Delivery, **2** (2011) 259-277.
- Sheth, P., H. Sandhu, D. Singhal, W. Malick, N. Shah, M.S. Kislalioglu: Nanoparticles in the pharmaceutical industry and the use of supercritical fluid technologies for nanoparticle production. Current Drug Delivery, **9** (2012) 269-284.
- Girotra, P., S.K. Singh, K. Nagpal, Supercritical fluid technology: A promising approach in pharmaceutical research. Pharmaceutical Development and Technology, **18** (2013) 22-38.
- Knez, Ž., E. Weidner: Particles formation and particle design using supercritical fluids. Current opinion in Solid State & Materials Science, **7** (2003) 353-361.
- Knez, Ž. and E. Weidner: Precipitation of solids with dense gases, Elsevier (2002) p.76
- Jung, J., M. Perrut: Particle design using supercritical fluids. J Supercrit Fluids, **20** (2004) 179-219.
- Reverchon, E.: Micro and nano-particles produced by supercritical fluids assisted techniques: present status and perspectives. Chem Eng Trans, **2** (2002) 1-10.
- Weidner, E.: Powderous composites by high pressure spray processes, 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, 2003., pp. 1483-1495.
- Ried, R.C., J.M. Prausnitz, B.E. Poling: The Properties of Gases and Liquids, 4th edition, McGraw-Hill, New York (1987) p.134.
- Cocero, M. J., A. Martin, F. Mattea, S. Varona, Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications. [The Journal of Supercritical Fluids](#), **47** (3) (2009) 546-555.

CURRENT TRENDS FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS OF SUPERCRITICAL FLUIDS

Vladan Mičić¹, Suzana Yusup², Sabina Begić³, Pero Dugić⁴, Zoran Petrović¹, Yi Herng Char²

¹ Faculty of Technology, University of East Sarajevo, Zvornik, B&H

² University Teknologi Petronas, Chemical Engineering Department, 32610 Bandar Sei Iskandar, Perak, Tronoh

³ Faculty of Technology, University of Tuzla, Tuzla, B&H

⁴ Oil Refinery, Modriča, B&H

Supercritical fluids have a great potential for a wide variety of processes. They are used in energy processes, as the reaction solvent, the promoters of mass and heat transfer, separation agents and working fluids in the process by biofuel. Although CO₂ is still one of the most used supercritical gases, for special purposes propane or even fluorinated-chlorinated fluids have also been tested. There are numerous cases where the supercritical fluids are used as methanol, a mixture of methanol and acetic acid, methyl - acetate, dimethyl carbonate. Decaffeination of tea and coffee, hop extraction or removal of pesticides from rice by using supercritical fluids have the application at industrial scale. The main interest is still for the extraction of natural raw materials producing food ingredients, nutraceuticals and phytopharmaceuticals. Supercritical processes were also tested such as the decontamination of soils, the removal of residual solvents from pharmaceutical products, the extraction of flame retardants from electronic waste. An increasing interest obviously exists for impregnation purposes based on supercritical fluids behaviour, as well as for the dyeing of fibres and textiles. The production of fine particles in the micron and submicron range, mainly for pharmaceutical products is another important application of supercritical fluids. Completely new products can be produced, which is not possible under normal conditions. Supercritical fluid technology has always had to compete with the widespread opinion that these processes are very expensive due to very high investment costs in comparison with classical low-pressure equipment. Thus, the opinion is that these processes should be restricted to high-added value products. A cost estimation for different plant sizes and different applications was also analyzed in this paper.

Key words: *technology, supercritical fluids, solvent, supercritical extraction, industry.*

Rad primljen: 30. 07. 2015.

Rad prihvaćen: 20. 11. 2015.