

Optimiranje polimernih milireaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom

Lukić, Marija

Doctoral thesis / Disertacija

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:036115>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Marija Lukić

**OPTIMIZATION OF POLYMERIC
MILLIREACTORS PRODUCED BY
ADDITIVE MANUFACTURING**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marija Lukić

**OPTIMIRANJE POLIMERNIH
MILIREAKTORA IZRAĐENIH ADITIVNOM
PROIZVODNJOM**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, 2021.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Marija Lukić

**OPTIMIZATION OF POLYMERIC
MILLIREACTORS PRODUCED BY
ADDITIVE MANUFACTURING**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Prof. Domagoj Vrsaljko, PhD

Zagreb, 2021.

BIBLIOGRAFSKI PODACI

UDK:	66.02:678:62-023.5(043.3)
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana:	Analiza, sinteza i vođenje kemijskih procesa
Institucija:	Rad izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Voditelj rada: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, FKIT

Broj stranica: 179

Broj slika: 112

Broj tablica: 34

Broj priloga: 3

Broj literaturnih referenci: 172

Datum obrane: 11. studenoga 2021.

Sastav povjerenstva za obranu doktorskoga rada:

1. Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
2. Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
3. Doc. dr. sc. Ivana Grčić, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20.

Tema rada prihvaćena je na 223. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu održanoj 11. ožujka 2019.

Veliko hvala mom mentoru prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na povjerenju, predloženoj temi te pomoći tokom izrade doktorskog rada kao i članovima povjerenstva na konstruktivnim primjedbama.

Zahvaljujem Filipu Valjku, mag. ing. mech. na pomoći s CAD modeliranjem i korisnim savjetima prilikom konstruiranja reaktorskih sustava.

Veliko hvala svim bliskim prijateljima koji su bili uz mene, a posebno Domagoju Vulinu, Marku Rukavini i Tamari Hruški koji su mi pružali podršku svih ovih godina.

Zahvaljujem ekipi iz CWT d.o.o. koji su mi nesebično ustupili prostor prilikom provođenja eksperimentalnog dijela rada, a posebno zahvaljujem Marinku Markiću, v. pred. mr. sc. koji se pokazao kao dragi prijatelj prije svega, a onda i sve ostalo. Marinko, hvala što si me primio pod svoje, svim korisnim savjetima i diskusijama! Bez tebe bi ovo sve bilo puno manje zabavno iskustvo.

*Glazba je bila i ostala velik dio mog života. Hvala Luci Turilliu, Alexu Staropoliu, njihovim bendovima i podružnicama jer najveći dio ovog rada je napisan uz pozadinu albuma *Legendary Tales*. Hvala Iron Maidenu za sve, nemoguće opisati riječima...*

Na samom kraju željela bih se zahvaliti Matku na razumijevanju, strpljenju i podršci kada mi je to najviše trebalo... Hvala ti na strpljivom proučavanju mojih zatipaka i zaštiti PC-a. A najviše ti hvala što nikad nisi prestao vjerovati u mene, čak i kad sam ja sama počela sumnjati. Ovaj doktorat posvećujem tebi...

*We are all holy seeds
Of glorious divine architecture
Of geometrical splendor
Whose fate is to experience a wonderful journey
Of ongoing rising vibration*

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći dio	2
2.1. Cijevni reaktori malih promjera	2
2.1.1. Vrste mikrofluidičkih platformi	3
2.1.2. Usporedba mili i mikroreaktora	4
2.1.3. Miješanje u cijevnim reaktorima.....	5
2.1.4. Izbor materijala za izradu mili i mikroreaktora.....	8
2.1.5. Prednosti i nedostaci reaktora s malim promjerom cijevi	10
2.2. Prijenos tvari i topline u reaktorima s malim promjerom cijevi.....	11
2.2.1. Vrste strujanja u reaktorima s malim promjerom cijevi.....	12
2.2.2. Prijenos tvari	13
2.2.3. Prijenos topline.....	18
2.2.4. Prijenos tvari i topline pri segmentiranom strujanju	21
2.2.5. Prijenos tvari i topline s pasivnim mikromiješalicama	22
2.3. Upotreba CFD u analizi mikro i milireaktora.....	23
2.3.1. Numeričke metode za rješavanje jednadžbi prijenosa	25
2.3.2. Utjecaj mikromiješalica na kemijski proces.....	28
2.3.3. CFD modeliranje segmentiranog strujanja kapljevina-kapljevina.....	29
2.4. Reaktori s oscilirajućim tokom fluida	31
2.4.1. Geometrijska i dinamička sličnost	32
2.4.2. Statičke miješalice.....	35
2.5. Aditivna proizvodnja	38
2.5.1. Stereolitografija.....	41
2.5.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom	42
2.5.3. Aditivna proizvodnja za izradu reaktora	44
2.6. Slobodna površinska energija polimernih materijala	45
2.7. Sinteza biodizela.....	48
2.7.1. Reakcija transesterifikacije	48
2.7.2. Sinteza biodizela u mikroreaktorima.....	50
2.8. Analitičke metode detekcije FAME	52

2.8.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala.....	52
2.8.2.	Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR).....	54
2.8.3.	Plinska kromatografija	55
3.	Eksperimentalni dio.....	58
3.1.	Materijali i kemikalije, softveri i 3D-pisači.....	60
3.2.	Konstruiranje i proizvodnja reaktorskih sustava	62
3.2.1.	Modeliranje milireaktora bez pregrada	64
3.2.2.	Modeliranje milireaktora s 1, 3, 5 i 7 pregrada	65
3.2.3.	Modeliranje milireaktora s oscilirajućim tokom fluida.....	66
3.2.4.	Izrada milireaktora proizvodnjom rastaljenim filamentom.....	68
3.2.5.	Izrada milireaktora stereolitografijom.....	71
3.3.	Sinteza biodizela.....	73
3.3.1.	Sinteza u šaržnom reaktoru	73
3.3.2.	Sinteza u reaktorima bez pregrada	74
3.3.3.	Sinteza FAME u reaktorima s 1, 3, 5 i 7 pregrada	75
3.3.4.	Sinteza FAME u milireaktoru s oscilirajućim tokom fluida	76
3.4.	Analitičke metode detekcije FAME	77
3.4.1.	Karakterizacija FTIR-om	77
3.4.2.	Karakterizacija GC-om	78
3.4.3.	Karakterizacija ¹ H NMR-om.....	79
3.5.	Fizikalno-kemijska svojstva materijala korištenih za 3D-ispis	79
3.5.1.	Istraživanje slobodne površinske energije polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji.....	79
3.5.2.	Istraživanje toplinskih svojstava polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji	80
3.5.3.	Određivanje kompatibilnosti materijala za reakcijske uvjete	84
4.	Rezultati i rasprava.....	85
4.1.	Uspješnost izrade reaktora aditivnom proizvodnjom	85
4.1.1.	Milireaktori izrađeni proizvodnjom rastaljenim filamentom	85
4.1.2.	Milireaktori izrađeni stereolitografijom	88
4.2.	Sinteza u šaržnom reaktoru.....	92
4.2.1.	Određivanje konverzije FTIR-om	92
4.3.	Sinteza biodizela u milireaktorima kružnog presjeka kanala	95
4.3.1.	FTIR analiza	95

4.3.2.	GC analiza	97
4.3.3.	¹ H NMR analiza	98
4.3.4.	Usporedba rezultata konverzije s tri metode detekcije FAME	99
4.3.5.	Analiza strujanja u milireaktorima kružnog presjeka kanala	104
4.3.6.	Prijenos tvari pri segmentiranom strujanju	110
4.4.	Intenzifikacija procesa u reaktorima s pregradama	119
4.4.1.	Analiza strujanja u milireaktorima s različitim brojem pregrada.....	123
4.4.2.	Prijenos tvari	125
4.5.	Reakcija u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida	129
4.5.1.	Analiza strujanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida.....	135
4.5.2.	Prijenos tvari	138
4.6.	Fizikalno-kemijska svojstva materijala korištenih za 3D-ispis	143
4.6.1.	Slobodna površinska energija.....	143
4.6.2.	Istraživanje toplinskih svojstava polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji	146
4.6.3.	Određivanje kompatibilnog polimera za reakcijske uvijete sinteze biodizela	158
5.	Zaključci	161
6.	Literatura.....	163
7.	Prilozi	174

SAŽETAK

Optimiranje polimernih milireaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom

Ovim istraživanjem razrađen je novi pristup izrade jednostavnih cijevnih polimernih milireaktora i polimernih milireaktora sa statičkim miješalicama pomoću tehnologija aditivne proizvodnje u svrhu olakšavanja istraživanja intenzifikacije procesa. Izrađeni su reaktori različitih dimenzija kanala, a u uspješno izrađene milireaktore dodane su pregrade, odnosno statičke miješalice. Princip proizvodnje dodavanjem materijala u slojevima omogućuje oblikovanje složenih geometrijskih struktura unutar kanala. Statičke miješalice stvaraju veće međufazne površine između reaktanata pa je ispitana i primjenjivost milireaktora na reakcije u višefaznim, nemješljivim sustavima. Za modelnu reakciju odabrana je transesterifikacija suncokretova ulja u metilne estere masnih kiselina (FAME). Konverzija, a time i uspješnost prijenosa tvari i energije praćena je infracrvenom spektroskopijom (FTIR), plinskom kromatografijom (GC) i nuklearnom magnetskom rezonancijom (^1H NMR).

Dobiveni rezultati predstavljaju doprinos upotrebi milireaktora i milireaktora sa statičkim miješalicama kao i reaktorima s oscilirajućim tokom fluida kao zamjenu za već dobro poznate mikroreatore u kojima je proizvodni volumen manji, a pad tlaka veći nego u milireaktorima.

Analizirane su vrste strujanja te su ispitani prijenos tvari i bezdimenzijske značajke u svim uspješno konstruiranim reaktorskim sustavima. Rezultati ukazuju na činjenice da dulja vremena zadržavanja u milireaktorima daju veće konverzije, kao i više temperature i užji kanali. Kod reaktora s oscilirajućim tokom fluida zbog drugačijeg mehanizma miješanja dolazi do još veće intenzifikacije s obzirom na milireaktore s pregradama.

U posljednjem dijelu istraživanja posvećena je pažnja fizikalno-kemijskim svojstvima materijala korištenih za 3D-ispis kako bi se primjena takvih reaktorskih sustava mogla ostvariti i u drugim kemijskim sintezama. U tu svrhu, komercijalno dostupnim polimernim materijalima ispitana su toplinska svojstva, slobodna površinska energija i otpornost na bubrenje u raznim kapljevinama s kojima bi proizvedeni milireaktori mogli doći u kontakt.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, milireaktor, statičke miješalice, FAME

ABSTRACT

Optimization of polymeric millireactors produced by additive manufacturing

This research will elaborate a new approach to the production of simple tubular polymeric millireactors and polymer millireactors with static mixers using additive production technologies in order to facilitate the study of process intensification. Millireactors of different channel dimensions have been manufactured, and static mixers added to the successfully manufactured millireactors. The manufacturing principle – addition of material in layers – allows the formation of complex geometric structures within the channel. Static mixers create larger interphase surfaces between reactants, so the applicability of millireactors to multiphase, immiscible systems will also be tested. For the model reaction, transesterification of sunflower oil into FAME is selected. Fast conversion of FAME which is causative consequence of the efficient mass and energy transfer will be monitored by nuclear magnetic resonance (^1H NMR), gas chromatography (GC), and infrared spectroscopy (FTIR).

The obtained results represent a contribution to the use of milireactors and milireactors with static mixers, as well as reactors with oscillating fluid flow, as a replacement for well-known microreactors in which the production volume is smaller and the pressure drop is larger than in milireactors.

Flow patterns, mass transfer and dimensionless numbers were analyzed in all successfully constructed reactor systems. The results point to the fact that longer retention times in millireactors give higher conversions, as well as higher temperatures and narrower channels have been. Due to the different mixing mechanism greater process intensification is achieved in a tube baffled reactor in comparison with milireactors with baffles.

In the last part of the research, attention was paid to the physical and chemical properties of the materials used for 3D printing to determine whether such reactor systems could be applied in other chemical syntheses as well. For this purpose thermal properties of commercially available polymeric materials were examined, as well as their free surface energy and swelling resistance in various liquids which the produced millireactors could come into contact with.

Key words: additive manufacturing, millireactor, static mixers, FAME

1. Úvod

Procjenjuje se da će se globalni zahtjevi za vodom, energijom i hranom povećati 35-50 % do 2030. godine (Simpson i Jewitt 2019.), uglavnom zbog povećanja broja stanovništva i rasta srednje klase. S navedenim je povezan uzorak potrošnje koji ima inherentne posljedice na klimatske promjene i utjecaj na okoliš u cjelini. Stoga je razvoj sve održivijih procesa pokretačka snaga nedavnih istraživačkih napora u inženjerstvu, uključujući procese temeljene na fenomenima prijenosa, gdje je poboljšani dizajn opreme za izmjenu tvari i topline važan tehnološki cilj. Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća pozornost privlače cijevni reaktori s malim promjerom cijevi koji bi trebali, u procesima u kojima je to moguće, zamijeniti šaržne procese. Stoga je tema doktorskog rada razvoj i optimiranje novih polimernih milireaktora i polimernih milireaktora sa statičkim miješalicama proizvedenim tehnologijama aditivne proizvodnje.

Postavljene su tri hipoteze:

- Hipoteza 1 – proizvodnja rastaljenim filamentom i stereolitografija se mogu koristiti za proizvodnju jednostavnih cijevnih polimernih milireaktora i polimernih milireaktora sa statičkim miješalicama.
- Hipoteza 2 – povećanjem dimenzija kanala s mikrometarske na milimetarsku skalu uz dodatak statičkih miješala poboljšava se prijenos tvari i topline u milireaktoru.
- Hipoteza 3 – dodatkom statičkih miješala jednostavnim cijevnim milireaktorima omogućena je intenzifikacija procesa, odnosno brža konverzija triglicerida u metilne estere u usporedbi sa šaržnim procesima.

Znanstveni doprinos u doktorskome radu uključuje:

- Doprinos 1 – proširenje dosadašnjih saznanja o mogućnosti tehnologija aditivne proizvodnje za projektiranje i izradu jednostavnih cijevnih polimernih milireaktora te milireaktora sa statičkim miješalicama.
- Doprinos 2 – nova saznanja o prijenosu tvari i topline u milireaktorskim sustavima te mogućnosti konverzije nemješljivih reaktanata u produkte.
- Doprinos 3 – proširenje dosadašnjih saznanja o utjecaju broja i oblika statičkih miješala u milireaktoru na brzinu kemijske reakcije koja se u njima provodi.

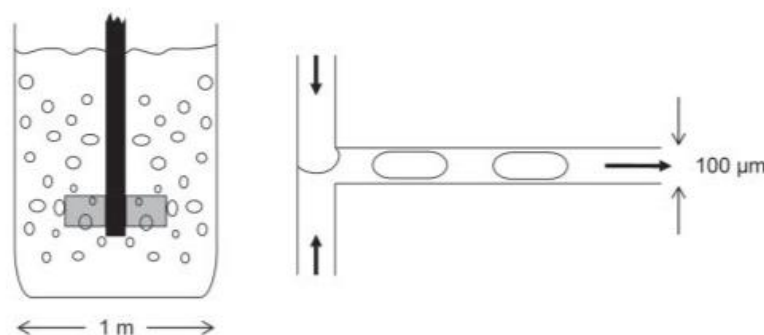
Za provjeru funkcionalnosti reaktora izrađenih aditivnim tehnologijama odabrana je reakcija transesterifikacije biljnih ulja u smjesu estera masnih kiselina. Transesterifikacija biljnih ulja je ravnotežna reakcija u tri stupnja pri čemu trigliceridi reagiraju s nižim alkoholima (npr. metanol) pri čemu nastaju novi esteri (engl. *fatty acid methyl esters* – FAME), glicerol i dvije skupine međuprodukata (digliceridi i trigliceridi).

2. Opći dio

2.1. Cijevni reaktori malih promjera

Znanstvena zajednica i kemijski inženjeri rade na intenzifikaciji procesa (Wiles i Watts 2011.) s ciljem skraćivanja vremena proizvodnje, redukcije utrošenih sirovina te unaprjeđenja vođenja same reakcije. Jedan od načina intenzifikacije proizvodnje je (slika 1) prelazak s tradicionalno šaržnih procesa na kontinuirane (Diab i Gerogiorgis 2017.). Kontinuirani procesi su dobro uspostavljeni i razvijeni ako su u pitanju velike proizvodne količine određenog produkta, no u novije vrijeme sve se više koriste na laboratorijskoj skali u kojoj se često koriste mikroreaktori. Grana kemije koja se bavi navedenim područjem je protočna kemija (engl. *flow chemistry*) (Movsisyan i sur. 2016.), a odnosi se na kemijske reakcije koje se provode u protočnim sustavima, najčešće u mikroreaktorima (Némethné-Sóvágo i Bene 2014.). S gledišta kemijskoga reakcijskoga inženjerstva radi se o cijevnim reaktorima malih promjera. U granama industrije poput farmaceutske i biokemijske, reakcije znaju biti spore te bi se za kontinuiranu proizvodnju trebali osigurati reaktori velikih duljina zbog režima strujanja koji bi osiguravao zadovoljavajući prijenos tvari i topline, a time i maksimalni prinos uz usku raspodjelu vremena zadržavanja.

Razvoj reaktora s malim promjerom cijevi/kanala, optimiranje i usvajanje poznatih reakcija i reakcijskih dijelova, pokrenuli su promjene koje će otvoriti put za tehnološki napredak u kemijskoj sintezi i proizvodnji visokokvalitetnih produkata. Zadnjih nekoliko godina, poboljšanje mikrofluidnih platformi u laboratorijskim uvjetima dovode do otkrića o boljoj regulaciji protoka i do jednostavnijeg načina primjene. Neke od prednosti su npr. lakše uvećanje procesa, bolja i preciznija kontrola reakcijskih uvjeta, bolje miješanje i lakše ophođenje s nestabilnim intermedijerima.



Slika 1. Usporedba šaržnog reaktora i mikroreaktora.

Područje mikroreaktorske tehnologije izraslo je iz svoje primarne namjene jednostavnih protočnih reaktora, što je posljedično utjecalo na nove tehnologije i proizvodne tehnike, i na taj način pomoglo u stvaranju novih sustava poput MEMS (engl. *microelectromechanical systems*), BioMEMS (engl. *biological or biomedical microelectromechanical systems*), μ TAS (engl. *micro-total analysis systems*) i Lab-on-a-chip. Zbog toga su mikroreaktori postali sinonim za napredne mikrofluidne uređaje koji se koriste u raznim suvremenim primjenama (Suryawanshi i sur. 2018.). U posljednjem desetljeću primjene mikroreaktorskih uređaja brzo su se proširile, ali njihova šira primjena u industriji i dalje je ograničena malim proizvodnim volumenima i još uvijek relativno složenim metodama proizvodnje.

Povećan interes za razvoj kontinuiranih protočnih sustava naspram šaržnih procesa (Nguyen i Wu 2005.; Kashid i Kiwi-Minsker 2009.; Kockmann i sur., 2011.; Kumar i sur., 2011.) proizlazi iz relativne lakoće uvećanja protočnih sustava, potencijalne intenzifikacije procesa zbog rukovanja i rada na maloj ljestvici što je korisno pri proizvodnji i rukovanju opasnim materijalima. Prednosti mikroreaktora u odnosu na konvencionalne reaktore uključuju ogromna poboljšanja u energetske učinkovitosti, brzini reakcije i prinosu, sigurnosti, pouzdanosti te proizvodnji na licu mjesta (Ehrfeld i sur., 2005.). Kao glavni nedostatak mikroreaktora postavlja se činjenica da još uvijek ne mogu zamijeniti sve postojeće sustave, a mali promjer mikrokanala može dovesti do začepjenja u radu s viskozim sustavima i suspenzijama. Također, staklo kao najčešći materijal za izradu mikroreaktora je vrlo lomljivo pa je sama niska cijena izrade mikroreaktora upitna, uzevši u obzir kratki vijek trajanja (Hajdari Gretić i sur., 2017.).

2.1.1. Vrste mikrofluidičkih platformi

Dvije mikrofluidne platforme dizajnirane za pružanje kontroliranog okoliša pogodnog za odvijanje raznih sinteza su:

(i) *Lab-on-a-chip* – laboratorij na čipu. Osnovna strukturna jedinica je mikrokanal koji može biti pravokutnog ili kružnog poprečnog presjeka, površine od nekoliko μm^2 do nekoliko mm^2 . Ovisno o promjeru kanala moguće ih je podijeliti (Illig i sur., 2010.) na: nano- (1 nm – 100 nm), mikro- (100 nm – 1 mm) i mili- (1 mm – 10 mm) reaktore.

(ii) Platforma za proizvodnju kapljica. Sinteza se temelji na diskretnoj kapljici unutar mikrouređaja koji omogućuje neovisno upravljanje svakom kapljicom koja se može transportirati, miješati i analizirati. Nudi mogućnost izvođenja brojnih reakcija bez promjene veličine uređaja i značajno smanjuje količine upotrijebljenih reaktanata (Teh i sur., 2008.).

Mikrostrukturirani reaktor općenito je definiran kao uređaj koji se sastoji od određenog broja međusobno povezanih mikrokanala u kojem se male količine reaktanata miješaju što omogućava odvijanje reakcije određeni vremenski period (Colyer i sur., 1997.). Karakteristične dimenzije unutarnjih struktura mikroreaktora, kao što su cijevi ili kanali za fluide obično se kreću od submikrometra do submilimetske veličine.

Mikrofluidičke platforme temeljene na mikroreaktoru nalikuju integriranim krugovima ili poluvodičkim čipovima. U poluvodičkom čipu niz aktivnih ili pasivnih komponenata povezano je provodnim žicama. Slično, u laboratoriju na čipu postoje cijevi/kanali (analogni žicama) kroz koje fluidi teku u raznim granama, spojevima, miješalicama itd. na jednom čipu. Reaktorski sustavi mogu biti izvedeni s nekoliko ulazno/izlaznih procesnih tokova koji se spajaju/odvajaju u zajedničke/odvojene tokove. Ovisno o željenoj primjeni, laboratorij na čipu može biti prilično složen sa stotinama kanala i nekoliko spojeva, vanjskim ili unutarnjim aktuatorima za izvođenje miješanja ili jednostavnih 2-3 kanala s regijama za miješanje ili spajanje.

U doktorskom radu izrađeni su laboratoriji na čipu pri čemu je kompletan sustav koji se sastoji od kanala, elementa i čipa, izveden u jednom komadu, a preko spojeva koji se izvode na kućistima povezuje se sva dodatna oprema (kako bi se olakšalo spajanje elementa reaktora s pumpama za dovod reaktanata).

Korištenjem preciznih klipnih pumpi (Nieuwland i sur., 2010.) koje osiguravaju kontinuirani dovod reaktanata, na mjestu spajanja reaktanata u cijevi odvija se kemijska reakcija kao i dalje po cijelom volumenu reaktora (u homogenim sustavima) ili na granici faza (u heterogenim sustavima). Oblik miješalice (najčešće Y- i T-oblik) na mjestu spajanja reaktanata u cijevi, utječe na oblikovanje profila strujanja u sustavu što je posebno uočljivo kada se procesi provode u višefaznim sustavima (Kobayashi i Nakajima 2008.).

2.1.2. Usporedba mili i mikroreaktora

Osnovna razlika između mili i mikroreaktora su njihove dimenzije unutarnje cijevi/kanala pri čemu je bitno napomenuti da se karakteristike i postupci vođenja procesa između mili i mikroreaktora ne razlikuju te se karakteristike jednih i drugih mogu zajedno proučiti i objasniti. Mikroreaktori su zbog malih volumena ograničenog proizvodnog kapaciteta i zbog tog razloga su često primjereni samo za optimiranje protočnih sustava na laboratorijskoj ljestvici. Za razliku od njih, milireaktori su zbog širih dimenzija kanala, koji iznose i do nekoliko milimetara

pogodniji za korištenje na industrijskoj razini (Rossi 2012.). Reaktori milimetarskih veličina su srednji izbor između šaržnih reaktora i mikroreaktora u vidu poboljšanja kapaciteta, efikasnosti i robusnosti prilikom rukovanja i izvedbe (Talapuru i Eromo 2013.). Prednosti mikroreaktora su malen unos reaktanata što posljedično dovodi i do smanjenja nusprodukata zbog bolje kontrole reakcije i odlična svojstva prilikom prijenosa tvari i topline. Nedostatci su malena propusnost, tendencija blokiranja kanala te veliki pad tlaka. Poznato je da je strujanje na mikrofluidnoj skali laminarno. Miješanje reaktanata na tako maloj ljestvici oslanja se na difuziji unutar molekule koja je ograničena na dimenzije od nekoliko desetaka do nekoliko stotina mikrona. Bitno je napomenuti da je volumen mikroreaktora i dalje prevelik da bi imao značajnijeg utjecaja na ponašanje procesa na molekularnoj razini, no utjecaj mikrokanala na prijenos tvari i topline je neupitan (Šalić i sur., 2010.). Primjena mikroreaktora u industrijskim procesima ograničena je zbog inherentno niske produktivnosti povezane s veličinom kanala. Povećanje kanala na milimetarsku ljestvicu moglo bi pomoći u prevladavanju tog ograničenja, ali još ima premalo dokaza o tome. Blagim porastom mjerila reaktora prema milimetarskoj ljestvici mogao bi prevladati taj nedostatak time što bi se povećala brzina protoka reaktanata, no povećanjem dimenzija kanala narušava se miješanje u reaktoru (Hessel i sur., 2005.). Milireaktore karakterizira niži pad tlaka nego u mikroreaktorima, a potencijalna primjena im je u sintezama gdje nastaje čvrsta faza, no nedostatak se očituje u slabijem prijenosu tvari i topline nego kod klasičnih mikroreaktora. Uslijed povećanja dimenzija kanala, smanjuje se i efikasnost miješanja, no to se može poboljšati dodatkom elemenata koji pospješuju miješanje (Rossi 2012.).

2.1.3. Miješanje u cijevnim reaktorima

U ovom odlomku predstavljene su tipične karakteristike miješanja koje vrijede u cijevnim reaktorima različitih dimenzija (slika 2):

a) Makromiješanje

Na makro-ljestvici dominantni mehanizam prijenosa je konvekcija. Karakterizira se raspodjelom vremena zadržavanja, τ (jednadžba 1) koje služi za opisivanje uniformnosti strujanja u reaktoru.

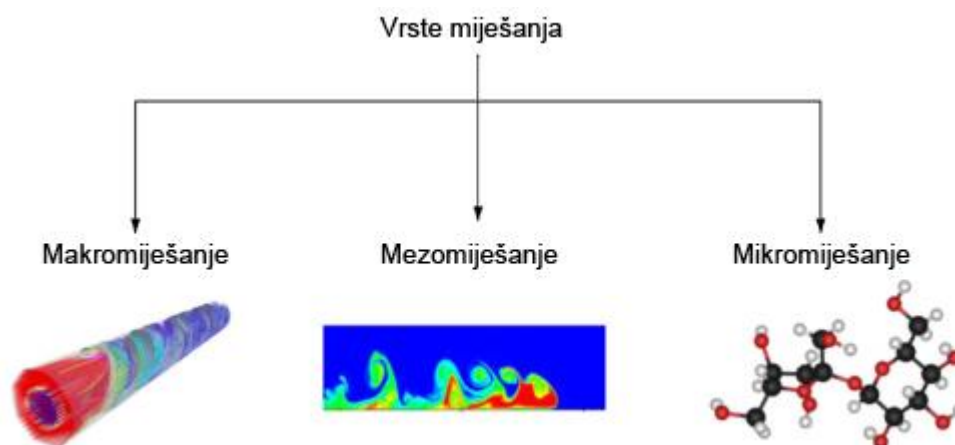
$$\tau = \frac{V_r}{V_p} \quad (1)$$

τ – vrijeme zadržavanja

V_r – volumen reaktora

V_p – zadani protok

Vrijeme zadržavanja je u izravnoj korelaciji s globalnim gibanjem toka jer predstavlja vrijeme potrebno da čestice fluida migriraju iz ulaza u reaktor na izlaz iz reaktora. Pokretanje je uzrokovano srednjom brzinom protoka, u_i koja pokreće čestice fluida.



Slika 2. Prikaz mehanizama miješanja na raznim ljestvicama (Ghanem i sur., 2014.).

b) Mezomiješanje

Nalazi na srednjoj ljestvici između mikro i makromiješanja. Odražava turbulencije između svježe pojne smjese i njene okoline kojom upravljaju turbulentne fluktuacije. Kemijska reakcija se obično odvija u blizini dodavanja pojne smjese u obliku prodirućeg „oblaka“ (engl. *plume*). Prostorna evolucija može se identificirati s procesom turbulentne difuzije. Sljedeći aspekt mezomiješanja povezan je s inercijskim konvektivnim postupkom raspadanja velikih vrtloga. Miješanje inercijskim konvektivnim raspadaњem velikih vrtloga odvija se bez ikakvog izravnog učinka molekularnog miješanja. Međutim, postoji učinak inercijskog konvektivnog miješanja na postupak mikromiješanja. Potpuno razumijevanje i opisivanje mezomiješanja nije jednostavan zadatak. Može se usvojiti nekoliko pristupa, jer inercijsko konvektivni postupak miješanja ovisi o različitim parametrima, uključujući turbulentnu kinetičku energiju k , duljinu turbulentnih fluktuacija, L i njihovu kombinaciju u turbulentnoj difuznosti, D_t . Lokalno je također osjetljiv na specifične uvjete poput promjera cijevi, omjera brzine strujanja i srednje brzine protoka i eventualnog povratnog miješanja u dovodnu cijev (Baćldyga i sur., 1995.). Predložena su dva mehanizma: turbulentni mehanizam disperzije i inercijski konvektivni mehanizam raspada. Najjednostavniji modeli (Pohorecki i Baćldyga, 1985.) inercijskog

konvektivnog miješanja pretpostavljaju erozivno smanjivanje mrlja svježeg dotoka reaktanata, nakon čega slijedi mikromiješanje. U složenijim modelima (Bałdyga i Bourne, 1992.) samo veliki vrtlozi inercijsko konvektivnog mehanizma određuju okruženje za mikromiješanje. Intermedijarne strukture, koje mogu biti turbulentni kaskadni vrtlozi ili fraktalne strukture u kaotičnom laminarnom toku (Desoutter i sur., 2009.), doprinose mezomiješanju. Kaotični laminarni protok fraktalne strukture karakterizira Lyapunov eksponent (Carrière, 2006.), dok ih u turbulentnim protocima mogu karakterizirati turbulentna kinetička energija i Reynoldsov tenzor brzine naprežanja (Habchi i sur., 2010.). Mezomiješanjem stoga u osnovi osim srednjeg protoka upravljaju turbulentne fluktuacije i slučajni put čestica kapljevine, a povezano je s veličinom fluktuacija brzine vrtloga i duljinom tih fluktuacija.

$$k_1 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \overline{u_i u_i}}{2} \quad (2)$$

k_1 – kinetička energija turbulencije

u_i – brzina fluktuacija

n – ukupan broj miješalica

Slijedom toga, jedan od najjednostavnijih načina za utvrđivanje bitnih značajki mezomiješanja (jednadžba 2) jest njegovo povezivanje srednjeg kvadrata korijena fluktuacija brzine, u_i ili kinetičke energije turbulencije, k (Habchi i sur., 2010.).

c) Mikromiješanje

Posljednja od faza miješanja, sastoji se od viskozno-konvektivne deformacije fluidnih elemenata koja ubrzava smanjenje agregatne veličine do difuzijske ljestvice (Bałdyga i Bourne, 1989.). Selektivnost kemijskih reakcija ovisi o miješanju reaktanata na molekularnoj ljestvici. Ovaj mehanizam uključuje zahvaćanje i deformiranje vrtloga na Kolmogorovoj mikroljestvici (najmanja ljestvica u turbulentnom protoku u kojoj dominira viskoznost, a turbulentna kinetička energija se raspršuje u toplinu) i ograničavajući je proces smanjenja gradijenata lokalne koncentracije. Može se karakterizirati vremenom mikromiješanja koje je izravno povezano sa stopom rasipanja (engl. *dissipation*) turbulencije i energije (Bałdyga i Pohorecki, 1998.). Slijedom teorije Hinzea i Kolmogorova, koja se temelji na ideji energetske kaskade, raspad kapljica u višefaznim tokovima također može biti karakteriziran brzinom rasipanja kinetičke turbulencije (Ghanem i sur., 2013.). Dakle, povećanje rasipanja kinetičke energije turbulencije pogoduje procesu mikromiješanja, povećavajući selektivnost brzih kemijskih reakcija, a također smanjujući maksimalnu veličinu kapi u višefaznim protocima. Lokalna disipacija turbulentne

kinetičke energije, ε , koja se može koristiti za kvantificiranje mikromiješanja, može se povezati s komponentama tenzora brzine naprezanja pomoću (Habchi i sur. 2010.):

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \nu \overline{\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2} \quad (3)$$

ν – kinematička viskoznost

ε - brzina rasipanja kinetičke energije

i, j - komponente jediničnog vektora

2.1.4. Izbor materijala za izradu mili i mikroreaktora

Tehnike koje se koriste za proizvodnju mikroreaktora slične su dobro uhodanim tehnikama u mikroelektronici i poluvodičkoj industriji. Reaktori malog promjera cijevi izrađeni su od prikladnih cijevi željene duljine i materijala, dok se u reaktorima na čipu koristi staklo, silicij ili plastika koji se obrađuju tehnikama mikroobradbe, mokrog nagrizanja i litografije (Chizari i sur., 2019.; Kiani i sur., 2013.; Phillips 2014.). S druge strane, vezivanje slojeva podloge za zatvaranje kanala i dalje ostaje najkritičniji korak u proizvodnji mikrofluidnih čipova (Tsao i Devoe 2009.). Metode izrade, prednosti i nedostaci mikroreaktora od različitih materijala prikazani su u tablici 1.

Najkorišteniji materijal je staklo jer je transparentno pa je moguće jednostavno vizualno pratiti proces i vrste strujanja te provoditi spektroskopske analize (Kikutani i sur., 2002.). Staklo je kemijski inertno prema većini organskih otapala, jakih baza i kiselina te ima prednost što je kompatibilno sa silicijem i može se lako povezati u integrirani sustav (Mukherjee i sur., 2007.). Polimeri su postali vrlo konkurentna alternativa staklu ili siliciju za proizvodnju mikrofluidnih uređaja budući da je polimerni čip (Roy i sur., 2011.) prikladniji za masovnu proizvodnju, a time i prikladniji za proizvodnju uređaja za jednokratnu upotrebu po nižim troškovima. Cijena materijala i cijena opreme za proizvodnju mikroreaktora su odlučujući parametri pri izboru, stoga je razumljivo da je popularna aditivna tehnologija 3D izrade u ovom slučaju poželjan izbor, budući da je proces jednostavan i jeftin. Osim toga, prednost ovog načina proizvodnje je u brzini dobivanja reaktora s malim promjerom cijevi. Naime, tradicionalni načini izrade su spori procesi gdje je potrebno duže vrijeme kako bi se promijenio dizajn i proizveo novi, poboljšani uređaj ukoliko se uoče pogreške u radu. Kod tehnologija aditivne proizvodnje vrlo se lako promijeni model na računaru i novi se prototip može proizvesti ponovno unutar nekoliko sati (Kitson i sur., 2016.).

Za izradu mili i mikroreaktora pri odabiru materijala kriterij je bio da prema svojim svojstvima najbolje odgovara samom procesu i uvjetima provođenja procesa. Sklopovi mikrostrukturiranih reaktora mogu biti izrađeni i od više materijala. To donosi nove komplikacije prilikom dovođenja i odvođenja topline te su potrebne nove specijalne metode kojima se može upravljati toplinskim tokovima. Isto tako bitno je uzeti u obzir kemijsku kompatibilnost, gdje se ona mora ostvariti u cijeloj proizvodnoj liniji. Materijali moraju biti otporni na naprezanje te visoki tlak i temperature. Ne smije se nikako zaboraviti da je i ekonomski aspekt jako bitan i zato su jeftiniji materijali svakako u prednosti (Jähnisch i sur., 2004.). Najviše se koriste materijali kao što su staklo, silicij, metali, polimerni materijali i keramika. Najčešće upotrebljavani materijal je staklo zbog svojih dobrih svojstava i visoke kemijske otpornosti prema organskim i anorganskim tvarima, izuzevši pri tom fluorovodičnu kiselinu i vruće koncentrirane baze. Uređaji napravljeni od stakla lako se mogu toplinskim postupcima zabrtviti, no problem je u tome što jednom kad se reaktor zatvori, nije ga moguće više otvoriti (Kikutani i sur., 2002.). Staklo zbog svoje transparentnosti omogućava optičku kontrolu kanala tijekom reakcija te je dozvoljen pristup izvoru svjetlosti u reakcijama koje to pospješuju. Staklo u usporedbi s nekim drugim materijalom, npr. bakrom, pokazuje bolja svojstva prilikom strujanja fluida kroz mikroreaktor (Jähnisch i sur., 2004.).

Od metalnih materijala i legura, najčešće se koriste čelik te nehrđajući čelik, nikal i Hastelloy. Keramika je materijal koji se sve više upotrebljava zbog velike kemijske kompatibilnosti i mehaničke otpornosti koju ostali materijali ne pokazuju. Metode za dobivanje keramičkih uređaja su sinteriranje keramičkog praha u 3D kalupu te injekcijsko prešanje. Oblikovane strukture se prilikom hlađenja skupljaju. Potencijal polimernih materijala leži u njihovoj niskoj cijeni, velikoj fleksibilnosti uređaja i lakoj montaži. Mana polimernih materijala je kemijska kompatibilnost. U doticaju s nekim organskim otapalima, polimeri su skloni bubrenju ili otapanju. Polimerni mikrostrukturirani uređaji izrađuju se tehnikama tiskanja koje obuhvaćaju injekcijsko prešanje, vruće utiskivanje, lijevanje i svjetlosnu fotolitografiju. U proizvodnji mikrouređaja koriste se PDMS (polidimetilsiloksan), PMMA (poli(metil-metakrilat)), PTFE (poli(tetrafluoretilen)), PEEK (poli(eter-eterketon)), Viton i smola akrilna ili silikonska (Asano i sur., 2010.).

Tablica 1. Metode izrade, prednosti i nedostaci mikroreaktora od različitih materijala.

Materijal	Metoda izrade	Prednosti	Nedostaci	Referenca
<i>Keramika</i>	Sinteriranje, litografija	Stabilna na visokim temperaturama, mali gubici topline, kemijski otporna	Visoki troškovi razvoja, skupljanje nakon sinteriranja	Jain 2009. Knitter 2004.
<i>Staklo</i>	Fotolitografija, kemijsko i reaktivno ionsko jetkanje	Visoka kemijska otpornost. Direktno promatranje strujanja, korištenje spektroskopskih tehnika	Anizotropno jetkanje je teško, nekompatibilan sa jakim vodenim bazama pri umjerenim temperaturama	Woolley 1994. Mellors 2008.
<i>Plastika</i>	Meka litografija, injekcijsko prešanje, vruće utiskivanje	Brza izrada, jeftiniji troškovi izrade	Nekompatibilni sa organskim otapalima, nisu pogodni za visoke temperature i tlakove	Becker 2001.
<i>Silicij</i>	Fotolitografija, mokro i suho jetkanje	Pogodno za korištenje pri visokim tlakovima i temperaturama, odlična provodnost topline	Nekompatibilan sa jakim vodenim bazama pri umjerenim temperaturama	Geyer 2007.
<i>Nehrđajući čelik</i>	Litografija, mikoobrada, urezivanje	Pogodno za korištenje pri visokim tlakovima i temperaturama	Nekompatibilan sa kiselim medijem, osim skupih specijaliziranih vrsta čelika	Hesslel 2004. Ehrfeld 2005.

2.1.5. Prednosti i nedostaci reaktora s malim promjerom cijevi

Pri prijenosu šaržnih procesa u veće mjerilo problemi prijenosa tvari i energije rješavaju se za svaku ispitivanu dimenziju (Calabrese i Pissavini 2001.). Reaktori s malim promjerom cijevi bi mogli prevladati navedene nedostatke jednostavnim prijenosom u veće mjerilo, pri čemu se povećanje mjerila (engl. *scale-up*) zamjenjuje s povećanjem broja (engl. *numbering-up*) (Tanaka i sur., 2011.). Kao što je već navedeno primjena mikroreaktora u industrijskim procesima ograničena je zbog niske produktivnosti povezane s veličinom kanala kao i nemogućnošću korištenja osjetljivih reaktora za masovnu proizvodnju (Mohammed i sur., 2015.).

Blagi porast mjerila reaktora prema milimetarskim dimenzijama mogao bi prevladati nedostatak klasičnih mikroreaktora time što bi se povećala brzina protoka reaktanata, ali se

povećanjem dimenzija kanala mijenja profil strujanja i miješanje u reaktoru. Primjenom aditivne proizvodnje moguće je konstruirati reaktorske sustave koji osiguravaju intenzifikaciju miješanja što posljedično dovodi do boljeg prijenosa tvari i topline te omogućuje brže odvijanje kemijskih procesa. Napredni računalni 3D-model reaktora može se upotrijebiti za optimiranje miješanja na mili-ljestvici postavljanjem statičkih miješalica unutar kanala. One povećavaju radijalno miješanje fluida koji kroz njih prolazi i tako stvaraju veću dodirnu površinu između reaktanata za provođenje kemijske reakcije. Jedna od prednosti statičkih miješalica leži u tome što dijelovi nisu pokretni, tako da nije potrebno ulagati dodatnu energiju za postizanje miješanja kao kod klasičnog šaržnog reaktora. Kada se miješaju dvije kapljevine (višefazna reakcija), poboljšanje miješanja obično se postiže ako se provodi pod turbulentnim režimom korištenjem statičkih miješalica, unutarnjeg elementa ili više elemenata koji povećavaju kontaktnu, odnosno međufaznu površinu između dvije kapljevine. Hobbs i Muzzio (1997.) istraživali su postupak miješanja u Kenicsovoj miješalici eksperimentalno, numerički i grafički. Također postoje studije You i sur., 2009. koje procjenjuju stupanj miješanja prema uvedenim elementima. Kada se injektira kapljevina u reaktor sa pregradama (koje su vrste statičkih miješalica) pospješuje se miješanje generiranjem protoka u radijalnom i tangencijalnom smjeru preko elemenata za miješanje.

2.2. Prijenos tvari i topline u reaktorima s malim promjerom cijevi

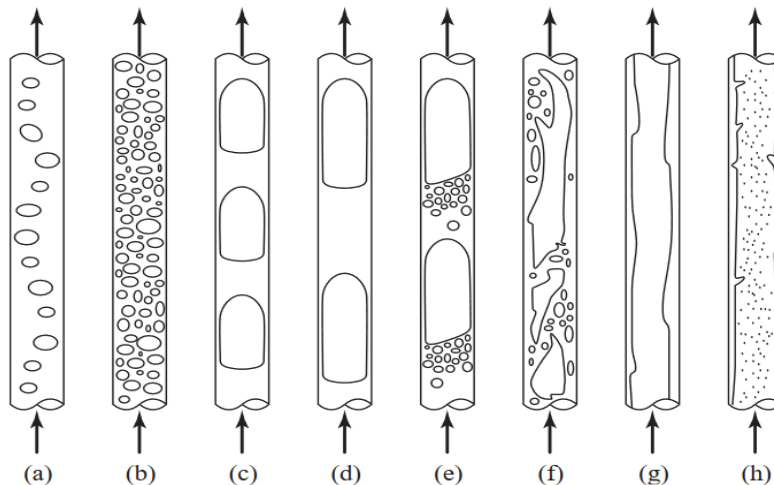
Poznato je da su sustavi s malim dimenzijama poput mili/mikroreaktora pogodni za provođenje procesa u jednofaznim i višefaznim sustavima jer je tok fluida obično laminaran, put prijenosa tvari i topline kratak i imaju izrazito velik omjer površine i ukupnog volumena. Iako se mikroreaktori koriste već dvadesetak godina, o osnovnim procesima prijenosa tvari i topline se još uvijek ne zna dovoljno. Posljedica toga je nemogućnost predviđanja konverzije, stoga je potrebna analiza hidrodinamike procesa te prijenosa tvari i topline.

U reaktorima s malim promjerom cijevi izražen je utjecaj parametara povezanih s viskoznosti i površinskom napetosti, površinom reaktora, difuzijom te prijenosom topline, a manje parametara povezanih s volumenom reaktora, gustoćom te silom inercije (Asano i sur., 2010.).

2.2.1. Vrste strujanja u reaktorima s malim promjerom cijevi

Kontrolirani hidrodinamički uvjeti u reaktorima s malim promjerom cijevi omogućavaju smanjenje pada tlaka, poboljšanje prijenosa tvari i lakše odvajanje produkata iz reakcijske smjese (Dessimoz i sur., 2008). Opisani su mnogi obrasci strujanja za dvofazni sustav plin/kapljevina u kapilarama što se može primjeniti i na reaktore s malim promjerom cijevi. Objektivne metode koje se temelje na mjerenju udjela frakcija šupljina obično se rade vizualnim promatranjem (Dowe i Rezkallah, 1999.). Frakcija šupljine definira se kao omjer volumena plinovite faze u kanalu i ukupnog volumena kanala. Većina istraživača u radovima prikazuje fotografije promatranog uzorka (Sobieszuk i sur. 2012.), a opis različitih uzoraka strujanja je sasvim subjektivan (Ghaini i sur., 2011.). Na slici 3 prikazano je pet tipičnih obrazaca dvofaznog strujanja plin/kapljevina:

- mjehurićasto strujanje
- segmentirano (Taylorovo) strujanje
- prijelazno segmentirano uzburkano strujanje
- uzburkano strujanje
- anularno strujanje



Slika 3. Uzorci strujanja fluida (a,b) mjehurićasto strujanje, (c,d) segmentirano strujanje, (e) prijelazno segmentirano uzburkano strujanje, (f) uzburkano strujanje, (g) strujanje u filmu, (h) anularno strujanje (Kreutzer i sur., 2005.).

Mjehurićasto strujanje fluida pojavljuje se kad fluid putuje kao mali raspršeni mjehurić dispergirani u kontinuiranoj kapljevini koja moći okolnu površinu. Ovakav uzorak strujanja se pojavljuje pri malim udjelima plina i umjerenoj brzini strujanja fluida pri čemu je koalescencija minimalna.

Segmentirano ili Taylorovo strujanje, pri kojem se naizmjenično izmjenjuju dva segmenta, bilo da je riječ o strujanju plina/kapljevine ili kapljevine/kapljevine. Relativne duljine segmenata određene su uglavnom ulaznim uvjetima protoka (Kreutzer i sur. 2003.) pri čemu je moguće dobiti širok spektar duljina segmenata mijenjajući samo ulazne uvjete. Ovakav način strujanja tipičan je i za reakciju sinteze biodizela u milireктору, jer su reaktanti višefazne kapljevine. Prijelazno segmentirano uzburkano strujanje nastaje pri većim brzinama pri čemu se na stražnjem dijelu segmenta pojavljuju mali mjehurići ili uzburkano strujanje pri još većim brzinama pri čemu su segmenti aerirani (Reincke i Mewes 1999.). Strujanje u filmu pojavljuje se pri vrlo maloj površinskoj brzini kapljevine, reda veličine nekoliko mm/s gdje kapljevina struji uz stijenke kanala, a plinska faza struji kroz središte. Anularno strujanje karakterizira velika brzina i mali udio kapljevite faze koja izgleda kao tanki valoviti film koji teče uz stijenku dok su u sredini dispergirane sitne kapljice kapljevine u plinu (Kreutzer i sur. 2005.).

U reaktorima s malim promjerom cijevi uzorak strujanja je dobro definiran, najčešće je laminaran, pravocrtan čime se umanjuje mogućnost povratnog miješanja. U navedenom načinu uzorka strujanja, reaktori s malim promjerom cijevi rade kao idealni protočni reaktori. Idealno strujanje u cijevnom reaktoru je idealizacija stvarnog stanja. U realnosti uvijek dolazi do odstupanja uslijed mnogih efekata od kojih se mogu spomenuti efekt stijenke, difuzija i turbulencija kod većih Re značajki. Po modelu aksijalne disperzije strujanje kroz reaktor zamišlja se u osnovi idealno, a na to se pridodaje strujanje disperzijom odnosno miješanjem, koje je uzrokovano različitim procesima u aksijalnom smjeru i koje se može formalno matematički predočiti difuzijom (Kosar 2017). Redukcijom aksijalne disperzije, posebice ako je strujanje segmentirano (Taylorovo) sprječava se povratno miješanje i time nastajanje neželjenih nusprodukata. Ovisno o brzini strujanja i dimenzijama kanala, vrijednost Reynoldsova broja uglavnom se kreće između 1 i 100. Do razvoja segmentiranog strujanja dolazi uvođenjem dviju kapljevina koje se međusobno ne miješaju. Pošto je glavna karakteristika segmentiranog strujanja niz naizmjeničnih segmenata dviju faza, svaki segment promatra se kao zasebni podvolumen, odnosno pojedinačni reaktor, a s obzirom na odnosno konvekciju, poboljšani su uvjeti prijenosa tvari.

2.2.2. Prijenos tvari

Kada sustav sadrži dvije ili više komponenata čija koncentracija varira od točke do točke, postoji prirodna tendencija prijenosa tvari, minimizirajući razlike u koncentracijama unutar sustava. Prijenos jedne komponente iz područja veće koncentracije u područje niže koncentracije

naziva se prijenos tvari. Mehanizam prijenosa tvari ovisi o dinamici sustava u kojem se događa. Tvar se može prenositi slučajnim molekularnim kretanjem u mirnim fluidima ili se s površine može prenijeti u kapljevину u pokretu (Welty i sur., 2008.). U višefaznim sustavima prijenos tvari se događa zbog razlike kemijskog potencijala između vrsta.

Na brzinu prijenosa tvari i profil strujanja u reaktorima s malim promjerom cijevi utječe nekoliko čimbenika. Među tim čimbenicima imamo brzinu glavnog protoka, promjer kanala/cijevi (geometrija, oblik presjeka i kontaktni spoj) i svojstva fluida.

Za opis profila strujanja u reaktorima s malim promjerom cijevi koristi se modificirana Navier-Stokesova jednađba (Xu i sur., 2000.) za nestlačivi fluid (jednađba 4):

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + g_i + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (5)$$

- u_i – komponenta brzine toka u smjeru i
- g_i – ubrzanje sile teže (vektorske veličine)
- ρ – gustoća fluida
- μ – dinamička viskoznost
- p – tlak
- $\delta_{i,j}$ – Kroneckerov simbol, a i i j komponente vektora

Uz Navier-Stokesovu jednađbu koja opisuje prijenos količine gibanja fluida, koristi se i jednađba kontinuiteta (jednađba 5), odnosno očuvanja tvari pri čemu se podrazumijeva da je fluid u gibanju u kojem dolazi do prijenosa količine gibanja uz zadovoljavanje bilance tvari (jednađba 6):

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (6)$$

Kod toka fluida u cijevi pojednostavljenjem uz pretpostavku da je strujanje fluida stacionarno i da postoji konstantni pad tlaka Navier-Stokesova jednađba se može pojednostaviti pri čemu nastaje izraz poznatiji kao Hagen-Poiseuilleov tok (jednađba 7):

$$q = \frac{\Delta p \pi d^4}{L 128 \mu} \quad (7)$$

L – duljina reaktora

d – promjer cijevi

Δp – pad tlaka

μ – dinamička viskoznost fluida

Karakterizira ga maksimalna brzina u sredini cijevi, minimalna na stijenkama te proporcionalnost pada tlaka i protoka (Jurinjak Tušek 2013.).

Pad tlaka je potreban za pokretanje fluida kroz cijev/kanal, a koeficijent otpora toka tvari, odnosno, faktor trenja opisuje se Darcy-Weisbachovom jednadžbom koja modelira linijske gubitke tlaka u cijevi uslijed trenja (jednadžba 8):

$$f = \frac{\Delta p 2d}{L \rho u^2} \quad (8)$$

u – komponenta brzine uzduž cijevi

d – promjer cijevi

L – duljina cijevi

Δp – pad tlaka

ρ – gustoća fluida

Za kvantitativnu analizu strujanja u reaktorima s malim promjerom cijevi uobičajeno je koristiti se bezdimenzijskim značajkama kojima se smanjuje broj nezavisnih varijabli i poboljšava općenitost prikaza rezultata. Važna bezdimenzijska značajka za karakterizaciju svih vrsta tokova je Reynoldsova značajka (jednadžba 9) koja je ovisna o brzini strujanja i viskoznosti fluida.

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (9)$$

ρ – gustoća

d – promjer reaktora

u – normalna ulazna brzina naspram stijenke

μ – dinamička viskoznost fluida

Jednadžba koja se koristi za opis prijenosa tvari u slučaju nestlačivih fluida izvodi se iz opće jednadžbe 10 koja opisuje konvekciju i difuziju (Ehrfeld i sur., 2000.) gdje:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u_i \frac{\partial c}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - r \quad (10)$$

c – koncentracija

u – brzina protjecanja

D – molekularna difuzivnost

r – brzina kemijske reakcije

Zabilježeno je nekoliko „neočekivanih“ pojava za višefazne sustave na mili i mikro ljestvici, posebno za isparavanje kapljevina (Palm 2010.). Isparavanje se često događa kada je veličina mjehurića istog reda veličine kao dimenzija kanala/cijevi. Gledano iz tog kuta, nije iznenađujuće da konvencionalne korelacije za koeficijente prijenosa topline isparavanja ne vrijede u reaktorima s malim promjerom cijevi (Palm 20.). Dvofazno strujanje u reaktorima s malim promjerom cijevi ne može se uspoređivati s klasičnim cijevnim reaktorima jer su viskozne i unutarfazne sile (obrnuto proporcionalne radijusu) važnije od inercijske i gravitacijske sile. Definicija termina *kapilara* objašnjava dominantnost utjecaja stijenke nad uzgonom.

$$Bo = \frac{\rho g d^2}{\gamma} < 3,368 \quad (11)$$

Bondova značajka (jednadžba 11) predstavlja omjer gravitacijskih sila i površinske napetosti. Kod malog promjera mikrokanala, Bondova je značajka manja od 1, pa je djelovanje gravitacijskih sila zanemarivo (Kreutzer 2005.) Eksperimentalno je dokazano da do većih odstupanja dolazi pri promjeru $d \approx 5$ mm u sustavima voda – zrak (Kreutzer i sur., 2005.).

Nusseltova značajka (jednadžba 12) karakterizira prijenos topline na površini fluida u protjecanju. Omjer je konvektivnog i konduktivnog prijenosa topline duž granice na danoj duljini. Jednadžba dimenzijske analize za prijenos topline:

$$Nu = \frac{hL}{k} = \frac{h}{k/L} \quad (12)$$

h – koeficijent konvektivnog prijenosa topline

L – karakteristična duljina (u cijevima L je jednak promjeru cijevi)

k – toplinska vodljivost

Sherwoodova značajka (jednadžba 13) analogna je Nu značajki, ali karakterizira prijenos tvari. Ona predstavlja omjer konvektivnog i difuzivnog prijenosa tvari u kapljevine.

$$Sh = \frac{h_D L}{D} \quad (13)$$

h_D – koeficijent prijenosa mase

L – karakteristična duljina

D – molekularna difuzivnost

Matematički model strujanja koji se temelji na jednadžbama očuvanja tvari i količine gibanja (Navier-Stokesove jednadžbe) pri glatkim i laminarnim hidrodinamičkim uvjetima te kod niske vrijednosti Re , vrijedi izraz (jednadžba 14) (Schuster i sur. 2008.):

$$Sh = 0,78Re_{rel}^2 + 0,43Re_{rel} + 5,07 \quad (14)$$

Weberova značajka (jednadžba 15) se često koristi u analizi višefaznih strujanja fluida u kojima postoji granica u kontaktu između dva različita fluida. Predstavlja omjer inercije fluida u usporedbi s napetosti površine, koristan je u analiziranju strujanja tankih slojeva i formiranja kapljica i/ili mjehurića.

$$We = \frac{\rho u^2 d}{\sigma} \quad (15)$$

ρ – gustoća

d – promjer reaktora

u – normalna ulazna brzina naspram stijenke

σ – površinska napetost

Kapilarni broj (jednadžba 16) predstavlja omjer utjecaja viskoznih sila i slobodne površinske energije između dvije fluidne faze.

$$Ca = \frac{\mu u}{\gamma} \quad (16)$$

μ – viskoznost kapljevine

u – normalna ulazna brzina naspram stijenke

γ – slobodna površinska energija

2.2.3. Prijenos topline

Jednadžba koja opisuje prijenos topline uključuje difuzijski i konvektivni prijenos topline s tim da je kod prijenosa topline kroz čvrstu stijenku konvektivni prijenos jednak nuli i odvija se isključivo kondukcijom. Opći oblik jednadžbe koja opisuje prijenos topline može se prikazati jednadžbom 17:

$$\rho \left(\frac{\partial e}{\partial t} + u_i \frac{\partial e}{\partial x_i} \right) + p \frac{\partial x_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + u_v + \dot{u} \quad (17)$$

e – gustoća toplinske energije

u_i – polje brzine

ρ – gustoća fluida

p – tlak,

T – temperatura

λ – toplinska vodljivost

u_v – izvor topline kao posljedice viskoznog trenja

\dot{u} – ostali izvori topline

Jednadžbom 18 prikazana je u_v koja predstavlja izvor topline kao posljedicu viskoznog trenja.

$$u_v = \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)^2 \quad (18)$$

U nestlačivom mediju izraz se pojednostavljuje u (jednadžba 19):

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{1}{\rho c_p} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + u_v + \dot{u} \right] \quad (19)$$

gdje je c_p specifični toplinski kapacitet kod konstantnog tlaka (Jurinjak Tušek 2013.).

Zbog malih dimenzija reaktora s malim promjerom cijevi dolazi do brzog prijenosa topline što omogućava bolje vođenje same reakcije i raspodjele temperature.

Nusseltova značajka karakterizira prijenos topline na granicama ili površini fluida u protjecanju. To je omjer konvektivnog i konduktivnog prijenosa topline duž granice na danoj duljini. Ako je Nu blizu 1, konvekcija i kondukcija približno su iste veličine, što je karakteristično za laminarno protjecanje. Veći Nu povezuje se s većom konvekcijom i turbulentnim protjecanjem. Za konstantnu temperaturu površine, Nusseltov broj (omjer konvektivnog i konduktivnog prijenosa topline) je konstantna vrijednost za potpuno razvijenu regiju

(Mohammed i sur., 2011). Velika vrijednost koeficijenta prijenosa topline omogućava dobru kontrolu reakcijskih uvjeta kroz široki raspon temperatura.

Prandtlova značajka (jednadžba 20) predstavlja odnos između kinematičke viskoznosti i toplinske difuzivnosti kapljevine. Primjenjuje se kod proračuna prijenosa topline pri protjecanju kapljevine jer predstavlja omjer hidrodinamičkog graničnog sloja i toplinskog graničnog sloja. Prandtlova značajka za stanovitu kapljevinu temelji se isključivo na njezinim fizikalnim svojstvima. Jednadžba za izračun glasi:

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda} = \frac{\mu / \rho}{\lambda / c_p \rho} \quad (20)$$

c_p – specifični toplinski kapacitet kapljevine

μ – dinamička viskoznost

λ – toplinska vodljivost

ρ – gustoća kapljevine

U literaturi koja proučava prijenos topline u mikroreaktorima i mikrokanalima nema snažnog konsenzusa oko primjene konvencionalne makroljestvice na kanale s mikroljestvicom, jer postoje značajne razlike u promatranim rezultatima (Kandlikar i sur., 2014.). Steinke i Kandlikar 2005. smatrali su tri ključna, temeljna uzroka specifična za istraživanje u mikroreaktorskim sustavima odgovornim za razlike u raznim istraživanjima:

1) Duljina toplinskog ulaza (engl. *thermal entrance length*): Mikrokanali općenito imaju kraće relativne duljine (l/D_h) što se često koristi za smanjenje ukupnog pada tlaka. Razvijajuće hidrodinamičke i toplinske regije, odnosno područja, mogu predstavljati veći udio u ukupnoj duljini, a lokalni koeficijent prijenosa topline veći je u ovoj regiji od potpuno razvijene regije (Kandlikar i sur., 2014.). Fluid se često smatra toplinski razvijenim nakon određene duljine l_t , definirane jednadžbom 21 za laminarni tok u ravnom kanalu (Adams i sur., 1998.).

$$\frac{l_t}{D_h} = c Re Pr \quad (21)$$

Gdje je Re Reynoldsov broj (omjer inercijskih i viskoznih sila), a Pr Prandtlov broj (omjer impulsa i toplinske difuzivnosti). Vrijednost konstante c , često se kreće između 0,05 i 0,1 (Kandlikar i sur., 2014.), ali pokazalo se da je bliže 0,02 kada su korišteni pravokutni kanali s omjerom stranica od 10 ili više (Lee i sur., 2006.). To dovodi do toga da duljina toplinskog ulaza iznosi između 5-15% ukupne duljine reaktora za proučavane uvjete, gdje je omjer kanala bio 10.

2) Nesigurnosti u eksperimentalnim mjerenjima: Steinke i Kandlikar definirali su ukupnu nesigurnost u izračunu Nusseltovog broja, δNu , a pojmovi relevantni za proučavani sustav prikazani su u jednadžbi 22:

$$\delta_{Nu} = Nu \left[\left(\frac{\delta k_f}{k_f} \right)^2 + 4 \left(\frac{\delta T_s}{T_s} \right)^2 + 2 \left(\frac{\delta T_{c,i}}{T_{c,i}} \right)^2 + 2 \left(\frac{\delta T_{c,o}}{T_{c,o}} \right)^2 + 3 \left(\frac{\delta l}{l} \right)^2 + 5 \left(\frac{\delta w}{w} \right)^2 + 4 \left(\frac{\delta d}{d} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (22)$$

k_f – toplinska vodljivost kapljevine

T_s – temperatura površine zida

$T_{c,i}$ – ulazna temperatura kapljevine

$T_{c,o}$ – izlazna temperatura kapljevine

l – duljina

w – širina

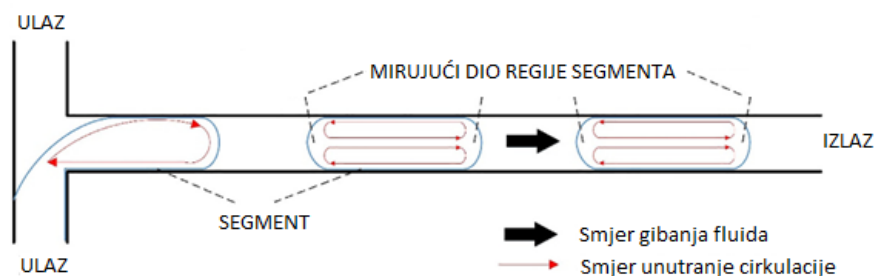
d – dubina kanala

Da bi se nesigurnost svela na najmanju moguću mjeru, nije važno samo točno izmjeriti temperaturu, već osigurati da temperatura na izlazu ne bude preblizu toplinskoj ravnoteži s temperaturom omotača/plašta. Uz to, dimenzije kanala moraju biti dobro poznate, jer to igra veliku ulogu u ukupnoj nesigurnosti.

3) Dvosmislenost u određivanju toplinskog graničnog stanja: Mikrokanali mogu imati složene granične uvjete koji uvelike mijenjaju teorijska predviđanja. Stalni toplinski tok se pretpostavlja pri zagrijavanju kapljevine iz električnog izvora (npr. mikročipa ili električnog grijača), dok se toplina stijenke pretpostavlja za fazne promjene ili reakcije na određenoj temperaturi. Često stvarno granično stanje može ležati između konstantnog fluksa i konstantne temperature stijenke (Kandlikar i sur., 2014.). Također je važno uzeti u obzir različite stijenke kanala. Neki mikroreaktorski sustavi imaju jednu stranu izoliranu silicijskim ili staklenim pločama dok drugi imaju tanke stijenke između kanala koji djeluju više poput lamela. Pri numeričkom rješavanju problema prijenosa topline u reaktorima sa zidovima između kanala, zidovi se često mogu smatrati jednodimenzionalnima za potrebe proračuna kondukcije (Lee i sur. 2006.).

2.2.4. Prijenos tvari i topline pri segmentiranom strujanju

Napisano je mnogo radova i knjiga koji sadrže vrijedne informacije o prijenosu tvari u višefaznim reakcijama. Pri pojavi segmentiranog strujanja svaki segment predstavlja zasebni podvolumen dobro definirane međufazne površine koja je bitna za prijenos tvari.



Slika 4. Prikaz unutarnje cirkulacije (konvekcije) segmenta uzduž reaktora malog promjera cijevi.

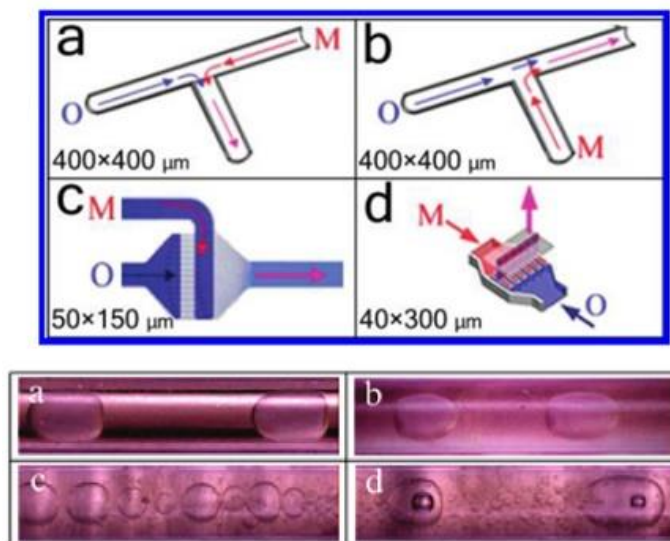
Provode se dva principa transportnih mehanizama, a to su međufazna difuzija između susjednih segmenata različitih faza i konvekcije unutar samog segmenta. Za većinu kemijskih procesa koji se odvijaju u višefaznim sustavima, difuzija je limitirajući korak (Häusler i sur., 2012). Smanjenjem dimenzija reaktora dolazi do smanjenja karakteristične udaljenosti koju molekule moraju prijeći, što dovodi do značajnog skraćivanja vremena difuzije. Prilikom laminarnog strujanja miješanje je slabo. Kako je put difuzije kratak, miješanje je poboljšano, a vrijeme potrebno za miješanje skraćeno na nekoliko milisekundi (Illg i sur. 2010.). Prema nekim proračunima, kada se unutarnji promjer kanala smanji četiri puta (s 1,00 mm na 0,25 mm), vrijeme difuzije je skraćeno 16 puta (Al-Rawashdeh 2013.). Difuzijski procesi odvijaju se prema 2. Fickovom zakonu koji korelira vremensku promjenu koncentracije te produkt koeficijenta difuzije i koncentracijskog gradijenta. Male molekule, koje karakteriziraju veće vrijednosti koeficijenta difuzije, mogu brzo difundirati i raspodijeliti se između faza već i kod malih vremena zadržavanja. Zhao i sur. (2007.) ispitivali su svojstva prijenosa vode, n-butanola i jantarne kiseline u mikrokanalima s T-spojem na ulazu, predlažući korelacije za predviđanje koeficijenta volumnog prijenosa tvari. Međutim, malo je istraživanja provedeno na prijenosu tvari kapljevina-kapljevina s povećanjem dimenzija mikroreaktora u milireaktore. Woitalka i sur. 2014. istraživali su prijenos tvari kapljevina-kapljevina na tri skale različitih duljina korištenjem standardnih mikroreaktora i dva Corningova reaktora. Zaključili su da interakcije između fluida i stijenke osiguravaju disperziju i prijenos tvari između faza što omogućava skalabilnost reaktora od mikro do mili-ljestvice. Plouffe i suradnici (2016. B) razvili su pristup za određivanje brzine rasipanja kinetičke energije za uvećanje mikroreaktora, pokazujući da bi ukupni koeficijenti

prijenosa tvari za veći mikoreaktor mogli biti slični onima za manji mikoreaktor s istom brzinom rasipanja energije. I akademske i industrijske zajednice nastoje povećati mikoreaktore do milireaktora (Al-Rawashdeh i sur., 2012.; Potdar i sur., 2019.; Rodríguez-Guerra i sur., 2016.), ali ovisnost učinka prijenosa tvari kapljevina-kapljevina o karakterističnoj dimenziji nepoznata je u rasponu od mikro do mili-ljestvice. Iako je utjecaj promjera mikrokanala na prijenos tvari istražen na mikoreaktoru (< 1 mm) (Ghaini i sur., 2010.; Kashid i sur., 2007.; Sattari-Najafabadi i sur., 2018.), nije preporučljivo izravno primijeniti ove rezultate na mili-ljestvici (> 1 mm). Promjena dominantne sile utječe na karakteristike protoka i prijenosa tvari u reaktoru. Wang i sur., 2020. istraživali su uzorak protoka i prijenos između dvije kapljevite faze na mikro i mili ljestvici pomoću tri mikoreaktorska sustava karakterističnih promjera 0,8 mm, 1,6 mm i 3,0 mm kako bi istraži skalabilnost mikoreaktora. Učinci brzine strujanja kapljevine i volumnog protoka na koeficijent volumnog prijenosa tvari kvantificirani su pri različitim karakterističnim dimenzijama za različite profile strujanja, kako bi se sveobuhvatno proučili učinci povećanja na učinak prijenosa tvari u mikoreaktoru. Porastom hidrodinamičkog promjera, režim strujanja postupno prelazi iz strujanja kontroliranog površinskom napetošću u strujanje kontrolirano gravitacijom.

2.2.5. Prijenos tvari i topline s pasivnim mikromiješalicama

Proučavanjem radova u kojima su korištene pasivne mikromiješalice za povećanje brzine prijenosa tvari između dvije faze koje bi inače bile u režimu segmentiranog strujanja pokazuju da je reaktor s mikromiješalicom vrlo pogodan za brze reakcije u sustavu kapljevina-kapljevina (Hessel i sur. 2009., Gutmann i sur. 2016., Martin i sur. 2011.), Plouffe i sur. su istraživali ovisnost režima protoka o odabiru otapala (Plouffe i sur. 2016. B) i strukturi mikromiješalice (Plouffe i sur. 2016. A). Utvrđeno je da bi sustavi s niskom međupovršinskom napetošću mogli prijeći iz segmentiranog u paralelni obrazac strujanja (Ufer i sur. 2011.), dok to kod sustava s većom međupovršinskom napetošću nije slučaj. U slučaju paralelnog strujanja potrebno je dulje vrijeme za ostvarivanje iste propusnosti koju je moguće ostvariti kod segmentiranog strujanja, zbog relativno male međufazne površine i prijenosa tvari samo difuzijom. Osim toga, međufazna površina se ne može mijenjati promjenom brzine strujanja što je jedna od osnovnih značajki segmentiranog strujanja. Naime, povećanjem brzine strujanja veličina segmenta se smanji pri čemu se povećava međufazna površina. Pokazalo se da se u segmentiranom obrascu volumni koeficijent prijenosa tvari (K_{LA}) povećava s protokom, dok prijelaz iz segmentiranog u paralelni profil strujanja uzrokuje značajan pad K_{LA} zbog smanjene međufazne površine dostupne za

prijenos tvari. Utvrđeno je da profil u kojem imamo sitnije i bolje dispergirane kapljice ima najvišu vrijednost K_{La} , koja se povećava s protokom. Primjer takvih strujanja u sintezi biodizela prikazan je na slici 5.



Slika 5. Uzorci strujanja u PVC cijevi ($d= 1,2$ mm) na izlazu iz mikromiješalica: (a) T-miješalica (b) J-miješalica, (c) RIMM, (d) SIMM-V (Sun 2009.).

U studiji koja uključuje različite geometrije reaktora (Plouffe i sur. 2016. A, također je pokazano da je K_{La} samo funkcija prosječne disipacije turbulentne kinetičke energije, ε i tlaka para otapala nakon što protok dosegne režim mjehuričastog strujanja, neovisno o geometriji reaktora, što ukazuje na to da idealna mikromiješalica za brze reakcije kapljevina-kapljevina mora postići mjehuričasto strujanje na najmanjoj mogućoj ε . Istražujući različite mehanizme miješanja u mikromiješalici, otkriveno je da zakrivljene mikromiješalice omogućuju stvaranje paralelnog strujanja, dok u mikromiješalicama temeljenim na preprekama to nije slučaj. Paralelni protok uzrokovan je razlikom u gustoći dviju faza, gdje se faza veće gustoće nalazi na vanjskom rubu krivulje zbog centrifugalnih sila. Za povećanje brzine međufaznog prijenosa tvari treba izbjegavati paralelni protok zbog smanjene konvekcije u svakoj fazi, zajedno sa smanjenom specifičnom površinom dostupnom za prijenos tvari u usporedbi s režimima segmentiranog ili mjehuričastog strujanja.

2.3. Upotreba CFD u analizi mikro i milireaktora

Računalna dinamika fluida (engl. Computational Fluid Dynamics – CFD) je primijenjena znanost gdje se znanja i zakonitosti s područja mehanike fluida kombiniraju s računalnim programima pri čemu se stvaraju računalni modeli koji opisuju strujanja ili specifične probleme

unutar mehanike fluida. CFD se također može nazvati vještinom predviđanja obrazaca toka fluida, prijenosa tvari i topline, kemijskih reakcija itd. pomoću numeričkog rješavanja matematičkih jednadžbi koje ih opisuju. Za razliku od statike fluida koja se može dovoljno dobro modelirati tradicionalnim, analitičkim metodama, problemi dinamike fluida su izrazito kompleksni i teško mjerljivi te je računalno modeliranje danas jedini način uvida u pojave unutar fluida u gibanju. CFD je posljednjih godina evoluirala te se danas njome modeliraju i kemijski te termodinamički procesi. Korištenje rezultata CFD analize u konceptualnim studijama novog dizajna, redizajna te u rješavanju problema pri detaljnom razvoju proizvoda pruža vrijedan uvid u razvoj tehnologija potrebnih za izvedbu učinkovitih i kompaktnih reaktora i reaktorskih sustava. Sam dizajn mikro i milireaktora može se poboljšati primjenom CFD zbog toga što ovaj alat može opisati hidrodinamiku u vrlo složenim situacijama, npr. u višefaznim reakcijskim sustavima. Nadalje, CFD omogućava potpuni opis pojava koje upravljaju radom reaktora, postajući tako moćan alat za usmjeravanje dizajna, kao i za ispitivanje mogućnosti uvećanja procesa.

Iako se CFD temelji na teorijskom pristupu ima puno sličnosti i s eksperimentalnim pristupom, jer se iz jednog numeričkog rješenja nekog problema ne može zaključivati o utjecaju pojedinih parametara integralnih veličina poput protoka ili momenta te brzine i tlaka u konačnom broju točaka područja strujanja. Danas ne postoje egzaktni matematički dokazi o jedinstvenosti rješenja Navier-Stokesovih jednadžbi, niti postoji teorija koja bi egzaktno govorila o točnosti rješenja nelinearnih parcijalnih diferencijalnih jednadžbi. Pri simulaciji složenijih problema može se dogoditi da numerički postupak (uz određene postavke parametara numeričke simulacije) ne konvergira, te je za provođenje simulacije potrebno imati i određena iskustva (Džijan 2010.).

S obzirom da CFD postavlja simulaciju eksperimenta na računalu i rješavanje pomoću matematičkih modela potrebno je znati određene teorijske postavke o hidrodinamici, grani mehanike fluida koja proučava fluide koji struje i prijenosu tvari i topline u reaktorima s malim promjerom cijevi.

Postupak započinje numeričkom simulacijom kada se radi s komercijalnim programom poput ANSYS FLUENT-a koji u sebi već ima ugrađen matematički model. Potrebno je definirati problem i odabrati odgovarajući matematički model koji je prikazan sustavom parcijalnih diferencijalnih jednadžbi (PDJ). Svaki sustav jednadžbi ima opće rješenje, a posebno rješenje je definirano početnim i rubnim uvjetima specifičnim za promatrani problem. Drugi korak u numeričkoj simulaciji je numerički riješiti postavljene matematički model. Numeričko rješavanje

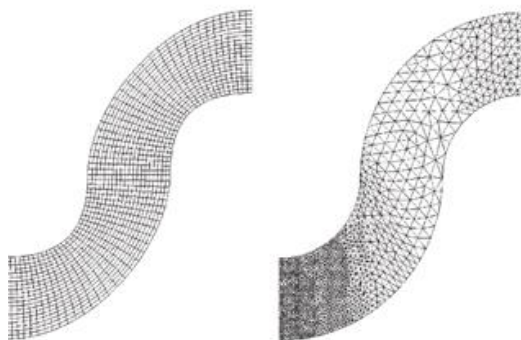
sastoji se iz tri koraka. U prvom se diskretizira područje proračuna, a rezultat diskretizacije prostora nazivamo geometrijskom mrežom. Diskretizacija jednadžbi provodi se nekom od metoda (navedene dalje u tekstu), a rezultat diskretizacije PDJ na zadanoj geometrijskoj mreži je sustav algebarskih jednadžbi (ako je polazna diferencijalna jednadžba linearna dobije se sustav linearnih algebarskih jednadžbi). Nakon što je numeričko rješenje dobiveno, slijedi njegova analiza, koja podrazumijeva prikaz, skalarnih, vektorskih i tenzorskih polja, integraciju protoka, sile, momenata, toplinskih tokova i sl., te dijagramski prikaz željenih veličina. Pri generiranju mreže treba voditi računa o rubnim uvjetima. Algoritmi danas rade s adaptivnim mrežama (mreže koje se u postupku rješavanja automatski proglašuju u području velikih gradijenata, odnosno prorjeđuju u područjima gdje se rješenje ne mijenja značajno). Procesor je program koji numerički rješava željeni matematički model sa zadanim početnim i rubnim uvjetima. Može imati ugrađeni matematički model (FLUENT) ili biti temeljen na objektnom programiranju gdje korisnik zadaje matematički model koji u drugom programu (npr. OpenFoam) rješava probleme strujanja višefaznog fluida (Đijan 2010.)

2.3.1. Numeričke metode za rješavanje jednadžbi prijenosa

Fenomeni prijenosa obično se opisuju prema matematičkom okviru kontinuiranih polja što rezultira matematičkim modelima u obliku PDJ (Payre, 2007.). Da bi se takav sustav mogao riješiti, domena toka se dijeli na mrežu volumena i parcijalne diferencijalne jednadžbe se diskretiziraju u sustav algebarskih jednadžbi koji se rješava nekom od iteracijskih metoda. Rješenje sustava algebarskih jednadžbi daje niz podataka o brzinama, tlakovima i skalarnim veličinama (kao što su tlak, temperatura ili koncentracija tvari) za svaki volumen na mreži domena toka (van Sint Annaland i sur., 2006).

Tri najraširenije metode za numeričko rješavanje PDJ su:

- metoda konačnih razlika (engl. *finite-difference method* – FDM)
- metoda konačnih elemenata (engl. *finite element method* – FEM)
- metoda konačnih volumena (engl. *finite volume method* – FVM)



Slika 6. Strukturirana (lijeva) i nestrukturirana (desna) numerička mreža (Hessel i sur., 2004.).

U CFD-u tipična jednačba konvekcijsko-difuzijskog tipa (jednačba 23):

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i \varphi)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) + S_\varphi \quad (23)$$

ρ – gustoća

u_i – brzina fluida

Γ – difuzivnost

φ – konvekcijski član

S_φ – izvorski član

Jednačba opisuje transport veličine skalarnog polja Φ konvekcijom (drugi član s lijeve strane) i difuzijom (prvi član s desne strane), dopunjen izvorskim članom S_φ . Gore navedene tri metode temelje se na različitim strategijama za dobivanje približnih rješenja φ . Sve se metode oslanjaju na diskretizaciju računске domene, tj. numeričku mrežu. Kako bi se unaprijed klasificirale dvije najvažnije vrste, na slici 6 prikazane su strukturirana (lijeva) i nestrukturirana (desna) mreža. Dvodimenzionalna strukturirana mreža sastoji se od četverokutnih elemenata i, osim nekoliko posebnih slučajeva, topološki je ekvivalent pravokutnoj mreži. 2D nestrukturirana mreža ima općenitiju povezanost računskih ćelija i može se graditi od trokutastih ili četverostranih elemenata ili njihovom kombinacijom.

Unutar metode konačnih razlika (FDM), izvedeni pojmovi koji se pojavljuju u jednačbi aproksimiraju se izrazima konačnih razlika na svakom čvoru mreže. Na jednodimenzionalnoj mreži izvedenica funkcije u točki i mogla bi se približno izraziti vrijednostima ove funkcije u točkama $i - 1$ i $i + 1$ putem razvijanja Taylorovog reda. Na taj se način parcijalne diferencijalne jednačbe pretvaraju u sustav algebarskih jednačbi. Nedostatak FDM-a je što je vrlo

jednostavan za primjenu na pravokutnoj ili strukturiranoj mreži. Međutim, na složenijim geometrijama mreže formulacija FDM-a može biti izazov. FDM općenito nije konzervativna metoda diskretizacije pri čemu često upravljačke jednačbe obuhvaćaju lokalne veličine kao što su masa ili moment. Ako shema numeričke aproksimacije ne udovoljava istim zakonima očuvanja, pruzročena su ozbiljna odstupanja od točnog rješenja, što se često događa korištenjem FDM-a.

Metoda konačnih volumena (FVM) usko je povezana s FDM-om u mjeri u kojoj se parcijalna diferencijalna jednačba pretvara se u sustav algebarskih jednačbi. Međutim, unutar FVM-a sustav algebarskih jednačbi dobiva se integriranjem diferencijalne jednačbe u takozvane kontrolne volumene koji obuhvaćaju čvorove, mreže, volumen i integral površine polja. Na taj se način dobiva konzervativni sustav diskretizacije. FVM je primijenjen i na složene geometrije mreže.

Metoda konačnih elemenata (FEM) temelji se na funkcijama oblika koje su definirane u svakoj mrežnoj ćeliji. Nepoznata funkcija Φ lokalno se proširuje u osnovi funkcija oblika, koje su obično polinomi. Koeficijenti širenja određeni su Ritz-Galerkinovim varijacijskim principom (Courant i Hilbert 1993.), što znači da rješenje odgovara minimizaciji funkcionalnog oblika ovisno o stupnjevima slobode sustava. Stoga FEM ima određena svojstva optimalnosti, ali nije nužno konzervativna metoda. FEM je idealno prikladan za složene mreže, a redosljed aproksimacije može se lako povećati.

U CFD-u samo su posljednje dvije metode implementirane u komercijalne programe. FVM se pokazao robusnim i stabilnim, a kao konzervativni sustav diskretizacije ima ugrađeni mehanizam za izbjegavanje pogrešaka. Iz tog razloga, mnogi vodeći komercijalno dostupni CFD alati, poput CFX4 / 5, Fluent i Star-CD, temelje se na FVM-u.

Za rješavanje svakog pojedinog problema opisanog jednačbom 23 u sustav se uvode početni i rubni uvjeti koji zavise o karakterističnim geometrijskim granicama promatranog problema. Postoje razni oblici tipa granica, a četiri najčešća tipa su: ulazna granica, izlazna granica, zid i ravnina simetrije. Fizikalno ulazna granica označava ulaz fluida u domenu te je najčešće zadana Dirichletovim rubnim uvjetom brzine i von Neumanovim uvjetom za tlak. Na izlaznoj granici postavlja se von Neumanov rubni uvjet za brzinu i tlak, a predstavlja izlaz fluida iz domene. Zid predstavlja nepropusnu granicu, a za viskozno strujanje brzina je jednaka nuli na zidu (Virag i Džijan 2014.).

2.3.2. Utjecaj mikromiješalica na kemijski proces

Miješanje je jedna od ključnih komponenti u kemijskom procesu, posebno u mikroreaktorima. Dobrim miješanjem postiže se bolja kontrola kvalitete konačnog proizvoda i njegovih svojstava u skladu sa specifikacijama proizvoda. Međutim, loše miješanje će rezultirati nehomogenom raspodjelom proizvoda kojem sigurno nedostaje konzistentnost sa željenom specifikacijom. Studija ponašanja miješanja u mikroreaktorima presudna je zbog laminarnog strujanja u mikrokanalima. Zajedno s napretkom u tehnologiji, ispitivanje miješanja može se provesti pomoću CFD simulacija. Neučinkovito miješanje u mikroreaktorima prvenstveno je posljedica laminarnog strujanja kapljevine stoga je to postalo važan i značajan ključni interes za istraživače na području mikroreakcijskog inženjerstva. Trenutna istraživanja koja se provode uključuju eksperimentalni rad, teorijske studije i numeričke metode. Istraživanje se često provodi zajedno sa simulacijom računalne dinamike fluida (Salim 2011.).

Dizajniranje mikromiješala se zasniva na metodi pokušaja i pogreške koji obično rezultira neučinkovitim i nedovoljno optimiranim dizajnom. Pitanja koja se povezuju s miješanjem, su komplicirana i ponekad neintuitivna jer su rezultati izvedeni iz složene integracije između mehanike fluida, prijenosa tvari i energije kao i same reakcije (Falk i Commenge 2010.). Ipak, industriji je skupo primijeniti metodu pokušaja i pogreške za novi proizvod u komercijalnoj industriji bez točnih teorijskih znanja zajedno s odgovarajućom metodom ispitivanja i podržanim postupkom modeliranja. Pojava lošeg miješanja, ako postoji, može dovesti do povećanja troškova i smanjenja količine krajnjeg produkta. Modeliranjem je važno predvidjeti ponašanje miješanja prije dizajniranja procesa. Modeliranjem i simulacijom miješanje se može optimizirati korištenjem metode pokušaja i pogreške uključenih parametara..

Indeks miješanja jedna je od karakterističnih veličina za miješanje Maeng i sur., 2006. proučavali su model miješanja kapljevine s pasivnim mikromiješalicama i predloženo je definiranje indeksa miješanja na sljedeći način (jednadžba 24):

$$M = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - C_{in})^2} \quad (24)$$

C_i – lokalna, bezdimenzijska koncentracija na čvoru određenog kanala poprečnog presjeka

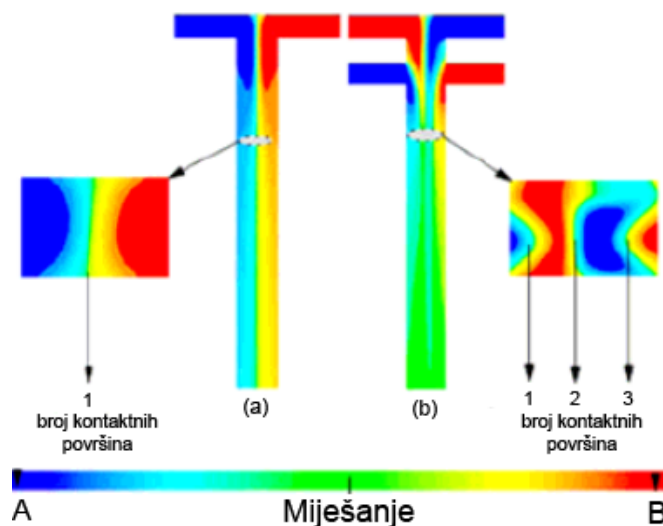
C_{in} – je bezdimenzijska, prosječna koncentracija na ulazu, na spoju kanala u obliku slova Y

N – broj čvorova na presjeku

Indeks miješanja jednak je 0 pri potpunom miješanju obje kapljevine i 0,5 na ulazu.

Tijekom simulacije projekta uvjeti rada moraju biti stalni kako bi se postigli dobri i točni rezultati temeljeni na stvarnom procesu. Bałdyga 1992. je izvijestio o čimbenicima koji utječu na miješanje, a ti čimbenici variraju ovisno o vrsti industrijskog procesa. Međutim, tipični čimbenici koji utječu na miješanje obično su: tlak, temperatura, površina i brzina, geometrijski dizajn i konfiguracija dotoka.

Poboljšanje geometrijskog dizajna (Mansur i sur., 2008.; Matsunaga i sur., 2013.) dodatkom novih geometrija unutar postojećeg sustava poput prepreka, oštih zavoja, nagnutih zidova ili čvorišta uzrokuju diskontinuiranost protoka čime se omogućava međumolekulska interakcija uslijed promjena u smjeru protoka što uzročno poboljšava performanse samog miješanja.



Slika 7. Međufazna površina za reakciju u T i DT mikromiješalici (Mansur i sur., 2008.).

Mansur i sur., 2008. analizirali su režim strujanja u T- i DT-mikromiješalicama u laminarnim uvjetima (slika 7). U simulacijama, DT-mikromiješalica daje bolje performanse miješanja u odnosu na T-mikromiješalicu. Broj kontaktnih područja s DT-mikromiješalicom veći je od broja dodirnog područja s T-mikromiješalicom, čime se smanjuje udaljenost za međumolekulsku difuziju.

2.3.3. CFD modeliranje segmentiranog strujanja kapljevina-kapljevina

Različite metode su dostupne za modeliranje strujanja nemješljivih kapljevina, ali metoda volumena fluida (engl. *Volume of Fluid* – VOF) je intenzivno korištena (van Sint Annaland i sur., 2014.). VOF formulacija temelji se na činjenici da dva ili više fluida (ili faza) međusobno ne

prodiru jedni u druge. Za svaku dodatnu fazu u modelu uvodi se nova varijabla: volumni udio faze u kontrolnom volumenu α_i . Za nestlačivo strujanje smatra se da se gustoće fluida ne mijenjaju. U svakom volumenu, volumni udjeli zajedno zbrojeni moraju davati jedan (Hirth i Nichols 1981.). Ova metoda ima nekoliko prednosti: razumnu točnost, jednostavnost u primjeni i mogućnost rješavanja kompleksnih površinskih tokova (Kashid i sur., 2011.).

VOF metodologija opisana u komercijalnom CFD paketu FLUENT (Fluent, 2013.) za izotermno strujanje dviju njutonovskih kapljevina konstantne gustoće koje su nemiješljive na molekularnoj ljestvici, jednadžbe možemo zapisati (jednadžba 25 i 26):

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla(uu) = -\frac{1}{\rho}(\nabla p + \mu \nabla^2 u) + \frac{1}{\rho} F_{SF} \quad (25)$$

$$\nabla u = 0 \quad (26)$$

u – brzina

p – tlak

F_{SF} – kontinuum površinske sile

ρ – gustoća

μ – dinamička viskoznost

Jednadžba ovisi o volumnim udjelima svih faza i o svojstvima gustoće i viskoznosti. Međupovršina između dva fluida praćena je volumnim udjelom α_k . Evolucija ove funkcije se formulira kao glavni problem u prijenosu te se koristi jednadžba 27 za konvekciju:

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} + u \nabla \alpha_k = 0 \quad (27)$$

Gornja jednadžba obično se rješava za sekundarnu fazu što se definira na temelju eksperimentalnih opažanja. U sustavu segmentiranog profila strujanja, kapljevina koja teče okružena zatvorenim segmentima smatra se sekundarnom fazom. Bez eksperimentalnih dokaza, može se prosuditi i iz svojstva močenja (hidrofilno / hidrofobno) kanala zida.

U reaktorima promjera cijevi ≥ 3 mm gravitacijski utjecaj na profil strujanja je značajan, dok je efekt napetosti površine prilično mali za razliku od mikrostrukturiranih reaktora gdje profil strujanja znatno ovisi o napetosti površine, viskoznim i inercijskim efektima, dok je utjecaj gravitacije zanemariv.

2.4. Reaktori s oscilirajućim tokom fluida

Reaktori s oscilirajućim tokom fluida omogućavaju potencijalno rješenje slabijih performansi milireaktora s obzirom na klasični mikoreaktor. Posljedica oscilirajućeg rada je visok prijenos tvari i topline pri čemu se koriste male brzine strujanja te su reaktori prihvatljive duljine i za spore reakcije (Mongeon i sur., 2016.). Navedene pozitivne karakteristike ostvaruju se zbog dobrog miješanja u reaktoru gdje se stvaraju vrtlozi pri sudaru generiranog vala fluida uslijed unutarnjih pregrada.

Reaktore s oscilirajućim tokom fluida možemo podijeliti na (Zheng i Mackley 2008.):

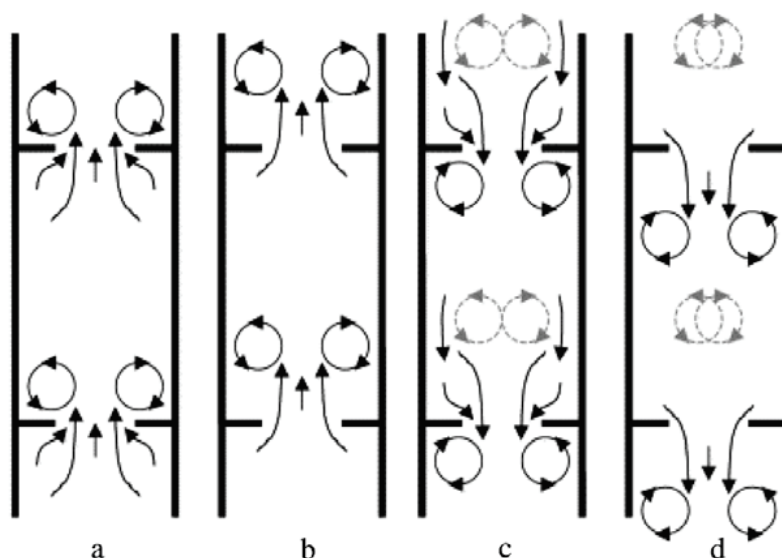
1. Oscilirajući reaktor s pregradama (engl. *Oscillatory Baffled Reactor*)
 - Odvijaju se šaržni i polušaržni procesi, postavljen najčešće vertikalno
 - Osciliranje fluida se postiže djelovanjem klipova postavljenih s donje strane reaktora ili pomicanjem seta pregrada pomoću mehaničke sile čiji izvor se nalazi s gornje strane
2. Kontinuirani reaktor s oscilirajućim tokom (engl. *Continous Oscillatory Baffled Reactor*)
 - Za kontinuirane procese, postavljen horizontalno, vertikalno ili pod kutom
 - Najčešće korišten od ove 3 vrste reaktora
3. Cijevni reaktor s pregradama (engl. *Tube Baffled Reactor*)
 - Sličan kontinuiranom reaktoru s oscilirajućim tokom, ali se ne koriste oscilacije. Uniformno miješanje se postiže strujanjem fluida kroz set perforiranih pregrada postavljenih u unutrašnjost reaktora što dovodi do stvaranja vrtloga u prostoru koji se nalazi između pregrada, kao kod tzv. statičkih miješalica
 - Omogućava dobar prijenos tvari i topline

U reaktorima s oscilirajućim tokom cjelokupni volumen fluida oscilira, a povratni tok fluida se periodički sudara s pregradama formirajući vrtloge koji se nalaze s obje strane pregrada. Vrtlozi omogućavaju aksijalno i radijalno miješanje u prostoru između dvije uzastopne pregrade duž cijelog reaktora. Intenzitet miješanja ovisi o oscilaciji, odnosno amplitudi i frekvenciji oscilacije. Glavna prednost oscilirajućeg toka je je mogućnost preciznog kontroliranja i široki opseg načina strujanja fluida od laminarnog do potpuno turbulentnog. Kontroliranjem uvjeta osciliranja omogućava se minimalna aksijalna disperzija te da raspodjela vremena zadržavanja ne ovisi o brzini fluida na ulazu (Smith i Mackley 2006.), što znači da i pri malim brzinama fluida (inače

je to laminaran tok) postiže učinkovito radijalno miješanje kao da je tok turbulentan (za što su inače potrebne puno veće brzine strujanja). Zbog toga reaktor s oscilirajućim tokom omogućava šaržnim procesima s dugim reakcijskim vremenom da se odvijaju kontinuirano. U šaržnim reaktorima s miješanjem karakteristike miješanja ovise o dimenzijama sustava te prilikom uvećanja procesa dolazi do stvaranja zona smanjene učinkovitosti miješanja.

Mehanizam miješanja pomoću oscilirajućeg toka (slika 8):

- Početak udarnog vala
- Maksimalna brzina udarnog vala
- Početak povratnog vala
- Maksimalna brzina povratnog vala



Slika 8. Mehaniizam miješanja u reaktoru s oscilirajućim tokom fluida. Shematski prikaz vrtloga u trenutku: a) početka udarnog vala, b) maksimalne brzine udarnog vala, c) početka povratnog vala i d) maksimalne brzine povratnog vala. (Ni i sur., 2003.).

2.4.1. Geometrijska i dinamička sličnost

Reaktori s oscilirajućim tokom fluida predstavljaju noviju vrstu reaktora čiji rad se zasniva na osciliranju samog toka fluida. Osciliranje fluida povećava miješanje u većoj mjeri nego što utječe na samo povećanje kontaktne površine. Pregrade (prstenovi) su postavljene na udaljenosti približno $1,5 D$, a primarni mehanizam miješanja je stvaranje vrtloga (Stonestreet i Harvey 2002.). Projektiranje ovakvih reaktora zasniva se na održavanju geometrijske i dinamičke

sličnosti pri čemu se koriste razne bezdimenzijske značajke i druge empirijske korelacije specifične za oscilirajući tok.

Geometrijska sličnost ostvaruje se održavanjem dvije geometrijske vrijednosti konstantnima:

- 1) Razmak između pregrada, L (jednadžba 28)
- 2) Faktor površine otvorenog dijela pregrade (prstena), S (jednadžba 29)

$$L = 1,5D \quad (28)$$

$$S = \frac{d_0^2}{D^2} \quad (29)$$

d_0 – promjer otvora

D – unutrašnji promjer reaktora

Površina otvorenog dijela pregrade ima vrijednost opsega 0,2-0,4, najčešća vrijednost 0,25 kada promjer otvora ima vrijednost jedne polovine unutrašnjeg presjeka, D (Smith i Mackley 2006.). Razmak između pregrada utječe na dužinu i oblik vrtloga, dok d_0 kontrolira širinu formiranih vrtolga u ćeliji reaktora s oscilirajućim tokom. Ukoliko je razmak premali, suzbija se formiranje vrtloga što ograničava njihov rast i umanjuje preporučeno radijalno miješanje u svakoj ćeliji. Ukoliko je razmak prevelik, javlja se suprotan efekt, vrtlozi formirani iza pregrade ne mogu efektivno ući u iduću ćeliju, dolazi do stagnacije klipnog strujanja, vrtlozi se rasipaju i umanjuju (Stonestreet i Harvey 2002.). Dinamika miješanja fluida s oscilirajućim tokom definira se pomoću nekoliko osnovnih bezdimenzijskih značajki: klasični Reynoldsov broj, Re_n , oscilirajući Reynoldsov broj, Re_o i Strouhalov broj, St_r (Ni i Gough 1997.)

Brounold i suradnici su definirali jedan od dva bezdimenzijska broja koji kontroliraju mehaniku fluida u reaktoru s oscilirajućim tokom, oscilirajući Reynoldsov broj (jednadžba 30), a kutna brzina oscilacija prikazana je jednadžbom 31 (Brunold i sur., 1989.):

$$Re_o = \frac{\omega x_0 \rho D}{\mu} \quad (30)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (31)$$

x_0 – amplituda oscilacija

ω – kutna brzina oscilacija

f – frekvencija oscilacija

Amplituda x_0 i frekvencija f oscilacija predstavljaju dva najznačajnija operativna parametra u reaktorima s oscilirajućim tokom (Hamzah i sur., 2012.). Povećanje frekvencije i amplitude utječe da se i koeficijent prijenosa tvari $k_L a$ poveća. S obzirom da su oscilacije obično oblika sinusoide, pomak x (jednadžba 32), brzina u (jednadžba 33) i ubrzanje a (jednadžba 34) imaju slijedeće vremenske ovisnosti - maksimalna brzina jednog ciklusa oscilacija je $x_0 \omega$.

$$x = x_0 \sin(\omega t) \quad (32)$$

$$u = x_0 \omega \cos(\omega t) \quad (33)$$

$$a = -x_0 \omega^2 \sin(\omega t) \quad (34)$$

Za Re_o vrijednosti 100-300 vrtložni prstenovi se aksisimetrično formiraju u svim ćelijama između pregrada, strujanje pokazuje karakteristike bliske klipnom strujanju. Povećanjem vrijednosti Re_o simetrija se narušava, miješanje je intenzivnije i kaotičnije – slično miješanju u reaktorima s mehaničkim miješanjem (Stonestreet i Harvey 2002.)

Druga bezdimenzijska značajka koja opisuje mehaniku fluida u reaktoru s oscilirajućim tokom je Strouhalov broj (jednadžba 35) koji predstavlja mjeru efektivnog širenja vrtloga. Definiran je kao omjer unutarnjeg presjeka reaktora i duljine klipa za formiranje oscilacija

$$St_r = \frac{D}{\mu 4\pi x_0} \quad (35)$$

Povećanjem vrijednosti Strouhalovog broja povećava se i bezdimenzijska srednja duljina vrtloga koji nastaje prilikom oscilacije fluida. Frekvencijski odziv proporcionalan je porastu brzine (Reis i sur., 2005.).

Odnos Re brojeva toka s oscilacijama i bez oscilacija, tj. odnos njihovih brzina određen je (jednadžba 36):

$$\psi = \frac{Re_o}{Re_n} \quad (36)$$

Reaktori s oscilirajućim tokom predstavljaju noviju vrstu uređaja u kojem se postiže dobro miješanje fluida neovisno o vrijednosti Reynoldsovog broja na ulazu, nego samo od uvjeta parametara oscilacija – frekvencije i amplitude. Navedene karakteristike omogućavaju da pri malim vrijednostima strujanja fluida, koje bi u klasičnom cijevnom reaktoru dale laminarno strujanje, dobije približno čepoliko strujanje fluida. Zbog toga su ove vrste reaktora pogodne za reakcije koje dugo traju i veliki broj šaržnih procesa se može prevesti u kontinuirane uz smanjenje

unosa energije i dimenzija uređaja. Mehanizam miješanja se ne mijenja prilikom uvećanja procesa s laboratorijskog na industrijsku razinu, što nije slučaj kod šaržnih reaktora.

Kombinacija pregrada i oscilirajućeg toka stvara turbulentno strujanje fluida što dovodi do povećanja učinkovitosti u prijenosu tvari i topline uz mala smična naprezanja. Navedene pozitivne karakteristike omogućavaju intenzifikaciju procesa pa se reaktori s oscilirajućim tokom fluida koriste u različitim industrijama poput prehrambene, kemijske, farmaceutske itd.

Nedostaci reaktora su u tome što plinovita faza prigušava oscilacije fluida, volumni udio plina u sustavu je ograničen do 15% što znači da ovakav tip reaktora nije pogodan za reaktante i produkte u plinovitom stanju. Prisutnost čvrste faze također utječe na širenje oscilacija fluida i intenzitet miješanja. Istraživanja su pokazala da se ova vrsta reaktora može primijeniti ukoliko udio čvrste faze nije viši od 30 % (ovaj postotak ovisi o raspodjeli veličina čestica, gustoći itd.). Viskoznost fluida ili smjese fluida je još jedan faktor koji utječe na oscilacije fluida. Ako je viskoznost kapljevite faze veća od 0,5 Pa s ova vrsta reaktora nije primjenjiva. Složenije su građe (konstrukcije) od običnih cijevnih reaktora (zbog prisutnosti pregrada. Trenutna istraživanja reaktora s oscilirajućim tokom obuhvaćaju kompleksne višefazne procese koji u sebi imaju prisutnu čvrstu fazu poput kristalizacija, polimerizacija, imobilizirani enzimi i katalizatori koji uključuju kapljevine velikih gustoća i viskoznosti te reakcije u kojima nastaje veliki udio plinske faze (Smith i Mackley 2006.).

2.4.2. Statičke miješalice

Statička miješalica može biti šuplja cijev ili kanal specifične geometrijske konstrukcije koji utječe na strukturu protoka na način da potiče sekundarne poprečne tokove koji pojačavaju prijenos tvari i topline u presjeku. Druga vrsta koncepta statičke miješalice je konfiguracija tipa umetka u kojoj je tipični dizajn niz identičnih, stacionarnih umetaka, nazvanih elementima, koji se mogu ugraditi u cijevi, kanale ili otvore. Svrha elemenata je preraspodjela fluida u smjerovima poprečnim glavnom protoku u radijalnom i tangencijalnom smjeru. Statičke miješalice dijele i redistribuiraju tokove uzastopno koristeći samo energiju pumpanja fluida.

Statičke miješalice nisu bile široko korištene u industriji prije 1970-ih, iako su neki patentni mnogo stariji. Patent datiran iz 1874. godine opisuje jednodijelnu višeslojnu nepomičnu miješalicu koja se koristi za miješanje plinovitog goriva sa zrakom. Početkom 1950-ih patentirani su elementi dizajnirani za promicanje prijenosa topline. Od tada su velike petrokemijske tvrtke

ulagale napore u razvoj i vjerojatno su koristile vlastite dizajne, prije bilo kakve komercijalizacije (Ghanem i sur., 2014.).

Postoji više od 2000 američkih patenata i 8000 članaka iz literature koji opisuju statičke miješalice i njihove primjene (Thakur i sur., 2003.). Danas su statičke miješalice postala standardna oprema u procesnoj industriji. Upotrebljavaju se u neprekidnim procesima kao alternativa konvencionalnom miješanju, jer se slične, a ponekad i bolje performanse mogu postići uz niže troškove. Statičke miješalice obično pokazuju nižu potrošnju energije i smanjene potrebe za održavanjem jer ne uključuju pokretne dijelove. Potreban im je manji prostor, niži troškovi opreme i nema korištenja dodatne energije osim na pumpanje. Statičke miješalice osiguravaju homogenizaciju tokova pojne smjese s minimalnim vremenom zadržavanja i mogu se proizvesti od većine materijala kako bi se zadovoljili različiti standardi i prilagodili teškim radnim uvjetima (Ghanem i sur., 2014.).

Komercijalne statičke miješalice su različitih vrsta: dizajni sa spiralama (Helical Kenics, Chemineer, Komax Systems), vrtlog visoke učinkovitosti (Chemineer), valovite ploče (SMV, Sulzer) višeslojni dizajni SMX i SMXL (Sulzer), zatvoreni dizajni s kanalima ili rupama (Interfacial Surface Generator Ross Engineering) ili dizajni temeljeni na ulošcima od metalne pjene (Ferrouillat i sur. 2006.) te pomaknute rebraste trake ili mikrostrukturirane paralelne ploče (slika 9).

Primjene ovih uređaja mogu se kretati od miješanja nemješljivih fluida do toplinske homogenizacije. Nepokretni umetci poput lopatica ili valovitih ploča potiču promjene u strujanju fluida. Ulošci s rupama, kanalima, spiralnim elementima i kosim lopaticama uzrokuju ubrzanje i rastezanje fluida. Oni dijele ulazni fluid u slojeve, a zatim rekombiniraju slojeve u novom slijedu. Višeslojni dizajni s oštricama i pregradama razdvajaju fluid u više slojeva. Ove različite akcije miješanja uzrokuju distribuirano miješanje konvekcijom, a ne difuzijom iako je difuzijom moguće postići homogenost na molekularnoj skali.

Kod Reynoldsovih brojeva većih od nekoliko stotina, nestabilnosti protoka dovode do nizvodnih oscilacija i pseudo slučajnog ponašanja. Čak i kad je riječ o puzećem strujanju, statičke miješalice u nizu asimptotski se približavaju stanju poznatom kao kaos u kojem je strujanje fluida duž cijevi nepredvidivo na temelju njegove početne lokacije (Ghanem i sur., 2014.).



Slika 9. Ilustracija nekih od dostupnih komercijalnih dizajna (Ghanem i sur. 2014).

Uobičajene statičke miješalice dizajnirane su za homogenizaciju fluida preraspodjelom u radijalnom i tangencijalnom smjeru. Neometan laminarni tok također daje vremensku nehomogenost u smislu da su molekule koje u određenom trenutku napuštaju cijev ulazile u različito vrijeme u cijev. Ista preraspodjela fluida koja daje prostorno miješanje također daje vremensko miješanje. U idealnom slučaju, čepolikom strujanju, ulazne odvojene faze ravnomjerno će se raspodijeliti kad napuste miješalicu. Statičke miješalice mogu povećati razinu turbulencije bez promjene promjera cijevi i brzine protoka, iako s većim padom tlaka. U turbulentnim protocima nepomične miješalice obično se koriste za intenzifikaciju procesa.

2.5. Aditivna proizvodnja

Tijekom godina razvijene su mnoge metode izrade mikroreaktora (Das i Srivastava 2016.) kao što su kemijsko jetkanje, reaktivno ionsko jetkanje i povezivanje pri povišenim temperaturama (Choi i Park 2010.) te litografija (fotolitografija i meka litografija (Santana i sur., 2016.)). Navedeni postupci tehnološki su zahtjevni te se ne mogu odvititi u samo jednom proizvodnom koraku, stoga sve više pažnje privlače tehnologije aditivne proizvodnje (engl. *Additive Manufacturing* – AM) koje svoje porijeklo duguju brzom proizvodnji (engl. *Rapid Manufacturing* – RM) prototipova (engl. *Rapid Prototyping* – RP) i proizvodnji kalupa/alata (engl. *Rapid Tooling* – RT).

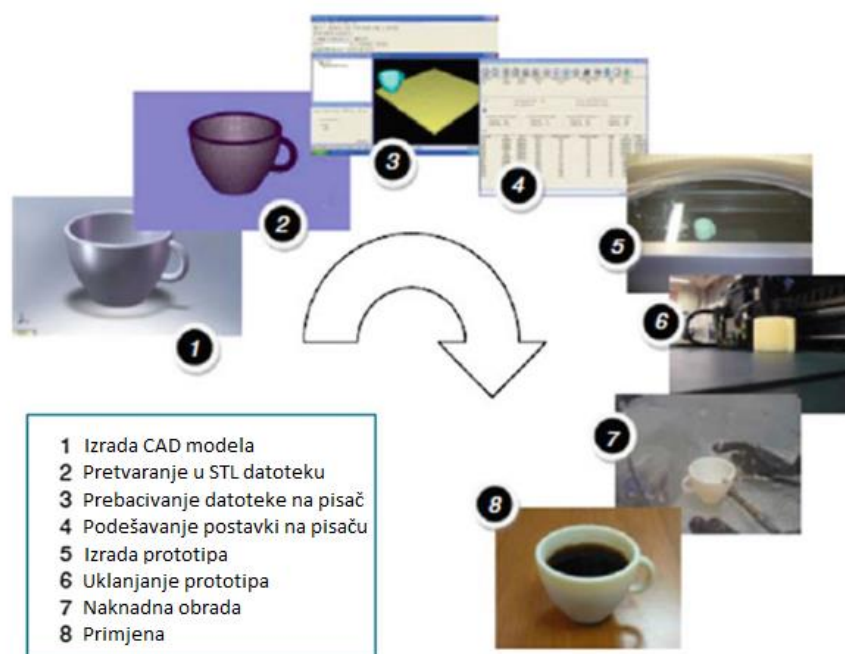
Pri kratkom pregledu povijesti aditivnih postupaka bitno je spomenuti 1987. kada je tvrtka 3D Systems prva industrijski primijenila stereolitografiju, a 1988. počinje razvoj fotoosjetljivih smola za primjenu u aditivnim postupcima. FDM (engl. *Fused Deposition Modeling*) tvrtke Stratasys pojavio se 1991. te je taj naziv ostao sve do nedavno kada se više istoznačno primjenjuje FFF (engl. *Fused Filament Fabrication*). U 2007. počinje postupak normizacije postupaka i ostalih pojmova vezanih za aditivne postupke, a 2009. uvodi se pojam Aditivna Proizvodnja (Pilipović 2013).

AM je skupni naziv za tehnologije koje na temelju geometrijskog prikaza izrađuju tvorevine dodavanjem materijala (HRN EN ISO/ASTM 52900:2017) u relativno kratkom vremenu bez potrebe za planiranjem čitavog procesa proizvodnje. Posljednjih godina aditivna AM dobiva široku industrijsku primjenu i koristi se, ne samo za brzu izradu prototipa, već i za proizvodnju krajnjih proizvoda (Thompson i sur., 2016.). Sve veće prihvaćanje AM-a u industriji potaknuto je jedinstvenim mogućnostima AM-a (Gibson i sur., 2014.) koje proizlaze iz principa dodavanja materijala, obično sloj po sloj, upravo tamo gdje je to potrebno. Moguće je izraditi složene geometrije s manje proizvodnih ograničenja u usporedbi s konvencionalnim proizvodnim procesima poput mikroobradbe, mokrog nagrizanja i tehnika meke litografije, izravno iz CAD (engl. *Computer aided Design*) programa, a omogućuje isplativu proizvodnju male serije proizvoda. Također, AM-om se mogu izraditi složene unutarnje strukture te dijelovi unutar dijelova što nije slučaj kod konvencionalnih metoda proizvodnje poput glodanja i tokarenja. Za izradu je potrebno poznavati elementarne dimenzije željenog proizvoda, imati osnovno znanje o radu uređaja te potrebnim materijalima. S druge strane, konvencionalne proizvodne tehnologije zahtijevaju pažljivu i detaljnu analizu geometrije proizvoda zbog određivanja redoslijeda proizvodnje pojedinih dijelova, zatim alata, procesa i opreme za dodatnu obradu konačnog

proizvoda (Gibson i sur., 2014.). Glavna prednost toga načina proizvodnje je izrada prototipa proizvoda u kojem je moguće vidjeti potencijalne nedostatke prije serijske proizvodnje. Proces započinje izradom objekta izravno iz računalnog 3D-modela koji se pretvara u niz horizontalnih poprečnih presjeka te izrađuje sloj po sloj do konačnog proizvoda (Berman 2012.). Uspješno se mogu izraditi prototipovi te funkcionalni dijelovi spremni za upotrebu, no brzina izradbe, izbor materijala i dimenzije modela zasad su ograničeni.

Zajedničko svojstvo svih tehnologija aditivne proizvodnje je izgradnja trodimenzionalnih objekta koji se sastoje od mnogo slojeva (uglavnom) jednake debljine. Svaki je sloj oblikovan prema računalnom modelu i postavlja se na vrh prethodnog sloja. Budući da su svi slojevi jednake debljine, kao rezultat dobiva se objekt stepenastog oblika (Gebhardt 2011.).

Proces aditivne proizvodnje opisan je kao jednostavan i relativno brz, no on se sastoji od više koraka koji utječu na svojstva krajnjeg proizvoda. Različiti zahtjevi produkta uvjetovat će i različite načine pripreme. Tako će, primjerice manji, relativno jednostavni objekti biti proizvedeni samo da bi se omogućila vizualizacija modela, dok će se veći, kompleksniji proizvodi oblikovati u više koraka i ponavljanja kako bi se dobila željena struktura. Najčešće se ti postupci provode u osam koraka prikazanih na slici 10 (Gibson 2014.).



Slika 10. Postupci u proizvodnji aditivnim tehnologijama (Gibson 2014.).

Dvije tehnologije aditivne proizvodnje koje upotrijebljene pri izradi disertacije su:

a) Proizvodnja rastaljenim filamentom, FFF (engl. *Fused Filament Fabrication*)

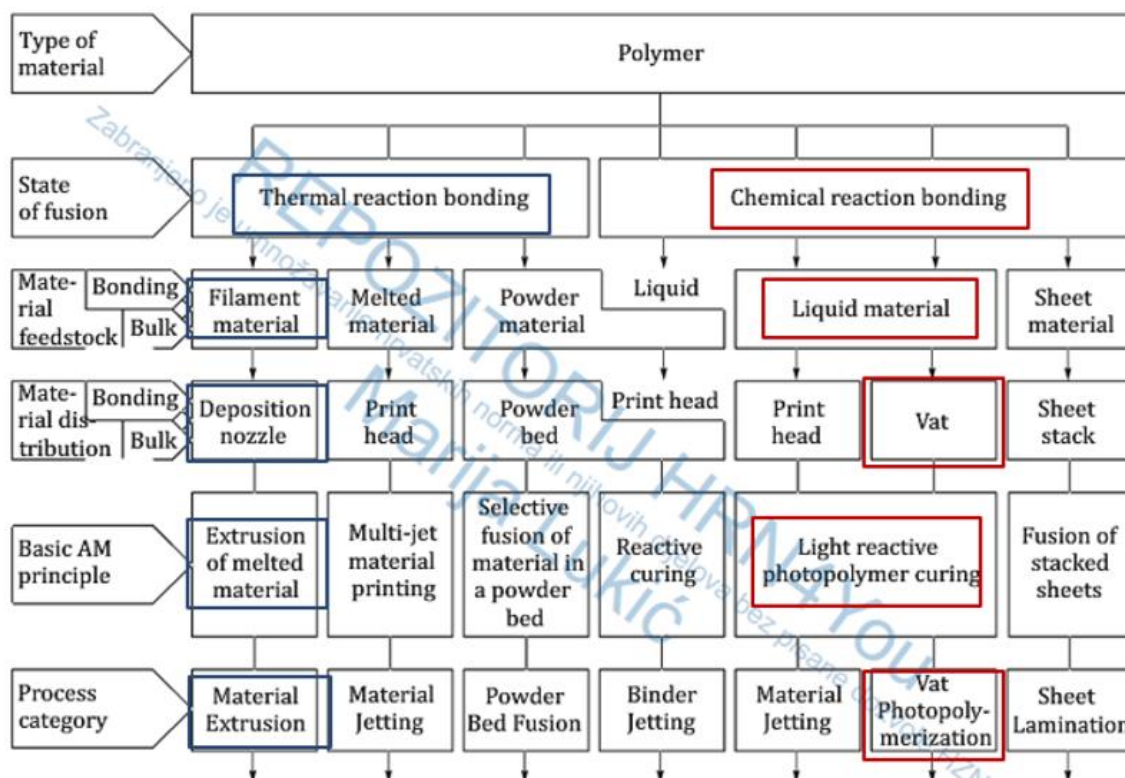
Zasniva se na omekšavanju polimernog materijala koji u obliku niti prolazi kroz sapnicu smještenu na glavi uređaja – ekstruder. Izrađeni slojevi hlade se i skrućuju pri sobnoj temperaturi te tako vežu na prethodni sloj (Gonzalez-Gutierrez i sur., 2018.).

b) Stereolitografija, SLA (engl. *Stereolithography*)

Zasniva se na fotopolimerizaciji, tj. laser emitira svjetlost i osvjetljava sloj tekuće smole zadana oblika koja očvršćuje iznad podloge (Gebhardt 2011.). Izradak se vadi iz smole, a višak smole ispire se otapalom.

Principi aditivne proizvodnje za polimere FFF i SLA po normi HRN EN ISO/ASTM 52900:2017 prikazani su na slici 11.

Polazne sirovine za materijale korištene u aditivnoj proizvodnji su sintetski polimeri dobiveni iz nafte. Plastomeri su, prema potrošnji, najrasprostranjenija skupina polimernih materijala. Oni prema stupnju uređenosti mogu biti amorfni i kristalni, a izgrađeni su od linearnih ili granatih makromolekula velikih molekulnih masa. Zagrijavanjem do temperature mekšanja ne mijenjaju svoju kemijsku strukturu pa se hlađenje i grijanje pri oblikovanju mogu uzastopno ponavljati bez bitne promjene svojstava. Za razliku od njih, duromeri su gusto umrežene makromolekule koje se zagrijavanjem do visokih temperatura ne tale, već razaraju primarne kemijske veze i razgrađuju materijal (Janović 1997.).



Pregled principa AP za polimerne materijale

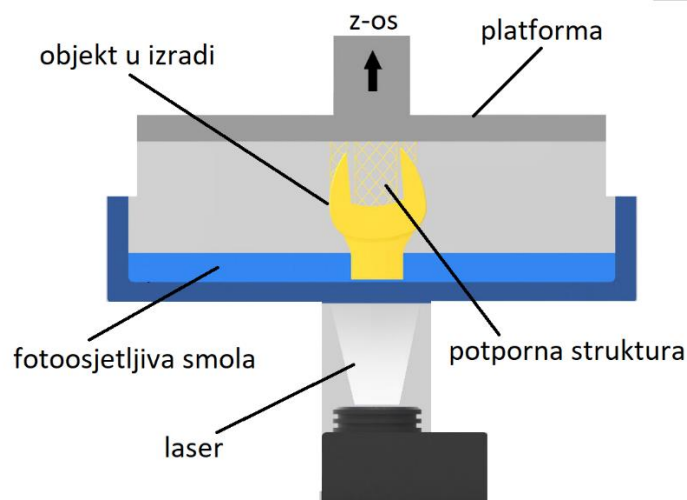
— FFF (plastomeri) — npr. SLA (duromeri)

Slika 11. Principi aditivne proizvodnje za polimere FFF i SLA (HRN EN ISO/ASTM 52900:2017).

2.5.1. Stereolitografija

Stereolitografija je tehnologija koja radi na principu da se pomoću lasera očvršćivanjem tekuće fotoosjetljive smole dobiva jedan sloj. Očvršćivanje se postiže induciranjem reakcije stvrdnjavanja tekuće polimerne smole sa zračenjem koje daje energiju za kemijsku reakciju. Na početku kemijske reakcije velik broj malih molekula veže se i stvara visoko umreženi polimer (Bakhtiar i sur., 2018.). Iako se za induciranje skrućivanja tekućih polimernih smola mogu koristiti razne vrste zračenja, poput gama zračenja, X-zraka, elektronskih zraka, komercijalno dostupni SLA strojevi obično koriste UV i vidljivo svjetlo (Halloran i sur., 2011.). Stereolitografijom se dobivaju predmeti s glađom površinom i finijim detaljima u odnosu na predmetne izrađene proizvodnjom rastaljenim filamentom. Posuda pisača napunjena je fotoosjetljivom smolom i obložena zaštitnom komorom koja sprječava prodiranje svjetlosnog zračenja iz prostorije. Laserom se crtaju konture u x-y ravnini čineći jedan sloj. Nakon završetka jednog sloja platforma s djelomično izrađenim predmetom se diže u smjeru z osi za visinu

debljine sloja (Ehrfeld i sur., 2005.). Rezolucija Formlabs Form 2 pisača je 0,025 mm stoga je pogodna za izradu milireaktora jer stvara puni predmet s visokom preciznošću koji ne propušta između slojeva kao što to može biti slučaj kod proizvodnje rastaljenim filamentom. Navedena svojstva omogućuju odabir SLA tehnologije kao dobar izbor za razvoj i izradu prototipova reaktora. Nedostatak je mali izbor dostupnih materijala zbog uskog raspona fotopolimera koji očvršćuju pod svjetlom, a bazirani su na akrilatima, epoksidima i uretanima (McDonald i sur., 2000.). Najveća prednost SLA-a je izvrsna razlučivost, 0,025 mm, ali visoka razlučivost zahtijeva dugo vrijeme izrade.

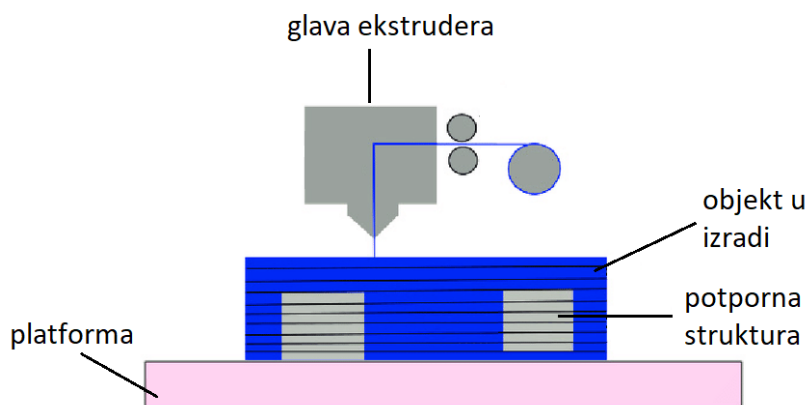


Slika 12. Princip rada SLA pisača.

2.5.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom je vrsta aditivne proizvodnje pri kojoj se rastaljeni materijal po izlasku iz mlaznice kontinuirano polaže stvarajući slojeve koji oblikuju trodimenzionalne objekte. U osnovi, FFF uređaj koristi proces ekstruzije (Kutz 2016.) i sastoji se od grijane komore s mlaznicom te radne podloge po kojoj se materijal istiskuje. Osnovni princip FFF je da se filament polimernog materijala gura u vruću mlaznicu iz koje izlazi tanka nit polimerne taljevine. Tvorevina se izrađuje tako da se mlaznica pomiče u x - y ravnini stvarajući jedan sloj te po završetku sloja mlaznica se diže, ili podloga spušta te se izrađuje sljedeći sloj. Nakon polaganja sloja, on se hladi i skrućuje, a proces se ponavlja do vrha izrađenog predmeta (Gebhardt 2011.). Rezolucija slojeva kod stolnih varijanti pisača je u rasponu od 0,05 mm do 0,3 mm i o tome ovisi krajnji izgled predmeta - ukoliko su slojevi tanji, prijelazi su manje očiti i površina je finija. Materijal dolazi u obliku filamenata, plastičnih niti namotanih na kolut, koji se kontinuirano dovodi u 3D-pisač koji dalje izrađuje željeni predmet. Komercijalno su dostupni filament promjera 1,75 mm ili 2,8 mm od raznovrsnih materijala i boja. Najčešće

korišteni filamenti su od polimera akrilonitril/butadien/stirena (ABS) i polilaktida (PLA), a također su dostupni i poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG), polikarbonat (PC), poli(metil-metakrilat) (PMMA), poliolefini (PE-LD, PE-HD, PP), polistiren visoke žilavosti (HIPS) i poli(vinil alkohol) (PVA).



Slika 13. Princip rada FFF pisača.

Nakon što se trodimenzionalni model izradi u CAD programu, on se prebacuje u STL datoteku koja se zatim učitava u računalni softver tzv. *slicer* program, odnosno program koji rastavlja model u slojeve i na taj način ga priprema za proizvodnju na 3D-pisaču. Iz *slicera* se dobiva datoteka koja daje uputu pisaču u kojem smjeru pomicati mlaznicu pri proizvodnji svakog pojedinog sloja i na taj se način zadaje debljina sloja, brzina proizvodnje, temperature mlaznice i podloge te ostali parametri.

U programu koji računalni model dijeli u pojedinačne slojeve i pokrete mlaznice, izrada modela se dijeli na vanjsku i unutarnju stijenku, ispunu te na početne i završne slojeve, koji zatvaraju objekt s gornje i donje strane. Također, moguće je regulirati količinu ispune predmeta od 0 do 100 %. Vrijeme za izradu proizvoda i potrošnja materijala ovise o ovom faktoru. U usporedbi s drugim tehnologijama aditivne proizvodnje, FFF je jednostavniji za upotrebu, no pruža manju kvalitetu predmeta čija su mehanička svojstva lošija u usporedbi s predmetima dobivenim injekcijskim prešanjem, upravo zbog prostora između slojeva koji djeluju kao slabe točke (Dawoud i sur., 2016.). U slučaju izrade cijevnih milireaktora bila je potrebna 100 %-tna ispunja zbog sprječavanja propuštanja kapljevine između slojeva. Još jedan problem predstavlja skupljanje termoplastičnih materijala za vrijeme hlađenja što može uzrokovati promjenu oblika konačnog proizvoda. No bez obzira na navedene negativne strane, danas su niskobudžetni 3D-pisači zasnovani na ovoj tehnologiji najpopularniji u kućnoj upotrebi.

Nakon izrade prototipa, ukoliko je potrebno, provodi se naknadna obrada skidanja viška materijala, uklanjanja potporne strukture, itd. Ukupno trajanje cijelog procesa ovisi o veličini i strukturi željenog proizvoda.

2.5.3. Aditivna proizvodnja za izradu reaktora

Aditivna proizvodnja ima veliki potencijal za primjenu u području protočne kemije. Jedinstvene mogućnosti AM-a, uglavnom mogućnost proizvodnje gotovo bilo kojeg oblika koji se može zamisliti, mogu se koristiti za proizvodnju milireaktora. Snižavanje dimenzija kanala ispod 1000 μm za proizvodnju mikroreaktora još je uvijek izazovno zbog komplikacija izazvanih uniformnih dimenzija kanala kroz cijelu duljinu kanala. To je glavni razlog zašto se proizvedeni reaktori nazivaju milireaktorima. Nadalje, s obzirom da proizvodnja jednog proizvoda ne dovodi do dodatnih troškova, AM omogućuje prilagođavanje reaktora za svaku potrebnu primjenu i kemijski postupak. Primjerice, istraživači sa Sveučilišta u Glasgowu su razvili polipropilenske reaktore s 3D-ispisom koji bi mogli poslužiti kao isplativa alternativa reaktorima od nehrđajućeg čelika. Ovi polimerni reaktori izgrađeni u laboratorijskim razmjerima, rade jednako dobro kao i tradicionalni reaktori na 150 °C, čime se potencijalno smanjuju operativni troškovi i potpomažu dodatni eksperimenti koji bi mogli dovesti do otkrića novih kemijskih spojeva (Guan i sur., 2009; Kitson i sur., 2016.). Kako su istraživački primjeri upotrebe AM za proizvodnju reaktora s kontinuiranim protokom pokazali veliki potencijal za njihovu primjenu u području protočne kemije, potrebno je razumjeti nekoliko aspekata AM tehnologije. Tehnologija AM temelji se na nekoliko različitih vrsta procesa, svaki sa svojim specifičnostima, kompatibilnim materijalima, kao i ograničenjima. Pretpostavlja se da tehnologija AM može brzo i jeftino proizvesti reaktore (Kitson i sur., 2012.), dok se cijeli složeni reaktorski sustav sastoji od samo jednog dijela, izrađenog povezivanjem materijala u slojeve izravno iz CAD modela.

Mikro i milireaktori izrađeni od polimernih materijala nailaze na probleme bubrenja i otapanja u kontaktu s organskim otapalima te poteškoćama u radu na visokim temperaturama i tlakovima. Upravo stoga bitan čimbenik pri izboru polimernog materijala su kompatibilnost otapala i materijala, mehanička svojstva materijala, kao i termostabilnost te svojstvo da se može koristiti kroz duže vremensko razdoblje.

2.6. Slobodna površinska energija polimernih materijala

Poznavanje slobodne površinske energije polimernih materijala za 3D-ispis predstavlja važan kriterij pri odabiru materijala za izradu cijevnih reaktora. Karakterizacija površinskih svojstava polimernih materijala, njihove hidrofobnosti i hidrofilnosti, korištenih u aditivnoj proizvodnji omogućava lakše predviđanje vrste toka kapljevine u reaktorima s malim promjerom cijevi izrađenih tehnologijama aditivne proizvodnje.

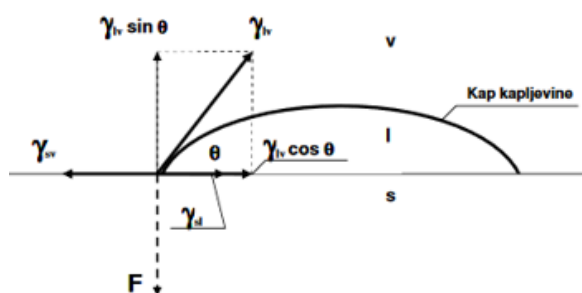
Jedinica za energiju površine, γ ilustrira jačinu veza između molekula, izražena je kao sila po duljini (N m^{-1}) ili energija po površini (J m^{-2}). Energija površine i napetost površine opisuju fenomen stanja molekula na površini s obzirom na molekule koje se nalaze u masi materijala. U praksi slobodna energija krutina niskih energija i napetost površini upotrebljavaju se kao termini s istim simbolom, γ i jedinicom N m^{-1} jer im se vrijednosti kod polimera ne mogu mjeriti s dovoljnom preciznošću da bi se značajnije razlikovale. Slobodna površinska energija može se odrediti Youngovom jednadžbom (izraz 37), odnosno mjerenjem kontaktnog kuta, θ – mjesta gdje se sastaju tri faze (zrak, kapljevina, krutina) i iz kojeg se povuče tangenta kako je opisano na slici 14.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (37)$$

γ_{sl} – slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina

γ_{sl} – slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina

γ_{lv} – slobodna energija međupovršine kapljevina-plin



Slika 14. Kontaktni kut i sile površinskih napetosti između faza: zrak, v, kapljevina, l i krutina, s (Vrsaljko 2008.).

Kad je kontaktni kut (jednadžba 38), $\theta < 90^\circ$ smatra se da kapljevina dobro moči krutinu, a kad je $\theta > 90^\circ$ kapljevina loše moči ili ne moči krutinu. Iz Youngove jednadžbe se računa $\cos \theta$:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (38)$$

Empirijski modeli kojima se računa slobodna površinska energija su:

- 1) Owens-Wendtov model – empirijski model zasnovan na pretpostavci da slobodna površinska energija jednaka sumi doprinosa disperzijske (γ_i^d) i polane komponente (γ_i^p) slobodnih energija danih površina i i j u kontaktu (jednadžba 39):

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = (\gamma_i^d \gamma_s^d)^{1/2} \quad (39)$$

- 2) Wuov model – za razliku od OW modela koji se temelji na pretpostavci geometrijske sredine uključuje pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevito jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija dviju faza (i, j) u kontaktu (jednadžba 40):

$$\gamma_1(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_1^d}{\gamma_s^d + \gamma_1^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_1^p}{\gamma_s^p + \gamma_1^p} \quad (40)$$

- 3) Kiselo bazna teorija – razvila se na Lewisovim pretpostavkama da tvari mogu biti elektron par donori (baze) i/ili elektron par akceptori (kiseline) te su definirane komponente slobodne energije površine tvari (jednadžba 41):

$$\gamma_1(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_1^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^*} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+}) \quad (41)$$

γ^{LW} – Lifshitz-van der Waalsov parametar slobodne energije površine

γ^+ – kiselinski parametar slobodne energije površine

γ^- – bazni parametar slobodne energije površine

Na osnovu za vodu definiranih kiselo-baznih parametara, u tablici 2 dane su vrijednosti parametara slobodne površinske energije.

Tablica 2. Parametri slobodne površinske energije testnih kapljevina (mJ m^{-2}) (Good 1993.).

Testna kapljevina	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Voda	73	22	51	25,5	25,5
Formamid	58	39	19	2,3	39,6
Dijodometan	51	51	≈ 0	-	-

Definirani sustav u zadnjoj jednadžbi za tri različita otapala, omogućava određivanje komponenti slobodne površinske energije ispitivane tvari (Vrsaljko 2008.).

Iako se gore navedeno uglavnom odnosi na statičku granicu, novi efekti dolaze u obzir kada se razmatra pomicanje kontaktne linije, tj. širenje. Eksperimentalno je uočeno da kontaktni kut pokretne kontaktne crte θ_d , dinamičkog kontaktnog kuta, odstupa od odgovarajuće statičke vrijednosti θ_s . Kao primjer, za potpuno vlažnu površinu (tj. $\theta_s = 0$) vrijedi izraz prikazan jednadžbom 42.

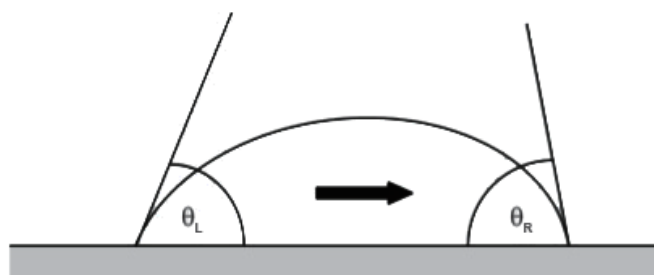
$$u = konst. \frac{\sigma \theta_d^3}{\mu} \quad (42)$$

u – brzina

μ – dinamička viskoznost

σ – površinska napetost

U teorijskim opisima pojava širenja, kretanje kapljevine probijanjem preko čvrste površine (slika 15) razmatra se unutar Stokesova režima strujanja ($Re < 1$) (De Gennes i sur., 1990).



Slika 15. Prikaz lijevog i desnog kontaktnog kuta za kap koja lagano klizi s lijeva na desno po krutoj površini (Hessel i sur., 2004.).

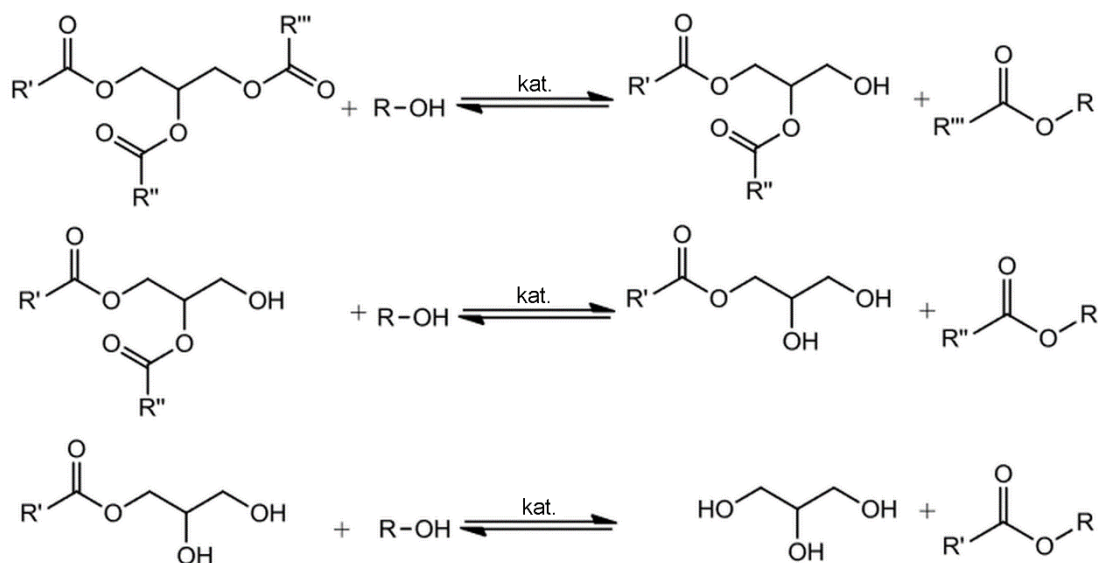
2.7. Sinteza biodizela

Održivi razvoj potakao je napore širom svijeta u razvoju ili barem poboljšanju postojećih sustava za proizvodnju energije. Biodizel je prepoznat kao prikladna, obnovljiva i donekle ekonomska alternativa konvencionalnom dizelu (Gonca i Dobrucali 2016.) što je rezultiralo porastom njegove komercijalne proizvodnje i istraživanja u posljednjem desetljeću (URL: 1). U tom kontekstu biogoriva poput biodizela postupno su razmatrana i prihvaćena kao alternativna goriva stoga proizvodnja biogoriva danas privlači sve više pažnje. Biodizel ekološki prihvatljivim čine njegova biorazgradivost, netoksičnost (Anastopoulos i sur., 2009.), niske emisije stakleničkih plinova ugljika, sumpora, čestica i neizgorjelih ugljikovodika (Xie i sur., 2012.).

2.7.1. Reakcija transesterifikacije

Najzastupljeniji postupak proizvodnje biodizela je transesterifikacija raznih ulja uz metanol ili etanol u šaržnim reaktorima uz kiseline ili lužine kao katalizatore. Metanol i etanol su najčešće korišteni alkoholi zbog njihove dostupnosti, reaktivnosti i niske cijene (Knothe 2006.). Na transesterifikaciju biljnih ulja utječu varijable kao što su vrsta alkohola i njegov molarni odnos prema ulju, korišteni katalizator i njegova količina, vrijeme i temperatura reakcije i čistoća reaktanata (Pereira i sur., 2015.). Prema literaturi (Vicente i sur., 2004., Likozar i Levec 2014.) glavni čimbenici koji utječu na reakciju transesterifikacije su vrijeme zadržavanja, temperatura reakcije, vrsta i koncentracija katalizatora, polazna sirovina, topljivost reaktanata, vrsta alkohola i molarni omjer između triglicerida i alkohola. Zbog nemiješljive prirode reaktanata, kako bi se pogodovalo reakciji, potrebno je uložiti puno energije u mehanički rad za miješanje, zajedno s visokim temperaturama.

Esteri masnih kiselina dobivaju se reakcijom transesterifikacije (slika 16) koja uključuje reakciju triglicerida, glavnog sastojka biljnog ulja ili životinjske masti, i nižih alkohola (metanol ili etanol) uz prisutnost katalizatora. Kao produkt nastaje odgovarajući ester masne kiseline odnosno FAME ili FAEE (engl. *fatty acid ethyl esters*) ako je polazna sirovina etanol i glicerol koji su međusobno nemiješljivi.



Slika 16. Dobivanje FAME – transesterifikacija triglicerida alkoholom.

Jedna molekula triglicerida reagira s tri molekule alkohola te nastaju tri molekule monoalkiliranog estera (FAME) te jedna molekula glicerola (slika 15). Reakcija se odvija postepeno u tri stupnja koji rezultiraju digliceridom i monogliceridom kao međuproduktima. Općenito, transesterifikacija se provodi uz lužnate ili kisele katalizatore. Za upotrebu lužnatih katalizatora, sirovine trebaju biti bez vode (vlage) te udio slobodnih masnih kiselina u ulju treba biti manji od 0,5 %. Kod većih udjela slobodnih masnih kiselina i ukoliko ima vode u sirovini, preferira se kiselo katalizirana transesterifikacija. Najčešći lužnati katalizatori su kalijev i natrijev hidroksid dok se za kisele katalizatore koriste sumporna, klorovodična i fosforna kiselina. Lužnato katalizirana reakcija bazirana na metanolu se standardno provodi na temperaturi $T = 60$ °C i molarnom omjeru metanol:ulje 6:1 (Knothe 2006.)

Zbog visokih troškova i malih brzina reakcije u ovim procesima, danas se sve više istražuju mogućnosti primjene drugih tehnologija i katalizatora. Također, sve se više uočavaju i prednosti kontinuirane proizvodnje biodizela pri čemu primjena mikroreaktora rezultira brojnim prednostima u odnosu na konvencionalne, šaržne procese.

Najjednostavniji način proizvodnje FAME je u šaržnom reaktoru s miješanjem, a nemješljivost ulja i alkohola ograničava brzinu reakcije te reakcija uglavnom traje nekoliko sati (Yeh i sur., 2016.). Ubrzanje reakcije se postiže povećanjem međufazne površine uz pomoć ultrazvuka (Siatis i sur., 2006.), mikrovalnim grijanjem (Hernando i sur., 2007.), ili superkritičnim uvjetima (Wen D. i sur., 2009.). Jedan od načina povećanja međufazne površine između ulja i alkohola je upotreba mikroreaktora koji su pokazali bržu konverziju u odnosu na

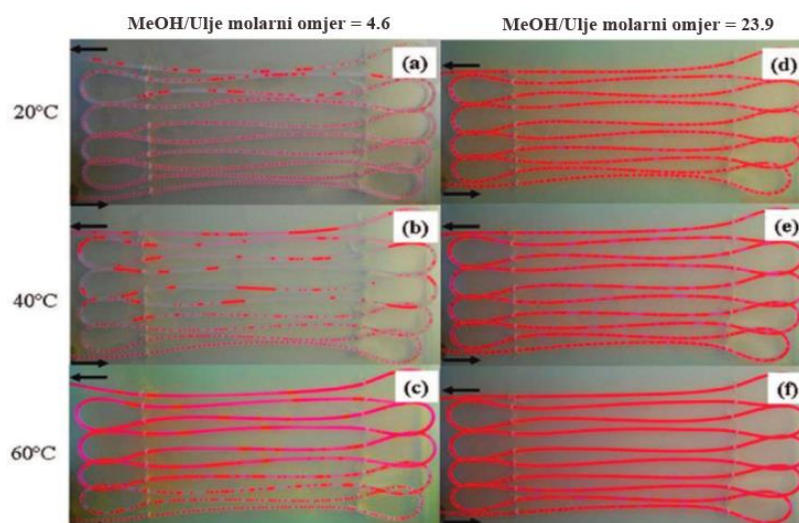
konvencionalne šaržne reaktore, a pogodni su za brzo traženje optimalnih reakcijskih uvjeta poput temperature, omjera metanol/ulje i udjela katalizatora uz malu potrošnju reaktanata zbog malih reakcijskih volumena (Wen Z. i sur., 2009; Guan i sur., 2009).

2.7.2. Sinteza biodizela u mikroreaktorima

Mnogo istraživača proučavaju sintezu biodizela (Rahimi i sur., 2014.; Santacesaria i sur., 2011; Santana i sur., 2016.) u mikroreaktorima. Neke prednosti sinteze u kontinuiranim reaktorima u usporedbi sa šaržnim reaktorima su bolji prijenos tvari i topline, velika površina u odnosu na volumen, kratko vrijeme zadržavanja, prostorna i vremenska kontrola reaktanata i produkata (Kobayashi i Nakajima 2008.).

Jachuck i sur., 2009. proučavali su proizvodnju biodizela u cijevi unutarnjeg promjera 1.5 mm napravljenog od poli(tetrafluoroetilena) (PTFE). Maksimalni prinos od 98 % je postignut pri vremenu zadržavanja od 3 min, temperaturi reakcije 60 °C, 1 % katalizatora i molarnom omjeru metanol/ulje 6:1.

Guan i sur., 2009. (slika 17) provodili su reakciju transesterifikacije u mikrorocijevi unutarnjeg promjera 0,8 mm i duljine 300 mm. Prinos od 99 % postignut je na temperaturi 60 °C, 4,5 % KOH, molarnom omjeru 23,9:1, vremenu zadržavanja od 100 s i protoku od 8,2 cm³/h. Arias i sur. (2012) zaključili su da je jedan od važnih aspekata postizanja maksimalnog prinosa visok omjer metanola i ulja. Pregled reakcija transesterifikacije u mikroreaktorima s raznim vrstama miješalica i reakcijskim uvjetima prikazan je u tablici 3.



Slika 17. Uzorci protoka pri različitim temperaturama i molarnim omjerima metanola i ulja Guan i sur., 2009.

Tablica 3. Pregled reakcija transesterifikacije u mikroreaktorima s raznim vrstama miješalica i reakcijskim uvjetima.

Vrsta miješalice	Geometrija i materijal	Reaktanti	Maseni udio katalizatora	Temperatura, °C	Alkohol/ulje Molarni omjer	Vrijeme zadržavanja, τ	Konverzija biodizel, %	Referenca
<i>Izmiješano u spremniku</i>	l=30 mm d=0.25 mm kvarc	Ulje repice + metanol	1% KOH	60 °C	6:1	6 min	98,80 %	Sun i sur., 2008.
<i>Izmiješano u spremniku</i>	l=30 m d=0.25 nehrđajući čelik	Ulje pamuka + metanol	1 % KOH	60 °C	6:1	5,89 min	99,40 %	Sun i sur., 2008.
<i>Mikromiješalica koja razdvaja i rekombinira</i>	l=160 mm d=1 mm cijev od etilen fluorid propilen kopolimera FEP	Ulje suncokreta + metanol	1 % KOH	60 °C	23,9:1	112 s	100 %	Guan i sur., 2008.
<i>T mikromiješalica</i>	l=300 mm d=1,5 mm cijev od PTFE	Ulje kanole + metanol	1 % NaOH	60 °C	6:1	3 min	99,80 %	Guan i sur., 2009.
<i>T mikromiješalica</i>	l=1,07 m d=0.24 mm nehrđajući čelik cik-cak kanali (zig-zag)	Ulje soje + metanol	1,2 % NaOH	56 °C	17:1	28 s	99,5 %	Wen Z. i sur., 2009.
<i>SIMM-V2</i>	l = nije dostupna d=3 mm PTFE cijev sa Dixion prstenovima	Ulje pamuka + metanol	1 % KOH	70 °C	8:1	17 s	99,5 %	Sun i sur., 2009.
<i>T mikromiješalica</i>	l=1m d=0,5 mm Tesla oblik PDMS	Ulje ricinusa + etanol	1 % NaOH	50 °C	12:1	10 min	95,30 %	Martínez Arias i sur., 2012.
<i>T mikromiješalica</i>	l = nije dostupna d=0,9 mm nehrđajući čelik + žičana zavojnica	Ulje soje + metanol	1,2 % KOH	60 °C	9:1	180 s	99 %	Aghel i sur., 2014.
<i>KM mikromiješalica</i>	Cijev od nehrđajućeg čelika	Otpadno biljno ulje + metanol + THF	1 % NaOH	70 °C	12:1	nije dostupno	97 %	Elkady i sur., 2015.
<i>Četverosmjerna mikromiješalica s nagibom ušća od 45°</i>	l = nije dostupna d=1,58 mm cijev od nehrđajućeg čelika	Ulje soje + metanol + heksan	1 % KOH	57 °C	6:1	9 s	98,80 %	Rahimi i sur., 2014.

Upotreba sirovine za proizvodnju FAME ovisi o podneblju tako da su u literaturi zabilježene transesterifikacije raznih biljnih ulja u klasičnim šaržnim i mikroreaktorima (Jachuck i sur., 2009., Martínez Arias i sur., 2012.). Konverziju suncokretova ulja s metanolom i baznim katalizatorom KOH u FAME moguće je pratiti kromatografijom – GC i HPLC, nuklearnom magnetskom rezonancijom – NMR (Faraguna i sur., 2017.) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama signala – FTIR (Rabelo i sur., 2015.).

Za sada u literaturi nije zabilježeno korištenje reaktora izrađenih aditivnom tehnologijom (Okafor i sur., 2017.) za reakciju transesterifikacije, dok je prijenos tvari i energije u sustavima kanala većeg od 1,5 mm (Likožar i sur., 2016.) ili reaktorima sa statičkim miješalicama (Santana i sur., 2017.) za tu reakciju nedovoljno istražen.

2.8. Analitičke metode detekcije FAME

Konverziju suncokretova ulja s metanolom i baznim katalizatorom KOH u FAME moguće je pratiti infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama signala – FTIR, plinskom kromatografijom – GC i nuklearnom magnetskom rezonancijom – NMR.

2.8.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala

Spektroskopija u infracrvenome (IR) području elektromagnetskog zračenja prvenstveno pruža informacije o funkcionalnim skupinama molekula koje apsorbiraju karakteristični dio spektra IR zračenja, ali je moguća i kvantitativna analiza iz intenziteta prigušenoga ili reflektiranog zračenja, koje je proporcionalno koncentraciji (Kaštelan Macan i Petrović 2013.). Kada govorimo o IR spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 μm .

Kod infracrvene spektroskopije, infracrveno zračenje se propušta kroz uzorak, pri čemu dio zračenja uzorak apsorbira, a dio propušta (transmitira). Dobiveni spektar prikazuje molekularnu apsorpciju i transmisiju kreirajući pri tome jedinstveni i karakteristični spektar pojedinog uzorka prikazujući apsorpcijske vrpce koje odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma ispitivanog materijala. Osnovna karakteristika infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala je osjetljivost na funkcionalne skupine, što dovodi do njegovih osnovnih funkcija kao što su identifikacija nepoznatog materijala i udio komponente u smjesi. Kombinacija osnovnih vibracija i rotacija različitih funkcionalnih skupina u molekuli i interakcije tih skupina s drugim atomima u molekuli daju jedinstveni, kompleksni IR spektar

za svaku funkcionalnu skupina, a u literaturi (Günzler i Gremlich, 2006.) se mogu pronaći tablice karakterističnih apsorpcijskih linija za pojedine funkcionalne skupine. Više funkcionalnih skupina može apsorbirati zračenje pojedine frekvencije, no obično svaka skupina ima više karakterističnih apsorpcijskih područja. Stoga je za zaključak o kojoj se funkcionalnoj skupini radi potrebno analizirati cijeli spektar, a ne samo jednu ili dvije apsorpcijske vrpce. FTIR je prikladan je za snimanje u širokom spektralnom području te je izuzetno visoka točnost valnih brojeva u FTIR spektrima.

Interpretacijom IR spektra nije moguće donijeti zaključak o kompletnoj strukturi ispitivane molekule, zbog toga je potrebno kombinirati informacije prikupljene analizom rezultata drugih spektroskopskih/spektrometrijskih tehnika.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala je brza, jeftina, pouzdana, točna i nedestruktivna metoda koja se može koristiti i za analizu biodizela. Priprema uzoraka za analizu ne zahtjeva pripremu unutarnjih standarda poput plinske kromatografije (GC) i tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC), a nije toliko skupa i dugotrajna kao spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (Mahamuni and Adewuyi 2009).

Pripremanjem smjesa poznatih sastava FAME i ulja Siatis i sur., 2006. su razvili kvantitativne analitičke metode za određivanje udjela FAME u reakcijskoj smjesi. U tablici 4 navedene su karakteristične skupine koje uzrokuju razlike u spektrima između FAME i ulja te pomoću njih tj. promjenom u apsorpciji može se pratiti napredovanje reakcije. Također, FTIR tehnika je pogodna za *on-line* praćenje reakcije (Yuan i sur., 2014.).

Tablica 4. Karakteristične skupine za ulje i FAME (Mahamuni i Adewuyi 2009.).

Maksimum apsorpcije, cm^{-1}	Skupina	Ulje (trigliceridi)	FAME (ester masne kiseline)
1445	CH_3 asimetrično savijanje	-	+
1370 - 1400	O- CH_2 grupa u glicerolnim skupinama glicerida	+	-
1238 - 1248	O-H deformacija	+	+
1200	O- CH_3 rastezanje	-	+
1170	C-O-C rastezanje, C-C rastezanje	+	+
1100	O- CH_2 -C asimetrično savijanje	+	-

2.8.2. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR)

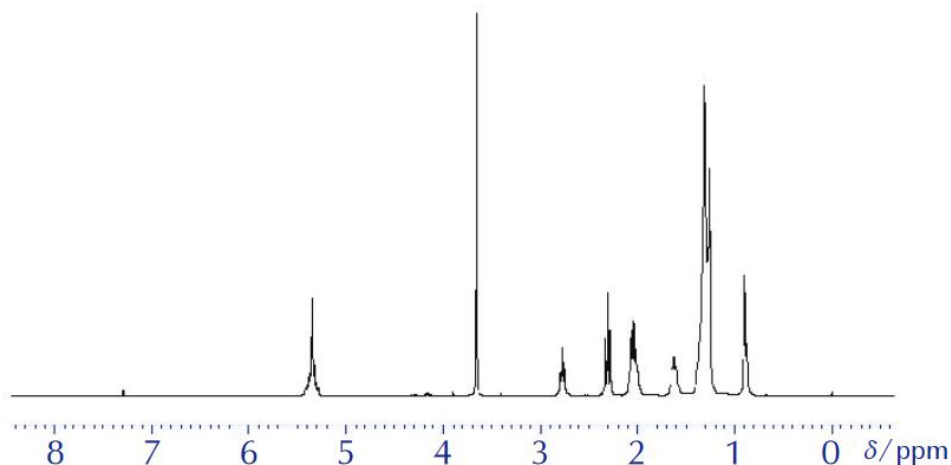
Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) u kojem naziv „nuklearna“ dolazi od latinskog naziva *nukleus* (jezgra) je vrlo moćna tehnika određivanja strukture organskih, ali i drugih spojeva. Temelji se na svojstvu atomske jezgre da se ponaša kao mali magnet koji se orijentira u vanjskome magnetskome polju. Ako je vanjsko magnetsko polje vrlo slabo, atomske se jezgre orijentiraju u različitim smjerovima, a njihove su energijske razine jednake. Podvrgnemo li ih djelovanju jakoga vanjskog magnetskog polja (magnetska indukcija $B_0 \gg 0$), jezgre će se orijentirati prema njemu.

Instrumenti za NMR stimuliraju atomsku jezgru da u magnetskome polju apsorbira energiju radiovalova. Kada se uzorak u jakom magnetskome polju izloži elektromagnetskome zračenju iz radiofrekventnoga izvora, orijentacija jezgre u molekuli može se promijeniti od usporedne s vanjskim magnetskim poljem u suprotnu magnetskome polju. Frekvencija pri kojoj se to zbiva može se mjeriti i prikazivati kao NMR spektar. Ovom tehnikom se najčešće ispituju jezgre ^1H i ^{13}C . Svaka jezgra sa spinom različitim od nule ima magnetski moment proporcionalan spinu i pokazuje NMR signal. Energija koja mijenja orijentaciju jezgre u magnetskome polju ovisi o njegovoj magnetskoj indukciji i proporcionalna je magnetskome momentu jezgre (μ).

NMR se koristi u kontroli kvalitete i u istraživanjima za određivanje sadržaja i čistoće uzorka, kao i molekulske strukture. Može kvantitativno analizirati mješavine koje sadrže poznate molekule, a za nepoznate molekule, NMR spektar može se uspoređivati s postojećim spektrima i na taj je način moguće predložiti strukturu molekule (Metz 2016.). Prednosti u odnosu na rutinske metode (kromatografija i masena spektrometrija) su jednostavna priprema uzorka, brža analiza i korištenje male količine otapala, što je ekološki prihvatljivo (Parlov Vuković 2016. A).

NMR tehnika pokazala se prikladnom za praćenje procesa transesterifikacije (Knothe 2000.; Morgestern i sur. 2006.; Rafael i sur. 2012.). Skupina autora je istraživala profil masnih kiselina pomoću ^1H NMR i razvila metodu za kvantificiranje masnih kiselina u smjesi koje sadrže triacilglicerole ili alkil estere palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linoleinske kiseline, a teoretski se može primijeniti na ulja ili masti koje sadrže i druge masne kiseline (Parlov Vuković 2016. B). Objavljeno je više radova u kojima se pomoću analize spektara ^1H i ^{13}C NMR određivao stupanj konverzije biljnog ulja u metilne estere (Morgestern i sur., 2006.,

Satyarthi i sur., 2009.; Faraguna i sur., 2017.). U spektrima ^1H NMR prikazan je tipični spektar metilnih estera masnih kiselina (slika 18).



Slika 18. Spektar ^1H NMR metilnih estera masnih kiselina (FAME)
(Parlov Vuković 2016. A).

Stupanj konverzije određuje se iz odnosa signala koji pripadaju metilnim esterima (3,6 – 3,7 ppm) i signala za protone skupina CH_2 (2,3 ppm). Skupina autora je istraživala mogućnost spektroskopije ^1H NMR u određivanju stupnja miješanja metilnih biodizela u dizelskim gorivima različitog porijekla (Monteiro i sur., 2009.) i dobiveni rezultati pokazuju da na određivanje sadržaja biodizela u dizelu ^1H NMR-om ne utječe vrsta biodizela ili dizela. Također, NMR spektroskopija osim za praćenje konverzije primjenjuje se i u određivanju sadržaja neizreagiranih masnih kiselina, monoglicerida i diglicerida te nastalog glicerola.

2.8.3. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija (engl. *gas chromatography* – GC) kolonska je kromatografija koja se primjenjuje za razdvajanje i detekciju hlapljivih organskih spojeva. Plinska kromatografija se upotrebljava za kvalitativnu i kvantitativnu analizu tvari koje su prisutne u malim količinama poput lijekova, otrova i droga (Santos i Galceran, 2002.).

Masne kiseline mogu se razlikovati prema dužini lanca i stupnju zasićenosti, tj. broju dvostrukih veza u lancu. Veći udio dvostrukih veza rezultira nižim vrelištem i talištem, zbog čega su takve masnoće na sobnoj temperaturi kapljevine (ulja), dok zasićene masne kiseline pokazuju više talište i na sobnoj su temperaturi krutine (mast). Plinska kromatografija vrlo je bitna tehnika za analizu masti i ulja koja se koristi za analizu jednostavnih do vrlo kompleksnih spojeva jer jedino ona ispunjava sve zahtjeve za određivanje niskih udjela mono-, di- i

triglicerida u biodizelu. U plinskoj kromatografiji slobodne masne kiseline pokazuju razvlačenje (engl. *tailing*) signala, pa je nužno prevođenje u metilne estere masnih kiselina. Postupak deriviranja ne mijenja sastav masnih kiselina u sirovini, pretpostavlja se da je sastav FAME jednak sastavu masnih kiselina u početnom uzorku. Lipidi kao ukupni FAME računaju se iz sume koncentracija FAME određenih plinskom kromatografijom. Najvažniji parametri biodizela poput monoalkil estera, masnih kiselina, glicerola i njegovih acil derivata obično se analiziraju plinskom kromatografijom. Naime, plinska kromatografija najčešće je korištena metoda zbog velike točnosti pri kvantifikaciji manjih sastavnih dijelova. Plameno ionizacijski detektor najčešće je korišten detektor u plinskoj kromatografiji uz porast upotrebe spektrometra masa (Parlov Voković 2016. B).

Sam postupak započinje injektiranjem uzorka smjese čije komponente se razdvajaju u kolonu. Uzorak se unosi pomoću injektora u kolonu pri čemu dolazi do trenutnog isparavanja te struja plina nosioca prenosi uzorak duž kolone. Komponente smjese se razlikuju po veličini, obliku molekule i polarnosti što dovodi do različite brzine putovanja kolonom. Pri izlasku iz kolone detektiranim komponentama se spremaju podaci iz kojih je moguće nacrtati kromatogram. Na kromatogramu se za svaku komponentu u odgovarajućem vremenu iscrtava signal, a vrijeme zadržavanja pojedine komponente u koloni, tj. vrijeme potrebno da određena tvar prođe kroz kolonu od injektora do detektora naziva se vrijeme zadržavanja (engl. *retention time*, R_t). Vrijeme zadržavanja je za iste komponente pod istim uvjetima izvođenja analize jednako. Integracijom površina ispod signala na kromatogramu izračuna se koncentracija komponente.

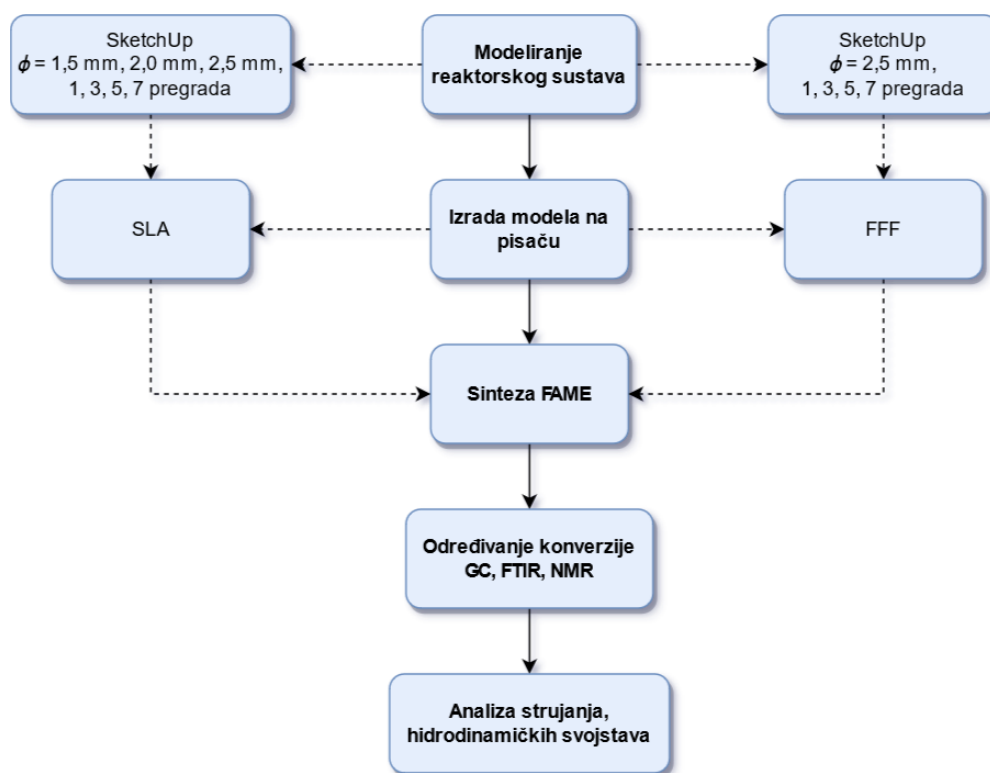
Tablica 5. Sastav masnih kiselina u pojedinim vrstama biljnih ulja (Aung i sur., 2018.).

Masna kiselina	Udio masnih kiselina, w / %					
	Ulje suncokreta	Ulje repice	Ulje kukuruza	Ulje soje	Palmino ulje	
Laurinska (C12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	< 0,1	< 0,3	< 0,1	< 0,1	0,5-2,4
Miristinska (C14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	< 0,2	< 0,2	< 0,3	< 0,2	1-2
Palmitinska (C16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	5,6-7,9	3,3-6,0	8,6-16,5	8-13,3	40-48
Palmoleinska (C16:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,1	0,2	-	-	0,19
Stearinska (C18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	2,7-6,5	0,8	1,0-3,3	2,4-5,4	4-5
Oleinska (C18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	14-39,4	55	25-42	17,7-26,1	37-46
Linolna (C18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	48,3-74	26	39-63	50-57	9-11
Linoleinska (C18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	< 1	8,6	0,5-1,5	5,5-9,7	< 0,6
Arahidska (C20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	< 0,4	0,5	0,3-0,6	0,1-0,6	< 0,4
1-eikosenska (C20:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	< 0,2	6	0,2-0,4	< 0,3	-
Behenijska (C22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	0,5-1,3	-	< 0,5	0,3-0,7	-
Eručna (C22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	< 0,5	-	< 0,1	< 0,3	-
Lignocerinska (C24:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	0,2-0,3	-	< 0,4	< 0,4	-

3. Eksperimentalni dio

Tematski eksperimentalni dio disertacije je podijeljen na nekoliko cjelina. U cjelini 3.1. su nabrojani i opisani materijali, kemikalije, programska podrška i pisači korišteni za 3D ispis reaktorskih sustava. U cjelini 3.2. opisan je postupak konstruiranja 3D modela reaktora, a u 3.2. postupak aditivne proizvodnje milireaktora tehnologijama proizvodnjom rastaljenim filamentom (FFF) i stereolitografijom (SLA). Ispitana su toplinska svojstva i istražena slobodna površinska energija polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji kako bi se predložila optimalna tehnologija izrade s odgovarajućim materijalom koji je otporan na reaktante i nastale produkte tokom reakcije (cjelina 3.4. i 3.5.).

U cjelini 3.6. opisani su razni postupci proizvodnje biodizela – šaržno, u milireaktorima različitih promjera kanala, milireaktorima s različitim brojem pregrada i milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida. Za demonstraciju funkcionalnosti reaktorskih sustava izrađenih aditivnom proizvodnjom provedena je reakcija transesterifikacije triglicerida u smjesu estera viših masnih kiselina (FAME) i glicerol pri različitim temperaturama (40, 50 i 60 °C) i vremenima zadržavanja, τ (2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min, 12,5 min i 15 min). Molarni omjer suncokretovo ulje : metanol iznosi 6:1, a koncentracija KOH u MeOH odgovara 1 % katalizatora prema masi ulja. Konverzija je praćena NMR-om, GC-om i FTIR-om (cjelina 3.7.). Provedeno je i određivanje kompatibilnosti materijala za reakcijske uvjete sinteze (3.8.). Na slici 19 prikazan je dijagram toka eksperimentalnog dijela rada.



Slika 19. Shematski prikaz eksperimentalnih dijelova disertacije.

U programu za računalno oblikovanje SketchUp izrađeni su modeli jednostavnih cijevnih reaktora, reaktora s dodatkom statičkih miješalica, odnosno različitim brojem pregrada i milireaktora s oscilirajućim tokom fluida. Riječ je o programu u kojem se stvaraju geometrijska tijela u prostoru tj. omogućuje izradu 3D (trodimenzionalnih) objekata. Nakon konstruiranja 3D-modeli reaktora pretvoreni su u STL datoteku koja model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta. Navedena datoteka se prebacuje u program za pripremu modela za pisače (engl. *licer*) gdje se pretvara u *gcode*, vrstu datoteke u kojoj se nalazi putanja koju pisač radi za oblikovanje reaktora sloj po sloj.

Nakon ispitivanja utjecaja dimenzija kanala okruglog poprečnog presjeka, izrađeni su novi računalni 3D-modeli u koje su dodane unutarnje pregrade, odnosno statičke miješalice. Napravljeno je četiri reaktora s jednom, tri, pet i sedam pregrada u svrhu praćenja utjecaja broja pregrada na intenzifikaciju procesa proizvodnje biodizela.

Također izrađeni su modeli milireaktora s oscilirajućim tokom fluida SLA-tehnologijom (promjer kanala 2,5 mm i koncentričnih unutarnjih pregrada promjera 1,2 mm) s dvije različite duljine kanala te FFF-tehnologijom (promjer kanala 2,5 mm i koncentričnih unutarnjih pregrada promjera 1,2 mm i promjer kanala 1,2 mm i unutarnjih pregrada 0,6 mm).

Na temelju promatranja tokova u jednostavnim polimernim milireaktorima i onima sa statičkim miješalicama odredit će se vrste strujanja i analizirati hidrodinamički uvjeti pri različitim temperaturama i vremenima zadržavanja.

3.1. Materijali i kemikalije, softveri i 3D-pisači

Filamenti za proizvodnju rastaljenim filamentom (FFF):

- PMMA - transparent, Filament PM, Češka; sastoji se od < 100 % poli(metil-metakrilata).
- Z-ULTRAT, Zortrax, Poljska; sastoji se od: ABS (akrilonitril/butadien/stiren) od 90 do 100 %, stabilizatora od 0 do 5 %, lubrikanata od 0 do 2 %, mineralnog ulja od 0 do 4 %, loja od 0 do 4 %, voska od 0 do 4 % i antioksidansa < 2 %.
- ABS Extrafill, Filamentum, Češka; sastoji se od: ABS (akrilonitril/butadien/stiren) > 98%, ≤ 2% aditiva.
- PETG Yellow transparent, 3D Jake GmbH., Austrija sadrži kopoliester poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom uz dodatak stabilizatora.

Fotoosjetljiva smola korištena za izradu stereolitografijom (SLA):

- Clear Resin V2 (FLGPCL02), FormLabs Inc., SAD; sastoji se od smjese metakrilatnih monomera, metakrilatnih oligomera i fotoinicijatora.
- High Temp Resin (RSF2HTAM01), FormLabs Inc., SAD; sastoji se od smjese metakrilatnih monomera, metakrilatnih oligomera i fotoinicijatora.

Kemikalije za provedbu eksperimentalnog dijela:

- Jestivo suncokretovo ulje, proizvedeno u EU. Na slici 38 prikazan je isječak iz certifikata predmetne šarže od proizvođača.

ANALIZA

SASTAV MASNIH KISELINA / GC - rel. % /

uz	12:0	14:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	22:1	22:2	22:3	24:0
1		0,1	6,5	0,1	0,1		3,4	31,9	56,3	0,2	0,3	0,2	0,7				0,2

uz	JODNI BROJ (g J ₂ /100 g)
1	125,7

Slika 20. Isječak iz certifikata ulja suncokreta na kojem je predložen sastav masnih kiselina i jodni broj.

- Metanol Ph Eur., Carlo Erba reagents, Francuska
- Izopropanol p.a., Gram mol, Hrvatska

- Klorovodična kiselina 36,5 %, Kemika, Hrvatska
- Kalijev hidroksid p.a., T.T.T. d.o.o., Hrvatska

Programi za izradu računalnog 3D-modela reaktora:

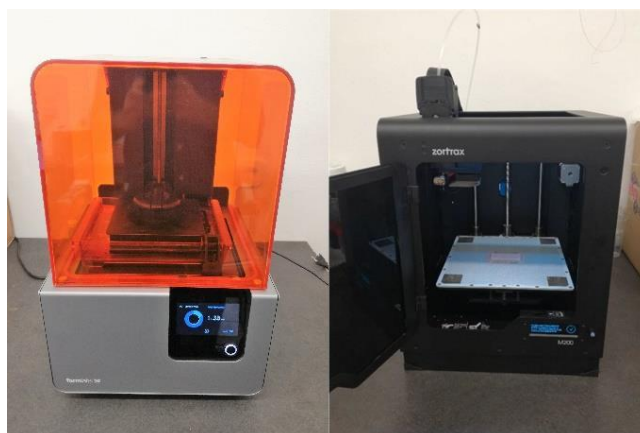
- SketchUp
- Creo 4.0, PTC

Programi za pripremu modela za pisače (engl. *slicer*):

- Z-Suite, Zortrax
- PreForm, FormLabs Inc.
- Ultimaker Cura 4.0, Ultimaker ltd.

3D-pisači za izradu reaktorskih sustava:

- Zortrax M200, Zortrax, Poljska – tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom, FFF. Rezolucija slojeva je 90 μm – 390 μm . Minimalna debljina stijenke 400 μm . Promjer korištenog polimernog materijala u obliku filameta 1,75 mm, promjer sapnice 0,4 mm (slika 21 desno).
- Ultimaker 2, Ultimaker ltd., Nizozemska – tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom, FFF. Rezolucija slojeva je 20 μm – 200 μm . Rezolucija XYZ 12,5 μm , 12,5 μm , 5 μm . Promjer korištenog polimernog materijala u obliku filameta 2,85 mm, promjer sapnice 0,4 mm.
- Form 2, Formlabs, SAD – tehnologija stereolitografija, SLA. Rezolucija slojeva 25 μm , 50 μm i 100 μm (slika 21 lijevo).



Slika 21. Pisač koji radi na principu SLA Form 2 (lijevo) i pisač koji radi na principu FFF Zortrax M200 (desno).

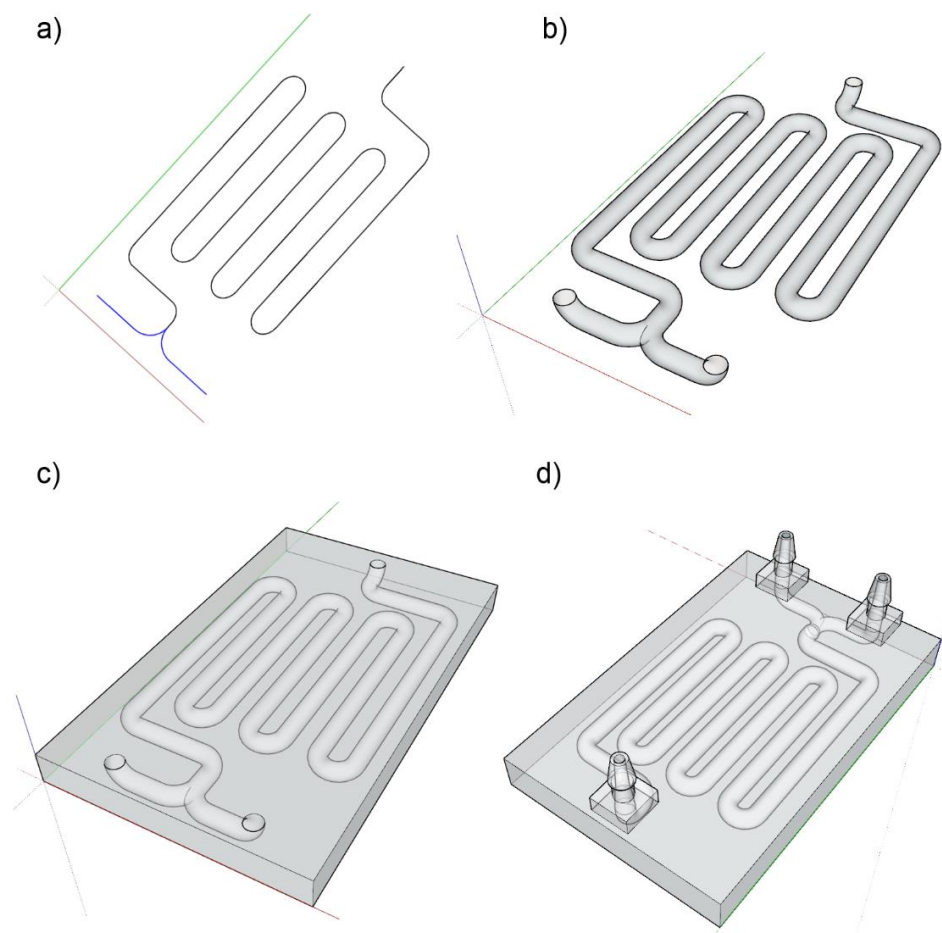
Ostala programska podrška:

- SpectraGryph 1.2.
- Spinworks 4
- GC solution
- OriginPro 8
- MS Excel

3.2. Konstruiranje i proizvodnja reaktorskih sustava

Postupak započinje projektiranjem i izradom osnovnog 2D modela putanje cjevovoda uključujući mjesto za ulaz reaktanata i njihovo spajanje u zajednički tok, putanju cijevi te izlaz iz reaktorskog sustava. Od dvodimenzionalnog nacрта načinjeni su 3D modeli cijevi različitih promjera. Pri izradi kućišta za zaštitu cijevi uzeti su u obzir parametri poput debljine stijenke koja je dovoljna da izdrži tlak i temperaturu reakcije, a da pritom reaktorski sustav ostane transparentan kako bi se omogućila vizualna kontrola i promatranje profila strujanja tijekom reakcije. Kod klasičnog mikroreaktora važna je veza između mikroreaktorskog čipa i okoline poput pumpi, cijevi, ventila i senzora. Fluidna veza uglavnom je najmanje pouzdani dio cijelog sustava. Kriteriji koje treba ispuniti da bi bila pouzdana su da ne propušta, da je kemijski inertna, kompatibilna s postojećim komercijalnim cijevima i konektorima, minimalnog mrtvog volumena i da ju se lako spaja i rastavlja. Malo je standardiziranih načina spajanja šprice s reaktorom poput *Luer Locka* i *Luer Conea* sustava koji nisu prikladni za sve reaktorske sustave, tako da ne postoji široko prihvaćen sustav spajanja. Modeliranje omogućava konstruiranje integriranih konektora na kućištu reaktora za direktno spajanje cijevi dotoka reaktanata bez korištenja dodatnih čipova i PEEK konektora s ferulom čime je omogućena izrada reaktorskog sustava koji se sastoji od samo jednog dijela, izrađenog povezivanjem materijala u slojeve izravno iz CAD modela.

Sam postupak modeliranja nije jednostavan i uključuje puno pokušaja i pogrešaka, provjere i evaluacije modela nakon 3D-ispisa jer iako je mogućnost modeliranja i izrade oblika u računalnom programu neograničena, problem nastaje pri pretvorbi modela u STL datoteku i *gcode* pri čemu ipak ograničavajući faktor predstavljaju dostupni polimerni materijali (minimalna debljina tj. visina sloja ovisi o karakteristikama polimernog materijala) i rezolucija samih pisača.



Slika 22. Postupak izrade modela u SketchUpu od 2D putanje cijevi do gotovog reaktorskog sustava: a) putanja cijevi, b) 3D model cijevi, c) kućište reaktora, d) kućište s konektorima.

Na slici 22 prikazan je postupak izrade 3D-modela u SketchUpu koji uključuje izradu osnovne duljine cijevi, zatim pretvaranje linije u cijev, konstruiranje nastavka za priključivanje dotoka reaktanata i izlaz za produkte, izradu kućišta te na kraju gotov model s poprečnim presjekom cijevi.

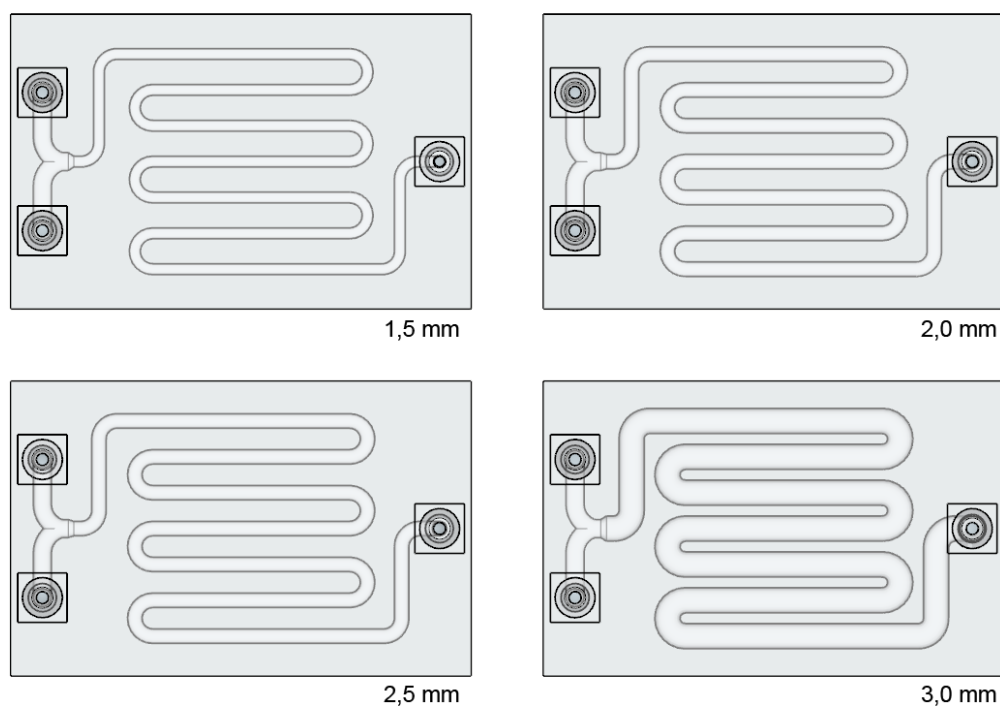
Tablica 6. Procjena vremena za izradu reaktorskih sustava.

	FFF	SLA
<i>Izrada idejne skice</i>	2 h	
<i>Izrada CAD modela</i>	4 h	
<i>Ispis na 3D-pisaču</i>	2,5 - 8,5 h	4 - 15 h
<i>Ispiranje</i>	-	2 h
<i>Očvršćivanje</i>	-	2 h
<i>Dodatna obrada</i>	-	30 min
<i>UKUPNO</i>	8,5 - 16,5 h	14,5 - 25,5 h

U tablici 6 dana je procjena vremena za izradu reaktorskih sustava koja uključuje izradu idejne skice, izradu CAD modela, ispis na 3D-pisaču (FFF i SLA) te dodano post procesuiranje u obliku ispiranja zaostale smole s izopropanolom i očvršćivanje pod lampom, skidanje potpornih dijelova sa reaktorskog sustava (SLA). S obzirom SLA pisač ima rezoluciju 0,025 mm, a FFF pisač 0,06 mm vrijeme izrade pri najvećim rezolucijama traje znatno duže na SLA pisaču što je i logično jer se vrijeme izrade obično gleda po najmanjoj debljini sloja plus za SLA pisač potrebno je nakositi model i ispisivati potpornu strukturu.

3.2.1. Modeliranje milireaktora bez pregrada

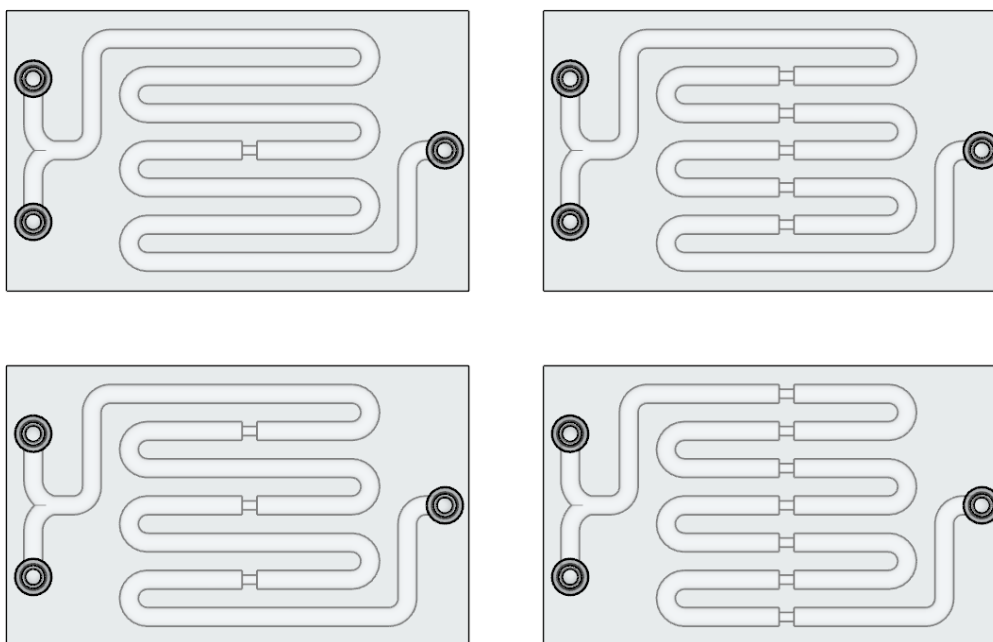
Pet različitih modela milireaktora napravljeni su pomoću 3D računalnog programa SketchUp. Modeli se razlikuju u promjeru unutarnje cijevi ($\phi = 1,5$ mm, 2,0 mm, 2,5 mm, 3,0 mm i 3,5 mm), dok je duljina cijevi u svim milireaktorima iznosila 300 mm. Na slici 23 prikazani su milireaktori različitih promjera cijevi kako bi se uočila razlika u konstruiranim modelima. Dok između reaktora promjera 2,0 i 2,5 mm je jedva uočljiva razlika, ta razlika postaje očigledna uspoređivanjem milireaktora promjera kanala 1,5 mm i 3,5 mm. Svim reaktorima je napravljen isti oblik ulazne sekcije za dotok reaktanata u obliku Y milimiješalice na koji je u produžetku konstruirana cijev određenog promjera.



Slika 23. Prikaz milireaktora različitih promjera cijevi (1,5 mm, 2,0 mm, 2,5 mm i 3,5 mm).

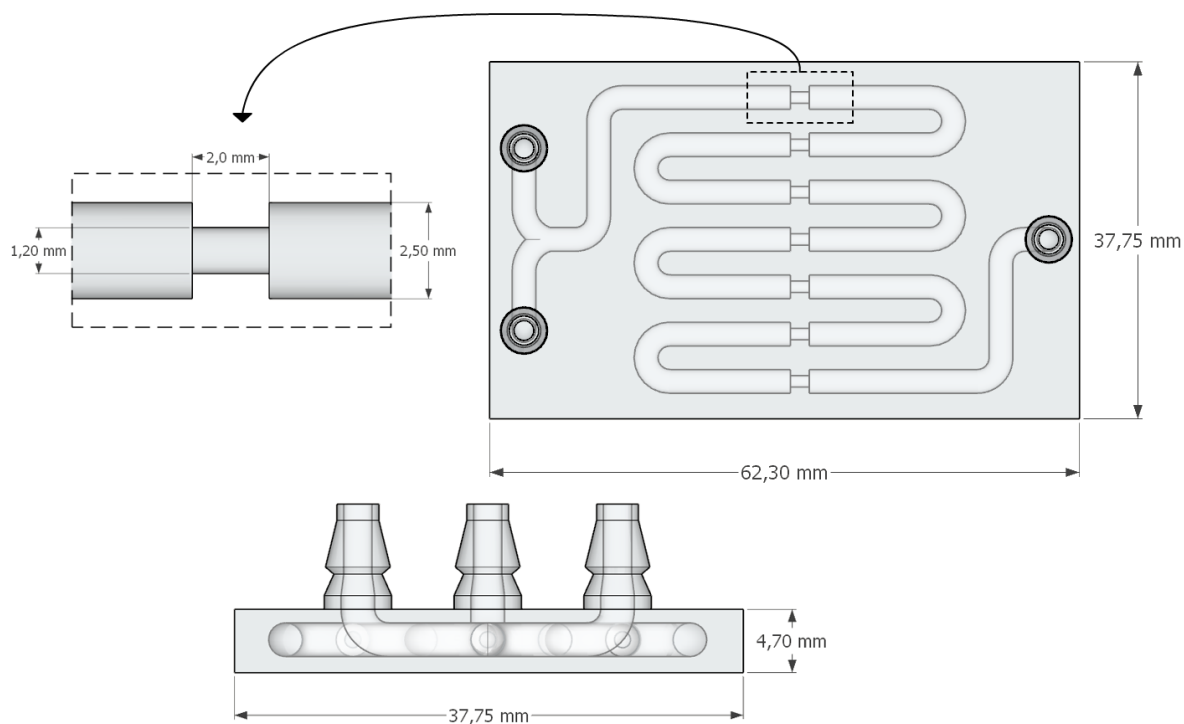
3.2.2. Modeliranje milireaktora s 1, 3, 5 i 7 pregrada

Nakon ispitivanja utjecaja promjera kanala na konverziju biodizela, odabran je reaktor promjera 2,5 mm te su napravljeni novi modeli reaktorskih sustava s pregradama. Napravljeno je četiri modela s jednom, tri, pet i sedam pregrada. Na slici 24 prikazani su milireaktori s različitim brojem pregrada konstruiranih u SketchUpu, a na slici 25 dane su precizne dimenzije visina, duljina i širina te razmak i promjer unutarnje pregrade okruglog poprečnog presjeka. Svi reaktori su imali iste dimenzije kućišta i unutarnjih pregrada, a razlikuju se po broju pregrada.



Slika 24. Prikaz milireaktora $\phi = 2,5$ mm s različitim brojem pregrada (1, 5, 3 i 7 pregrada).

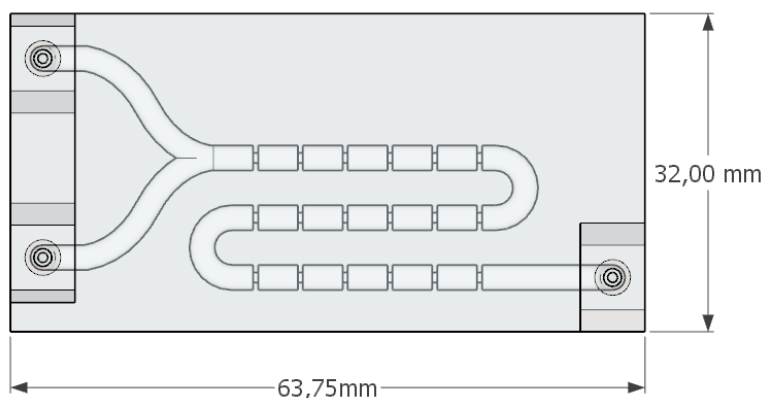
Duljina pregrade iznosi 2,0 mm dok je promjer unutarnjeg suženja 1,20 mm. Duljina kućišta je 62,30 mm, a širina 37,75 mm i isto je iznosila za sve reaktore s pregradama.



Slika 25. Prikaz dimenzija milireaktora s pregradama.

3.2.3. Modeliranje milireaktora s oscilirajućim tokom fluida

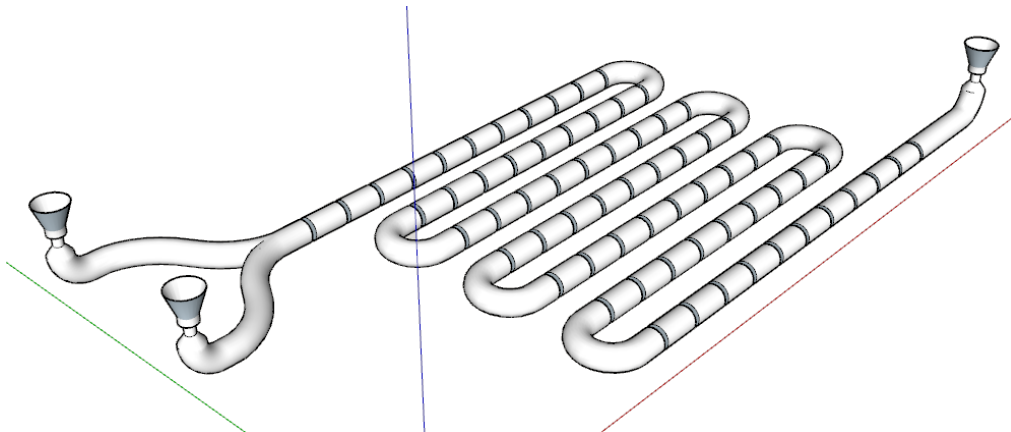
Treća vrsta milireaktora sadrži veći broj pregrada, a zbog svojeg broja i smanjenog razmaka između pregrada uzrokuje stvaranje vrtloga u prostoru između pregrada te pripada reaktorima s oscilirajućim tokom fluida. U SketchUpu su izrađena dva modela milireaktora s oscilirajućim tokom fluida, promjera cijevi 2,5 mm s koncentričnim unutarnjim pregradama promjera 1,2 mm te Y-oblika milimiješalice za spajanje reaktanata u kanal.



Slika 26. Prikaz modela RSP-120-SLA i RSP-120-FFF.

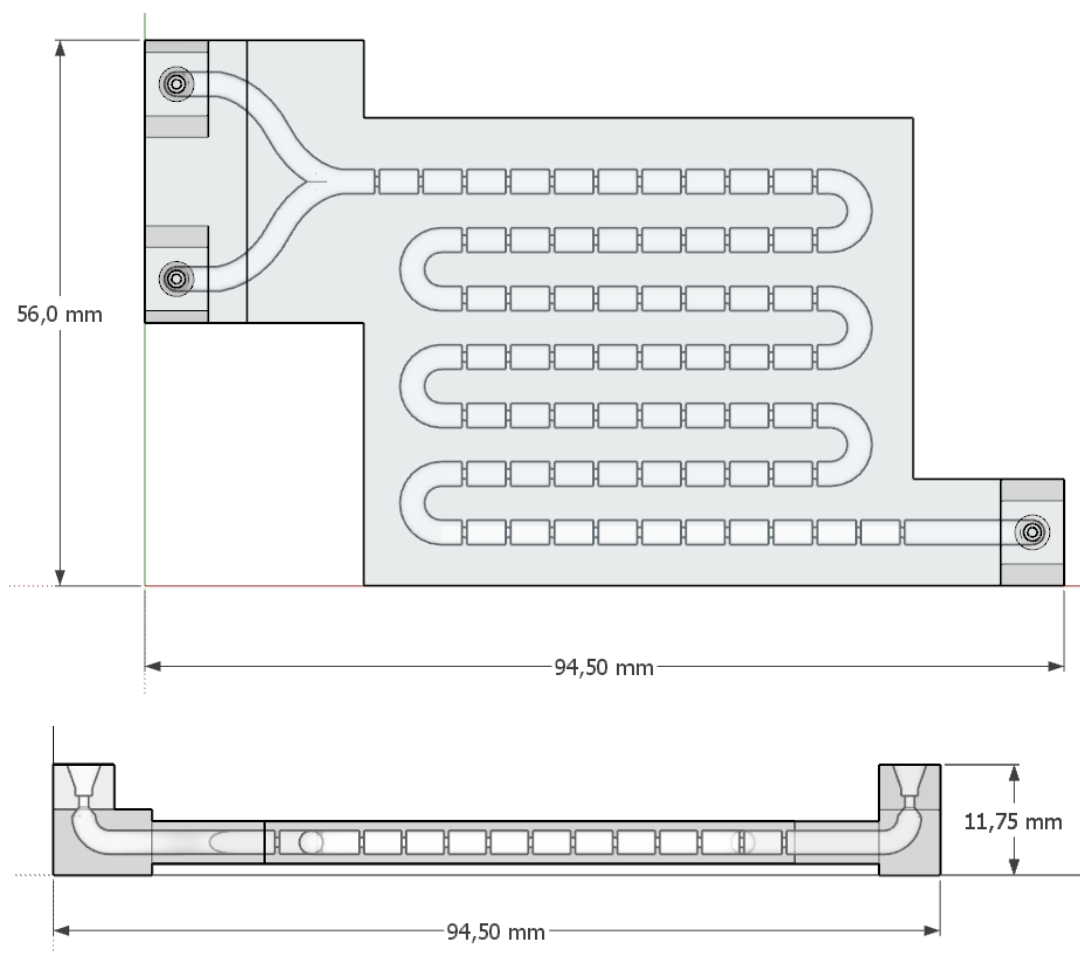
Modeli se razlikuju u duljini i broju pregrada. Milireaktor prikazan na slici 26 ima duljinu kanala 12 cm i 18 pregrada, dok je duljina kanala milireaktora RSP-370-SLA 37 cm i ima 67 pregrada

(slika 27). Duljina kućišta RSP-120-SLA i RSP-120-FFF je 63,75 mm, a širina 32,0 mm.



Slika 27. Prikaz milireaktora s oscilirajućim tokom fluida RSP-370-SLA bez kućišta.

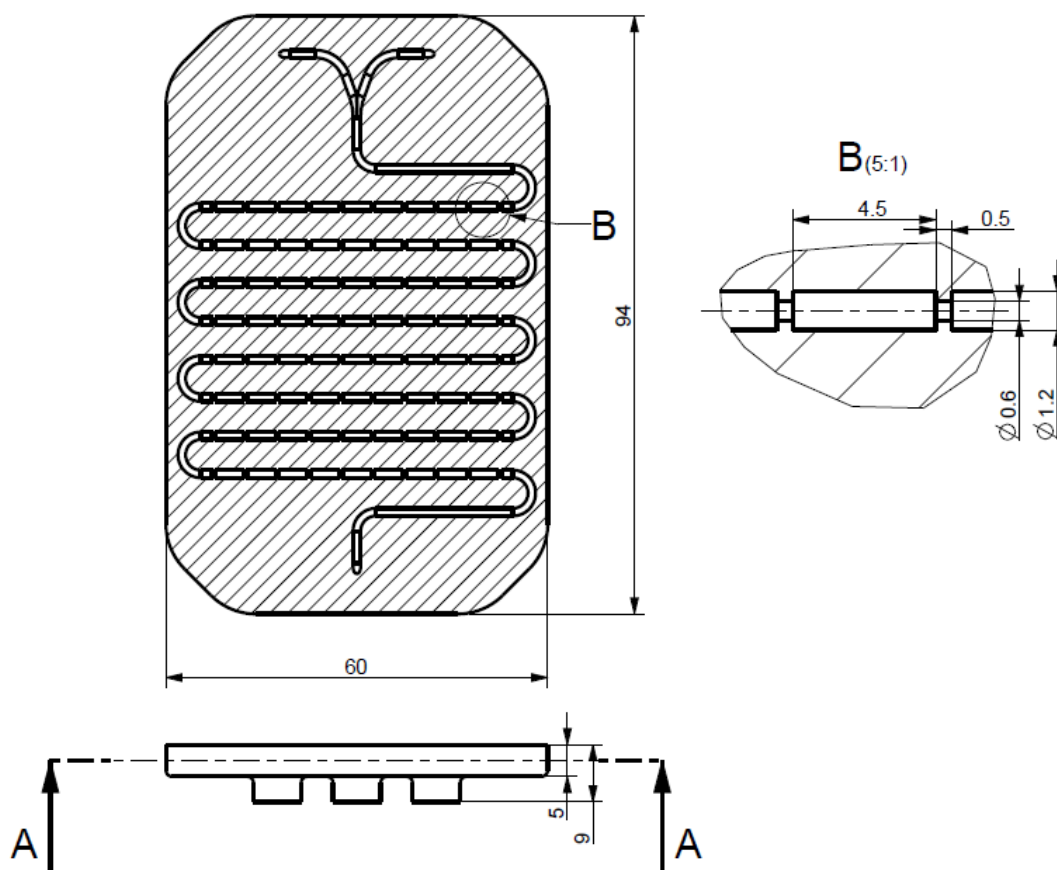
Kako bi se ispitala krajnja mogućnost FFF tehnologije, konstruiran je i RSP-520-FFF u programu za računalno oblikovanje Creo 4.0, proizvođača PTC.



Slika 28. Prikaz modela RSP-370-SLA.

Pregrade oba reaktora imaju iste dimenzije, duljina pregrade iznosi 0,5 mm, a razmak između pregrada 4,0 mm, dok je promjer unutarnje pregrade okruglog oblika 1,20 mm. Duljina kućišta je 94,50 mm, a širina 56,0 mm.

Treći milireaktor s oscilirajućim tokom fluida RSP-520-FFF konstruiran je u Creo 4.0., ima duljinu kanala 520 mm, promjer kanala iznosi 1,2 mm, a koncentrične unutarnje pregrade su promjera 0,6 mm. Duljina pregrade iznosi 0,5 mm te su postavljene u međusobnom razmaku od 4,5 mm. Duljina milireaktora je 94 mm, a širina 60 mm. Na slici 29 prikazan je nacrt milireaktora napravljen u Creo 4.0.

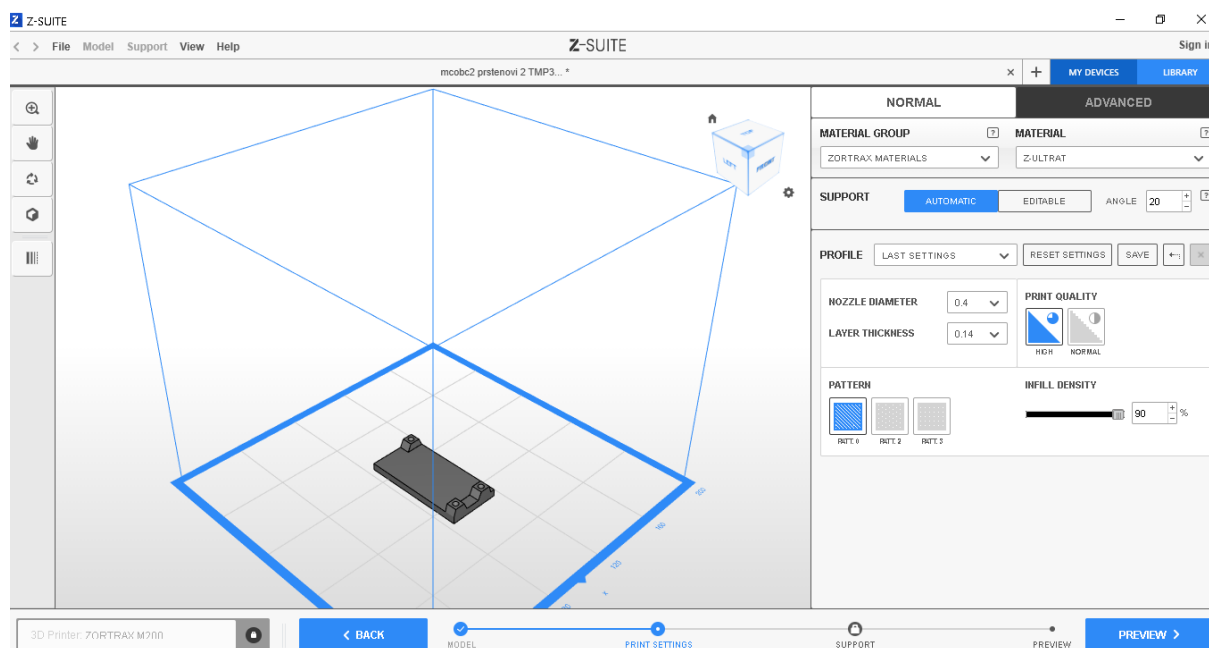


Slika 29. Nacrt milireaktora s oscilirajućim tokom fluida RSP-520-FFF napravljenim u Creo 4.0.

3.2.4. Izrada milireaktora proizvodnjom rastaljenim filamentom

Kod upotrebe pisača Zortrax M200 za pripremu računalnog modela korišten je pripadajući softver Z-Suite. Milireaktori su izrađeni od materijala predviđenog za taj pislač, Z-ULTRAT ivory na bazi ABS-a i optički transparentnog materijala koji nije predviđen za taj

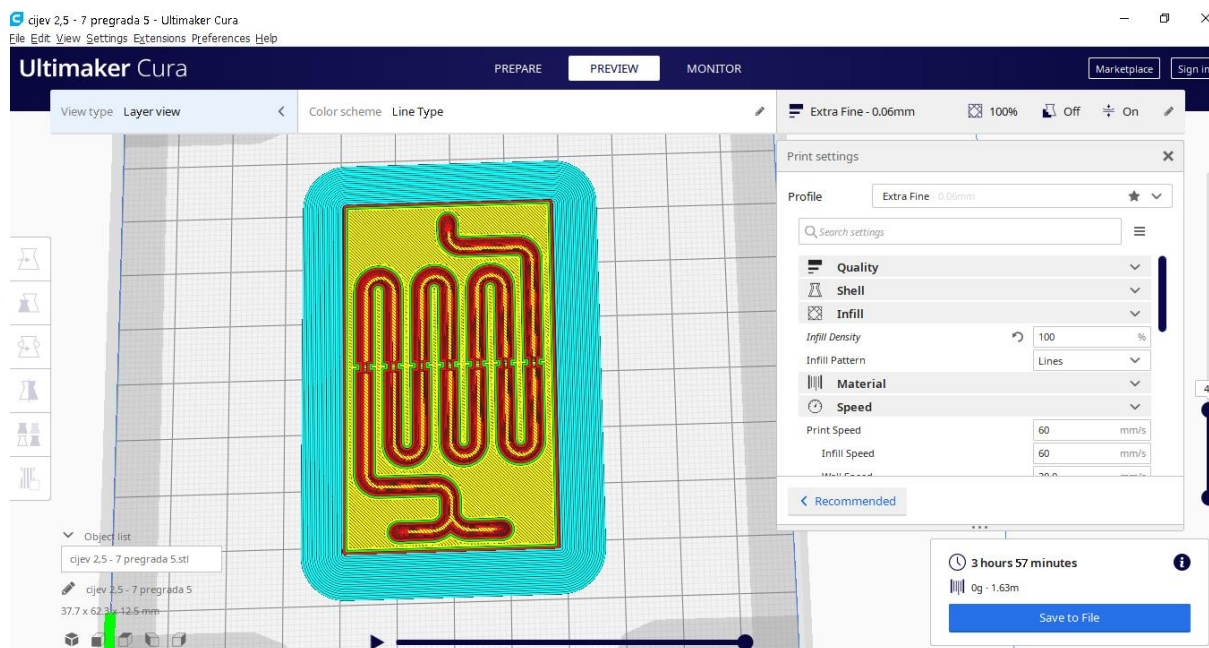
pisač na osnovi PMMA. U postavkama programa odabrana je maksimalna ispuna (engl. *Infil: maximum*), pri čemu ona iznosi 90 %, najmanja moguća debljina sloja ponuđena za taj materijal je 0,14 mm, a kvaliteta ispisa je postavljena na visoku (engl. *Quality high*). Na slici 30 prikazan je Z-Suite slicer za pisač Zortrax M200 gdje je vidljiva nemogućnost postavljanja 100 %-tne ispune za predviđeni materijal za taj pisač. Kod izrade nekih milireaktora u naprednim postavkama, povećana je količina materijala koja izlazi iz mlaznice (engl. *extruder flow ratio*) s ciljem boljeg popunjavanja unutrašnjosti mikroreaktora. Zbog zatvorenosti softvera u kojem nije bilo moguće podešavati postavke, modeli su više puta prilagođavani te su ispisani milireaktori bez nastavka.



Slika 30. Prikaz Z-Suite slicera za pisač Zortrax M200 gdje je vidljiva nemogućnost postavljanja 100 %-tne ispune za predviđeni materijal za taj pisač.

Zbog zatvorenosti Z-Suita, ostatak ispitivanja odgovarajućeg polimernog materijala za proizvodnju rastaljenim filamentom odabran je pisač Ultimaker 2+ u čijem je pripadajućem sliceru Curi omogućeno podešavanje postavki poput brzine ispisa, temperature podloge i mlaznice kao i 100 %-tne ispuna koja onemogućava poroznost reaktora.

Na slici 31 prikazan je milireaktor sa sedam pregrada u sliceru Curi. Zelena boja predstavlja pokret mlaznice za izradu unutarnjeg zida, crvena predstavlja vanjski zid, a žuta unutrašnjost tj. ispunu gdje je vidljivo postavljanje 100 %-tne ispune i brzina izrade koja je u slučaju polimernog materijala na osnovi PETG iznosila 60 mm/s.



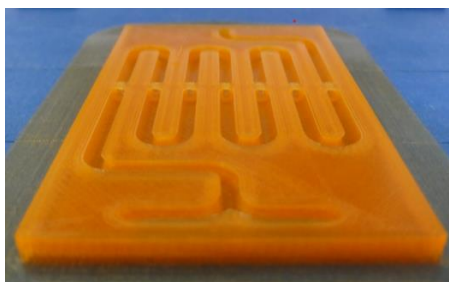
Slika 31. Sloj milireaktora sa sedam pregrada u sliceru Cura, zeleno – unutarnji zid, crveno – vanjski zid, žuto-unutrašnjost tj. ispuna.

U tablici 7 dana je usporedba postavki za Zortrax M200 i Ultimaker 2+. Važno je napomenuti da su na Zortrax pisaču korišteni polimerni materijal osnovi ABS-a (Z-ULTRAT ivory) istog proizvođača te su postavke bile namještene automatski za navedeni materijal pri čemu je uočljivo da visina sloja, iznosi 0,14 mm te nije bilo moguće postaviti manju debljinu sloja. Znači da rezolucija u slučaju korištenja materijala Z-ULTRAT iznosi 140 μm . Pri korištenju polimernog materijala PMMA koji nije Zortraxov originalni materijal, nije bilo moguće odabrati unaprijed programirane postavke u sliceru za materijal na osnovi PMMA tako da su postavke mijenjane na način da se odabrala mogućnost izbor drugog materijala (engl. *External material*) gdje je odabran PETG i automatske postavke pri čemu je visina sloja 0,09 mm, odnosno rezolucija je 90 μm . Pošto je brzina izrade u oba slučaja bila zadana automatski, nije moguće korigirati tj. prilagoditi brzinu za izradu osjetljivijih dijelova modela poput nastavaka na samom reaktoru što je dovelo do korigiranja 3D-modela u slučaju upotrebe Zortrax M200. Usporedbom vremena izrade istog modela RSP-120-FFF na Zortrax M200 i Ultimaker 2+, uočava se znatno duže vrijeme izrade na Ultimaker 2+, ali navedeno je zbog postavljene visine sloja od 0,06 mm odnosno 60 μm .

Tablica 7. Usporedba postavki za Zortrax M200 i Ultimaker 2+.

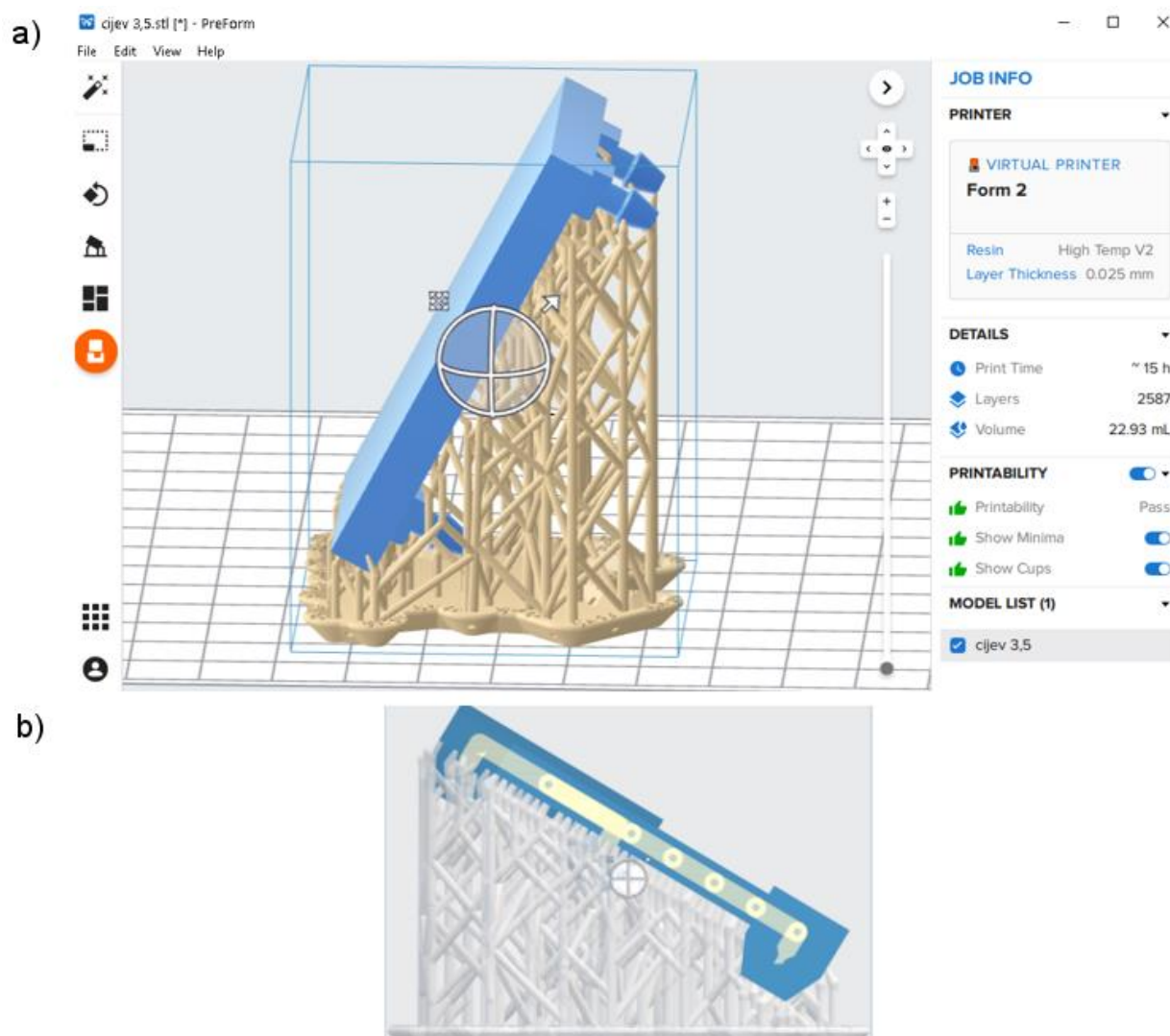
Polimerni materijal	Z-ULTRAT	PMMA	PETG	ABS
<i>Visina sloja</i>	0,14 mm	0,09 mm	0,06 mm	0,06 mm
<i>Temperatura mlaznice</i>	zadano automatski	255 °C	230 °C	280 °C
<i>Popunjenost (engl. infill)</i>	90 %	100 %	100 %	100 %
<i>Brzina izrade unutrašnjosti</i>	zadano automatski	zadano automatski	60 mm/s	45 mm/s
<i>Promjer mlaznice</i>	0,4 mm	0,4 mm	0,4 mm	0,4 mm
<i>Temperatura podloge</i>	zadano automatski	80 °C	70 °C	105 °C
<i>Vrijeme izrade RSP-120- FFF</i>	1h 53 min	2h 37 min	3h 38 min	7h 15 min

Na slici 32 prikazani su milireaktori sa sedam pregrada tijekom procesa izrade na pisaču Ultimaker 2+. Prikazan je poprečni presjek nakon izrade unutarnjih pregrada te su vidljive jasno formirane pregrade visoke preciznosti bez zaostalog materijala u kanalima tijekom izrade što može doći kod pokretanja mlaznice ako postavke pisača nisu optimalno postavljene za taj model.

**Slika 32.** Milireaktor sa sedam pregrada tijekom izrade na pisaču Ultimaker2+.

3.2.5. Izrada milireaktora stereolitografijom

Također su ispitane mogućnosti izrade milireaktora stereolitografijom na pisaču Form 2. Za izradu mikroreaktora korištena je transparentna smola Clear Resin V2 (CR) i High Temp V2 (HTR). Na slici 33 a) prikazan je model u sliceru PreForm u kojem se može vidjeti utrošak smole za izradu reaktora, vrijeme izrade ukoliko se rabi HighTemp V2 pri rezoluciji 0,025 mm odnosno 25 mikrometara koja je i ujedino i najmanja moguća rezolucija na pisaču Form 2 koju je moguće odabrati u postavkama.



Slika 33. a) Slicer pisaa PreForm za pripremanje modela za izradu,
b) Prikaz milireaktora s oscilirajućem tokom fluida u sliceru Preform.

U tablici 8 dana su vremena izrade milireaktora pri različitim rezolucijama: 0,025 mm, 0,05 mm i 0,1 mm. Dok je utrošak smole pri svim rezolucijama jednak, kao i svim promjerima reaktora, vidljiva je jasna razlika u vremenu izrade ovisno o postavljenoj rezoluciji pri čemu se sa CR dobivaju kraća vremena nego sa HTR tako da izrada milireaktora može varirati od 15 h do 4 h ovisno o odabranoj rezoluciji i orijentaciji modela.

Tablica 8. Vrijeme izrade milireaktora pri različitim rezolucijama pisača.

Rezolucija / mm	HTR			CR			utrošak smole, mL
	0,025	0,05	0,1	0,025	0,05	0,1	
	Vrijeme izrade / h						
1,5 mm	15,0	8,2	4,5	12,2	6,5	4,0	23
2,0 mm	15,0	8,2	4,5	12,2	6,5	4,0	
2,5 mm	15,0	8,2	4,5	12,2	6,5	4,0	
3,0 mm	15,0	8,2	4,5	12,2	6,5	4,0	
3,5 mm	15,0	8,2	4,5	12,2	6,5	4,0	
RSP-120-SLA	8,0	4,5	3,0	6,2	3,5	2,5	15
RSP-370-SLA	12,0	7,0	4,2	10,2	6,0	3,5	29

Na slici 33 b) prikazan je poprečni presjek milireaktora s oscilirajućim tokom fluida RSP-370-SLA u sliceru PreForm.

3.3. Sinteza biodizela

3.3.1. Sinteza u šaržnom reaktoru

Sinteza FAME provedena je u šaržnom reaktoru opremljenom magnetnom miješalicom, uljnom kupelji i hladilom za povrat para metanola. Reakcija se provodila na temperaturi $T = 60$ °C u trajanju od tri sata. Za sintezu FAME korišten je maseni udio katalizatora od 1 %, a količina metanola je odabrana tako da okvirno odgovara molarnom omjeru metanol:ulje 6:1. Broj je približan jer nije izmjerena točna srednja molekulska masa ulja nego su korišteni literaturni podaci za molarnu masu suncokretova ulja $M = 876$ g/mol (Sanchez i sur., 2012). Prije provedbe reakcije u 24,9 mL metanola otopljeno je 0,900 g kalijeveg hidroksida koji služi kao katalizator, pripravljena otopina je korištena svježa. Potom su u šaržni reaktor dodani 90,0 g ulja suncokreta i metanol s otopljenim kalijevim hidroksidom. Oba reaktanta su prethodno zagrijana na temperaturu $T = 60$ °C. Šaržna sinteza FAME u tikvici s povratnim hladilom je prikazana na slici 34. Po završetku reakcije reakcijska smjesa je prebačena u lijevak za odjeljivanje te ostavljena 24 h da se sirovi FAME odvoji od glicerolske faze s neizreagiranim metanolom i kalijevim hidroksidom. Kako bi se dobio čisti FAME i kako bi se neutralizirao zaostali kalijev hidroksid, 20 mL dobivenog sirovog FAME isprano je protresanjem u tikvici sa 60 mL klorovodične kiseline koncentracije $c(\text{HCl}) = 0,5$ mol/L. FAME je odvojen od vodene faze te je potom ispran

po dva puta sa 60 mL destilirane vode. Tako dobiveni FAME je smatran čistim te je kasnije služio za pripremu otopina za dobivanje baždarnog dijagrama.

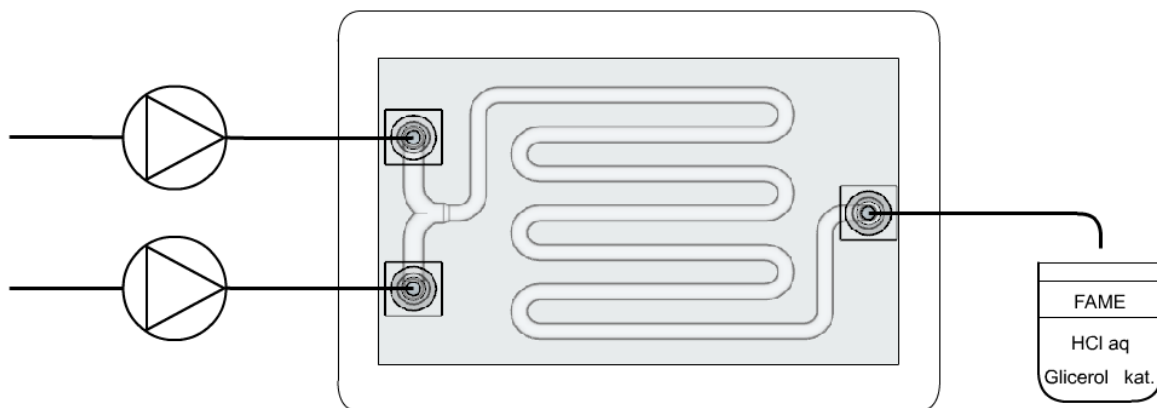


Slika 34. Prikaz šaržne sinteze FAME u tikvici s povratnim hladilom.

3.3.2. Sinteza u reaktorima bez pregrada

Pomoću klipnih pumpi baziranih na Arduino platformi u 3D-ispisani milireaktor su dodavani reaktanti metanol (s otopljenim kalijevim hidroksidom) i ulje suncokreta. Reaktanti nisu kao kod šaržne sinteze prethodno zagrijavani na 60 °C, nego su držani na sobnoj temperaturi. Pumpama se upravlja preko računalnog sučelja. U sučelju se zadaje protok reaktanata i promjer korištene šprice. Za dodavanje komponenata korištene su dvije šprice BD *Luer lockea* volumena 20 mL povezane s teflonskim cjevčicama ($d_{\text{vanjski}} = 1,6$ mm, $d_{\text{unutarnji}} = 0,8$ mm) spojene na milireaktor direktno na isprintane ulazne nastavke. Kako bi se osigurala nepropusnost između nastavka i teflonske cjevčice, dodatno brtvljenje je postignuto rastezljivom silikonskom cjevčicom ($d_{\text{unutarnji}} = 1,2$ mm) duljine 2 cm. Reakcija se provodila na temperaturama $T = 40$ °C, 50 °C i 60 °C. Na samom izlazu iz milireaktora spojena je na prethodno opisan način teflonska cjevčica koja dovodi produkte direktno do staklene bočice od 20 mL s Holstalen navojem čepa koji osigurava dobro skladištenje i čuvanje uzorka. U staklenu bočicu je prethodno dodana vodena otopina klorovodične kiseline $c(\text{HCl}) = 0,5$ mol/L, najmanje dvostrukog volumena od volumena skupljenog uzorka što omogućuje zaustavljanje reakcije. Sinteza je provedena u reaktorima s promjerom unutarnje cijevi 2,0 mm, 2,5 mm, 3,0 mm i 3,5 mm. Protok u špicama podešavan je prema zadanom vremenu zadržavanja u milireaktoru te prethodno određenom reakcijskom volumenu milireaktora. Prilikom pokretanja pumpi ili promjene protoka čeka se četiri vremena zadržavanja prije početka sakupljanja uzorka u bočicu kako bi se u reaktorskom sustavu postiglo stacionarno stanje.

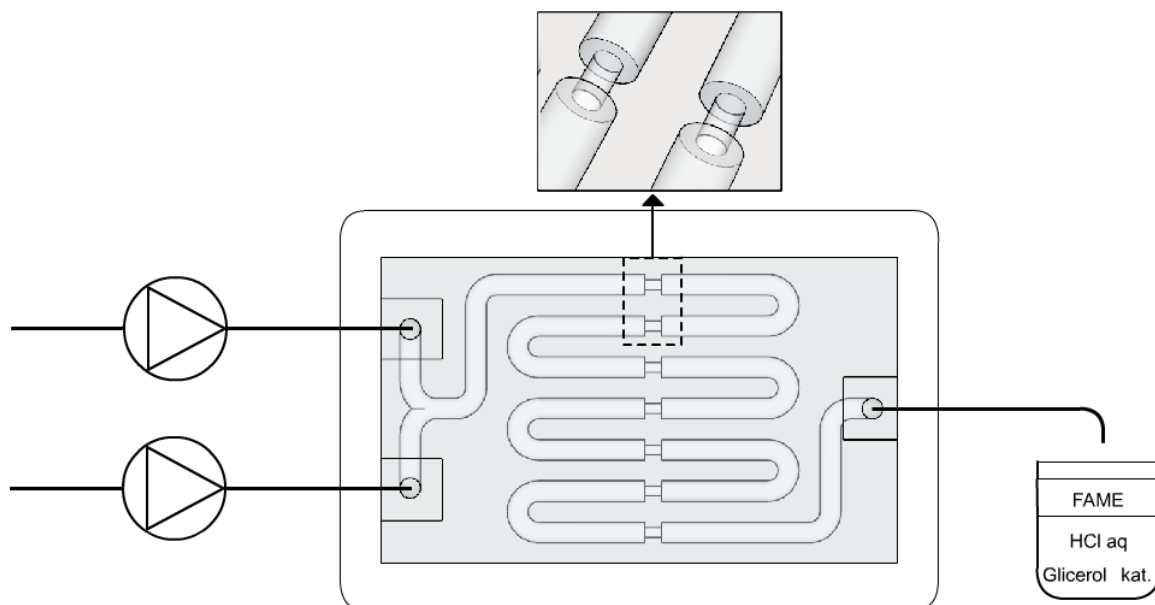
Na slici 35 prikazan je shematski prikaz reakcijskog sustava sinteze FAME u milireaktoru koji se sastoji se od klipnih pumpi, milireaktora u uljnoj kupelji te staklene bočice za skupljanje uzorka. Uljna kupelj je grijana IKA RTC digital s magnetskom miješalicom s Pt 100 temperaturnom sondom za precizno reguliranje zadane temperature reakcije.



Slika 35. Shematski prikaz reakcijskog sustava sinteze FAME u milireaktoru; sastoji se od klipnih pumpi, milireaktora u uljnoj kupelji te skupljanja produkta u staklenu bočicu.

3.3.3. Sinteza FAME u reaktorima s 1, 3, 5 i 7 pregrada

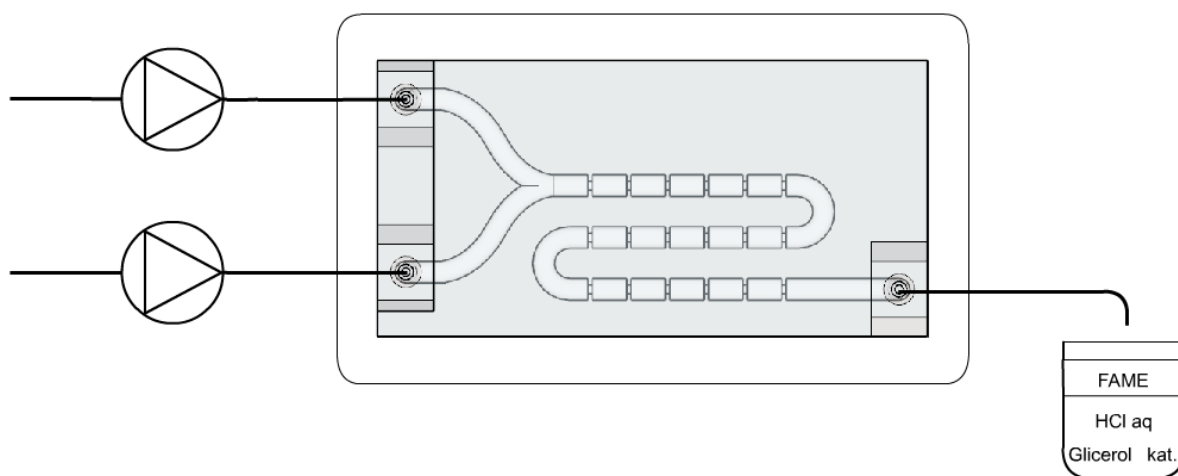
Pomoću klipnih pumpi u reaktor su dodavani reaktanti metanol (s otopljenim kalijevim hidroksidom) i suncokretovo ulje. Reakcija se provodila na temperaturama $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kao i kod prethodnih milireaktora, na samom izlazu iz milikanala spojena je teflonska cjevčica koja dovodi produkte direktno do vijale u koju je prethodno dodana vodena otopina klorovodične kiseline $c(\text{HCl}) = 0,5\text{ mol/L}$. Na slici 36 prikazan je shematski prikaz postava za sintezu u milireaktoru sa sedam pregrada. Sinteza je provođena u milireaktorima s jednom, tri, pet i sedam pregrada.



Slika 36. Shematski prikaz reakcijskog sustava sinteze FAME u milireaktoru s pregradama; sastoji se od klipnih pumpi, milireaktora u uljnoj kupelji te skupljanja produkta u staklenu bočicu.

3.3.4. Sinteza FAME u milireaktoru s oscilirajućim tokom fluida

Pomoću klipnih pumpi u reaktor su dodavani reaktanti metanol (s otopljenim kalijevim hidroksidom) i suncokretovo ulje. Reakcija se provodila na temperaturi $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na slici 37 prikazan je shematski prikaz postava za sintezu u milireaktoru s oscilirajućim tokom fluida. Sinteze su provedene u reaktorima RSP-120-FFF, RSP-120-SLA, RSP-370-SLA i RSP-520-FFF.



Slika 37. Shematski prikaz reakcijskog sustava sinteze FAME u milireaktoru s oscilirajućim tokom fluida; sastoji se od klipnih pumpi, milireaktora u uljnoj kupelji te skupljanja produkta u staklenu bočicu.

3.4. Analitičke metode detekcije FAME

3.4.1. Karakterizacija FTIR-om

3.4.1.1. Priprema baždarnog dijagrama za određivanje udjela FAME

Baždarne otopine su pripremljene miješanjem različitih volumena FAME i suncokretovog ulja. FAME korišten za dobivanje baždarne krivulje dobiven je pročišćavanjem FAME dobivenog na kraju šaržne reakcije te se kao takav uzorak smatrao čistim FAME bez zaostalog neizreagirano ulja. U vijalu su se automatskom pipetom dodavali određeni volumeni FAME i suncokretova ulja do ukupnog volumena od 1 mL. Prilikom pripremanja uzorci su istovremeno vagani na analitičkoj vagi te su se iz razlike masa odredili maseni udjeli FAME u uzorcima. Pripremljeni uzorci s pripadajućim masenim udjelom FAME prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Korištene smjese FAME i ulja suncokreta za određivanje baždarnog pravca.

Uzorak	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	98	100
w (FAME)	0,0000	0,0924	0,2069	0,2870	0,3845	0,4823	0,5852	0,6844	0,7819	0,8808	0,9543	0,9786	1,0000

Mjerenje je izvedeno stavljanjem kapi sintetiziranog uzorka FAME na kristal ATR i snimanjem spektra. Usporedbom zabilježenih spektara kalibracijskih krivulja smjese ulje-FAME u bilo je moguće kvalitativno odrediti konverziju FAME.

3.4.1.2. FTIR analiza

Mjerenja su provedena na spektrometaru PerkinElmer Spectrum One FTIR (slika 38) s univerzalnim ATR-dodatkom (engl. *Attenuated Total Reflection*) za površinsku analizu. ATR-FTIR mjeri u području od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Uzorci su snimani s rezolucijom od 4 cm^{-1} . Kako bi se povećao odnos signala prema šumu svaki uzorak je snimljen četiri puta, a u grafovima je prikazana njihova srednja vrijednost. FTIR analizom je moguće kvantitativno i kvalitativno analizirati konverziju FAME.

Skupljeni uzorak iz sinteza u milireaktorima, milireaktorima s pregradama i milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida je prebačen u vijalu od 1,5 mL te prije analize na FTIR-u uzorci su centrifugirani 5 minuta na $14\ 000\text{ o/min}$ kako bi se biodizel odvojio od vodene faze tj. klorovodične kiseline.

Programska podrška korištena za obradu rezultata: SpectraGryph 1.2.

Za određivanje konverzije FTIR-om pripremaju se baždarne otopine različitih koncentracija ulja suncokreta i iz njega dobivenog FAME. Snimanjem infracrvenog spektra uzoraka i iz spektrograma promatraju se područja gdje dolazi do odstupanja u spektrima, tj. visini signala ovisno o koncentraciji FAME i ulja (1436 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} i 1099 cm^{-1}) te se iz jednadžbi pravca određuje konverzija.



Slika 38. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala PerkinElmer Spectrum One opremljen s ATR dodatkom.

3.4.2. Karakterizacija GC-om

Priprema uzorka za analizu započinje dodavanjem $30\ \mu\text{L}$ FAME i razrjeđenjem s etanolom do $1\ \text{mL}$ u staklenu vijalu. Određivanje estera je napravljeno na plinskom kromatografu, GC, Shimadzu GC-2014 autosampler/FID detektor/Zebtron ZB-wax kolona (duljina $30\ \text{m}$, unutarnji promjer $0,53\ \text{mm}$ i debljina filma $1,00\ \mu\text{m}$). Kolona se zagrijava na $180\ ^\circ\text{C}$. Na toj temperaturi zadržava se $1\ \text{min}$, a onda se grije do $230\ ^\circ\text{C}$ brzinom $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. Ukupno vrijeme trajanja analize je $15\ \text{minuta}$. Plin nosilac je helij ($1,97\ \text{cm}^3/\text{min}$). Iz dobivenih kromatograma kvalitativno i kvantitativno se određuje sastav FAME, odnosno udio metilnih estera palmitinske, stearinske, oleinske i linolne kiseline koji ovise o sastavu biljnog ulja.

Programska podrška korištena za obradu rezultata: GC solution, MS Excel, OriginPro 8.

Rezultati su izraženi u obliku postotnog udjela metilnog estera palmitinske, stearinske, oleinske i linolne kiseline i računani su prema izrazu 43:

$$FAME, \% = \frac{\sum A_i}{\sum A} \times 100 \quad (43)$$

$\sum A_i$ suma površina ispod svih signala masnih kiselina

$\sum A$ suma površina svih signala

3.4.3. Karakterizacija ^1H NMR-om

Sastav smjesa je određen ^1H NMR, Bruker Avance 600 MHz. Otapalo: deuterirani kloroform (CDCl_3). Standard: tetrametilsilan (TMS).

U ^1H NMR spektru FAME određuje se područje u kojem rezoniraju protoni metilne skupine u esteru. Signal je određen kemijskim pomakom i površina ispod signala razmjerna je broju protona u pojedinoj funkcionalnoj skupini. Dobiva se raspodjela vodika po funkcionalnim skupinama. FAME-u se promatra signal (singlet) na 3,7 ppm – tri vodika u metilnoj skupini i signal (triplet) na 2,3 ppm – dva vodika na C atomu pored karboksilne skupine koji predstavlja ukupni sadržaj masnih kiselina u obliku FAME, mono-, di-, i triglicerida. Integriranjem površina ispod signala određuje se konverzija.

Programska podrška korištena za obradu spektara: Spinworks 4.

Konverzija FAME je računana prema izrazu 44:

$$FAME, \% = \frac{2 \times A_{3,7}}{3 \times A_{2,3}} \times 100 \quad (44)$$

$A_{3,7}$ je površina ispod signala na 3,7 ppm

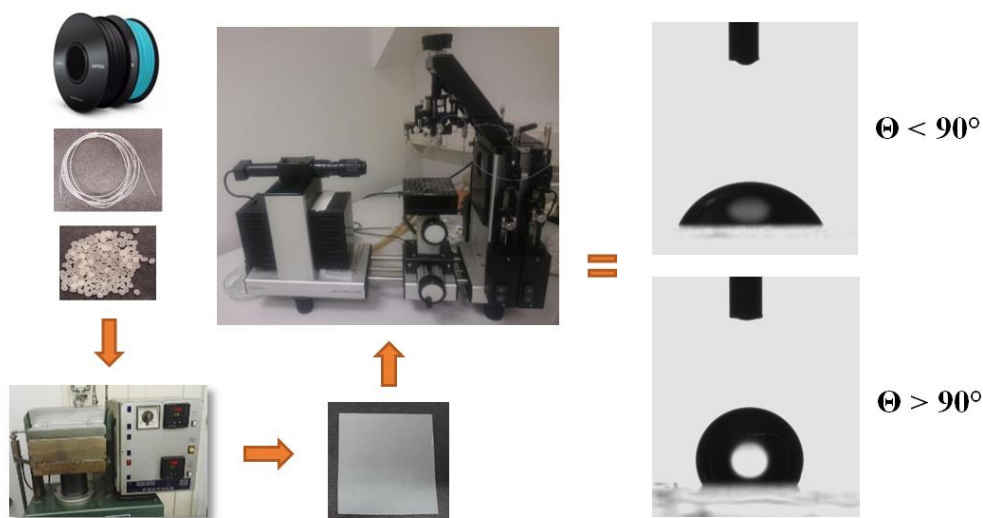
$A_{2,3}$ je površina ispod signala na 2,3 ppm

3.5. Fizikalno-kemijska svojstva materijala korištenih za 3D-ispis

3.5.1. Istraživanje slobodne površinske energije polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji

Primijenjene su različite ispitne kapljevine poznatih vrijednosti površinske napetosti – voda, formamid i dijodometan. Iz izmjerenih vrijednosti kontaktnih kutova primjenom Owens-Wendtovog, Wuovog i kiselo-baznog modela (engl. *Acid-base model*) proračunate su vrijednosti disperzijske, polarne, Lifshitz van der Waalsove i kiselo-bazne komponente slobodne površinske energije polimernih materijala korištenih za 3D-ispis. Karakterizirani su polimerni materijali komercijalnih naziva FLEX, TOUGH, Z-HIPS, Z-GLASS, Z-PETG,

Z-PCABS, Z-ULTRAT i Z-ABS, PLA-T, ABS-T različitih sastava te komercijalno dostupni PE-LD, PE-HD, PP, PLA, PA, PMMA i ABS. Na slici 39 prikazan je postupak dobivanja uzorka za ispitivanje kontaktnog kuta na goniometru.



Slika 39. Shema postupka od polimernog materijala, prešanja, do ispitivanja kontaktnog kuta na goniometru.

Slobodna površinska energija polimernih materijala određuje se mjerenjima kontaktnog kuta pomoću testnih kapljevine (tablica 10) na DataPhysics OCA 20 goniometru.

Tablica 10. Napetost površine, disperzijska (γ_S^d) i polarna (γ_S^p) komponenta testnih kapljevine (van-Oss i sur. 1987., Dean 1995.).

Kapljovina	Napetost površine (mJ m ⁻²)		
	γ_S^d	γ_S^p	γ_S
Voda	21,8	51,0	72,8
Formamid	39,0	19,0	58,0
Dijodometan	50,8	0,0	50,8

3.5.2. Istraživanje toplinskih svojstava polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji

U radu su ispitana toplinska svojstva šesnaest polimernih materijala (tablica 11) koji se upotrebljavaju u dvije različite tehnike 3D-ispisa. Obzirom da je najviše materijala za tehnologiju FFF-om, sastav komercijalnih polimernih materijala dan je u tablici 12.

Tablica 11. Ispitani polimerni materijali i njihovi proizvođači.

Tehnologija	Materijal	Naziv	Proizvođač
<i>FFF</i>	na osnovi ABS	Z-ABS filament (plavi i transparentni)	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi ABS	Z-ULTRAT filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi ABS	Z-PCABS filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi HIPS	Z-HIPS filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi PP°& PE	FLEX filament	Forefront Filament, Engleska
	na osnovi PP°& PE	TOUGH filament	Forefront Filament, Engleska
	na osnovi PETG	Z-PETG filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi PETG	Z-GLASS filament	Zortrax S.A., Poljska
	na osnovi PLA	PLA-T	FilamentPM, Češka
<i>granule</i>	akrilonitril/butadien/stiren	ABS granula	Trinseo Europe GmbH, Nizozemska
	polietilen niske gustoće	PE-LD granula	Dow Europe GmbH, Švicarska
	polietilen visoke gustoće	PE-HD granula	Dow Europe GmbH, Švicarska
	polipropilen	PP granula	LyondellBasell Industries N.V., Nizozemska
	polilaktid	PLA granula	Nature Works LLC, SAD
<i>SLA</i>	na osnovi poliakrilata	PAK smola	FormLabs Inc, SAD

Tablica 12. Sastav i temperature korištenja Zortrax, Forefront Filament i FilamentPM polimernih materijala (URL: 2-4).

<i>Filament</i>	<i>Polimer</i>	<i>Stabilizator</i>	<i>Lubrikant</i>	<i>Mineralno ulje</i>	<i>Loj</i>	<i>Vosak</i>	<i>Antioksidans</i>	<i>Ostalo</i>	<i>T_{ispisa}</i>
<i>Z-ABS</i>	ABS 90 - 100 %	0 - 3 %	0 - 2 %	0 - 2 %	0 - 2 %	0 - 2 %	-	-	275 °C
<i>Z-ULTRAT</i>	ABS 90 - 100 %	0 - 2 %	0 - 4%	0 - 4 %	0 - 4 %	0 - 4 %	< 2 %	-	260 °C
<i>Z-PCABS</i>	ABS 55 - 65 %	0 - 2 %	0 - 4 %	0 - 4 %	0 - 4 %	0 - 4 %	< 2 %	PC 35 %	260 - 290 °C
<i>Z-HIPS</i>	HIPS 90 %	0 - 4 %	0 - 2 %	-	0 - 2 %	-	-	-	250 - 260 °C
<i>Z-PETG</i>	PETG 96 %	0 - 4 %	-	-	-	-	-	-	260 °C
<i>Z-GLASS</i>	PETG 80 %	0 - 4 %	-	-	-	-	-	stakloplast. 8 - 12 %	250 - 260 °C
<i>FLEX</i>	PP° i PE n.a. %	-	-	-	-	-	-	-	185 - 200 °C
<i>TOUGH</i>	PP° i PE n.a. %	-	-	-	-	-	-	-	195 - 210 °C
<i>PLA-T</i>	PLA n.a. %	-	-	-	-	-	-	-	200 - 220 °C

Toplinska svojstva pripremljenih uzoraka ispitana su uz pomoć razlikovne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823^e koji je prikazan na slici 40. Ispitivanja su provedena u inertoj struji dušika protoka 50 ml/min. Napravljena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja u intervalu od 25 °C do 300 °C brzinom 10 °C/min. Prvim ciklusom zagrijavanja izbrisana je toplinska povijest uzorka, tj. uklonjena su sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom preradbe polimera.

Koraci metode analize:

- Režim zagrijavanja i hlađenja:
- ciklus zagrijavanja: od 25 °C do 300 °C, brzinom 10 °C/min
- Stabilizacija: 300 °C, 3 min
- Hlađenje: od 300 °C do 25 °C, brzinom -10 °C/min
- Izotermalna stabilizacija: pri 25 °C, 3 min
- 2. ciklus zagrijavanja: od 25 do 300 °C, brzinom 10 °C/min
- Izotermalna stabilizacija: pri 300 °C, 3 min
- Hlađenje: od 300 °C do 25 °C, brzinom -10 °C/min

Zbog pojave degradacije zagrijavanjem pri 300 °C polimerni materijali na osnovi PLA ispitani su u intervalu od 20 °C do 200 °C brzinom 10 °C/min u inertoj struji dušika protoka 50 ml/min. Napravljena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja.

Režim zagrijavanja i hlađenja PLA do 200 °C:

- Hlađenje: od 25 °C do 20 °C, brzinom -20 °C/min
- Stabilizacija: pri 20 °C, 3 min
- ciklus zagrijavanja: od 20 °C do 200 °C, brzinom 10 °C/min
- Izotermalna stabilizacija: pri 200 °C, 3 min
- Hlađenje: od 200 °C do 20 °C, brzinom -10 °C/min
- ciklus zagrijavanja: od 20 °C do 200 °C, brzinom 10 °C/min
- Hlađenje: od 200 °C do 25 °C, brzinom -10 °C/min
- Izotermalna stabilizacija: pri 200 °C, 3 min



Slika 40. Razlikovni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823^e.

Nakon provedenog ispitivanja, analizirani su termogrami drugog ciklusa zagrijavanja te su određene temperature faznih prijelaza, staklišta (T_g) i tališta (T_i).

Kod analize poliakrilata sniman je termogram samo prvog zagrijavanja (brzinom 10 °C/min) jer tijekom njega dolazi do potpunog očvršćivanja materijala.

3.5.3. Određivanje kompatibilnosti materijala za reakcijske uvjete

Reaktori bi trebali biti izrađeni od materijala kompatibilnog sa zadanim reakcijskim uvjetima sinteze biodizela kako prilikom provođenja reakcije ne bi došlo do otapanja, bubrenja, kemijske reakcije, ili gubitka transparentnosti. Kompatibilnost prema reakcijskim uvjetima određena je komercijalno dostupnim transparentnim materijalima: ABS Extrafill, PETG Yellow Transparent, PLA Transparent FormFutura PMMA, Durabio i Z-Glass.

Za ispitivanje određivanja kompatibilnosti materijala za zadane reakcijske uvjete odrezani su komadi filameta dužine 3 cm, vagani su te stavljeni u posudicu s ispitivanim medijem. Uzorci su stavljeni u sušionik prethodno zagrijan na $T = 60$ °C u intervalima od 3 i 6 sati. Nakon izlaganja, uzorci su izvađeni iz ispitivanog medija i vagani te im je određena relativna promjena mase. Te je napravljena vizualna kontrola kod filamenata koji su se u mediju otopili. Ispitivana je kompatibilnost s reaktantima, metanolom s otopljenim kalijevim hidroksidom koncentracije $\gamma_{\text{KOH, metanol}} = 36,12$ g/L, uljem suncokreta te u FAME-u dobivenom šaržnom sintezom. Polimerni materijali nisu testirani na ostale produkte i međuprodukte (glicerol, digliceride i monogliceride).

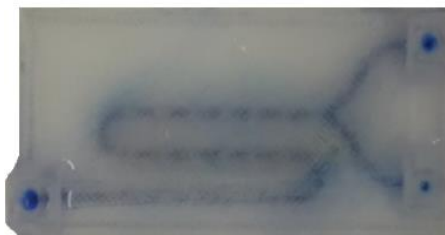
4. Rezultati i rasprava

4.1. Uspješnost izrade reaktora aditivnom proizvodnjom

U ovom poglavlju detaljnije su opisani milireaktori izrađeni SLA i FFF tehnologijom. Opisani su potencijalni problemi prilikom korištenja određene tehnologije i nabrojani svi uspješno izrađeni milireaktori te njihove karakteristike.

4.1.1. Milireaktori izrađeni proizvodnjom rastaljenim filamentom

Za izradu milireaktora proizvodnjom rastaljenim filamentom prvo je korišten pisac Zortrax M200 i transparentni materijal PMMA. Izrađeni milireaktori nisu bili potpuno transparentni poput korištenog polimernog materijala u obliku filameta prije taljenja. Utvrđeno je da pri postavkama maksimalne ispune u *sliceru* ispuna nije potpuna, nego zaostaje prazan prostor što uzrokuje gubitak transparentnosti, a i nije bilo moguće u potpunosti namjestiti postavke poput temperature podloge, brzine izrade slojeva i temperature mlaznice.



Slika 41. Reaktorski sustav izrađen od PMMA na pisaču Zortrax M200 uz vidljivu poroznost kanala.

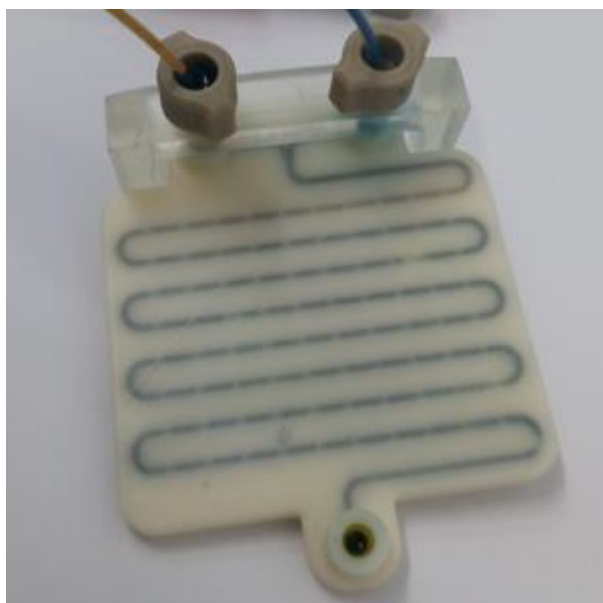
Zbog nepotpune ispune došlo je do pojave prodiranja vode s plavim indikatorom iz kanala u dubinu materijala. Navedeno se vidi na slici 41 gdje je vidljivo prodiranje plave boje u okolni dio izrađenog reaktorskog sustava van kanala. Drugi problem koji se pokazao kod korištenja Zortrax M200 pisaača je zapunjene nastavaka na reaktoru koji služe za spajanje sa pumpama (slika 42). Navedeno se može objasniti ograničenjem postavljanja rezolucije pri kojem najmanja debljina za materijal Z-ULTRAT iznosi 0,14 mm.



Slika 42. Reaktorski sustav izrađen na pisaču Zortrax M200. Korišten je materijal Z-ULTRAT ivory, vidljivo je čepljenje nastavaka na ulazu i izlazu iz reaktora.

U sliceru nije bilo moguće korigirati brzinu ispisa tako da prilikom izrade nastavaka dolazi do puno bržeg pokreta mlaznice po istoj površini te se vjerojatno ne stigne ohladiti prethodni sloj prije dodavanja novog. To je razumljivo jer se polimerni materijal na osnovi ABS-a tali na temperaturama između 210 °C pa do 285 °C jer je ABS amorfni polimer i nema jasno definirano talište. Pošto je visoka temperatura u mlaznici i temperatura podloge bi trebala biti što viša (oko 100 °C) jer uslijed fazne transformacije polimernog materijala (taljenje-skrucivanje) dolazi do brze izmjene temperature s okolinom u kojoj se nalazi pisač što dovodi do savijanja modela koji se ispisa. Zbog navedenog, poznavanje toplinskih svojstava polimernih materijala je bitno za kvalitetu ispisa, pogotovo kod komercijalno dostupnih materijala koji osim polimerne matrice sadrže i aditive.

Uspješno je izrađen model RSP-520-FFF od polimernog materijala na osnovi ABS-a, Z-ULTRAT ivory (slika 43) koji nije proziran tako da nije bilo mogućnosti promatrati nastalo strujanje u milireктору, a time i potencijalne probleme prilikom kontinuirane provedbe reakcije. Kako bi se ispitala mogućnost promatranja profila strujanja u milireктору izrađen je RSP-120-FFF od polimernog materijala na osnovi PMMA i bez obzira na difundiranje fluida van kanala svejedno se provela sinteza da se može usporediti strujanje u milireктору s obzirom na RSP-120-SLA.



Slika 43. RSP-520-FFF izrađen na pisaču Zortrax M200, korišten je polimerni materijal Z-ULTRAT ivory.

Pisač Ultimaker2+ ima bolju rezoluciju i mogućnost prilagodbe parametara ispisa u otvorenom softveru Cura, stoga su milirektori s različitim brojem pregrada izrađeni na tom pisaču. Pravilnim odabirom parametra izrade uspješno su izrađeni milirektori koji ne propuštaju

tj. nisu porozni te su transparentni. Navedeno je postignuto zbog potpune ispune mase oko milikanala, male brzine izrade te temperature mlaznice malo iznad preporučene temperature kako bi se ostvario što bolji spoj između izrađenih slojeva. Također je bitno napomenuti da je kalibracija radne površine bitna jer sprječava varijacije u udaljenosti između mlaznice i podloge prilikom izrade jednog sloja. Bitna je i pravilna udaljenost mlaznice od podloge na početku izrade. Ako je mlaznica preblizu podloge dolazi do nakupljanja viška materijala što može uzrokovati začepljenje kanala. Ukoliko je mlaznica previše udaljena od podloge nedostajat će materijala te se neće ostvariti dobar kontakt između polimernih linija i slojeva što što će uzrokovati lošu transparentnost i propuštanje milireaktora. Transparentnost je također dobar indikator u procjeni hoće li milireaktor biti porozan jer ukoliko su milireaktori transparentni te nisu vidljive linije polimernog materijala. Takvi milireaktori nisu propuštali. Dobivena je puno veća transparentnost i zadovoljeni su kriteriji 100 %-tne ispune koji sprečavaju prodiranje fluida van okvira cijevi odnosno kanala. Popis svih reaktora izrađenih tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom prikazan je u tablici 13 gdje je dan pregled promjera kanala, promjer unutarnjih pregrada, duljina kanala i volumen izrađenog reaktora. Vrijeme potrebno za izradu milireaktora s pregradama ovisi o upotrijebljenom polimernom materijalu, tako da za izradu s materijalom na osnovi ABS-a je 7 h i 40 min za sve modele, a u slučaju upotrebe PETG 5 h i 47 min.

Tablica 13. Milireaktori izrađeni tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom, FFF.

Oznake milireaktora	Promjer kanala	Promjer unutarnje pregrade	Polimer	Duljina kanala	Volumen milireaktora	Pisač
<i>MR-1P-ABS</i> <i>MR-1P-PETG</i>	2,5 mm	1,2 mm	ABS, PETG	300 mm	2,354 mL	Ultimaker2+
<i>MR-3P-ABS</i> <i>MR-3P-PETG</i>	2,5 mm	1,2 mm	ABS, PETG	300 mm	2,351 mL	Ultimaker2+
<i>MR-5P-ABS</i> <i>MR-5P-PETG</i>	2,5 mm	1,2 mm	ABS, PETG	300 mm	2,349 mL	Ultimaker2+
<i>MR-7P-ABS</i> <i>MR-7P-PETG</i>	2,5 mm	1,2 mm	ABS, PETG	300 mm	2,347 mL	Ultimaker2+
<i>RSP-120-FFF</i>	2,5 mm	1,2 mm	PMMA	120 mm	0,58 mL	Zortrax M200
<i>RSP-520-FFF</i>	1,2 mm	0,6 mm	ABS	520 mm	1,78 mL	Zortrax M200

Modeli reaktora za izradu tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom su prilagođeni te su se radi ranije spomenutih problema na pisaču M200 na izrađene modele milireaktora lijepili polipropilenski nastavci proizvođača Cole-Parmer Instrument Company. Na slici 44 prikazan je milireaktor sa sedam pregrada na kojem se vidi postav sa nalijepljenim polipropilenskim nastavnicama i osigurano dodatno brtvljenje pomoću silikonskih cijevi duljine dva centimetra. Ovako napravljen postav reaktorskog sustava je omogućio dobro brtvljenje i neometanu sintezu u milireaktoru. Iako su prvotno ispisani nastavci, tijekom sinteze je ustanovljeno da određeni polimerni materijali pokazuju lošu kemijsku otpornost prema metanolu i katalizatoru KOH te dolazi do puknuća nastavka te su nalijepljeni polipropilenski nastavci koji su otporni na reaktante kako bi se ipak uspjela završiti sinteza.



Slika 44. Milireaktor sa sedam pregrada na koji su nalijepljeni polipropilenski nastavci.

Vrijeme izrade milireaktora s različitim brojem pregrada i milireaktora s oscilirajućim tokom fluida ovisi o rezoluciji pisača, odnosno visini sloja u smjeru z-osi. Tako ovisno o upotrijebljenom polimernom materijalu vrijeme ispisa varira. Primjer koliko traje ispis s pojedinim polimernim materijalom na primjeru milireaktora RSP-120-FFF prikazan je u tablici 7 u poglavlju 3.2.4..

4.1.2. Milireaktori izrađeni stereolitografijom

Stereolitografijom su uspješno izrađeni milireaktori s različitim promjerom kanala (2,0-3,5 mm) te milireaktori s oscilirajućim tokom fluida RSP-120-SLA i RSP-370-SLA (120 i 370 predstavljaju duljinu reaktora u milimetrima). Popis izrađenih reaktora, vrsta upotrijebljene smole i volumen reaktora dan je u tablici 14. Pri izradi su upotrijebljene dvije vrste smole komercijalnog naziva Clear V2 (CL) i HighTemp V2 (HTR). Nije primijećena razlika između CL i HTR u kvaliteti ispisa, ali upotreba pojedine smole ovisi na kojoj temperaturi se provodi reakcija. Tako je prilikom provođenja sinteza ustanovljeno da je CR sklona savijanju na temperaturama višim od 60 °C ili duljim boravkom u uljnoj kupelji (red veličine 10 h).

U tablici 14 nabrojani su uspješno izrađeni modeli milireaktora pomoću stereolitografije te njihove karakteristike poput promjera kanala, unutarnjih pregrada, duljina kanala i volumen milireaktora.

Tablica 14. Milireaktori izrađeni stereolitografijom.

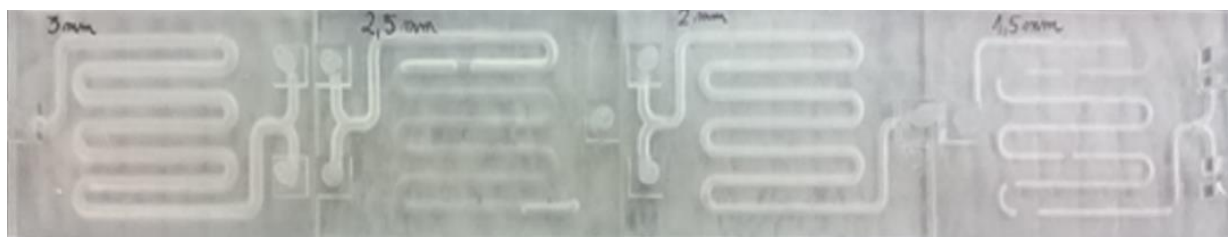
Oznake milireaktora	Promjer kanala	Promjer unutarnje pregrade	Polimer	Duljina kanala	Volumen milireaktora
<i>MR-1,5-CR</i>	1,5 mm	-	CR	300 mm	0,530 mL
<i>MR-2,0-HTR</i> <i>MR-2,0-CR</i>	2,0 mm	-	HTR, CR	300 mm	0,942 mL
<i>MR-2,5-HTR</i> <i>MR-2,5-CR</i>	2,5 mm	-	HTR, CR	300 mm	1,472 mL
<i>MR-3,0-HTR</i> <i>MR-3,0-CR</i>	3,0 mm	-	HTR, CR	300 mm	2,120 mL
<i>MR-3,5-HTR</i> <i>MR-3,5-CR</i>	3,5 mm	-	HTR, CR	300 mm	2,885 mL
<i>RSP-120-SLA</i>	2,5 mm	1,2 mm	CR	120 mm	0,578 mL
<i>RSP-370-SLA</i>	2,5 mm	1,2 mm	CR	370 mm	1,776 mL

Prilikom izrade milireaktora stereolitografijom, milikanali ostaju ispunjeni viskoznom neočvrnutom smolom koju je potrebno isprati iz kanala izopropanolom. Pri većim promjerima kanala milireaktora nije bilo problema s ispiranjem. Nakon ispiranja s izopropanolom, milireaktor je ostavljen dva sata u komori prikazane na slici 45, valne duljine svjetlosti 405 nm, ali nakon ispiranja smole koja zaostaje u milikanalima potrebno je dovršio u potpunosti proces polimerizacije u komori. U ovom koraku je primijećeno da je HTR nešto lakša za ispiranje od CR te bi vrijeme u komori za HTR moglo biti kraće jer sam reaktor nakon vađenja iz pisača je puno tvrdi na dodir.



Slika 45. Komora opremljena LED svjetlom od 405 nm.

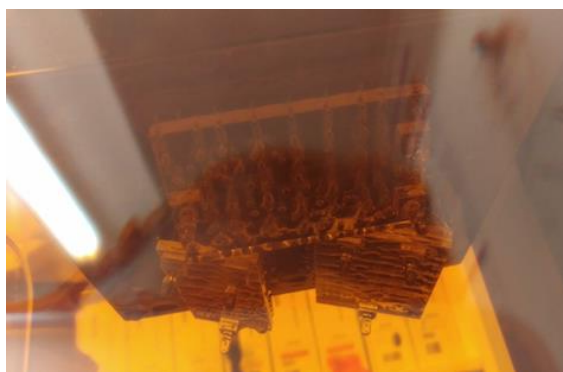
Važno je napomenuti da, iako je izrađen milireaktor promjera kanala 1,5 mm (slika 46), nakon nekoliko dana kanal više nije bio u potpunosti prohodan. Došlo je do začepjenja nakon boravka u komori na pojedinim mjestima uslijed zaostale smole koja nije u potpunosti istjerana iz kanala uslijed viskoznosti same smole te reaktor promjera 1,5 mm nije korišten za sintezu.



Slika 46. Milireaktori izrađeni SLA od materijala Clear V2.

U prethodnom istraživanju ustanovljeno je da je potrebno generirati veliki tlak kako bi se istjerala zaostala smola koja je prisutna uslijed izrade u kanalu, pogotovo, ako je riječ o milireaktorima čiji su kanali duži, kao što je bio slučaj milireaktora promjera 1,5 mm čija je duljina bila 300 mm. Bez obzira o kojem promjeru kanala se radi, izrađene milireaktore je potrebno dobro isprati nakon izrade, više puta i više dana za redom jer rezidualna smola može polimerizirati na dnevnom svjetlu i blokirati kanal. Također, primijećeno je da korištenjem finijih postavki za ispis, tj. pri većoj rezoluciji, osobito kod 0,025 mm dolazi do začepjenja kanala tijekom izrade kojega je onda nemoguće u potpunosti očistiti da bude prohodan. Navedeno se može objasniti značajno dužim vremenom izrade (15 sati s obzirom na 4 sata s rezolucijom 0,1 mm). Jasno ograničenje stereolitografije u usporedbi s proizvodnjom rastaljenim filamentom se očituje u nemogućnosti uspješne proizvodnje milireaktora promjera kanala ispod 1,5 mm, ali prednost je u potpuno prozirnim milireaktorima u kojima je moguće promatrati profile strujanja tokom reakcije. Također, SLA tehnologijom su uspješno izrađeni nastavci za spajanje reaktora s

pumpama. No međutim, ponekad prilikom korištenja u sintezi, dolazilo je do pucanja nastavka na rubu spoja s milireaktorom što je uzrokovano krtošću izrađenog nastavka nakon završetka polimerizacije u komori. Pošto su dimenzije male, uslijed neopreznog baratanja prilikom spajanja pumpi ili duljim boravkom u uljnoj kupelji dolazi do pucanja, osobito uporabom CR. U tim slučajevima se također primijenio polipropilenski nastavak jer su nastavci na milireaktoru izrađeni po njegovim dimenzijama.



Slika 47. Fotografija tijekom izrade tri reaktora na SLA pisau.

Proces izrade milireaktora stereolitografijom, moguće je ubrzati postavljanjem više modela u isto vrijeme (slika 47) pri čemu se npr. kod početne procjene 4 h za jedan reaktor, za svaki idući dodaje po 1 h. Navedeno je prednost u usporedbi s proizvodnjom rastaljenim filamentom pri čemu stavljanje više reaktora od jednom rezultira duplo dužim vremenom izrade budući da je jedna mlaznica koja prati putanju i radi reaktore sloj po sloj.



Slika 48. Fotografija milireaktora s oscilirajućim tokom fluida RSP-370-SLA.

Na slici 48 prikazana je fotografija milireaktora s oscilirajućim tokom fluida RSP-370-SLA na kojoj se može vidjeti da je milireaktor proziran.

Proizvodnja rastaljenim filamentom i stereolitografija su dvije potpuno drugačije tehnologije 3D-ispisa. Prilikom FFF dolazi do fizikalne transformacije krutog polimernog

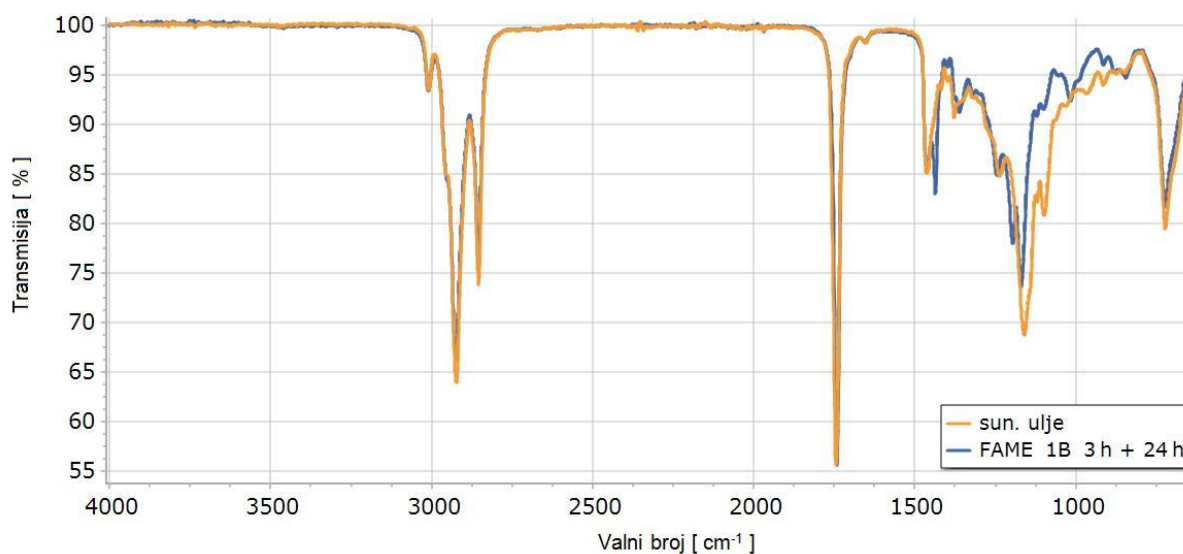
materijala iz filameta u željeni predmet, dok kod SLA dolazi do polimerizacije tekuće smole u kruti predmet pomoću pobude laserom. Gledajući s ekološkog aspekta, većina polimernih materijala za FFF se može reciklirati i tako ponovno upotrijebiti dok jednom očvršćeni duromeri u komori milireaktor je kao takav neoporabljiv. Sa stajališta cijene, kg materijala za FFF košta do 500 kn ukoliko se radi o specijalnim polimernim materijalima s dodatkom aditiva ili kompozitni materijali, ali nedostatak za izradu milireaktora je u tome što nema puno transparentnih materijala dostupnih na tržištu. Smola koja se koristi u SLA za punjenje od 1 L košta oko 1000 kn ukoliko je riječ o CR, a HTR je 300 kn skuplja. Prosječna potrošnja materijala za izradu milireaktora FFF iznosi između 10 i 20 g, a smole od 20 mL do 30 mL.

4.2. Sinteza u šaržnom reaktoru

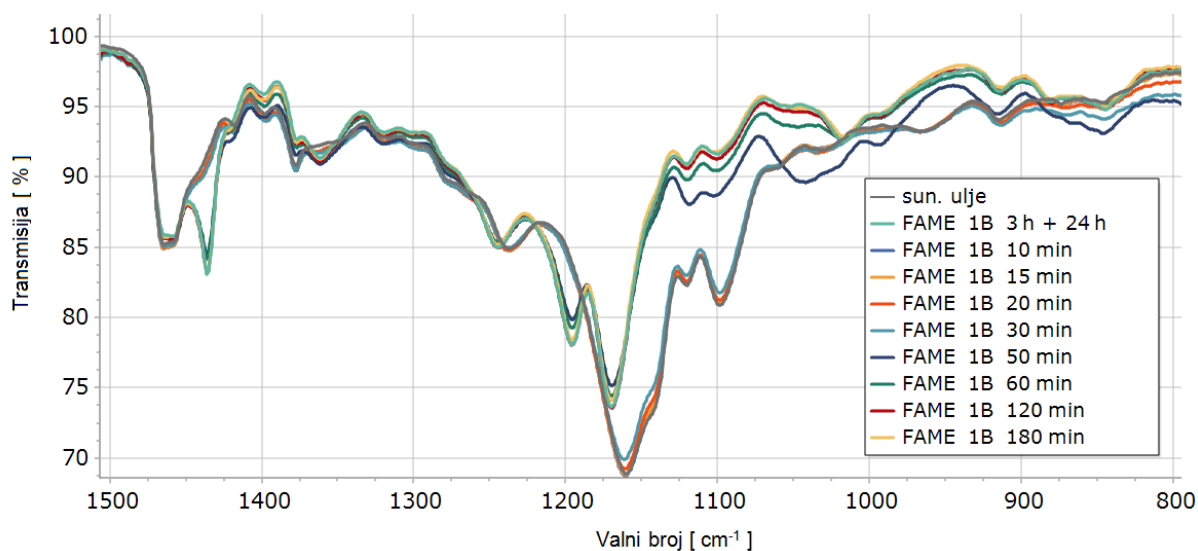
U svrhu ispitivanja kemijske reakcije transesterifikacije ulja suncokreta u estere masnih kiselina (FAME) provedena je sinteza u šaržnom reaktoru i snimljene su baždarne krivulje za određivanje udjela FAME. Tijekom praćenja reakcije u šaržnom reaktoru, uzorkovanje je provedeno u određenim vremenskim intervalima (10, 15, 20, 30, 50, 60, 120 i 180 min) i analizirano FTIR-om kako bi se pratila reakcija transesterifikacije, odnosno konverzija ulja suncokreta u FAME. Na slici 50 prikazan je dio FTIR spektra dobiven uzimanjem uzorka u vijalu u različitim vremenskim intervalima. Oko pedesete minute nastaje FAME te reakcija traje još minimalno do 120. minute. Snimanjem spektara uočljivo je da nema većih odstupanja u FTIR spektrima uzoraka dobivenih reakcijom nakon 120 min, 180 min te 3 h + 24 h. Reakcija je provedena 3 sata kako bi se osigurala maksimalna konverzija pri zadanom molarnom omjeru metanola i ulja suncokreta i masenom udjelu katalizatora KOH koji iznosi 1 % mase ulja suncokreta. Tako pripremljen FAME je smatran 100 %-tnim te je služio za usporedbu sa svim ostalim konverzijama koje su dobivene u milireaktorima.

4.2.1. Određivanje konverzije FTIR-om

Za određivanje konverzije, odnosno mjerenja udjela FAME u uzorcima nakon sinteze u milireaktorima, pripremljene su baždarne smjese ulja suncokreta i FAME različitih koncentracija. Snimljeni su infracrveni spektri uzoraka te su iz dobivenih spektrograma određena područja gdje dolazi do odstupanja u spektrima tj. visini signala ovisno o koncentraciji FAME i ulja suncokreta. Na slici 49 je prikazan infracrveni spektar ulja suncokreta (sun. ulje) i iz njega dobivenog FAME.



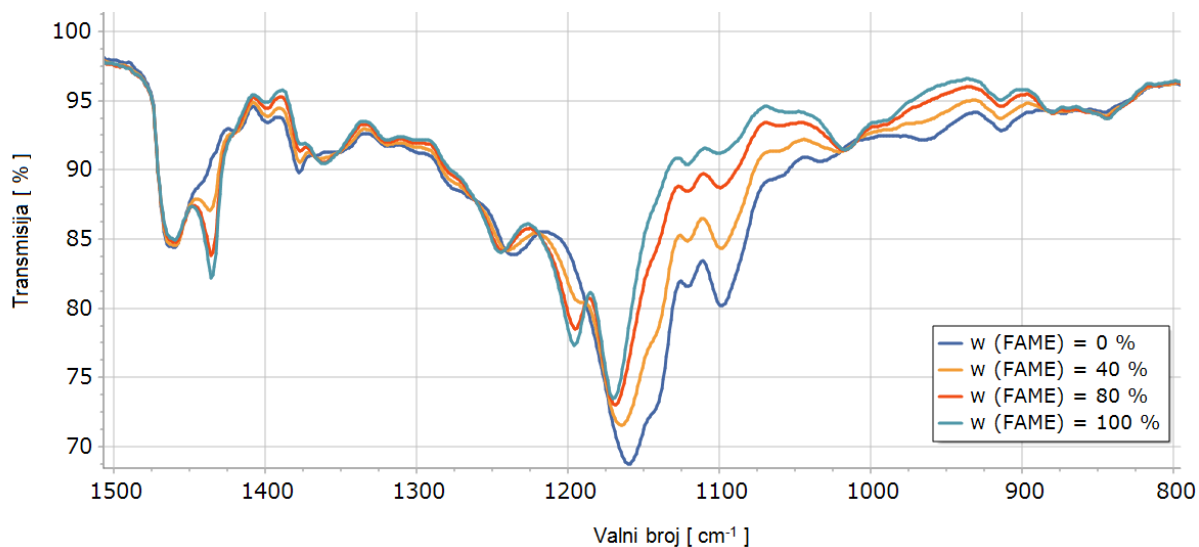
Slika 49. FTIR spektri suncokretovog ulja i FAME dobivenog reakcijom u šaržnom reaktoru (3 sata reakcije + 24 sata na sobnoj temperaturi).



Slika 50. Dio FTIR spektra sun. ulja i FAME dobivenih reakcijom u šaržnom reaktoru pri različitim vremenima uzorkovanja.

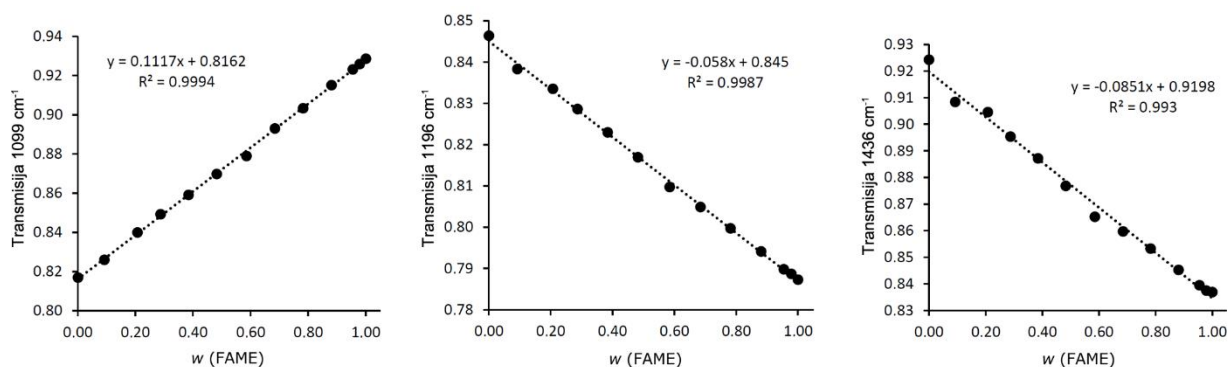
Na slici 51 nalaze se dijelovi FTIR spektara baždarnih smjesa za određivanje udjela FAME, napravljenih razrjeđenjem modelnog FAME iz šaržnog reaktora dobivenog pri 3 h + 24 h ($w(\text{FAME}) = 100\%$). Vidljivo je nekoliko karakterističnih vrpca s vrhovima na 1436 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} po kojima se razlikuju suncokretovo ulje i iz njega dobiven FAME. Razlika u spektrima u području oko 1099 cm^{-1} odgovaraju vibraciji O-CH₂-C skupine koja je karakteristična za ulje, tako da s povećanjem udjela FAME raste transmisija u tom području. Spektri se značajno razlikuju i u području oko 1196 cm^{-1} što odgovara O-CH₃ rastezanju metilne

skupine. Ta skupina je karakteristična za FAME te povećanjem udjela FAME na tom mjestu opada transmisija. Također je vidljiva značajna razlika na području oko 1436 cm^{-1} što odgovara asimetričnom savijanju $-\text{CH}_3$ skupine (Yuan i sur. 2014.).



Slika 51. Dio FTIR spektra baždarnih smjesa različitih koncentracija FAME za određivanje udjela FAME.

Za utvrđivanje konverzije FAME, pripremljeno je trinaest različitih koncentracija smjesa ulja suncokreta i iz njega sintetiziranog FAME, a na FTIR spektru prikazane su samo koncentracije pri 0 %, 40 %, 80 % i 100 % FAME (slika 51). Visine vrpce ovise o koncentraciji FAME i ulja, a najveće promjene imaju vrpce na 1436 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} i 1099 cm^{-1} , a za svaku od njih izrađena je kalibracijska krivulja (slika 52) kako bi se odredio najbolji signal s najjačim i najlinearnijim odzivom za praćenje reakcije.



Slika 52. Baždarni dijagrami ovisnosti transmisije o udjelu FAME za vrpce s vrhovima na 1436 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} i 1099 cm^{-1} .

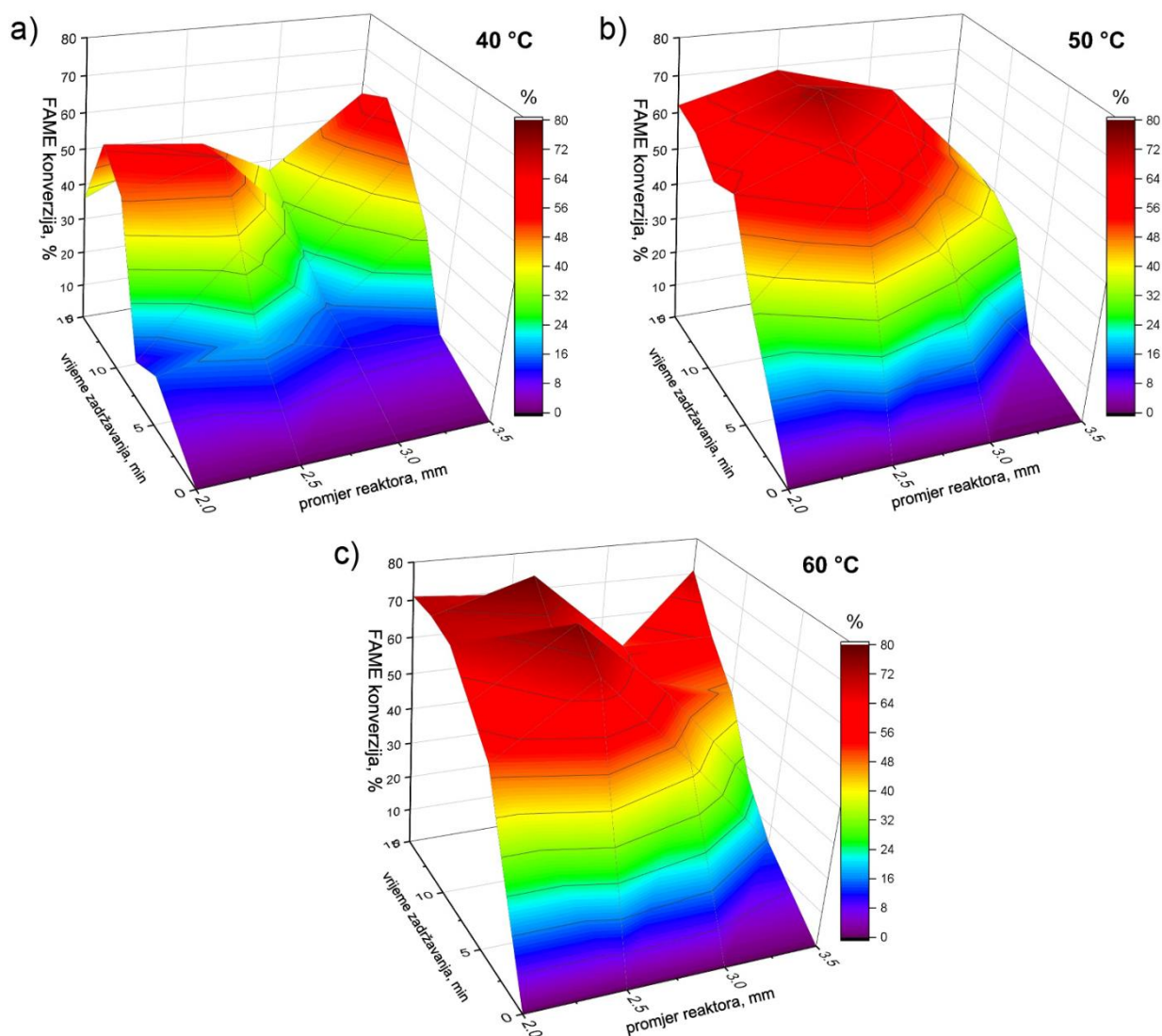
Utvrđeno je da vrpce u svim područjima spektra pokazuju dobar linearni odziv, ovisno o smjesama različitih koncentracija FAME, s vrijednostima $R^2 > 0,99$. Kvantitativna analiza prinosa FAME izračunata je iz transmitancije na 1099 cm^{-1} jer pokazuje najveću promjenu vrijednosti transmitancije i ima najlinearniji odziv s $R^2 = 0,9998$.

4.3. Sinteza biodizela u milireaktorima kružnog presjeka kanala

Kako bi se odredio utjecaj dimenzija milikanala na konverziju ulja suncokreta u FAME, napravljeno je ukupno 60 sinteza ($5\tau \times 3T \times 4\phi$), pri pet vremena zadržavanja, τ (5 min, 7,5 min, 10 min, 12,5 min i 15 min), tri različite temperature, T (40 °C, 50 °C i 60 °C), i četiri milireaktora, ϕ (2,0 mm, 2,5 mm, 3,0 mm, 3,5 mm). Za sve sinteze, provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza konverzije FAME.

4.3.1. FTIR analiza

Na slici 53 prikazan je utjecaj reakcijskih uvjeta na konverziju FAME prikupljenih iz rezultata FTIR analize pri različitim temperaturama, vremenima zadržavanja i različitim promjerima kanala milireaktora. Tamnocrvenom i crvenom bojom na grafu prikazane su regije u kojima je postignuta najviša konverzija FAME. Uočava se da su najbolje konverzije (iznad 75 %) postignute u milireaktoru promjera 2,5 mm pri vremenu zadržavanja od 10 minuta. Konverzija u tom milireaktoru se ne mijenja značajno povećanjem τ na 12,5 min i 15 min. U sintezama na 50 °C postignute su niže konverzije (oko 60 %), dok je na 40 °C trend neregularan i najveća konverzija je postignuta u vremenu zadržavanja 12,5 minuta. Iako se očekivalo da se smanjenjem dimenzija kanala postižu više konverzije FAME u milireaktoru, analizom rezultata u reaktoru promjera 2,0 mm vidi se da je konverzija od 70 % postignuta već s $\tau = 5$ min, ali povećanjem vremena zadržavanja konverzija se ne mijenja značajno bez obzira na temperaturu reakcije ili vrijeme zadržavanja. Također je primijećeno da je na temperaturi sinteze od 40 °C najveća konverzija 55 % pri vremenu zadržavanja od 10 minuta. Daljnjom analizom slike 53 uočeno je da su postignute manje konverzije u milireaktoru promjera kanala 3,0 mm pri svim temperaturama u usporedbi s rezultatima dobivenim u milireaktorima s promjerom kanala 2,0 mm i 2,5 mm. Rezultati dobiveni u milireaktoru $\phi = 3,5$ mm pokazuju neravnomjernu raspodjelu i odstupanja u rezultatima pri čemu su rezultati dobiveni na 40 °C i vremenu zadržavanja 12,5 min i 15 min gotovo identični rezultatima sinteze provedene na temperaturi od 60 °C.



Slika 53. Utjecaj reakcijskih uvjeta na konverziju FAME prikupljenih iz rezultata FTIR analize: a) $T = 40\text{ °C}$, b) $T = 50\text{ °C}$, c) $T = 60\text{ °C}$ pri različitim vremenima zadržavanja i različitim promjerima kanala milireaktora.

Sumarno se može zaključiti da su manji kanali (2,0 mm i 2,5 mm) kao i dulje vrijeme zadržavanja u milireaktoru bolji za postizanje veće konverzije FAME. Najveće konverzije postignute su na $T = 60\text{ °C}$ jer više temperature pogoduju reakciji transesterifikacije, ali zbog isparavanja metanola nije dobivena optimalna konverzija pri svim reakcijskim uvjetima. S obzirom da su rezultati pokazali da je milireaktor promjera 2,5 mm imao najveću konverziju FAME na 50 °C i 60 °C u milireaktor tog promjera su dodane pregrade, odnosno statičke miješalice, kako bi se ispitao i utjecaj broja pregrada na konverziju FAME.

Transesterifikacija ulja suncokreta u milireaktorima pokazala se kao učinkovit postupak u usporedbi s konvencionalnom šaržnom sintezom jer su rezultati dobiveni na $\tau = 12,5$ minuta usporedivi s rezultatima sinteze u šaržnom reaktoru provedene u rasponu od 120 do 180 minuta.

4.3.2. GC analiza

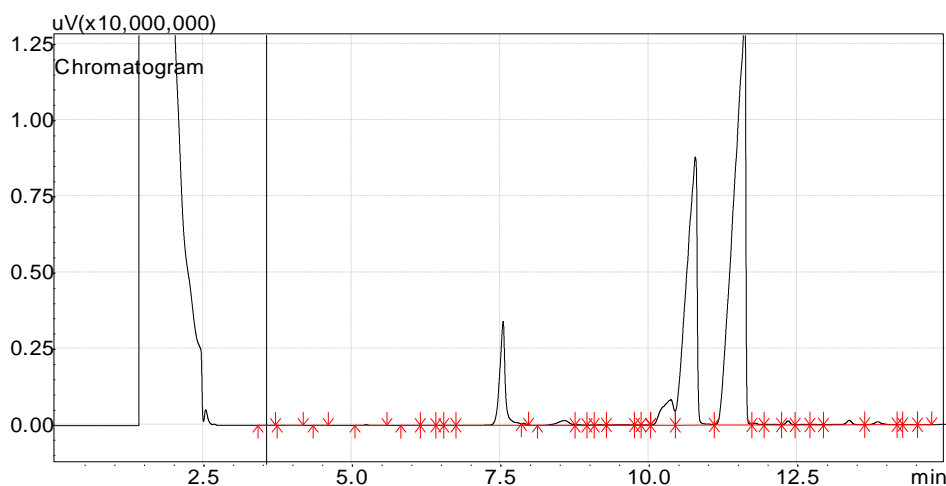
Plinska kromatografija je slijedeća upotrjebljena metoda karakterizacije kako bi se potvrdili rezultati FTIR analize koja se pokazala jeftinom, jednostavnom, brzom i nedestruktivnom metodom karakterizacije.

Za provođenje analize na plinskom kromatografu prvo je bilo potrebno napraviti baždarne pravce za određivanje koncentracije metilnih estera palmitinske, stearinske, oleinske i linolne kiseline. Standardi navedenih metilnih estera viših masnih kiselina su pušteni kroz GC kako bi se odredilo vrijeme zadržavanja (engl. *retention time*, R_t). Pri izlasku iz kolone detektiranim standardima se spremaju podaci iz kojih je moguće nacrtati kromatogram. U tablici 15 nalaze se podaci za crtanje baždarnih pravaca metilnih estera najzastupljenijih masnih kiselina u ulju suncokreta, a u Prilogu 2 kalibracijski pravci za određivanje koncentracije metilnih estera palmitinske, stearinske, oleinske i linolne kiseline.

Tablica 15. Podaci za crtanje baždarnih pravaca metilnih estera najzastupljenijih masnih kiselina u ulju suncokreta.

R_t , min	7,494	10,192	10,545	11,257
c , mg/mL	ME palmitinske	ME stearinske	ME oleinske	ME linolne
4	37970480,3	38886744	38848474	38566413
2	18987746,6	19375019	19451002	19343936
1	9287681,9	9461651	9535059	9477756
0,5	4493512,2	4565863	4606261	4544377
0,25	2174927,7	2196789	2250967	2247809
0,125	994570	1032704	1061818	1052056
0	0	0	0	0

Na kromatogramu se za svaku komponentu u odgovarajućem vremenu iscertava signal, a vrijeme zadržavanja pojedine komponente na koloni, tj. vrijeme potrebno da određena tvar prođe kroz kolonu od injektora do detektora je za iste komponente pod istim uvjetima izvođenja analize jednako. Integracijom površina ispod signala na kromatogramu izračuna se koncentracija komponente. Na slici 54 nalazi se kromatogram dobiven na plinskom kromatografu, Shimadzu GC-2014. Vidljiva su četiri signala koja redom predstavljaju s lijeva na desno metilne estere palmitinske, stearinske, oleinske i linolne kiseline. Navedene koncentracije metilnih estera masnih kiselina odgovaraju stvarnom sastavu ulja suncokreta dobivenog od proizvođača (slika 38). Rezultati su izraženi u obliku postotnog udjela metilnog estera palmitinske, stearinske, oleinske i linolne kiseline i računati su prema izrazu (45).



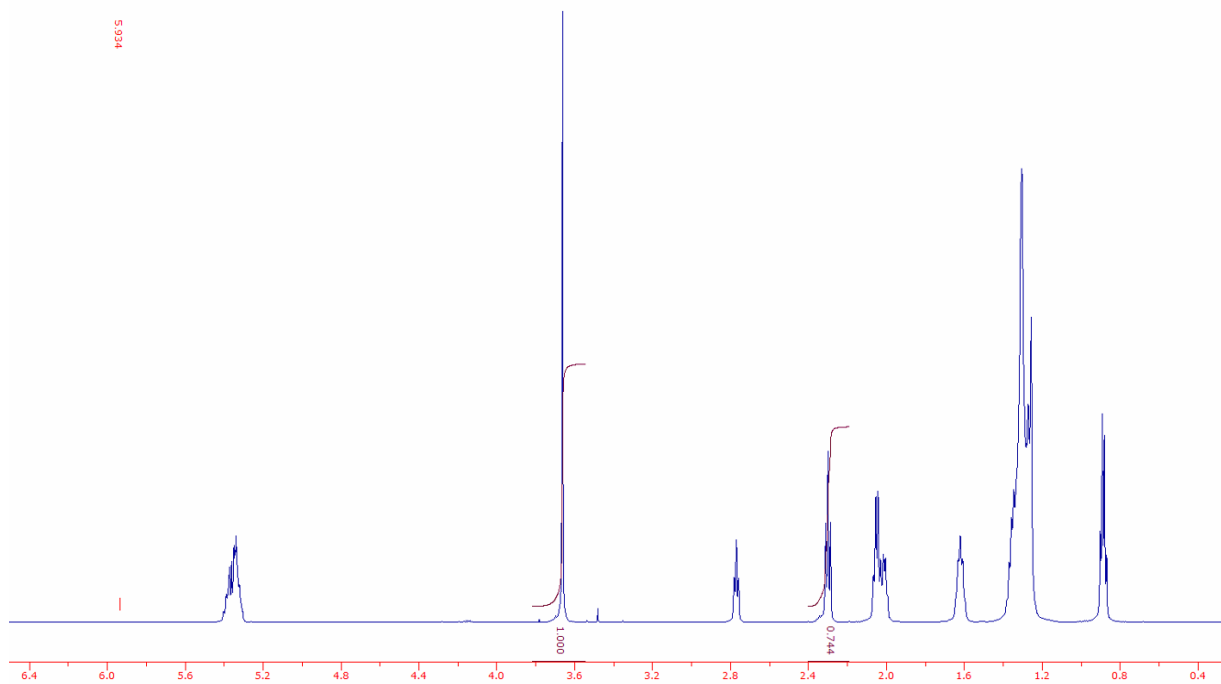
Slika 54. Prikaz kromatograma dobivenog na plinskom kromatografu, Shimadzu GC-2014.

Svih 60 uzoraka sinteze analizirano je plinskom kromatografijom pri čemu je uočeno da konverzije određene FTIR metodom odgovaraju konverzijama dobivenim GC metodom.

4.3.3. ^1H NMR analiza

Kako bi se potvrdili rezultati FTIR-a i GC-a, uvedena je treća tehnika određivanja konverzije FAME. Na slici 55 prikazan je dio ^1H NMR spektra u kojem je ostvarena konverzija (91,1 %). Važno je napomenuti da su uzorci FAME snimani 5 mjeseci nakon sinteze pri čemu je došlo do malog odstupanja u rezultatima s obzirom na FTIR i GC. Rezultati pokazuju odstupanje od samo nekoliko posto te ukazuju na činjenicu da je uzorak ostao stabilan i nakon 5 mjeseci nakon provedene sinteze te da je reakcija transesterifikacije uspješno zaustavljena vodenom otopinom HCl-a. Snimljeno je 15 uzoraka i to sinteza provedenih na temperaturama 40 °C, 50 °C i 60 °C pri vremenu zadržavanja 15 min. Spektri su obrađeni u Spinworks 4.0.

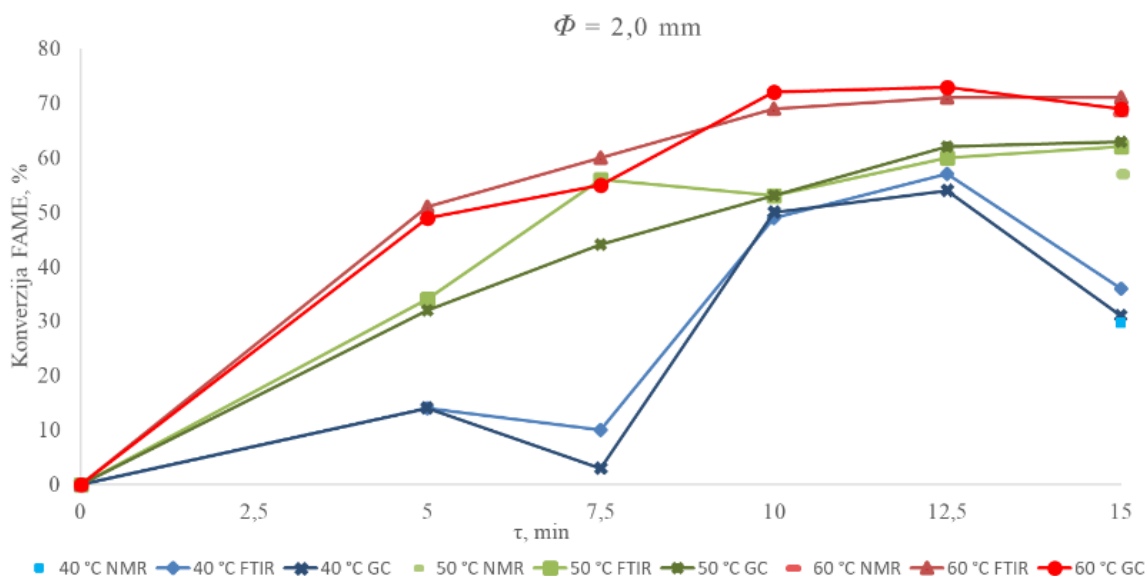
Nakon snimanja NMR spektra, ponovno je snimljen FTIR spektar, potvrđujući da nije bilo odstupanja u rezultatima konverzije FAME te je FTIR potvrđen kao točna, brza i nedestruktivna tehnika za određivanje konverzije FAME.



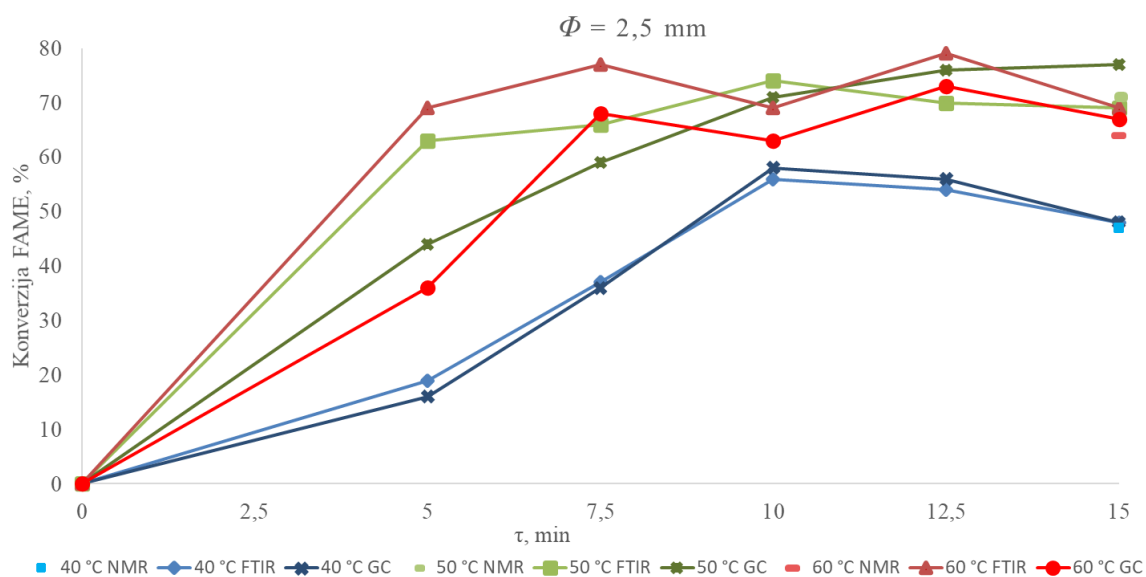
Slika 55. Prikaz obrađenog ^1H NMR spektra u programu Spinworks 4.

4.3.4. Usporedba rezultata konverzije s tri metode detekcije FAME

Na slici 56 prikazana je ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja, ostvarena u milireaktoru promjera 2,0 mm praćen FTIR, GC i ^1H NMR metodom. Vidljivo je da je na 60 °C postignuta maksimalna konverzija pri vremenu zadržavanja 10 min i nakon toga pri produženju vremena zadržavanja se uočava blagi pad konverzije što se može pripisati činjenici da je u reaktoru ovog promjera za dane reakcijske uvjete postignuta maksimalna moguća konverzija. Sličan trend se uočava i u rezultatima na 50 °C, dok je na 40 °C taj trend nepravilan te se tako maksimalna konverzija postiže na τ 12,5 min, a na 15 min značajno opada što se pripisuje nedovoljnoj temperaturi reakcije i predugom vremenu zadržavanja što možda upućuje da dolazi do povratne reakcije. Smanjenje konverzije na τ 15 min je primijećeno u milireaktorima svih promjera kanala, osim kod 3,5 mm na temperaturi 60 °C .



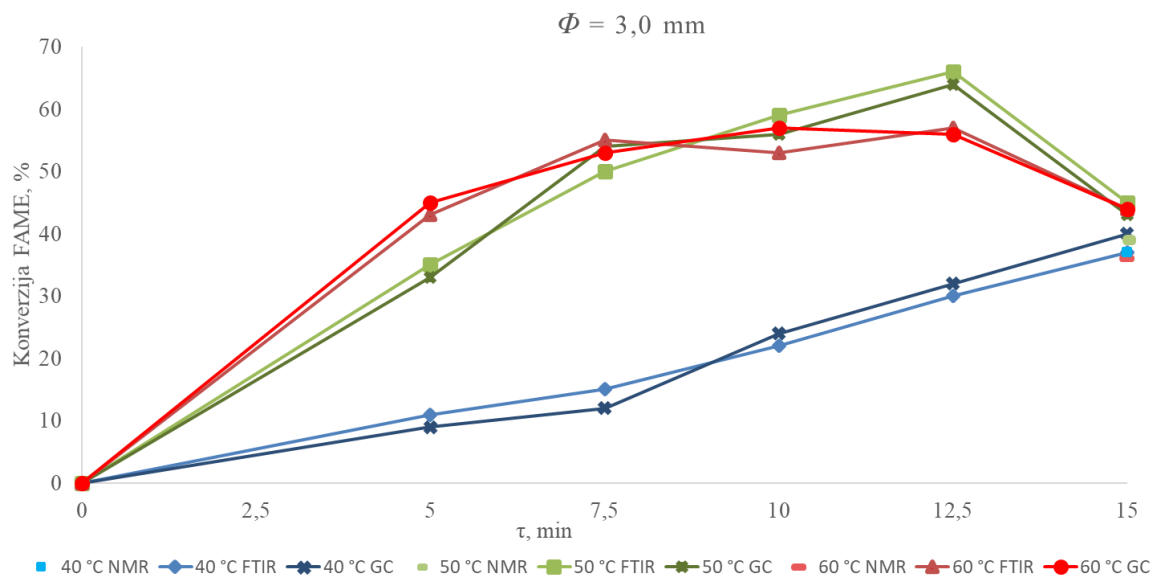
Slika 56. Ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktoru promjera 2,0 mm praćeno FTIR, GC i ^1H NMR metodom.



Slika 57. Ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktoru promjera 2,5 mm praćeno FTIR, GC i ^1H NMR metodom.

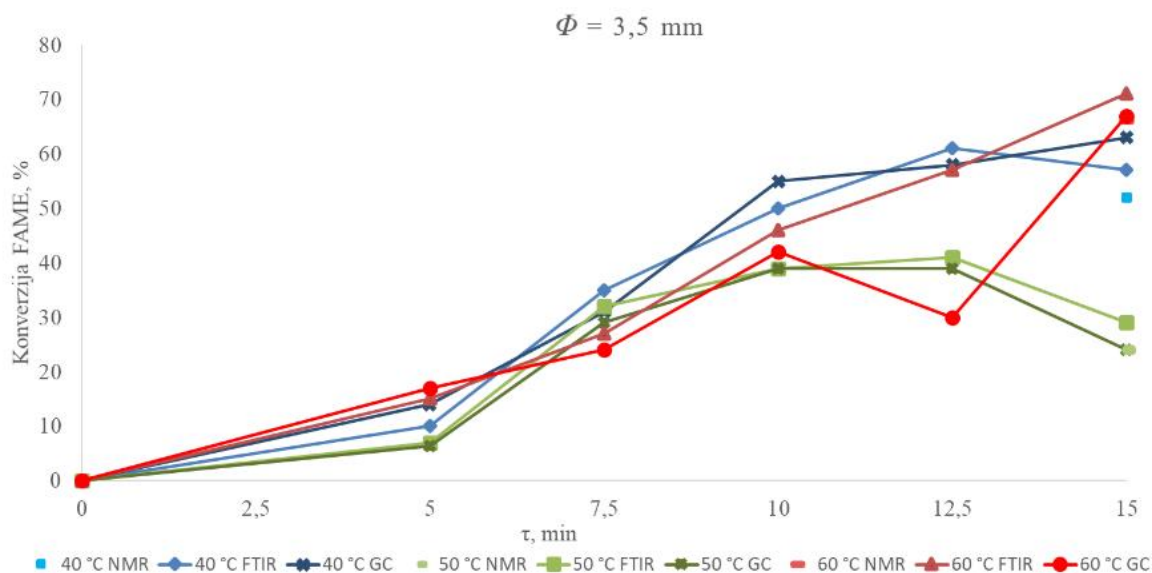
Na slici 57 prikazana je ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktoru promjera 2,5 mm. Uočava se da su postignute slične konverzije na 50 °C i 60 °C već pri vremenu zadržavanja 5 min. Također primjećuje se pravilniji trend rezultata na 40 °C. Zbog najboljih konverzija postignutih u milireaktoru promjera 2,5 mm daljnje sinteze, a time i praćenje intenzifikacije je rađeno na milireaktorima tog promjera. Na slici 58 prikazana je ovisnost

konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktoru promjera 3,0 mm gdje se vidi smanjenje konverzije s obzirom na reaktore promjera kanala 2,0 mm i 2,5 mm.



Slika 58. Ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktoru promjera 3,0 mm praćeno FTIR, GC i ^1H NMR metodom.

Također se uočava i neobični trend gdje se pri vremenu zadržavanja 12,5 min dobiva veća konverzija FAME na 50 °C nego na 60 °C kao i smanjenje konverzije na τ 15 min na svim temperaturama reakcije.



Slika 59. Ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktoru promjera 3,5 mm praćeno FTIR, GC i ^1H NMR.

Na slici 59 prikazana je ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktoru promjera 3,5 mm praćeno FTIR, GC i ^1H NMR. Reakcija u milireaktoru promjera 3,5 mm nedvojbeno pokazuje niža iskorištenja u usporedbi s ostalim proučavanim promjerima kanala i neobični trend da se pri vremenu zadržavanja 10 min i 12,5 min najbolja konverzija se postiže na temperaturi od 40 °C. Daljnja rasprava rezultata je opisana u narednim poglavljima analize strujanja u milireaktorima kružnog presjeka kanala i prijenosu tvari i topline pri segmentiranom strujanju.

U tablici 16 dan je zbirni prikaz rezultata sinteze u milireaktorima različitih promjera kanala karakteriziranih FTIR, GC i ^1H NMR (molarni udio = 6, konc. katalizatora prema masi ulja = 1 %). Sve tri analitičke metode daju jako bliske vrijednosti konverzija FAME što je svakako potvrda njihove točnosti. Nepravilnosti tj. neočekivani rezultati u trendovima potvrđuju sve tri metode. Bliskost konverzija izmjerenih FTIR-om odmah nakon reakcije i nakon 5 mjeseci potvrđuje uspješno zaustavljanje reakcije.

Rezultati pokazuju da se postizanje maksimalne konverzije (približno 80 %) za uvjete sinteze 6:1 može optimirati odabirom uvjeta (vremena zadržavanja i promjera kanala milireaktora). Iz rezultata je vidljivo da su najveće prednosti milireaktora napravljenih aditivnom proizvodnjom sposobnost da se u njima provode složene reakcije koje uključuju više faza koje se međusobno ne miješaju, poput ulja suncokreta i metanola, uz superiornu kontrolu kinetike i svojstava produkata ostvarenu kroz poboljšanje uvjeta sinteze.

Tablica 16. Zbirni prikaz rezultata sinteze u milireaktorima različitih promjera kanala karakteriziranih FTIR, GC i ^1H NMR (molarni udio = 6, konc. katalizatora prema masi ulja = 1 %).

		$\Phi = 2,0\text{ mm}$						$\Phi = 2,5\text{ mm}$					
		40 °C		50 °C		60 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
$\tau, \text{ min}$		FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC
15		36	31	60	60	71	69	48	48	69	77	69	67
12,5		57	54	58	60	71	73	54	56	70	76	79	73
10		49	50	51	51	69	72	56	58	74	71	69	63
7,5		10	3	54	42	60	55	37	36	66	59	77	68
5		14	14	33	31	51	49	19	16	63	44	69	36
		<i>nakon 5 mjeseci</i>						<i>nakon 5 mjeseci</i>					
		40 °C		50 °C		60 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
$\tau, \text{ min}$		NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR
15		30	29	57	61	64	66	47	42	71	66	59	60
		$\Phi = 3,0\text{ mm}$						$\Phi = 3,5\text{ mm}$					
		40 °C		50 °C		60 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
$\tau, \text{ min}$		FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC	FTIR	GC
15		37	40	45	43	44	44	57	63	29	24	71	67
12,5		30	32	66	64	57	56	61	58	41	39	57	30
10		22	24	59	56	53	57	50	55	39	39	46	42
7,5		15	12	50	54	55	53	35	31	32	29	27	24
5		11	9	35	33	43	45	10	14	7	6	15	17
		<i>nakon 5 mjeseci</i>						<i>nakon 5 mjeseci</i>					
		40 °C		50 °C		60 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
$\tau, \text{ min}$		NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR	NMR	FTIR
15		37	37	39	41	36	38	52	58	24	27	66	62

4.3.5. Analiza strujanja u milireaktorima kružnog presjeka kanala

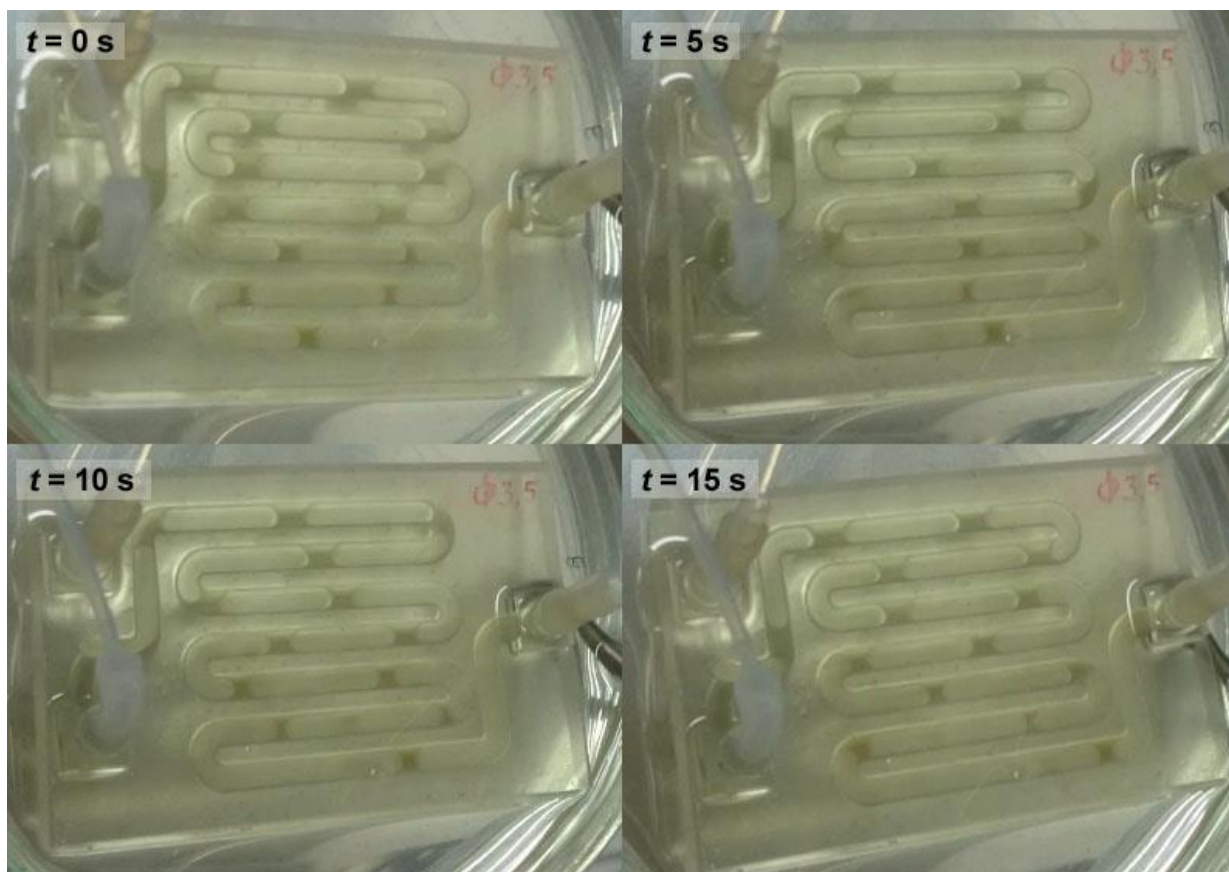
U napravljenim sintezama u milireaktorima je uočeno segmentirano strujanje što je bilo i za očekivati s obzirom da su reaktanti nasmješljive kapljevine. Spajanje reaktanata iz dvije šprice potpomognuto je Y-milimiješalicom koja se nalazi na samom ulazu u reaktor. Na mjestu spajanja reaktanata u reakcijskom kanalu odvija se reakcija kao i dalje duž kanala milireaktora. Oblik ulazne sekcije također utječe na stvaranje profila strujanja. Segmentirano strujanje karakterizira velika specifična međupovršina za nemješljive sustave pri čemu se reakcija odvija na granicama faza (međumolekularnom difuzijom) kao i unutar svakog podvolumena (mehanizam prijenosa konvekcija). Kako se reakcija odvija duž cijelog kanala tako su na fotografiji milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze na temperaturi od 50 °C i promjeru reaktora 3,5 mm jasno uočljivi segmenti i njihove promjene. U reakcijsku smjesu metanola i katalizatora je dodan zeleni pigment kako bi se lakše uočavale faze prilikom promatranja strujanja. Na početku reaktora, nakon spajanja reaktanata u Y-milimiješalici se vide naizmjenični segmenti ulja suncokreta i kalijevog metoksida (CH_3OK) koji u zadnjoj trećini reaktora kako napreduje reakcija se postepeno pretvaraju u FAME i smjesu diglicerida i monoglicerida te glicerol. Također je vidljivo jasno smanjenje veličine segmenta CH_3OK i na kraju glicerola uz promjenu boje.



Slika 60. a) Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze $T = 50\text{ °C}$, $\varphi = 3,5\text{ mm}$ (prva šprica ulje suncokreta, druga šprica metanol+KOH). b) Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze $T = 60\text{ °C}$, $\varphi = 3,5\text{ mm}$.

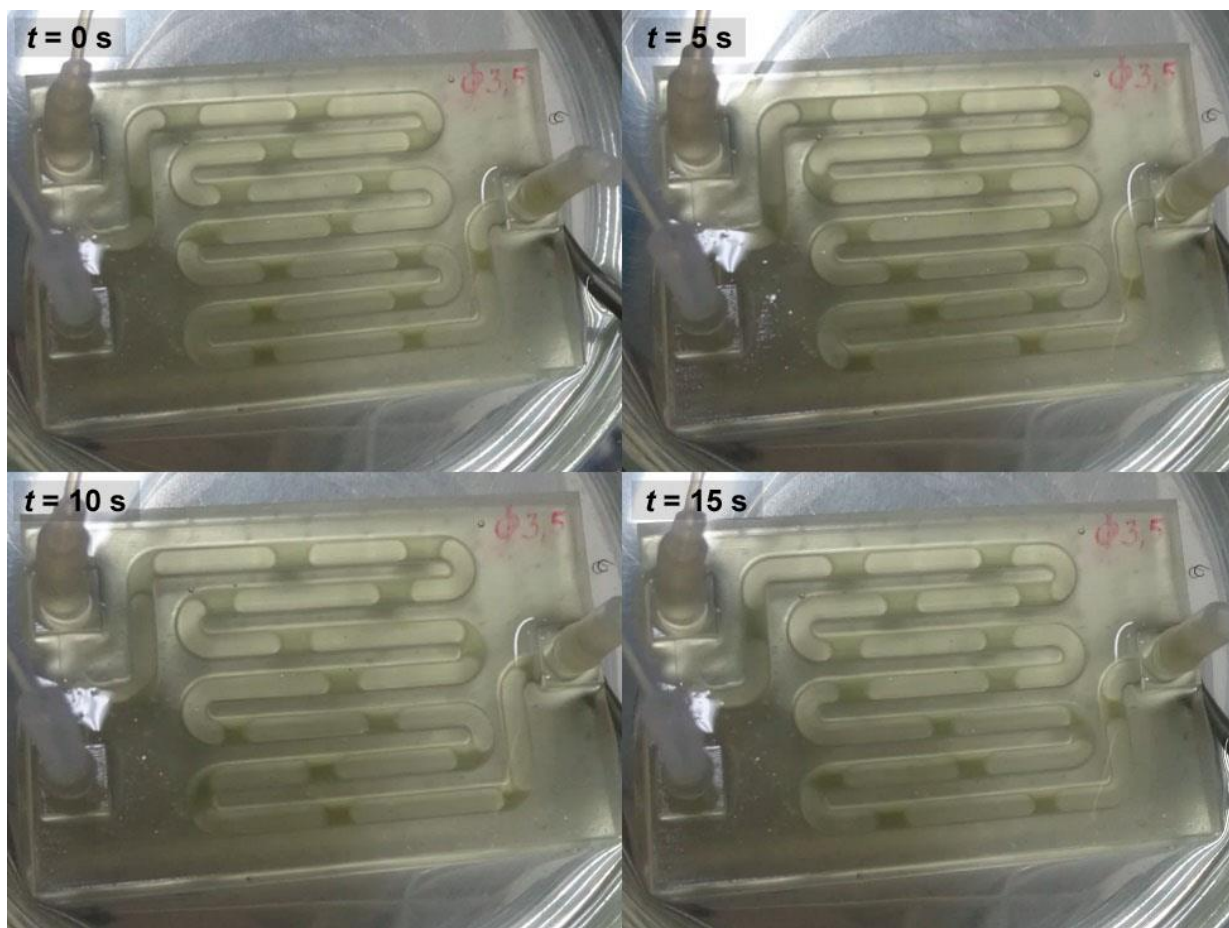
Mala razlika u konverziji FAME u reakcijama provedenim na 50 °C i 60 °C može se djelomično objasniti stvaranjem segmentiranog strujanja plin-kapljevine na 60 °C. Kada su mjehurići plina smješteni između dva segmenta nasmješljivih kapljevine, sila na stijenkama potiče konvektivno miješanje unutar svakog segmenta, osiguravajući užu raspodjelu vremena zadržavanja i kemijsku homogenost, ali isparavanje metanola također dovodi do nemogućnosti

kontroliranja vremena zadržavanja i moguće smanjene konverzije FAME. Pri analizi strujanja ustanovljeno je da dolazi do volumne ekspanzije uslijed promjene temperature reaktanta sa sobne na onu potrebnu za sintezu. Navedeno je bilo posebno uočljivo kada se provodila reakcija na 60 °C pri čemu se zbog temperature bliske vrelištu metanola vremena zadržavanja pri zadanom protoku mijenjaju pa je vrijeme zadržavanja bilo u stvarnosti kraće do 30 % od proračunatog. Slika 60 b prikazuje tri faze odnosno, ulje suncokreta, metanol kao kapljevinu i paru metanola kada su reakcijske temperature bile blizu točke vrelišta metanola (65 °C).



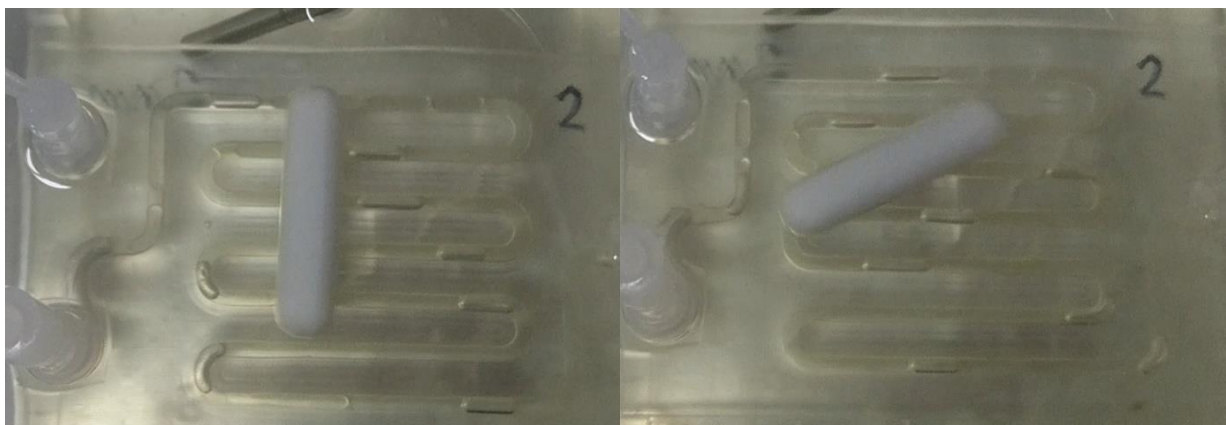
Slika 61. Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze
 $T = 50\text{ °C}$, $\varphi = 3,5\text{ mm}$, $\tau = 7,5\text{ min}$.

Na slici 61 prikazan je milireaktor promjera 3,5 mm tijekom reakcije na 50 °C i vremenu zadržavanja od 7,5 min. Sniman je vremenski okvir svakih 5 sekundi te je prikazano ukupno 15 sekundi kontinuiranog procesa. Vidljivo je segmentirano strujanje i smanjenje veličine segmenta kalijevog metoksida koji je postepeno zamijenjen glicerolom kao produktom reakcije.



Slika 62. Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze
 $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 3,5\text{ mm}$, $\tau = 5\text{ min}$.

Na slici 62 također je prikazan sniman vremenski okvir svakih 5 sekundi te je ukupno prikazano 15 sekundi kontinuirane reakcije u milireaktoru promjera 3,5 mm na 50 °C. Vidljivo je da je veličina segmenata slična kao na slici 61. Nakon spajanja reaktanata u Y-milimiješalici prijenos tvari se odvija međumolekularnom difuzijom te dalje duž reaktora na granicama faza segmenata i unutar segmenata konvekcijom, no usprkos pravilno formiranim segmentima dobivene su male vrijednosti konverzije FAME (< 30 %). Navedeno upućuje da se u milireaktorima s većim promjerom kanala omjer volumena i površine smanjuje zbog čega se prijenos tvari ne odvija kao u mikroreaktorima u kojima je omjer površine i volumena za red veličine veći.

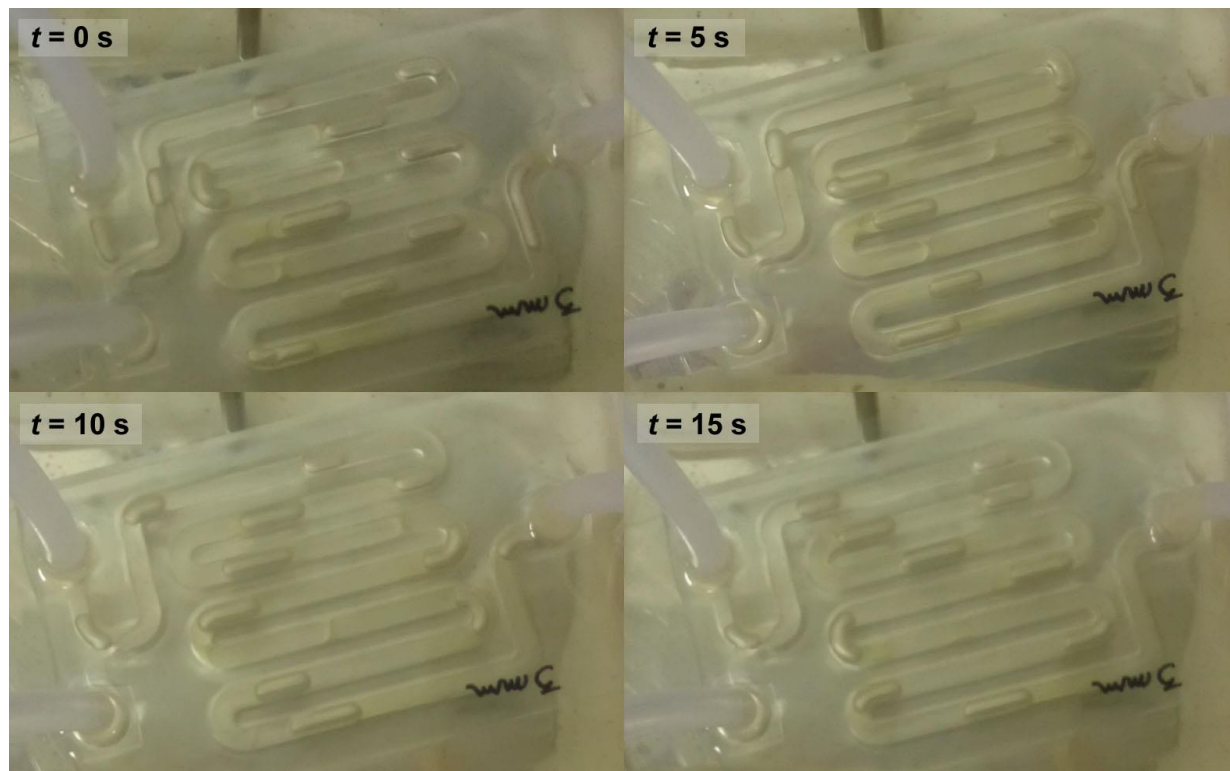


Slika 63. Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 2,0\text{ mm}$, $\tau = 7,5\text{ min}$.

Na slici 63 prikazan je milireaktorski sustav promjera kanala 2,0 mm na $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri vremenu zadržavanja $\tau = 7,5\text{ min}$. U navedenoj sintezi postignuta je konverzija FAME od 60 %. Na slici je vidljivo segmentirano strujanje koje se sastoji od naizmjeničnih segmenata ulja suncokreta, kalijeveg metoksida i para metanola. Za razliku od promjera kanala 3,5 mm, mjehurići su formirani u obliku pravilnih segmenata, što je razumljivo s obzirom da pri dužim vremenima zadržavanja ima više vremena da metanol napravi na samom ulazu volumnu ekspanziju uslijed promjene temperature od sobne do temperature reakcije pri čemu u užim kanalima zbog pada tlaka ima niže vrelište nego pri atmosferskom tlaku. Temperatura reakcije je praćena s Pt100 sondom s PID regulatorom i zadana temperatura nije odstupala. Iako povećanje temperature pogoduje reakciji, zbog isparavanja metanola i nedovoljnog miješanja nisu postignute konverzije kao u šaržnoj sintezi koja je služila za usporedbu. Prijenos tvari između segmenata je intenzificiran, što je dovelo do povećanja konverzije. Međutim, prilično je teško procijeniti količinu isparenog metanola i njegov molarni omjer u kapljevitom fazi. Stvarno vrelište metanola ovisi o tlaku u milireaktoru pa navedeno može opisati slične rezultate konverzije FAME pri različitim uvjetima (slika 53).

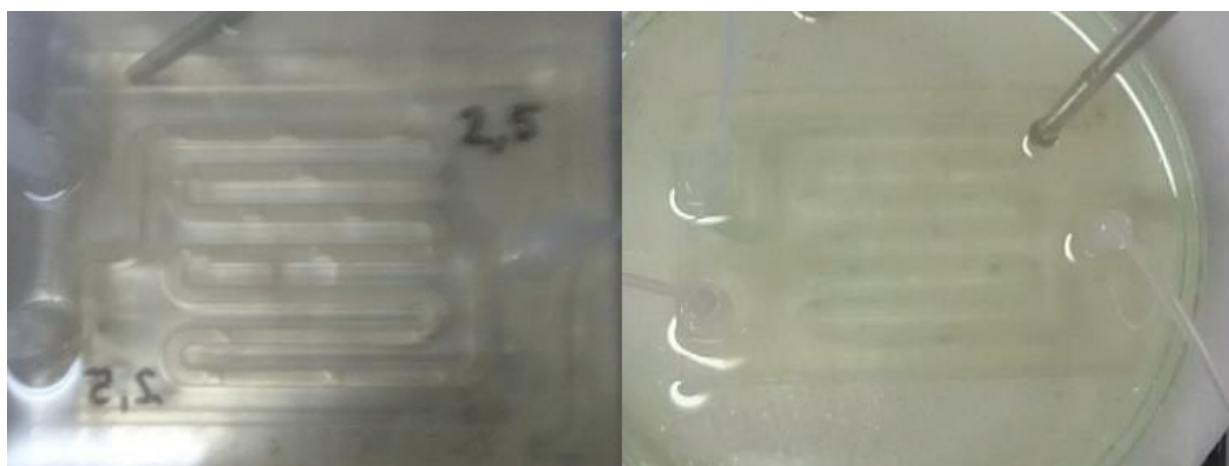
Na slici 64 prikazane su fotografije milireaktora promjera 3,0 mm tijekom sinteze na $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri vremenu zadržavanja od 7,5 min tijekom 15 sekundi. Kao i kod milireaktora promjera 2,0 mm prikazanog na slici 63 vide se formirani segmenti para metanola na samom početku odmah nakon ulaska u reaktorski prostor, prije miješanja reaktanata u Y milimiješalici. Tako formirani segment para metanola se protezao cijelom duljinom reaktora. Veći segment na slici predstavlja ulje suncokreta koje se s vremenom pretvara u digliceride, monogliceride, FAME i glicerol. Za razliku od sinteze provedene na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ primijećeno je da nije jasno formiran segment glicerola već je isti dispergirani u obliku sitnih kapljica u segmentu koji na izlazu iz

reaktora čine FAME i međuprodukti. Konverzija postignuta u ovom reaktoru iznosi 53 %.



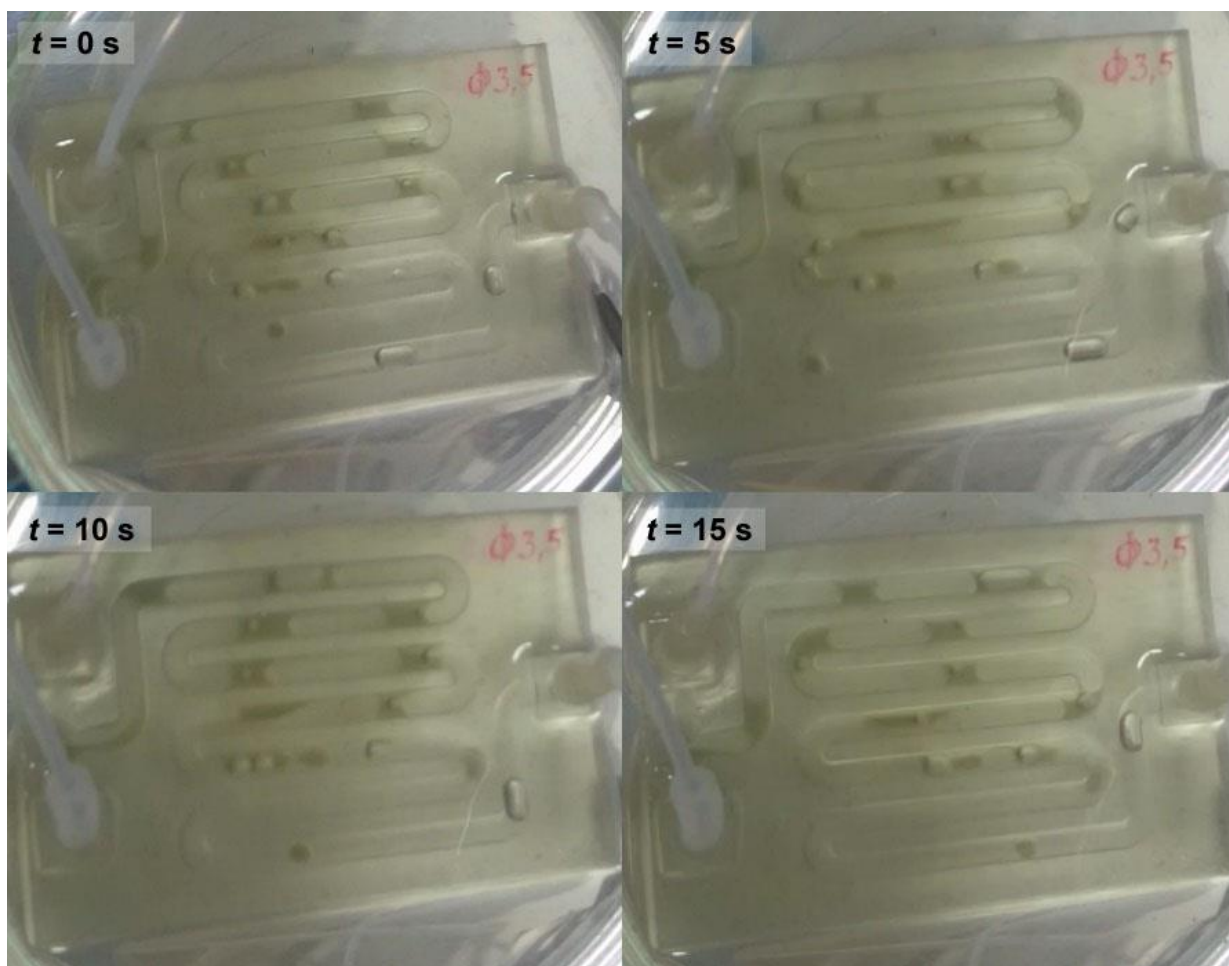
Slika 64. Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 3,0\text{ mm}$, $\tau = 7,5\text{ min}$.

Prikaz sinteze u milireaktoru promjera 2,5 mm pri $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ na slici 65 pokazuje da je formirano segmentirano strujanje. Male vrijednosti konverzije mogu se objasniti činjenicom da transesterifikacija ovisi o temperaturi zbog čega nastaje mala količina FAME.



Slika 65. Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze
 $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 2,5\text{ mm}$, $\tau = 7,5\text{ min}$.

Iako pri vremenu zadržavanja 5 min ili kraćem nisu postignute visoke konverzije, napravljena je analiza strujanja kako bi se ustanovilo mijenja li se povećanjem brzine segmentirani profil strujanja. Na slici 66 se uočava nepravilno, gotovo uzburkano strujanje što se može pripisati isparavanju metanola. Uslijed volumne ekspanzije mjehurići su nepravilni i dispergirani u kontinuiranoj fazi što može uzrokovati smanjenje vremena zadržavanja i do 30 %.



Slika 66. Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze
 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 3,5\text{ mm}$, $\tau = 5\text{ min}$.

Na slici 67 prikazano je strujanje pri vremenu zadržavanja od 2,5 min. Primijećeno je da se stvara manje mjehurića metanola, a nastali mjehurići nalaze se blizu glicerolske faze. Nakon početnog spajanja reaktanata u Y-milimiješalici kalijev metoksid se nalazi na rubovima stijenki i na zavojima te je jasno vidljivo formiranje paralelnog strujanja. Ono je uzrokovano razlikom u gustoćama između dviju faza gdje je gušća faza potisnuta na vanjski rub kanala zbog centrifugalnih sila. U usporedbi s režimima segmentiranog ili kapljičnog strujanja paralelni protok negativno utječe na brzinu međufaznog prijenosa tvari zbog smanjenog mehanizma

prijenosa tvari konvekcijom u svakoj fazi i smanjene specifične površine dostupne za prijenos tvari. Nastali glicerol ima veću gustoću od ulja. Nakon prelaska polovice reaktora uočava se nakupljeni jedan segment glicerola i kalijeveg metoksida uz koji se nalazi mjehurić isparenog metanola.

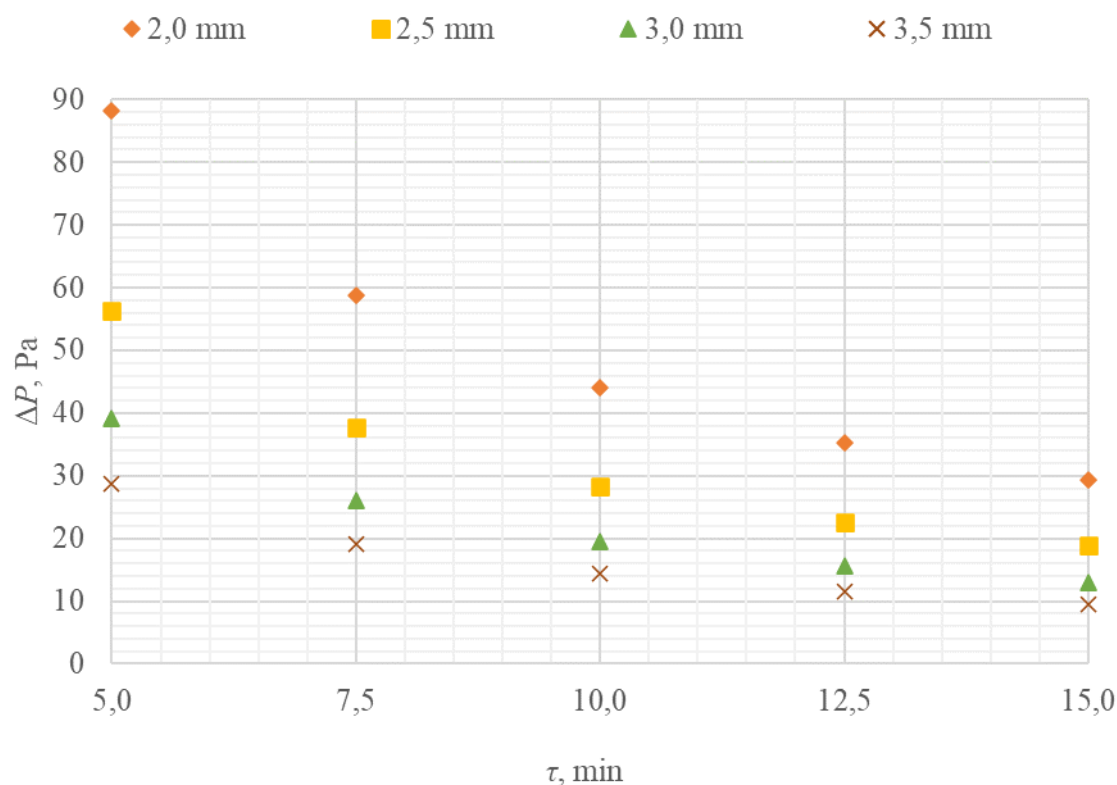


Slika 67. Fotografija milireaktora u uljnoj kupelji tijekom sinteze pri uvjetu $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 3,5\text{ mm}$, $\tau = 2,5\text{ mm}$.

4.3.6. Prijenos tvari pri segmentiranom strujanju

Izračunate su vrijednosti vrijednosti brzine strujanja, u , pad tlaka, Re i We značajka, Ca broj, a rezultati su sumirani u tablici 17 za sve promjere kanala milireaktora. Bezdimenzijske značajke su izračunate za uvjete koji vladaju na početku milireaktora nakon spajanja u milimiješalici jer dalje duž reaktora nastaju produkti koji imaju značajno manju viskoznost od ulja suncokreta koji je kontinuirana faza. Korišteni su sljedeći literaturni podaci: kinematička viskoznost suncokretova ulja pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\mu = 48,8\text{ mm}^2/\text{s}$, gustoća suncokretovog ulja na $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,919\text{ g/cm}^3$ (Esteban i sur., 2012.), kinematička viskoznost metanola na $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\mu = 0,543\text{ mPa s}$, a gustoća na $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,768\text{ g/cm}^3$ (Rusanov i Levichev 1967.). Jednadžbe za izračun dane su u Prilogu 3.

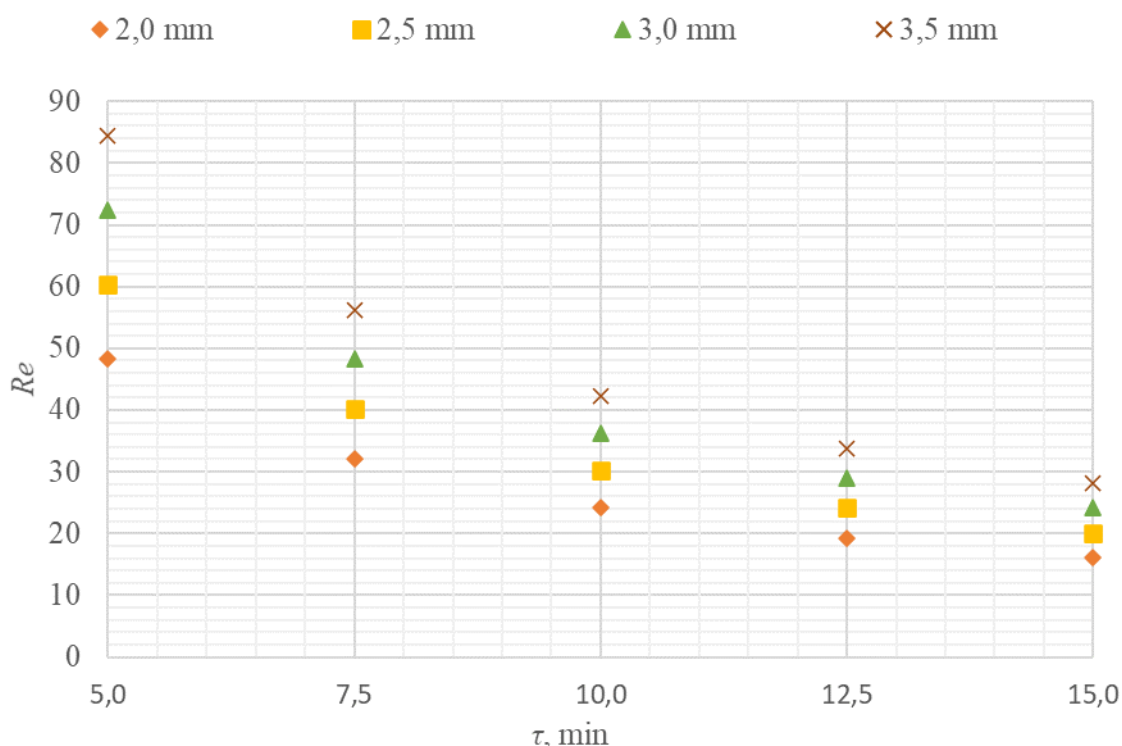
Na slici 68 prikazana je ovisnost pada tlaka o vremenu zadržavanja. Rezultati pada tlaka pokazuju da je u svim dimenzijama kanala pad tlaka manji od 100 Pa, a smanjenjem promjera kanala povećava se pad tlaka sukladno očekivanjima, tako da milireaktor promjera 2,0 mm pri vremenu zadržavanja, $\tau = 5$ min ima pad tlaka od 88 Pa. Najveća razlika u padu tlaka je između promjera kanala milireaktora 2,0 mm i 3,5 mm i iznosi oko 60 Pa pri $\tau = 5$ min, a s porastom vremena zadržavanja ta se razlika smanjuje i Δp za $\tau = 15$ min iznosi 20 Pa. Povećavanje promjera kanala reaktora i smanjenje brzine strujanja dovodi do nižih padova tlaka. U mikroreaktorima zbog uskih promjera kanala pad tlaka može biti velik kao u primjeru rada Šercera i sur. 2019, u kojem iznos pada tlaka varira ovisno o upotrijebljenom protoku (0,2 – 2,0 mL/min) između 1530 i 8530 Pa za mikroreaktor promjera mikrokanala 0,66 mm s poprečnim polukružnim presjekom, duljine kanala 600 mm. U tome se uočava primjer prednosti milireaktora na industrijskoj ljestvici kod kojeg su padovi tlaka značajno manji nego kod klasičnih mikroreaktora.



Slika 68. Pad tlaka u milikanalima pri različitim vremenima zadržavanja.

Uočljivo je da se u užim kanalima postiže bolja konverzija FAME u kraćim vremenima zadržavanja. U usporedbi sa šaržnim reaktorima, kontinuirani protok s pasivnim miješanjem omogućuje lagane promjene eksperimentalnih uvjeta i obično poboljšava homogenost smjese tijekom procesa sinteze. Međutim, budući da se strujanje nalazi unutar laminarnog područja kada

je Re broj < 100 , miješanje se postiže molekularnom difuzijom (slika 69) za sve milireaktore neovisno o promjeru kanala. Vrijednost Re ukazuje na puzeće strujanje i prevladavajuće viskozne sile nad površinskima. Ovisnost Re o promjeru milikanala i vremenu zadržavanja prikazan je na slici 68. Najviša razlika između Re brojeva se vidi u milireaktorima promjera 2,0 mm i 3,5 mm, razlika vrijednosti je oko 40 za $\tau = 5$ min, a najmanja na $\tau = 15$ min pri čemu je ta razlika između najvećeg i najmanjeg promjera kanala milireaktora oko 10 Re . Jednadžbe za izračun Re i Δp dane su u Prilogu 3.



Slika 69. Re broj u milikanalima pri različitim promjerima i vremenima zadržavanja.

Vrijednosti Bondove značajke (tablica 16) za razliku od mikroreaktora (Kreutzer 2005.) su veće od 1 s obzirom da je riječ o milikanalima jer vrijednost Bo značajke raste s promjerom kanala milireaktora. U kanalu promjera 2,0 mm iznosi 1,1, a kod promjera 3,5 mm 3,4. Vrijednost Bo broja govori o utjecaju gravitacijskih sila. Wang i sur., 2020. koji su proučavali utjecaj hidrodinamičkog promjera na strujanje u sustavu kapljevina-kapljevina s najvećim promjerom kanala 1,6 mm zaključuju da utjecaj gravitacijske sile nije zanemariv. U njihovim uzorcima strujanja je također primijećen nastanak duljih segmenata parne faze (kao na slikama 63 i 64) što objašnjava da pri duljim vremenima zadržavanja u reaktoru ($\tau = 7,5$ min i $T = 60$ °C) zbog gravitacije dolazi do jačeg isparavanja metanola. Autori napominju da za

koreliranje Bo značajke i profila strujanja se dodatno trebaju istražiti viskoznost fluida, međupovršinska napetost i reološka svojstva (Wang i sur., 2020).

Kapilarni broj definira veličinu formiranih kapi ili segmenata. Što je kapilarni broj veći, nastaju sitnije kapi ili manji segmenti, a povećava se kontaktna površina između dviju faze. Vrijednosti Ca broja su dane u tablici 17. Sve vrijednosti kapilarnog broja, manje su od 10^{-3} pa se može zaključiti da pri strujanju fluida u milikanalima, prevladavaju viskozne sile nad površinskima. Kapilarni broj također govori o debljini filma između stijenke i segmenta te u slučaju niske vrijednosti Ca broja, debljina filma je mala (Rebrov 2010) što je u skladu sa promatranim uzorcima strujanja u milireaktorima.

Tablica 17. Rezultati analize hidrodinamičkih uvjeta u milireaktorima različitih promjera kanala.

τ , min	$\Phi = 2,0$ mm						$\Phi = 2,5$ mm					
	u , m/s	Re	Δp , Pa	We	Ca	Bo	u , m/s	Re	Δp , Pa	We	Ca	Bo
15	$5,56 \cdot 10^{-4}$	16	29	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$		$6,94 \cdot 10^{-4}$	20	19	$3,43 \cdot 10^{-5}$	$8,20 \cdot 10^{-4}$	
12,5	$6,67 \cdot 10^{-4}$	19	35	$2,53 \cdot 10^{-5}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$		$8,33 \cdot 10^{-4}$	24	23	$4,94 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-4}$	
10	$8,33 \cdot 10^{-4}$	24	44	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-4}$	1,1	$1,04 \cdot 10^{-3}$	30	28	$7,72 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	1,7
7,5	$1,11 \cdot 10^{-3}$	32	59	$7,03 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$		$1,39 \cdot 10^{-3}$	40	38	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	
5	$1,67 \cdot 10^{-3}$	48	88	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$		$2,08 \cdot 10^{-3}$	60	56	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	
τ , min	$\Phi = 3,0$ mm						$\Phi = 3,5$ mm					
	u , m/s	Re	Δp , Pa	We	Ca	Bo	u , m/s	Re	Δp , Pa	We	Ca	Bo
15	$8,33 \cdot 10^{-4}$	24	13	$5,93 \cdot 10^{-5}$	$9,84 \cdot 10^{-4}$		$9,72 \cdot 10^{-4}$	28	10	$9,42 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	
12,5	$1,00 \cdot 10^{-3}$	29	16	$8,54 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$		$1,17 \cdot 10^{-3}$	34	12	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	
10	$1,25 \cdot 10^{-3}$	36	20	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	2,5	$1,46 \cdot 10^{-3}$	42	14	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	3,4
7,5	$1,67 \cdot 10^{-3}$	48	26	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$		$1,94 \cdot 10^{-3}$	56	19	$3,77 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$	
5	$2,50 \cdot 10^{-3}$	72	39	$5,34 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$		$2,92 \cdot 10^{-3}$	84	29	$8,47 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-3}$	

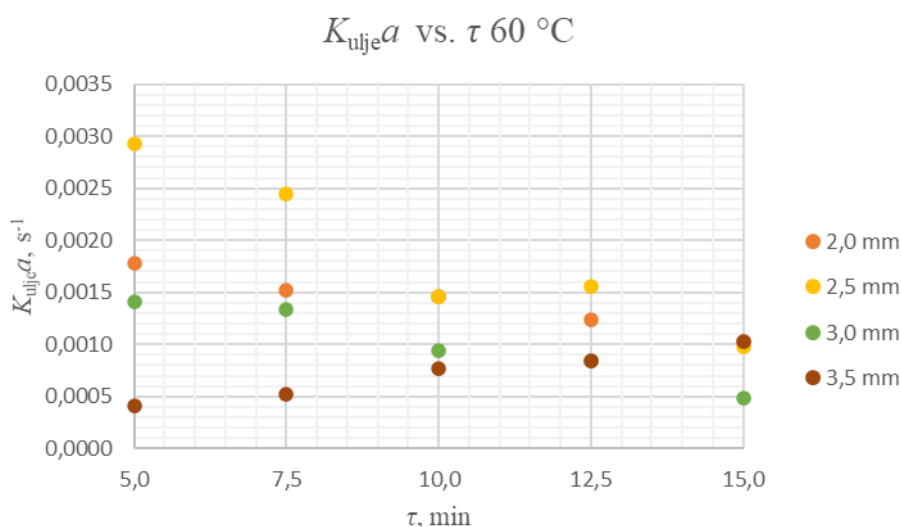
Izračunati su i volumni koeficijenti prijenosa tvari, K_{uljea} i disipacija turbulentne kinetičke energije, ε prikazani u tablici 18 (jeednadžbe za izračun Prilog 3). Disipacija turbulentne kinetičke energije reda veličine 10^{-5} W/kg izračunata je pri svim vremenima zadržavanja u milireaktorima različitih promjera kanala, osim kod $\tau = 5$ min u svim milireaktorima i kod $\tau = 12,5$ milireaktora promjera kanala 2,0 mm gdje je ona bila 10^{-3} W/kg. Kako je disipacija energije u sustavu proporcionalna gradijentu brzine, ona je najveća u malim vrtlozima jer su upravo u njima najveći gradijenti brzine. Mali vrtlozi, koji sadrže mali dio ukupne energije najviše doprinose disipaciji. Ovo je najmanja relevantna ljestvica u turbulentnim strujanjima, koja se naziva Kolmogorova mikro-ljestvica. Iako je najmanja, ona je nekoliko redova veličine veća od molekularne skale, tako da i dalje vrijede postulati mehanike kontinuuma (Degiuli i Werner 2009.). Iz rezultata ε , zaključuje se da ne dolazi do pretjerane disipacije energije u milireaktorima te povećanjem vremena zadržavanja u milireaktoru vrijednosti ε su sve manje.

Tablica 18. Rezultati izračuna disipacije turbulentne kinetičke energije i volumnog koeficijenta prijenosa tvari u milireaktorima različitih promjera kanala.

τ , min	$\phi = 2,0$ mm				$\phi = 2,5$ mm			
	ε , W/kg	K_{uljea} , s ⁻¹ 40 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 50 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 60 °C	ε , W/kg	K_{uljea} , s ⁻¹ 40 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 50 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 60 °C
15,0	0,00004	0,0004	0,0008	0,0010	0,00002	0,0005	0,0010	0,0010
12,5	0,00005	0,0008	0,0009	0,0012	0,00003	0,0008	0,0012	0,0016
10,0	0,00008	0,0008	0,0009	0,0015	0,00005	0,0010	0,0017	0,0015
7,5	0,00014	0,0002	0,0013	0,0015	0,00009	0,0008	0,0018	0,0024
5,0	0,00032	0,0004	0,0010	0,0018	0,00020	0,0005	0,0025	0,0029
τ , min	$\phi = 3,0$ mm				$\phi = 3,5$ mm			
	ε , W/kg	K_{uljea} , s ⁻¹ 40 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 50 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 60 °C	ε , W/kg	K_{uljea} , s ⁻¹ 40 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 50 °C	K_{uljea} , s ⁻¹ 60 °C
15,0	0,00002	0,0004	0,0005	0,0005	0,00001	0,0007	0,0003	0,0010
12,5	0,00002	0,0004	0,0011	0,0008	0,00002	0,0009	0,0005	0,0008
10,0	0,00004	0,0003	0,0011	0,0009	0,00003	0,0009	0,0006	0,0008
7,5	0,00006	0,0003	0,0012	0,0013	0,00005	0,0007	0,0006	0,0005
5,0	0,00014	0,0003	0,0011	0,0014	0,00010	0,0003	0,0002	0,0004

Gledajući rezultate volumnog koeficijenta prijenosa tvari on je za sve milireaktore za sintezu biodizela za temperaturu 40 °C reda veličine 10^{-4} s⁻¹, a reda veličine 10^{-3} s⁻¹ u milireaktorima promjera kanala 2,5 mm i 3,0 mm pri vremenima zadržavanja od 5 min do 12,5

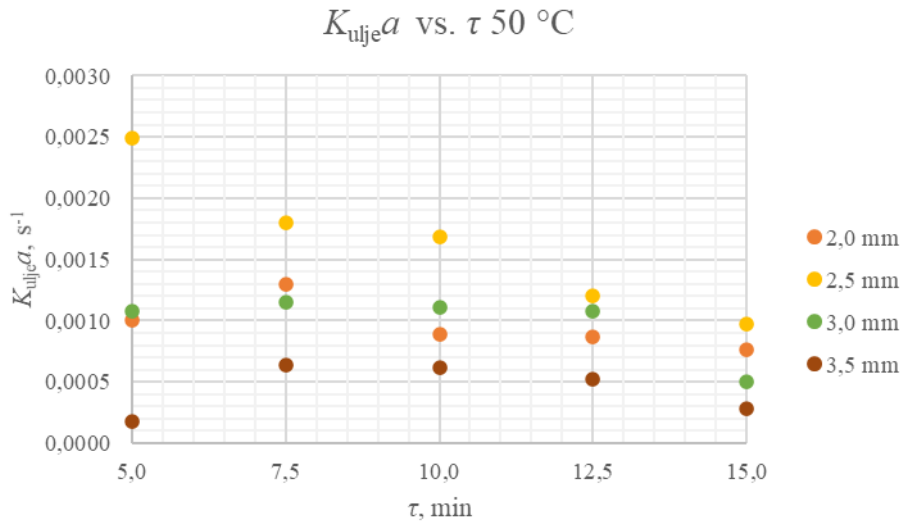
min na temperaturi 50 °C, a na 60 °C pri $\tau = 7,5$ min i $\tau = 5$ min. Pošto je volumni koeficijent prijenosa tvari ovisan o konverziji i vremenu zadržavanja u milireaktoru, najviše vrijednosti 0,0025 s⁻¹ i 0,0029 s⁻¹ su izračunate za milireaktor promjera kanala 2,5 mm za $\tau = 5$ min na 50 °C i 60 °C. Naime, povećanjem brzine strujanja veličina segmenta se smanji pri čemu se povećava međufazna površina. Pokazalo se da se u segmentiranom profilu strujanja volumni koeficijent prijenosa tvari povećava s povećanjem brzine protoka što ukazuje na brzi prijenos tvari uslijed konvekcije unutar segmenata i difuzije na granicama faza nemješljivih kapljevina ili sustava plin-kapljevina-kapljevina uslijed isparavanja metanola.



Slika 70. Ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima različitih promjera kanala na 60 °C.

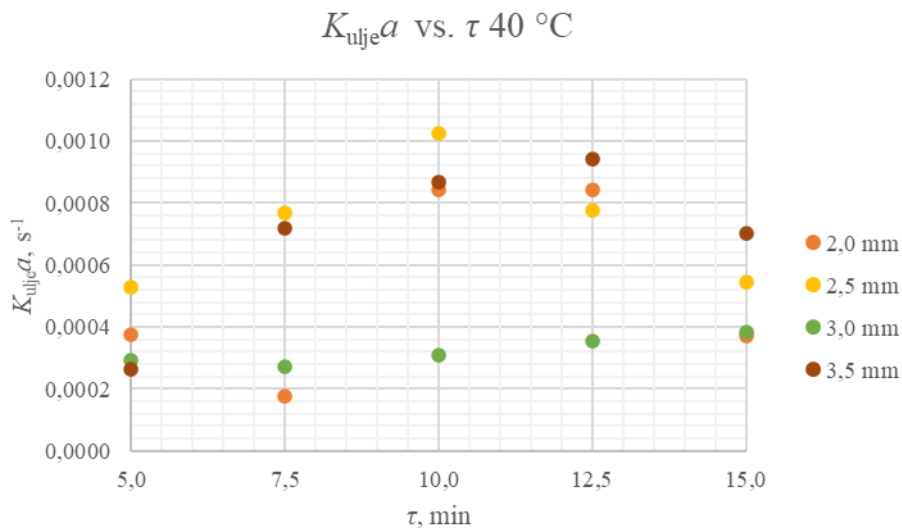
Na slici 70 prikazana je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima različitih promjera kanala na 60 °C, uočava se linearna ovisnost, tj. s povećanjem vremena zadržavanja u milireaktoru, odnosno smanjenjem brzine protoka reaktanta smanjuje se K_{uljea} , tako da su najveće vrijednosti volumnog koeficijenta prijenosa tvari na $\tau = 5$ min, a najmanji iznos je na $\tau = 15$ min.

Na slici 71 prikazana je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima različitih promjera kanala na 50 °C. Kao i u prethodnom slučaju na 60 °C također se vidi da je K_{uljea} , funkcija protoka tako da su najveće vrijednosti na $\tau = 5$ min, a najmanji iznos je na $\tau = 15$ min. Na temperaturama reakcije 50 °C nije uočena linearna ovisnost prisutna kod 60 °C što sugerira da K_{uljea} ovisi ne samo o protoku nego i temperaturi reakcije.

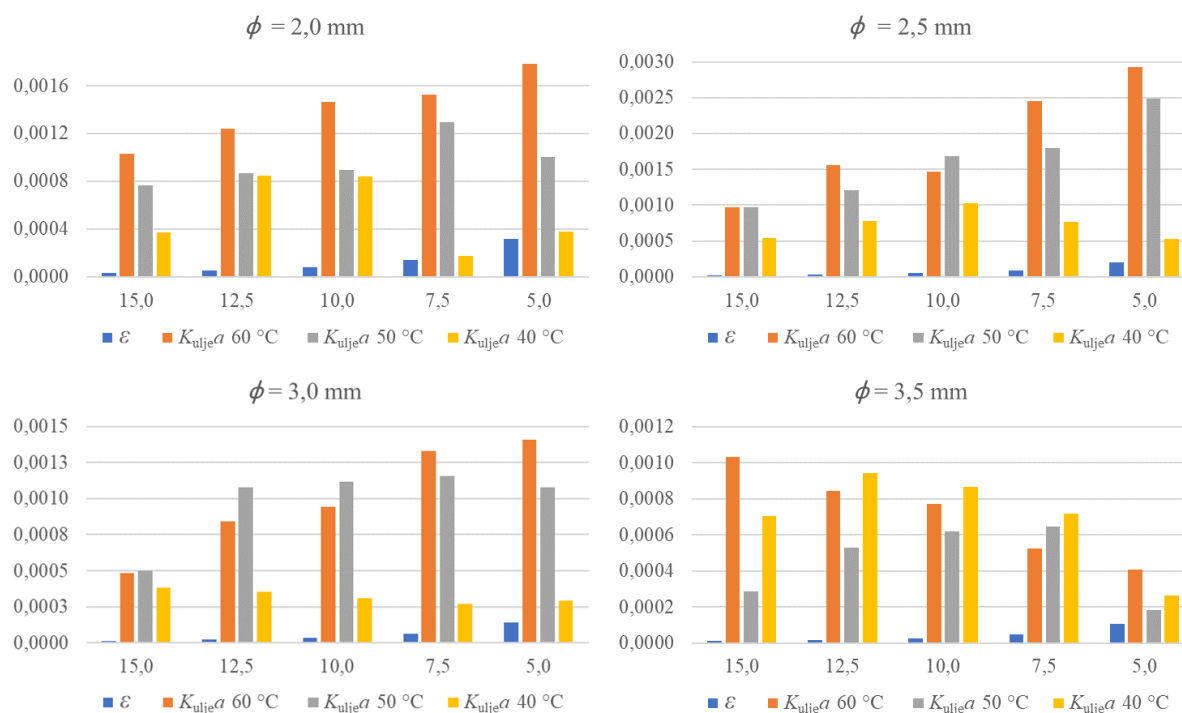


Slika 71. Ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima različitih promjera kanala na 50 °C.

Na slici 72 prikazana je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima različitih promjera kanala na 40 °C. Ponovno je vidljiv nepravilan trend pri kojem najveće vrijednosti K_{uljea} za milireaktor promjera 2,0 mm na $\tau = 10$ min i $\tau = 12,5$ min što dodatno potvrđuje utjecaj temperature na K_{uljea} .



Slika 72. Ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima različitih promjera kanala na 40 °C.



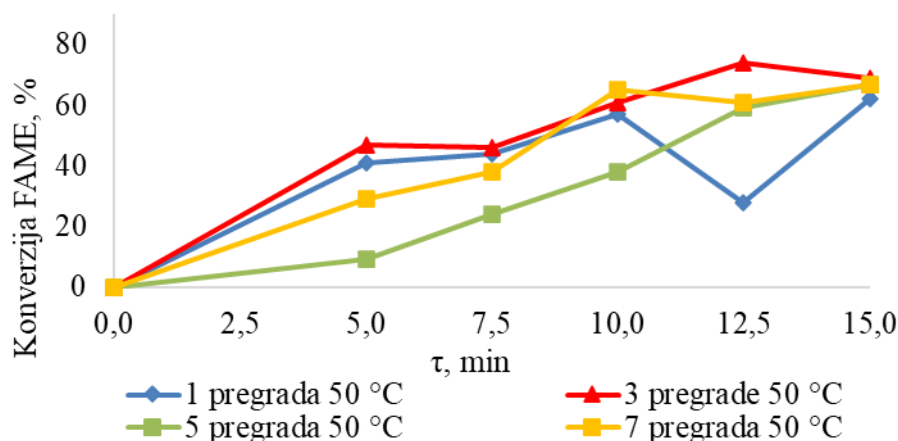
Slika 73. Prikaz disipacije turbulentne kinetičke energije i volumnog koeficijenta prijenosa tvari u milireaktorima različitih promjera kanala pri temperaturama 40 °C, 50 °C i 60 °C.

Na slici 73 prikazana je disipacija turbulentne kinetičke energije i volumni koeficijent prijenosa tvari u milireaktorima različitih promjera kanala pri temperaturama 40 °C, 50 °C i 60 °C. Male vrijednosti rasipanja kinetičke energije ukazuju da se u svim milireaktorima različitih promjera kanala ne pojačava nepravilno kaotično gibanje čestica koje tvore sustav, a uzroci disipacije energije u takvim sustavima su unutarnje trenje ili viskoznost (Mielke i sur., 2016.)

Iz grafova je također uočljivo da se najveće vrijednosti $K_{ulje\alpha}$ i najmanje vrijednosti ε u milireaktoru promjera 2,5 mm i zbog toga je navedeni promjer milireaktora odabran za daljnje istraživanje intenzifikacije procesa povećanjem broja pregrada, odnosno statičkih miješalica u milireaktoru.

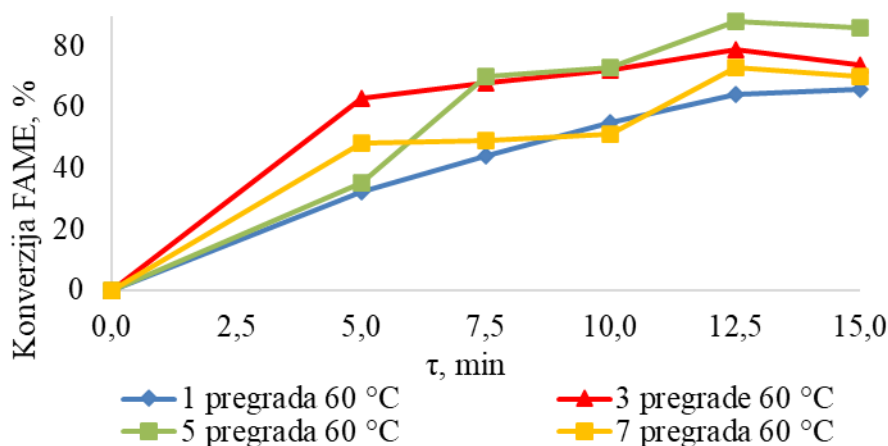
4.4. Intenzifikacija procesa u reaktorima s pregradama

Kako bi se istražila intenzifikacija procesa, odnosno utjecaj broja pregrada na konverziju FAME izrađeni su milireaktori s 1, 3, 5 i 7 pregrada FFF-om.



Slika 74. Ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja, praćena u milireaktoru promjera 2,5 mm s različitim brojem pregrada na 50 °C praćeno FTIR-om.

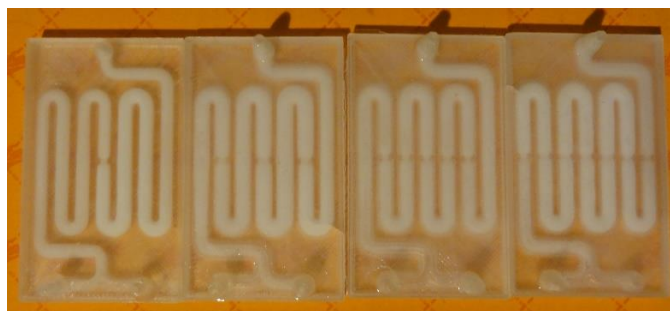
Na slici 74 prikazana je ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja, praćena u milireaktoru promjera 2,5 mm s različitim brojem pregrada na 50 °C praćeno FTIR-om. Rezultati nisu pokazali očekivani trend da će porastom broja pregrada porasti konverzija tako da su najbolji rezultati postignuti za milireaktor s tri pregrade na $\tau = 12,5$ min pri čemu konverzija iznosi 74 % što je ujedino i najbolja konverzija postignuta na toj temperaturi. Za razliku od milireaktora izrađenih SLA tehnologijom koji su u potpunosti transparentni, u milireaktorima s različitim brojem pregrada nije bilo moguće promatrati strujanje tijekom svih sinteza jer je došlo do promjene boje pri nastanku FAME što je dokazano i ispitivanjem kompatibilnosti polimernog materijala na osnovi ABS-a (slika 76) od kojeg su milireaktori s pregradama napravljeni. Moguće objašnjenje je da se navedene anomalije događaju zbog promjene tlaka uslijed različitih brzina protoka, odnosno, vremena zadržavanja. Zbog većih tlakova dolazi do formiranja parne faze metanola koja se ponekad nije mogla uočiti, a ona utječe na miješanje, odnosno mehanizme prijenosa tvari i skraćuje τ u milireaktoru.



Slika 75. Ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja, praćena u milireaktoru promjera 2,5 mm s različitim brojem pregrada na 60 °C praćeno FTIR-om.

Analizom slike 75 na kojoj je prikazana ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja, praćena u milireaktoru promjera 2,5 mm s različitim brojem pregrada na 60 °C u usporedbi sa sintezama na 50 °C uočava se da su najbolji rezultati postignuti u milireaktoru s pet pregrada i konverzija iznosi 88 % pri vremenu zadržavanja 12,5 min. Slične vrijednosti konverzije su postignute u milireaktoru s tri pregrade. Kao i kod sinteze na 50 °C, povećanjem protoka dolazi do različitih tlakova u sustavu, ali je ovdje viskoznost manja pa je učinak dodatka pregrada značajniji. Na slici 74 i 75 se uočava da pri vremenu zadržavanja 15 min dolazi do smanjenja konverzije FAME jednako kao i kod milireaktora s različitim promjerima kanala.

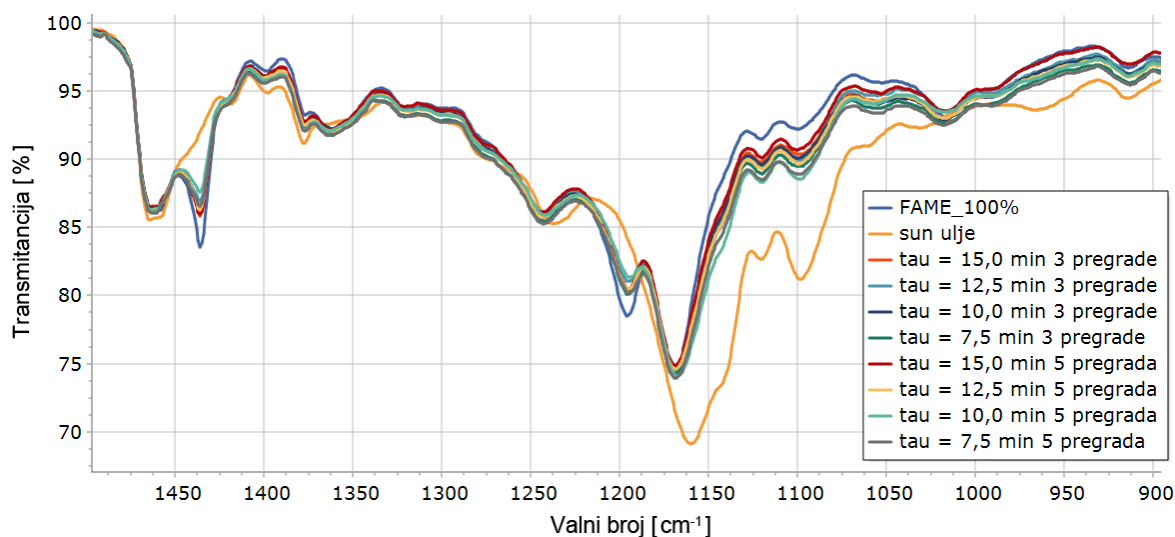
S obzirom da su reaktanti nemiješljive kapljevine, duž cijevi milireaktora pojavilo se naizmjenično segmentirano strujanje metanola s katalizatorom i ulja suncokreta koje je postepeno tijekom odvijanja reakcije u milireaktoru zamijenjeno produktima, FAME i glicerolom te međuproduktima (digliceridima i monogliceridima) koji su miješljivi s FAME. Sintaza na 60 °C ne polučuje značajniji napredak u rezultatima što se osim nekompatibilnosti polimernog materijala za sintezu biodizela može pripisati i stvaranju mjehurića metanola uslijed isparavanja. Navedeno dovodi do nekontrolirane reakcije, jer molarni omjer više nije 6:1. Također, nije prisutno jasno dvofazno segmentirano strujanje nego su vidljive tri faze, plinska metanola, te kapljevita ulja suncokreta i neisparenog metanola s katalizatorom. Za daljnja istraživanja potrebno je odabrati odgovarajući polimerni materijal za FFF i sintezu provoditi na temperaturama između 50 °C i 60 °C.



Slika 76. Fotografija milireaktora sa pregradama nakon provedene sinteze.

Na slici 76 uočava se promjena početne dimenzije cijevi reaktora koja je iznosila u svim reaktorima $\phi = 2,5$ mm kao i promjena boje unutra kanala. Uočljivo je da se povećanjem broja pregrada u milireaktoru intenzificira proces sinteze biodizela pri čemu je nastajanje FAME kvalitativno vidljivo u nabubrenim kanalima bijele boje.

Na slici 77 prikazani su spektri produkata sinteza provedenih na 60 °C i pri vremenima zadržavanja u rasponu od 7,5 min do 15 min u milireaktorima s tri i pet pregrada. Postignuta je intenzifikacija procesa te je konverzija za sva navedena τ iznosila oko 70 %, dok je najveća intenzifikacija postignuta kod milireaktora s pet pregrada 88 % pri τ 12,5 min i 86 % pri τ 15 min. Usporedbom s rezultatima postignutim pri istim reakcijskim uvjetima u milireaktoru bez pregrada dimenzija kanala 2,5 mm (Lukić i Vrsaljko, 2020.) konverzija je iznosila 79 % pri τ 12,5 min i 69 % pri τ 15 min što jasno ukazuje na poboljšanje procesa sinteze.



Slika 77. Dio FTIR spektra sun. ulja i FAME dobivenih reakcijom u milireaktorima s tri i pet pregrada pri različitim vremenima zadržavanja, τ .

Porastom broja pregrada dolazi do poboljšanja radijalnog miješanja fluida kroz cijev milireaktora pri čemu se stvara veća dodirna površina između reaktanata za provođenje

kemijske reakcije što u pravilu dovodi do povećanja konverzija u manjem vremenu zadržavanja, τ . Najvjerojatniji razlog odstupanja rezultata u milireaktorima s 1 i 7 pregrada leži u odabiru materijala za FFF jer PETG ima lošu kemijsku otpornost na metanol s katalizatorom i biodizel pa dolazi do nagrizanja i bubrenja reaktora (slika 78 i 79), a niže temperature i viši tlakovi možda uzrokuju manje stabilne tokove. Zbog činjenice da dio metanola i KOH reagira s milireaktorom, manje reaktanata ostaje za proces transesterifikacije ulja suncokreta u FAME, a bubrenje kanala milireaktora u biodizelu dovodi do smanjene i nekonzistentne konverzije.

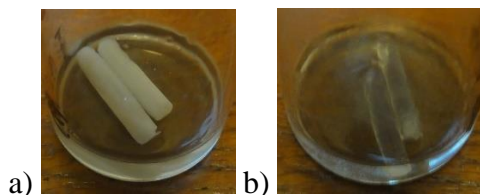
Milireaktori s pregradama trebaju biti izrađeni od materijala kompatibilnog sa zadanim reakcijskim uvjetima sinteze biodizela kako prilikom provođenja reakcije ne bi došlo do otapanja, bubrenja, kemijske reakcije, ili gubitka transparentnosti. Budući da je prilikom provođenja sinteze došlo do promjene u reaktorima, ispitana je kompatibilnost prema reakcijskim uvjetima komercijalno dostupnih transparentnih materijala, ABS transparent i PETG Yellow transparent, od kojih su milireaktori izrađeni. Rezultati su prikazani u tablici 19.

Tablica 19. Rezultati kompatibilnosti polimernog materijala na reakcijske uvjete sinteze biodizela.

polimerni materijal	medij	porast mase nakon 3 h (%)	porast mase nakon 6 h (%)
<i>ABS Extrafill</i>	biodizel	25,9	31,1
	sun. ulje	1,0	1,7
	metanol+KOH	3,0	3,3
<i>PETG Yellow Transparent</i>	biodizel	1,9	2,8
	sun. ulje	1,1	2,2
	metanol+KOH	otopljen	otopljen

Filament polimernog materijala ABS Extrafill značajno bubri u biodizelu uslijed čega je zabilježen porast mase za 31,1 %, a u metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom za 3,3 % nakon 6 sati izloženosti (tablica 19). Također, filamentu su se promijenila optička svojstva, dolazi do gubitka transparentnosti pri čemu postaje mutno bijeli nakon izloženosti biodizelu (Slika 78 a). Polimerni materijal na osnovi PETG-a ne zadovoljava uvjete sinteze biodizela jer dolazi do otapanja u zaluženom metanolu u manje od 3 h izloženosti. Navedeno se najbolje vidi na slici 79 gdje je jasno uočljivo otapanje reaktora na mjestu ulaza MeOH+KOH, kao i erodiranje s nastankom nusprodukta duž cijele duljine kanala. Produkt skupljen u vijalu je istražen FTIR analizom, vidljiva je žuta otopina koja u sebi sadrži 40 % FAME, pri $\tau = 12,5$

min i 60 °C i međuprodukte reakcije, no milireaktori s pregradama izrađeni od PETG-a nisu dalje istraživani zbog loše kemijske otpornosti.



Slika 78. Promjena polimernog materijala na osnovi ABS-a, a) FAME, b) ulje suncokreta.



Slika 79. Milireaktor izrađen od PETG-a nakon provedene sinteze i skupljeni produkt u vijali.

U tablici 20 sumirani su rezultati sinteze FAME u reaktorima s pregradama. S obzirom da se šaržna sinteza provodi nekoliko sati, iz rezultata je vidljivo postizanje intenzifikacije procesa, odnosno da je moguće sintetizirati FAME pri kratkom vremenu zadržavanja u milireaktoru.

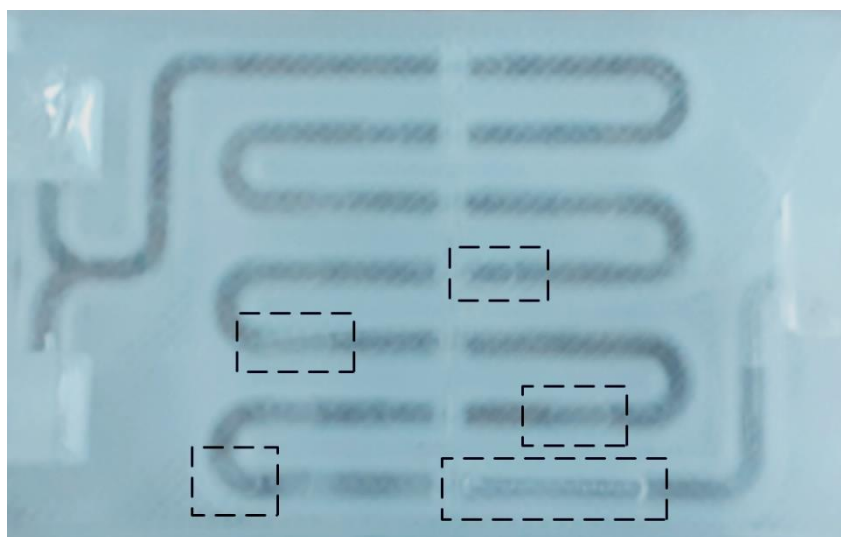
Tablica 20. Konverzija FAME određena FTIR metodom za sinteze u reaktorima s pregradama na 50 °C i 60 °C.

τ , min	1 pregrada		3 pregrade		5 pregrada		7 pregrada	
	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C
15,0	62	66	69	74	67	86	67	70
12,5	28	64	74	79	59	88	61	73
10,0	57	55	61	72	38	73	65	51
7,5	44	44	46	68	24	70	38	49
5,0	41	32	47	63	9	35	29	48

4.4.1. Analiza strujanja u milireaktorima s različitim brojem pregrada

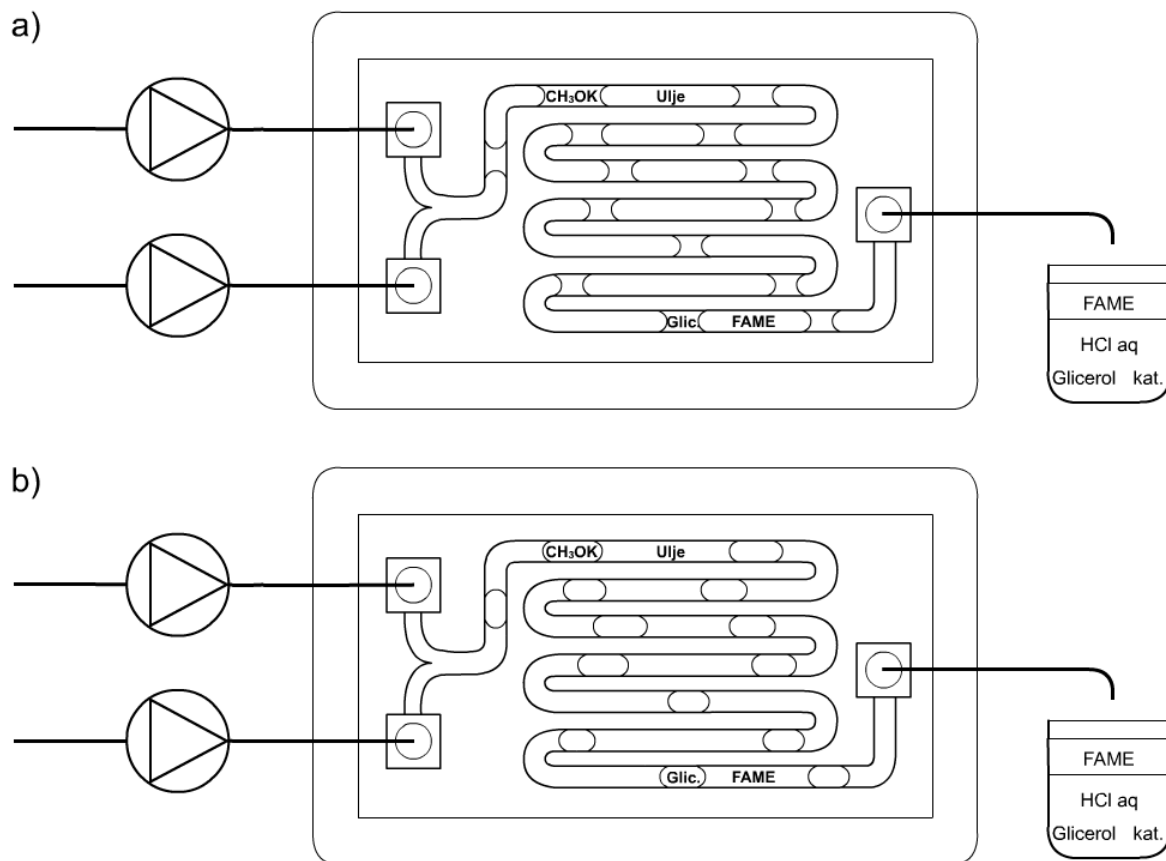
U napravljenim sintezama u milireaktorima s različitim brojem pregrada je uočeno segmentirano strujanje što je bilo i za očekivati s obzirom da su reaktanti nemješljive kapljevine. Segmentirano strujanje karakterizira velika specifična međupovršina za nemješljive

sustave pri čemu se reakcija odvija na granicama faza (međumolekularnom difuzijom) kao i unutar svakog podvolumena (mehanizam prijenosa konvekcija). Bez obzira na suženja, odnosno milimiješalice okruglog poprečnog presjeka i njihov broj, segmentirano strujanje je i dalje bilo prisutno. Zbog nedovoljne transparentnosti kanala milireaktora nije bilo u potpunosti vidljivo strujanje, pogotovo uslijed nastajanja bijele boje unutar kanala jer je polimerni materijal od kojeg je reaktor izrađen bubrio u biodizelu. Kao i u milireaktorima s različitim promjerom kanala, na 60 °C bilo je prisutno isparavanje metanola i strujanje plin-kapljevina. Na slici 80 prikazana je fotografija milireaktora sa sedam pregrada gdje se iako reaktor nije u potpunosti proziran vidi naizmjenično strujanje segmenata ulja suncokreta i kalijevog metoksida. Iako je u milireaktorima bez pregrada i milireaktorima s različitim brojem pregrada uočeno segmentirano strujanje, ono se svojim oblikom ipak razlikuje.



Slika 80. Fotografija milireaktora sa sedam pregrada, promjera 2,5 mm.

Na slici 81 prikazana je razlika u segmentiranom strujanju kod različitih tehnologija aditivne proizvodnje. U milireaktoru izrađenom SLA tehnologijom koja koristi poliakrilatnu smolu (PAK) formiraju se segmenti kalijevog metoksida (kojeg dalje napretkom reakcije zamjenjuje glicerol) konveksnog oblika, dok je kontinuirana faza koju čini ulje suncokreta (napretkom reakcije zamjenjuje FAME) konkavnog oblika. Izgled formiranih segmenata prikazan je na slici 81 a). Oblici segmenata u milireaktoru koji je izrađen od polimernog materijala ABS Extrafill pokazuju obrnute oblike segmenata (slika 81 b)).



Slika 81. Oblici segmentiranog strujanja u a) milireaktor izrađen od PAK b) milireaktor s pregradama izrađen od polimernog materijala na osnovi ABS-a.

Navedeno se može objasniti istraživanjem slobodne površinske energije polimernih materijala. Većina polimernih materijala korištenih u FFF pokazuje hidrofobna svojstva te kao krutine niske površinske energije ne potiču razlijevanje polarne kapljevine što znači da će se razlijevati u milikanalu reaktanti i produkti koji su nepolarni. Hidrofobni polimeri zahtijevaju predobradu površine kako bi se povisila površinska energija i osiguralo razlijevanje. Korištenjem SLA tehnologije i PAK koji ima kut razlijevanja, $\theta < 90^\circ$ s vodom, formamidom i diiodometanom predstavlja alternativu zahtjevnoj predobradi površine polimernih materijala kako bi se osigurala najveća vrijednost površinske energije. Detaljnije objašnjenje rezultata istraživanja slobodne površinske energije za razne vrste polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji su opisani u poglavlju 4.6.1.

4.4.2. Prijenos tvari

Izračunate su vrijednosti brzine strujanja, u , pada tlaka, Δp , Re i We značajka te kapilarni broj, Ca . Rezultati su sumirani u tablici 21 za milireaktore s jednom i pet pregrada.

Pošto računanjem Re nije uočena razlika između vrijednosti u milireaktoru s jednom i pet pregrada, nije bilo potrebno računati bezdimenzijske značajke za sve milireaktore s različitim brojem pregrada. Vrijednosti We , Ca i Δp su preuzete od milireaktora s promjerom kanala 2,5 mm. Vrijednosti Re su ispod 100 što upućuje na laminarno strujanje.

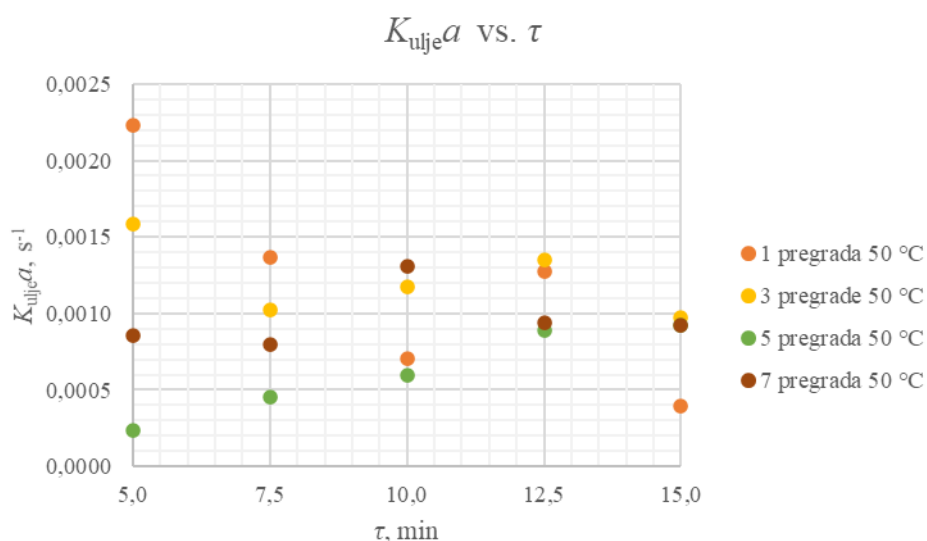
Tablica 21. Rezultati analize hidrodinamičkih uvjeta u milireaktorima s jednom i pet pregrada.

τ , min	u , m/s	Re 1 pregrada	Re 5 pregrada	We	Ca
15,0	$6,94 * 10^{-4}$	20	20	$3,43 * 10^{-5}$	$8,23 * 10^{-4}$
12,5	$8,33 * 10^{-4}$	25	25	$4,94 * 10^{-5}$	$8,23 * 10^{-4}$
10,0	$1,04 * 10^{-3}$	31	31	$7,72 * 10^{-5}$	$8,23 * 10^{-4}$
7,5	$1,39 * 10^{-3}$	41	41	$1,37 * 10^{-4}$	$8,23 * 10^{-4}$
5,0	$2,08 * 10^{-3}$	62	62	$3,09 * 10^{-4}$	$8,23 * 10^{-4}$

U tablici 22 dani su rezultati izračuna disipacije turbulentne kinetičke energije i volumnog koeficijenta prijenosa tvari u milireaktorima različitih broja pregrada na temperaturama sinteze 50 °C i 60 °C. Na slici 82 prikazama je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima s različitim brojem pregrada na 50 °C. Vidljivo je da najveću vrijednost ima milireaktor s jednom pregradom pri, ali pri $\tau = 15$ min mu je vrijednost K_{uljea} najmanja od svih milireaktora s različitim brojem pregrada. S obzirom da K_{uljea} ovisi o konverziji FAME i vremenu zadržavanja u milireaktoru, izračun potvrđuje da su najveće vrijednosti volumnog koeficijenta prijenosa tvari pri $\tau = 5$ min što sugerira na brzi prijenos tvari uslijed formiranja segmentiranog strujanja. Povećanjem τ u milireaktoru dolazi do smanjenja K_{uljea} . Anomalije u rezultatima se objašnjavaju već prije spomenutom nekompatibilnosti polimernog materijala na reaktante i nastale produkte kao i nemogućnošću uočavanja nastale parne faze metanola uslijed različitih tlakova u sustavu, što utječe na miješanje i vrijeme zadržavanja. Vrijednosti ε su reda veličine 10^{-4} W/kg osim pri $\tau = 15$ min gdje je vrijednost 0,0002 W/kg što upućuje da povećanjem vremena zadržavanja dolazi do smanjenja energije disipacije kinetičke energije. Usporedbom K_{uljea} milireaktora s različitim brojem pregrada i K_{uljea} u milireaktorima s različitim promjerima kanala uočava se da su vrijednosti u milireaktoru s pregradama u većini sinteza reda veličine 10^{-3} s⁻¹, a K_{uljea} u milireaktorima bez pregrada je taj red veličine postignut u reaktorima promjera 2,0 mm i 2,5 mm na 60 °C. Najmanje vrijednosti su izračunate u milireaktoru s pet pregrada na $T = 50$ °C pri svim vremenima zadržavanja.

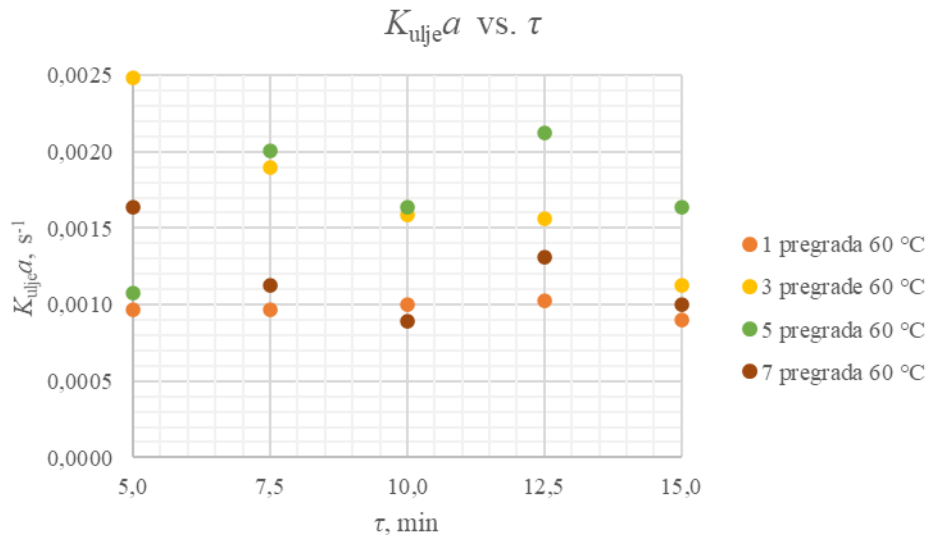
Tablica 22. Rezultati izračuna disipacije turbulentne kinetičke energije i volumnog koeficijenta prijenosa tvari u milireaktorima različitih broja pregrada na temperaturama sinteze 50 °C i 60 °C.

τ	$\varepsilon, W/kg$	1 pregrada		3 pregrade		5 pregrada		7 pregrada	
		50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C
15,0	0,00002	0,0004	0,0009	0,0010	0,0011	0,0009	0,0016	0,0009	0,0010
12,5	0,00003	0,0013	0,0010	0,0013	0,0016	0,0009	0,0021	0,0009	0,0013
10,0	0,00005	0,0007	0,0010	0,0012	0,0016	0,0006	0,0016	0,0013	0,0009
7,5	0,00009	0,0014	0,0010	0,0010	0,0019	0,0005	0,0020	0,0008	0,0011
5,0	0,00020	0,0022	0,0010	0,0016	0,0025	0,0002	0,0011	0,0009	0,0016



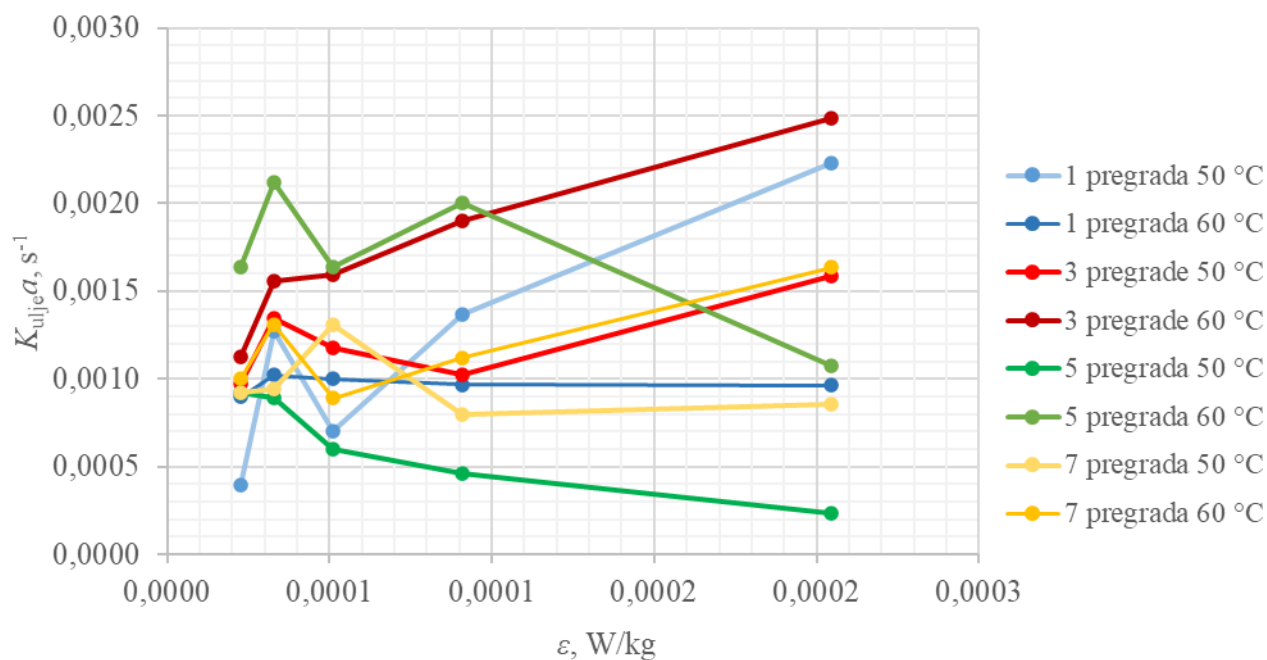
Slika 82. Ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima s različitim brojem pregrada na 50 °C.

Na slici 83 prikazana je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima s različitim brojem pregrada na 60 °C. Zanimljivo je da se za razliku od sinteza na 50 °C vidi da najveće vrijednosti $K_{ulje}a$ u milireaktorima s tri i pet pregrada, dok je za slučaj milireaktora s jednom pregradom pri svim vremenima zadržavanja oko 0,001 s⁻¹ što ponovno upućuje na nekonzistentnost rezultata zbog ranije spomenutih anomalija.



Slika 83. Ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima s različitim brojem pregrada na 60 °C.

Na slici 84 prikazana je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o disipaciji turbulentne kinetičke energije u milireaktorima s različitim brojem pregrada na temperaturi sinteze 50 °C i 60 °C. Iz slike je također vidljivo da milireaktori s tri pregrade i pet pregrada na $T = 60$ °C imaju najveći koeficijent volumnog prijenosa tvari s najmanjom ε . Općenito male vrijednosti ε , reda veličine 10^{-4} W/kg, osim $\tau = 5$ min, ukazuju da se u milireaktorima s pregradama ne pojačava nepravilno kaotično gibanje čestica koje tvore sustav. Uzroci rasipanja energije u takvim sustavima su unutarnje trenje ili viskoznost. Usporedba K_{uljea} u odnosu na ε omogućuje izravnu usporedbu između različitih oblika milimiješalica jer se ti pojmovi normaliziraju za volumen i pad tlaka duž reaktora (Mielke i sur., 2016.)



Slika 84. Ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o disipaciji turbulentne kinetičke energije u milireaktorima s različitim brojem pregrada na temperaturi sinteze 50 °C i 60 °C.

Povećanjem broja pregrada postignuta je intenzifikacija procesa s obzirom na rezultate dobivene u prethodnim istraživanjima u milireaktoru bez pregrada ($\phi = 2,5$ mm). Rezultati daju obećavajuću primjenu milireaktora s pregradama u kojima se postižu visoke konverzije (~ 85 %) pri kratkom vremenu zadržavanja (12,5 min) te upotrebom drugog, otpornog polimernog materijala za FFF mogu se proizvesti milireaktori za intenzificiranu, kontinuiranu proizvodnju biodizela.

4.5. Reakcija u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida

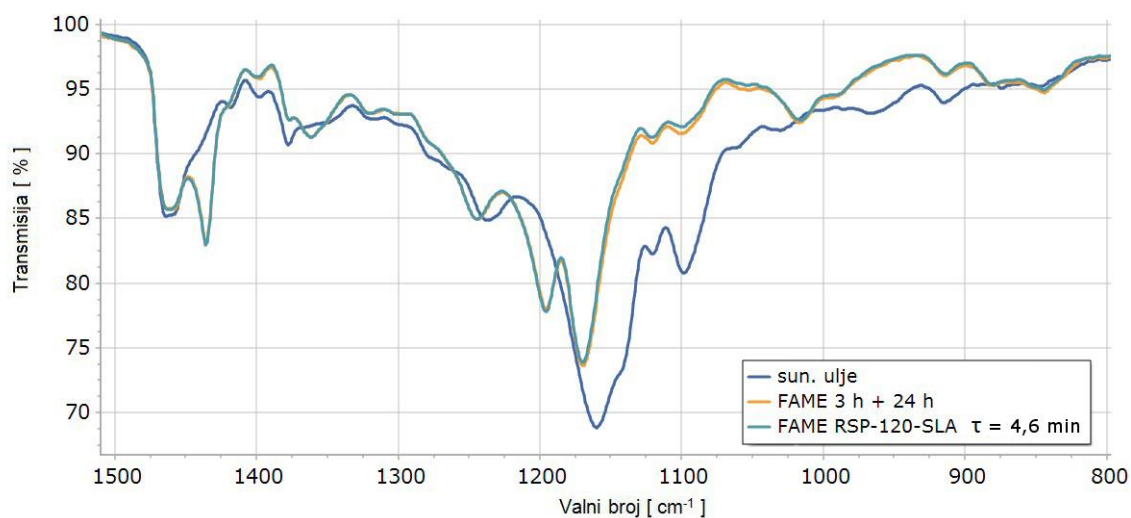
Kako se uspostavilo da povećanje broja pregrada intenzificira reakciju sinteze biodizela, ostalo je još ispitati milireaktore s oscilirajućim tokom fluida koji u sebi imaju različit broj pregrada koncentričnog oblika odnosno suženja koje predstavljaju milimiješalice. U tablici 23 su navedena su četiri reaktora napravljena s obje dostupne tehnologije aditivne proizvodnje i njihove karakteristike: promjer kanala, promjer unutarnje pregrade valjkastog oblika, polimerni materijali od kojih su izrađeni i duljina kanala. Reaktori s oscilirajućim tokom fluida omogućavaju potencijalno rješenje slabijih performansi milireaktora s obzirom na klasični mikoreaktor jer se zbog dobrog miješanja u reaktoru stvaraju vrtlozi pri sudaru generiranog vala fluida uslijed unutarnjih pregrada. Milireaktor s oscilirajućim tokom fluida je sličan kontinuiranom reaktoru s oscilirajućim tokom, ali se ne koriste oscilacije. Miješanje se postiže

strujanjem fluida kroz set pregrada postavljenih u unutrašnjost reaktora što dovodi do stvaranja vrtloga u prostoru koji se nalazi između pregrada, kao kod tzv. statičkih miješalica, što omogućava dobar prijenos tvari i topline.

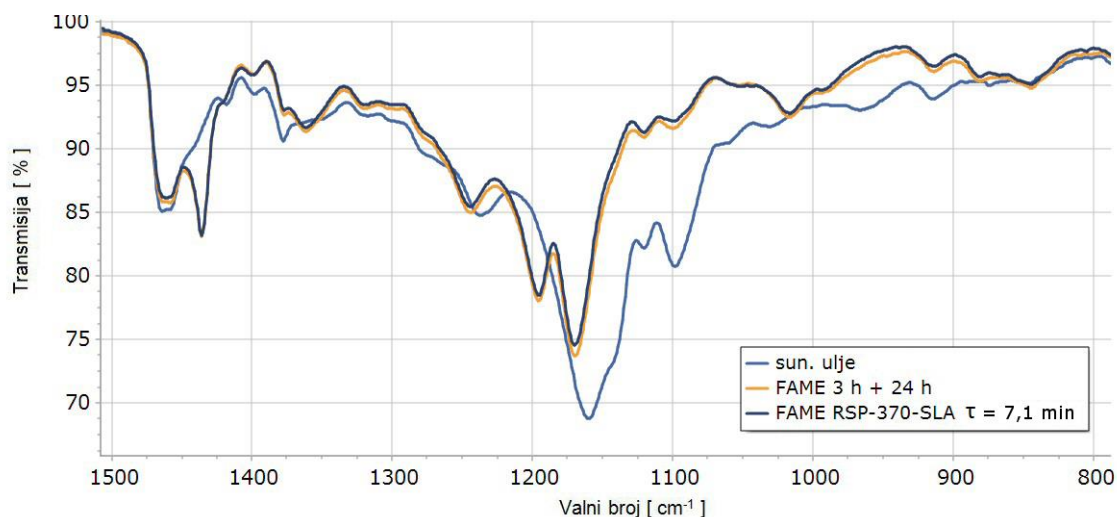
Tablica 23. Milireaktori s oscilirajućim tokom fluida i njihove karakteristike.

<i>Oznaka reaktora</i>	<i>Promjer kanala</i>	<i>Promjer unutarnje pregrade</i>	<i>Polimer</i>	<i>Duljina kanala</i>
<i>RSP-120-SLA</i>	2,5 mm	1,2 mm	PAK	120 mm
<i>RSP-370-SLA</i>	2,5 mm	1,2 mm	PAK	370 mm
<i>RSP-120-FFF</i>	2,5 mm	1,2 mm	PMMA	120 mm
<i>RSP-520-FFF</i>	1,2 mm	0,6 mm	ABS	520 mm

Usporedbom FTIR spektara čistog suncokretovog ulja (slika 49), pripremljenih baždarnih smjesa (slika 51) i sintezom pripremljenih uzoraka, najveću konverziju pokazuju reaktori izrađeni tehnologijom SLA (RSP-120-SLA i RSP-370-SLA). Dobivena je 100 %-tna konverzija u reaktoru RSP-120-SLA (slika 85) pri vremenu zadržavanja, τ , 4,6 min (tablica 24). U reaktoru RSP-370-SLA usporedbom spektara ustanovljena je 100 %-tna konverzija pri vremenu zadržavanja 7,1 min (tablica 24, slika 86). Ostali protoci u navedenom reaktoru nisu istraživani.

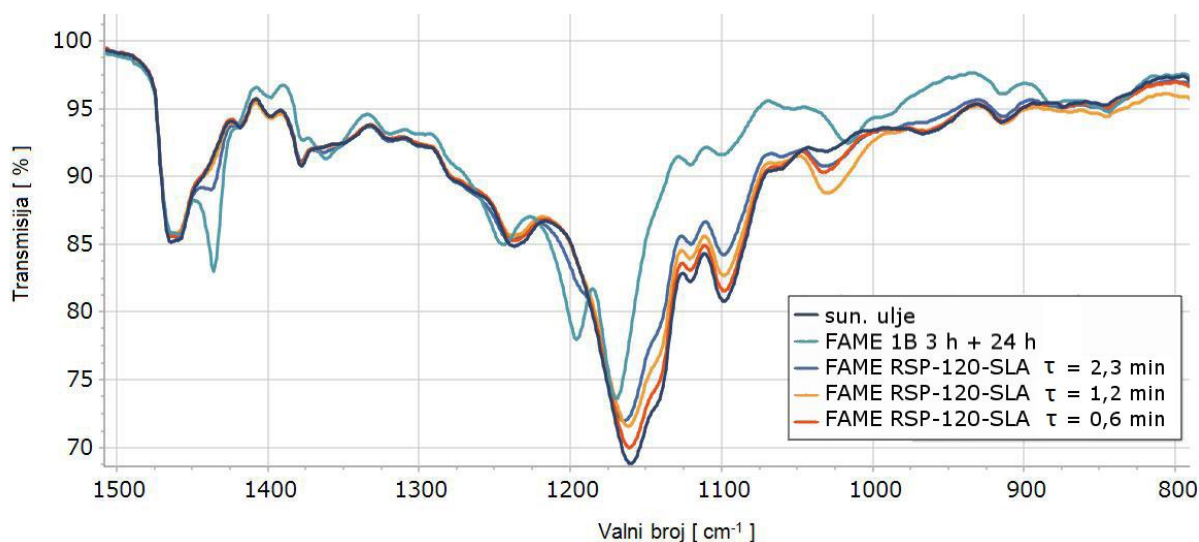


Slika 85. Dio FTIR spektra FAME dobivenog u milireaktoru s pregradama RSP-120-SLA pri vremenu zadržavanja 4,6 min.

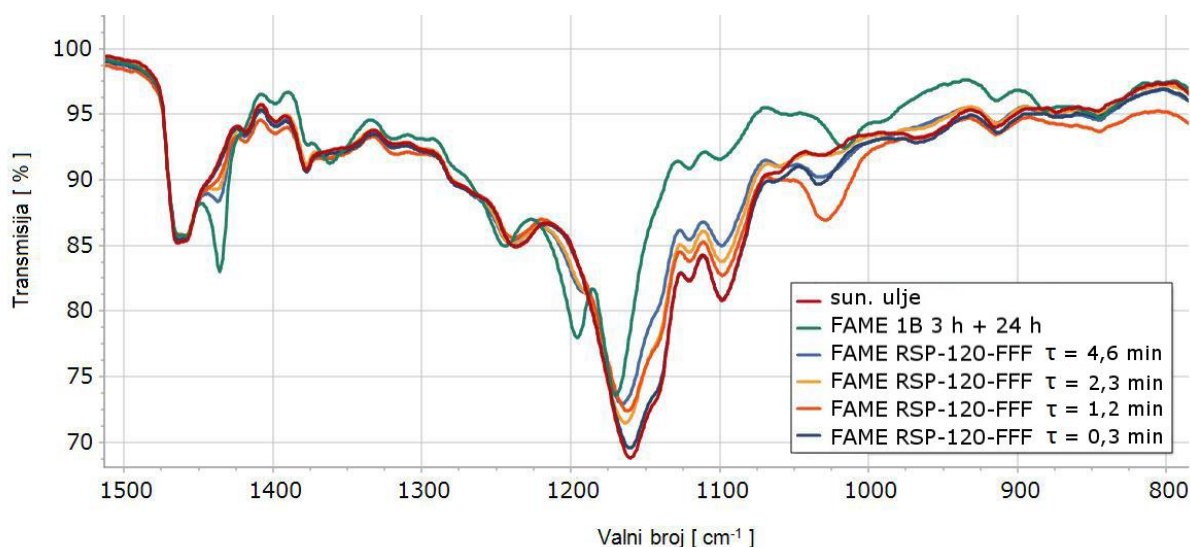


Slika 86. Dio FTIR spektra FAME dobivenog u milireaktoru s pregradama RSP-370-SLA pri vremenu zadržavanja 7,1 min.

Pri većim protocima (50 $\mu\text{L}/\text{min}$ MeOH + kat. i 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ sun. ulja) u RSP-120-SLA postignuta je 40 %-tna konverzija FAME, $\tau = 2,3$ min (tablica 24, slika 87). Niža konverzija se može pripisati kraćem vremenu zadržavanja jer je reaktor RSP-120-SLA manjeg volumena od RSP-370-SLA u kojemu je pri navedenom protoku konverzija 100 %. U reaktoru RSP-120-FFF napravljenom od PMMA, FTIR spektri (slika 88) pokazuju niže konverzije (40 % pri vremenu zadržavanja 4,6 min) u odnosu na isti model reaktora izrađenog SLA tehnologijom (RSP-120-SLA).

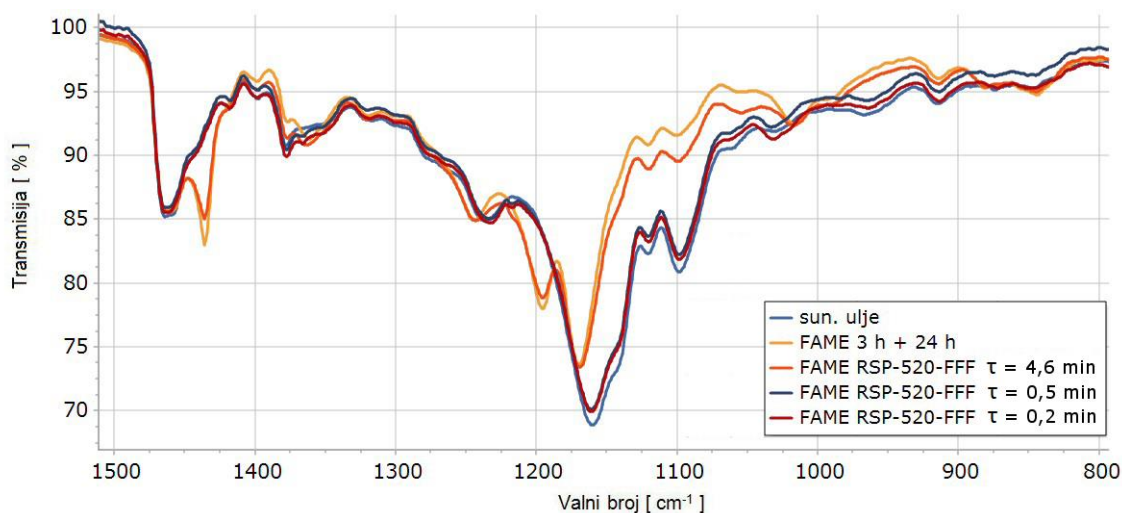


Slika 87. Dio FTIR spektra FAME dobivenog u milireaktoru RSP-120-SLA, pri različitim vremenima zadržavanja.



Slika 88. Dio FTIR spektra FAME dobivenog u milireaktoru s pregradama RSP-120-FFF pri različitim vremenima zadržavanja.

Milireaktor izrađen FFF tehnologijom (RSP-520-FFF) od polimernog materijala na osnovi ABS-a (Z-ULTRAT) ne zadovoljava uvjete vizualne kontrole, ali usporedbom spektara je u njemu postignuta 80 %-tna konverzija pri vremenu zadržavanja 4,6 min (slika 89). Pri ostalim vremenima zadržavanja, odnosno bržim protocima, konverzije su male (40 % ili manje) jer je τ bilo prekratko, odnosno protoci reaktanta prebrzi da bi došlo do pretvorbe svih međuprodukata (triglicerida, diglicerida i monoglicerida) u FAME.



Slika 89. Dio FTIR spektra FAME dobivenog u milireaktoru s pregradama (RSP-520-FFF) pri različitim vremenima zadržavanja.

U tablici 24 prikazani su rezultati konverzija FAME u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida. Ono što je bitno napomenuti, za razliku od sinteza u milireaktorima različitih promjera

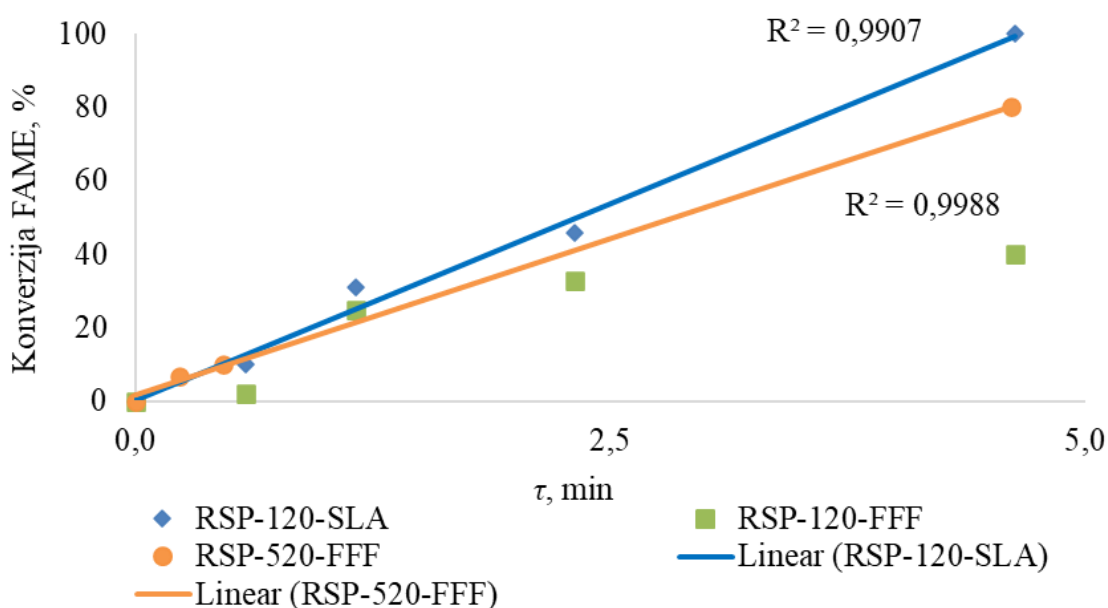
kanala i milireaktora s različitim brojem pregrada, s ovim milireaktorima istraživana su puno kraća vremena zadržavanja s obzirom da je već pri $\tau = 4,6$ min u RSP-120-SLA dobivena konverzija od 100 % u usporedbi sa šaržno sintetiziranim FAME pri istim reakcijskim uvjetima. Pri vremenima zadržavanja kraćim od jedne minute nisu dobivene zadovoljavajuće konverzije što se može pripisati da povećanjem protoka i brzom izlasku iz reaktora, reaktanti bez obzira na brzu izmjenu tvari s okolinom jer se uvode sa sobne temperature u reakcijsku kupelj na 60 °C ne stignu u potpunosti preći u FAME i glicerol jer reakciji transesterifikacije pogoduje ipak duže vrijeme zadržavanja kako bi ravnotežna reakcija transesterifikacije u tri stupnja bila u potpunosti provedena bez diglicerida i monoglicerida koji se iz triglicerida nisu uspjeli prevesti u FAME i glicerol.

Tablica 24. Rezultati konverzija FAME u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida.

Oznaka reaktora	Vrijeme zadržavanja, τ , min	Konverzija FAME, %
<i>RSP-120-SLA</i>	4,6	100
	2,3	46
	1,2	31
	0,6	10
<i>RSP-120-FFF</i>	4,6	40
	2,3	33
	1,2	25
	0,6	2
<i>RSP-370-SLA</i>	7,1	100
<i>RSP-520-FFF</i>	4,6	80
	0,5	10
	0,2	7

Također, predugo vrijeme zadržavanja, kako je prikazano u rezultatima u milireaktorima i milireaktorima s pregradama ($\tau = 15$ min), dovodi do povratne reakcije pri čemu se ponovno FAME i glicerol vraćaju u digliceride i monogliceride čime se objašnjava smanjenje konverzije nakon postizanja maksimalne za dani stupanj miješanja nemješljivih reaktanata u produkte. U milireaktoru s oscilirajućim tokom fluida RSP-370-SLA maksimalna konverzija je postignuta za 7,1 min. Također se ne preporučuje proučavanje pri bržim protocima za tu duljinu milireaktora. Usporedbom RSP-520-FFF i RSP-120-SLA na istom vremenu zadržavanja od 4,6 min ipak je postignuta niža konverzija nego u RSP-120-FFF što se može objasniti primjenom polimernog materijala na osnovi ABS-a koji za koji je ustanovljeno da bubri u prisutnosti

biodizela, a kako reaktor nije proziran nije bilo moguće vidjeti bubrenje milikanala kako kod milireaktora s različitim brojem pregrada. Zbog navedenog je u poglavlju 4.6.3. određena kompatibilnost polimernih materijala za 3D-ispis na reaktante kalijev metoksid i ulje suncokreta te FAME gdje se detaljnije vidi interakcija u materijalima. Pošto polimerni materijal na osnovi PMMA od kojeg je izrađen milireaktor RSP-120-FFF također nije stabilan na reaktante navedeno objašnjava niže konverzije s obzirom na isti model reaktora RSP-120-SLA jer s vremenom dolazi do otapanja stijenki milikanala uslijed nekompatibilnosti reaktanata s polimernim materijalom.

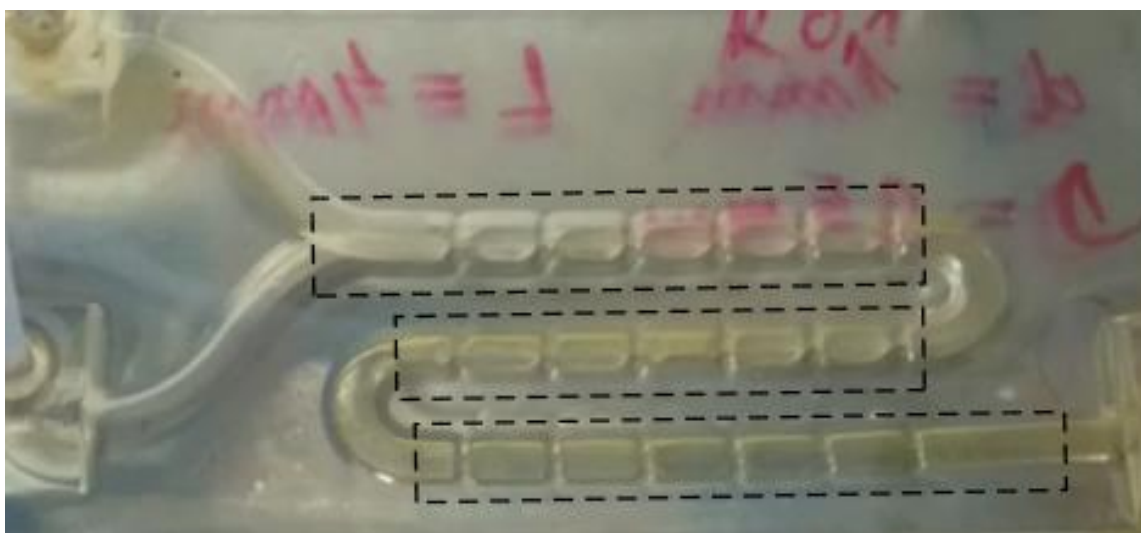


Slika 90. Ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida na 60 °C.

Na slici 90 prikazana je ovisnost konverzije FAME o vremenu zadržavanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida na 60 °C praćeno FTIR-om. Za razliku od milireaktora s različitim promjerima kanala i milireaktora s pregradama, uočava se linearna ovisnost tj. da porastom vremena zadržavanja linearno raste konverzija i kod RSP-120-SLA i RSP-520-FFF što se očituje visokom vrijednosti R^2 koja je u oba slučaja veća od 0,99. Na slici se vidi da kod milireaktora RSP-120-FFF koji je izrađen od PMMA konverzija nepravilna i porastom vremena zadržavanja dolazi do jače interakcije kalijevog metoksida s milikanalom jer je konverzija na $\tau = 2,3$ min 33 %, a na $\tau = 5$ min 40 %.

4.5.1. Analiza strujanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida

Pošto je dobivena 100 % konverzija FAME u milireктору RSP-120-SLA proučeno je strujanje u milikanalima. Slika 91 prikazuje fotografiju sinteze pri protoku vremena zadržavanja 4,6 min na $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Strujanja na slici se mogu podijeliti na tri regije. Prvu regiju čine milimiješalo Y oblika u kojem dolazi do prvog miješanja nemješljivih reaktanata. Vidljivo je paralelno strujanje do prve pregrade, na granici faza između paralelnog strujanja dolazi do difuzije koja je u ovom slučaju mehanizam prijenosa tvari. Dalje duž milikanala do prvog zavoja ima šest pregrada, odnosno pet komora koje se pune nakon prolaska kroz pregradu. U toj regiji se vidi kontinuirana faza ulja suncokreta u sredini reaktora, dok je faza CH_3OK na rubovima stijenki zbog boljeg razlijevanja na PAK jer je polarna kapljevina. Na početku prvog zavoja počinje druga regija u kojoj se nastavlja intenzivno miješanje potpomognuto strujanjem fluida kroz novi set od šest perforiranih pregrada koje dovode do stvaranja vrtloga poput prikazanih na shemi na slici 92 u prostoru koji se nalazi između pregrada.



Slika 91. Tri regije na koje se može podijeliti milireaktor RSP-120-SLA tijekom sinteze na $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $\tau = 4,6\text{ min}$.

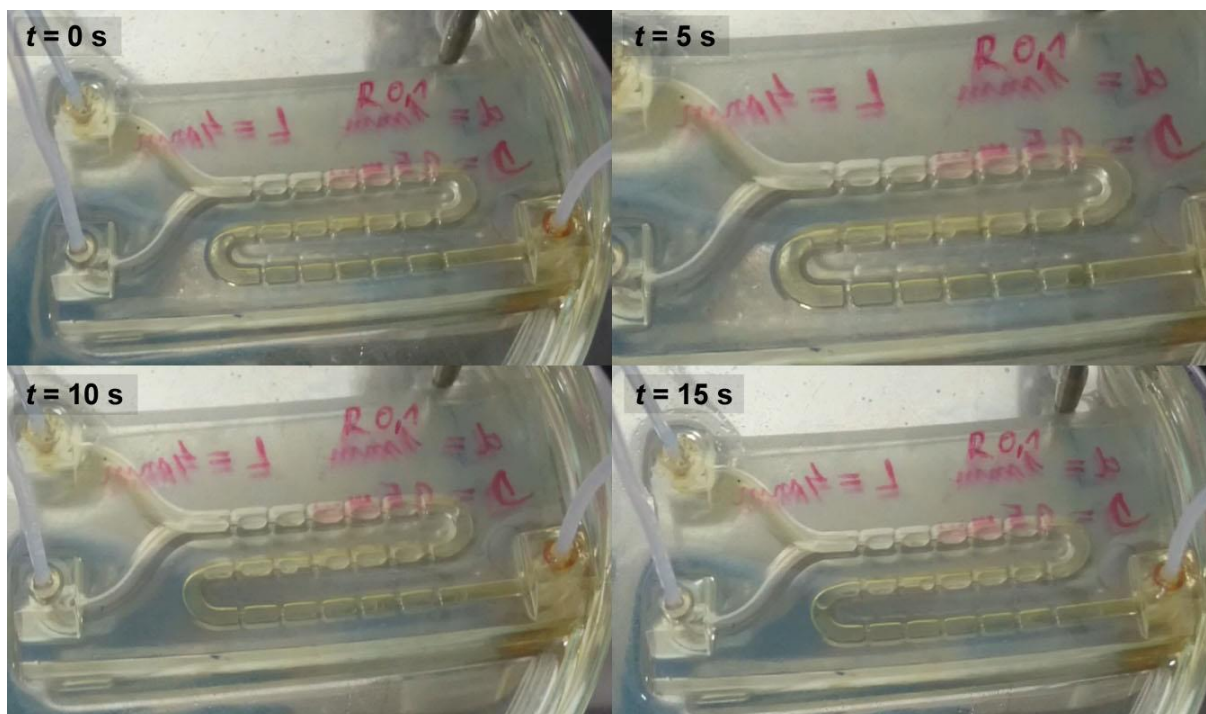
U ovoj regiji se mijenja boja fluida što sugerira na intenzivno miješanje pri čemu su nastali FAME i glicerol, a prostor uz rub koji je u prvoj regiji činila faza metoksida postepeno je zamijenjen produktima reakcije. Nakon zadnje pregrade u drugoj regiji na zavoju započinje treća regija koja također sadrži set od 6 pregrada. U zadnjoj regiji se vidi potpuno miješanje pri čemu više nije moguće razlikovati faze prije toga nemješljivih kapljevina. U zadnje tri komore se vidi fino dispergirani u obliku kapljica glicerol koji se prema izlazu iz reaktora nakuplja u veće kapljice. Zbog intenzivnog miješanja duž cijele dužine milikanala ne dolazi do tzv. kromatografskog razdjeljivanja (uslijed kanala malih promjera) nastalih FAME i glicerola koji

su isto tako nemiješljive faze. Navedeno je poslužilo da ne dolazi do potencijalne povratne reakcije nastalih produkata pa je i zbog toga postignuta maksimalna konverzija za dane reakcijske uvjete.



Slika 92. Shema pregrada i vrtloga koji se stvaraju strujanjem fluida.

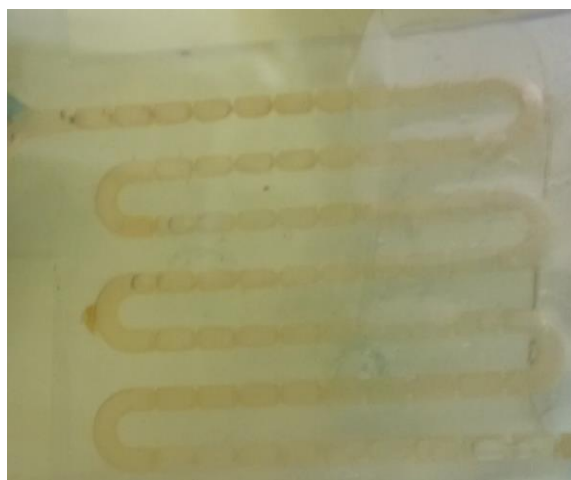
U reaktoru RSP-120-SLA prikazanom na slici 93 u uljnoj kupelji tijekom sinteze $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $\tau = 4,6\text{ min}$ pri čemu je vremenski okvir slikanja svakih 5 sekundi vidljivo je da se tokom trajanja praćenja kontinuirane reakcije u 15 sekundi ne vidi promjena i sve slike imaju prethodno opisane tri regije. Navedeno govori o stabilnosti toka fluida za razliku od provođenja reakcije u milireaktorima različitih promjera kanala gdje je prisutno segmentirano strujanje i povećanjem brzine protoka ti segmenti se skraćuju. Nadalje, primijećeno je da nema toliko isparavanja metanola ili je zbog potpunog miješanja u ovom reaktoru potpuno dispergirano. Možda su pare metanola bile na rubovima komora u prvoj regiji, no vizualnim promatranjem nije bilo moguće utvrditi radi li se o kalijevom metoksidu ili parama metanola.



Slika 93. Fotografija RSP-120-SLA u uljnoj kupelji tijekom sinteze $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $\tau = 4,6\text{ min}$.

U reaktorima s oscilirajućim tokom cjelokupni volumen fluida oscilira, a povratni tok fluida se periodički sudara s pregradama formirajući vrtloge koje se nalaze s obje strane pregrada. Vrtlozi omogućavaju aksijalno i radijalno miješanje u prostoru između dvije uzastopne pregrade duž cijelog reaktora što znači da se i pri malim brzinama fluida (inače je to laminaran tok) postiže učinkovito radijalno miješanje kao da je tok turbulentan (za što su inače potrebne puno veće brzine strujanja). Osciliranje fluida povećava miješanje u većoj mjeri nego što utječe na samo povećanje kontaktne površine. Pregrade (prstenovi) postavljene su na udaljenosti približno 1,5 D, a primarni mehanizam miješanja je stvaranje vrtloga.

Na slici 94 prikazan je milireaktor RSP-370-SLA. On je tri puta dulji od RSP-120-SLA i zbog toga nisu uočljive jasne regije strujanja, no mogu se uočiti pare metanola i odvojeni sloj glicerola na samom izlazu iz reaktora što govori da je reaktor predug za reakciju transesterifikacije na 60 °C. S obzirom da je reaktor na koncu uslijed proučavanja reakcije transesterifikacije na 70 °C izvijen jer je izrađen od CR, a ne HTR, nisu proučavana ostala vremena zadržavanja i temperature. Novi reaktor nije izrađen jer je u međuvremenu postignuta 100 % konverzija u RSP-120-SLA tako da nije bilo potrebe za daljnjim proučavanjem ovog modela.



Slika 94. Fotografija RSP-370-SLA u uljnoj kupelji tijekom sinteze $T = 60\text{ °C}$ i $\tau = 7,1\text{ min}$.

U milireaktoru RSP-120-FFF nije bilo moguće promatrati tok i regije prilikom miješanja fluida. Na slici 95 prikazana je fotografija RSP-120-FFF u uljnoj kupelji tijekom sinteze na $T = 60\text{ °C}$ i $\tau = 4,6\text{ min}$. Zbog neotpornosti polimernog materijala na osnovi PMMA dolazi do otapanja milikanala, a vjerojatno i do razaranja unutarnjih pregrada te s vremenom nakon nekoliko sati sinteze može doći do prodiranja fluida izvan milikanala, a time prestanka funkcije reaktora kao takvog.



Slika 95. Fotografija RSP-120-FFF u uljnoj kupelji tijekom sinteze $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $\tau = 4,6\text{ min}$.

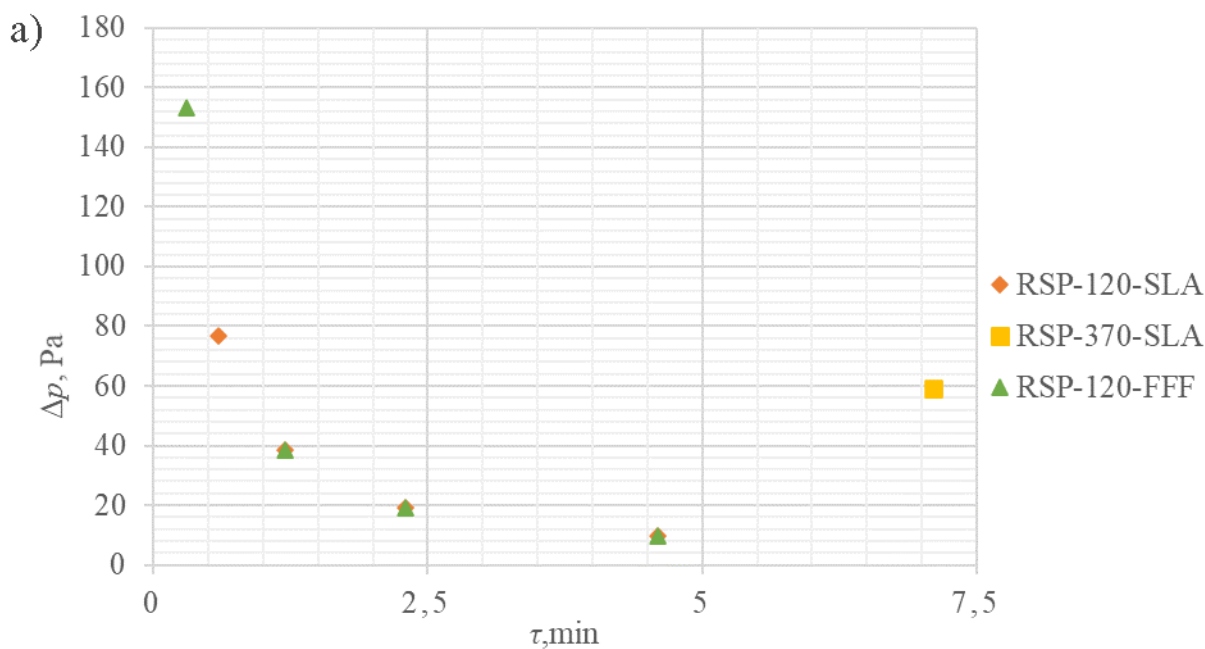
4.5.2. Prijenos tvari

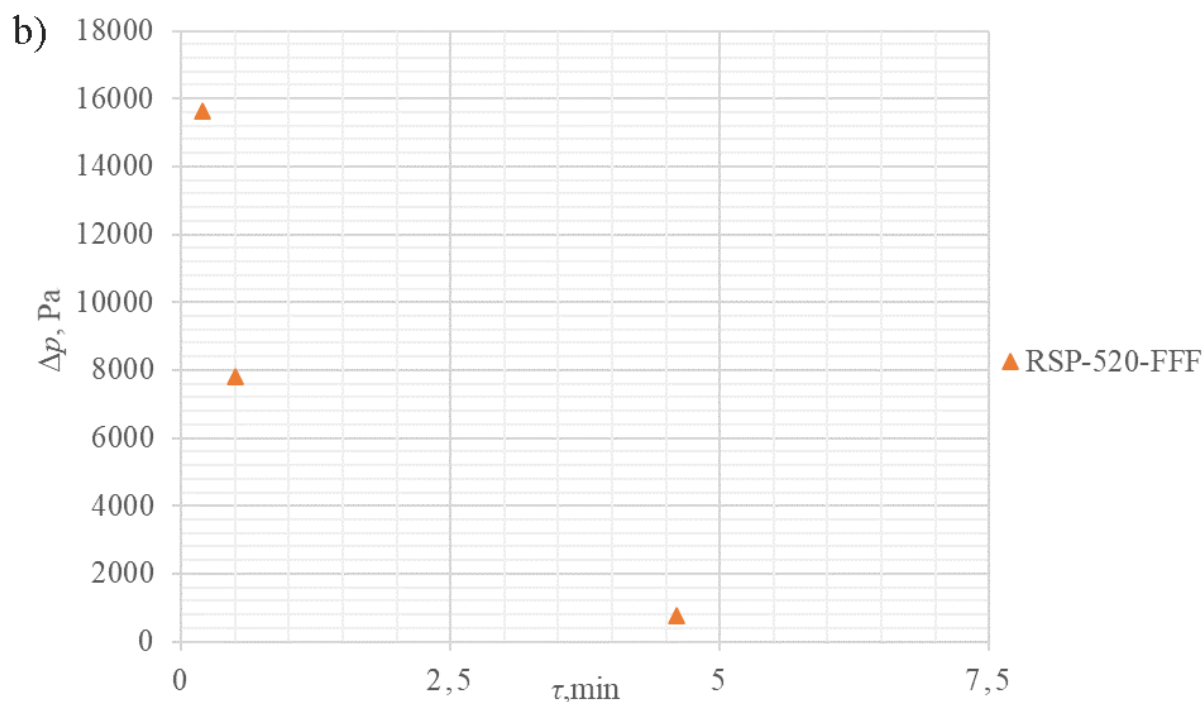
Izračunate su vrijednosti brzine strujanja, u , pad tlaka, Re i We značajka, Ca broj, a rezultati su sumirani u tablici 25 za sve promjere milireaktora s oscilirajućim tokom fluida. Analiza bezdimenzijskih značajki je izračunata za uvjete koji vladaju na početku milireaktora nakon spajanja u milimiješalici jer dalje duž reaktora nastaju produkti koji imaju značajno manju viskoznost od ulja suncokreta koji je kontinuirana faza. Formule za izračun dane su u Prilogu 3. Sve vrijednosti kapilarnog broja, manje su od 10^{-4} pa se može zaključiti da pri strujanju fluida u milikanalima prevladavaju viskozne sile nad površinskim. Za niske kapilarne brojeve (pravilo kaže manje od 10^{-5}), protokom dominiraju kapilarne sile (Ding i Kantzas 2007.) dok su za visoke kapilarne brojeve kapilarne sile zanemarive u usporedbi s viskoznim silama.

Tablica 25. Rezultati analize hidrodinamičkih uvjeta u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida.

Oznaka reaktora	τ , min	u , m/s	Re	Δp , Pa	We	Ca
RSP-120-SLA	4,6	$2,21 \cdot 10^{-3}$	26	10	$3,48 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$
	2,3	$4,42 \cdot 10^{-3}$	51	19	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$5,24 \cdot 10^{-3}$
	1,2	$8,85 \cdot 10^{-3}$	102	38	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
	0,6	$5,74 \cdot 10^{-3}$	205	77	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$
RSP-370-SLA	7,1	$1,43 \cdot 10^{-3}$	51	59	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
RSP-120-FFF	4,6	$7,17 \cdot 10^{-4}$	26	10	$3,66 \cdot 10^{-5}$	$8,50 \cdot 10^{-4}$
	2,3	$4,42 \cdot 10^{-3}$	51	19	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$5,24 \cdot 10^{-3}$
	1,2	$8,85 \cdot 10^{-3}$	102	38	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
	0,3	$3,54 \cdot 10^{-2}$	410	153	$8,91 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-2}$
RSP-520-FFF	4,6	$5,10 \cdot 10^{-4}$	26	782	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$6,05 \cdot 10^{-4}$
	0,5	$5,10 \cdot 10^{-3}$	256	7824	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$
	0,2	$1,02 \cdot 10^{-2}$	512	15647	$7,41 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$

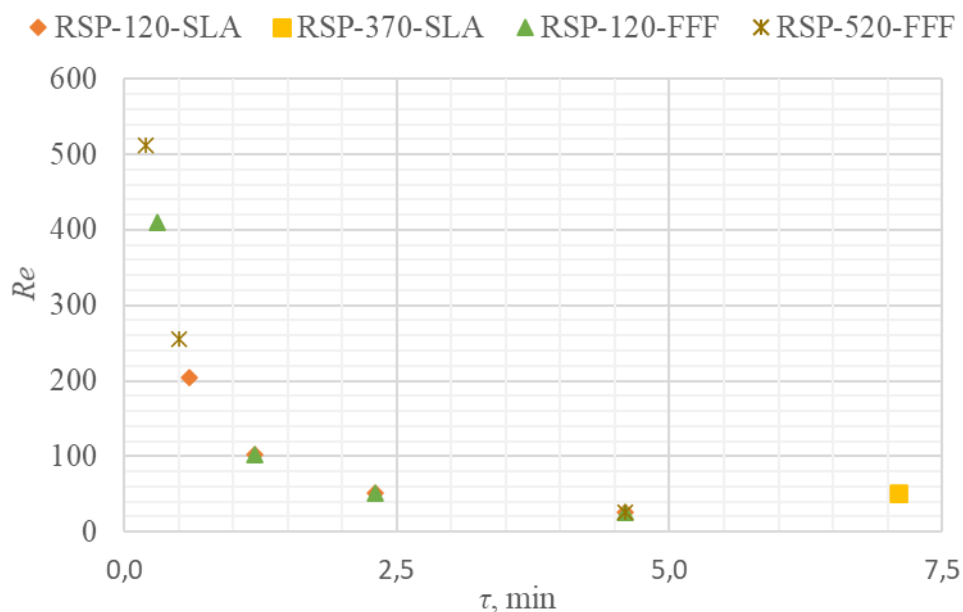
Za razliku od prethodno proučavanih vrsta milireaktora, u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida proučavana su vremena zadržavanja manja od 5 min stoga su i rezultati hidrodinamičkih uvjeta nešto drugačiji. Tako iz slike 96 a) na kojoj je prikazan pad tlaka rezultati pokazuju da je u svim milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida pri svim proučavanim vremenima zadržavanja pad tlaka manji od 100 Pa, osim RSP-520-FFF gdje je uočena drastična razlika (slika 96 b)) s obzirom na prethodno proučavane sustave. Njegove dimenzije u kojem je promjer unutarnjih pregrada 0,6 mm ga svrstavaju na granicu između mili- i mikroreaktora. Također, s duljinom kanala od 52 cm spada u najdulji milireaktor koji je izrađen aditivnom proizvodnjom u ovom radu i krajnjom granicom uspješno napravljenih reaktora FFF tehnologijom. Navedeni reaktor nije bilo moguće izraditi SLA tehnologijom. Vrijednosti pada tlaka znatno se povećavaju smanjenjem vremena zadržavanja, tako da na 0,3 min ta vrijednost prelazi 15 000 Pa što je znatno više u usporedbi s rezultatima već ranije spomenutog rada Šercera i sur., 2019. jer su dimenzije kanala 0,66 mm s poprečnim polukružnim presjekom, duljine kanala 600 mm. U usporedbi s vremenom zadržavanja 4,6 min kao i u ostalim reaktorima s oscilirajućim tokom fluida pad tlaka iznosi 782 Pa. Na ovom primjeru se najbolje uočava koliko je pad tlaka u klasičnim mikroreaktorima velik te predstavlja problem za potencijalno uvećanje procesa *numbering-up*-om i očitu prednost RSP-120-SLA zbog većeg proizvodnog volumena jer se radi o milireaktoru u kojem je puno manji pad tlaka.





Slika 96. a) i b) Pad tlaka u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida.

Na slici 97 prikazana je ovisnost Re broja pri različitim vremenima zadržavanja. U RSP-120-SLA pri $\tau = 1,2$ min Re broj je graničan za laminarno strujanje, a pri nižim vremenima zadržavanja prelazi 100, a u reaktoru RSP-520-FFF samo pri $\tau = 4,6$ min Re broj je ispod 100. Iako je Re ispod 100 i predviđa laminarno strujanje ono nije dobro za opis ovih sustava.



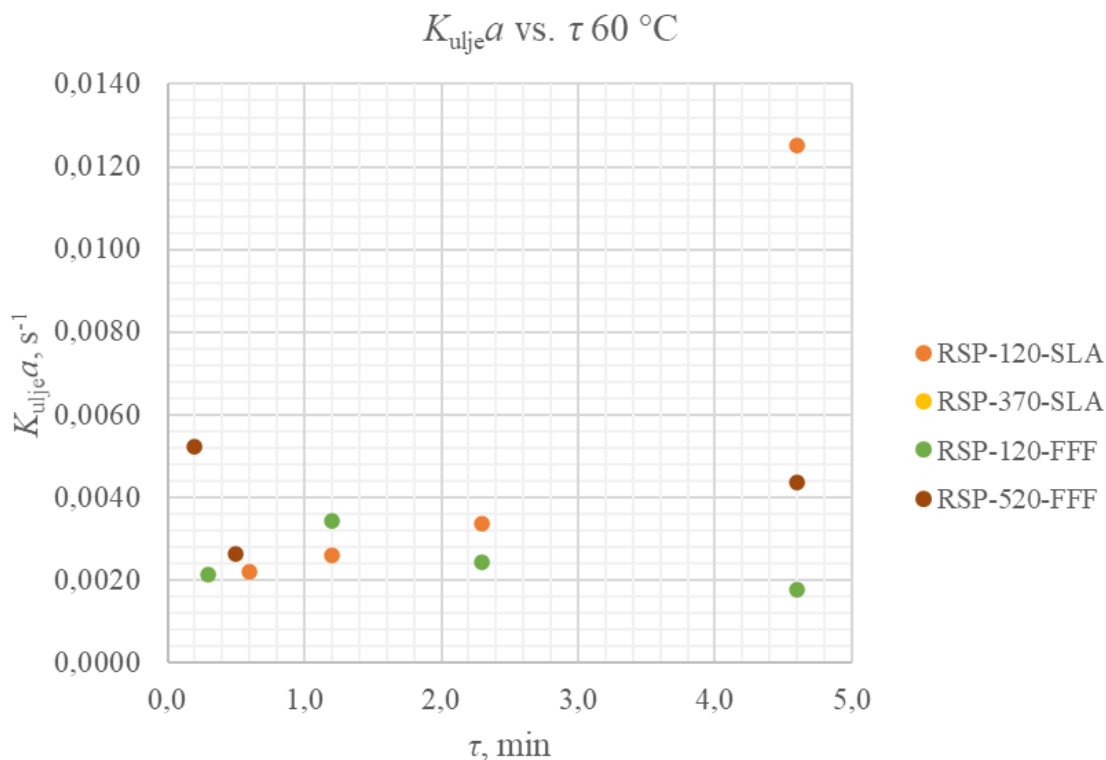
Slika 97. Re broj u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida pri različitim vremenima zadržavanja.

U tablici 26 su rezultati izračuna slobodne energije disipacije i volumnog koeficijenta prijenosa tvari u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida. Na slici 98 prikazana je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida na 60 °C. Vidljivo je da najveću vrijednost ima milireaktor RSP-120-SLA kojemu je vrijednost K_{uljea} 0,013 s⁻¹ pri $\tau = 4,6$ min što je i najveća vrijednost volumnog koeficijenta prijenosa tvari u svim proučavanim sustavima. Navedeno potvrđuje da u RSP-120-SLA dolazi do intenzifikacije procesa pri kratkom vremenu zadržavanja jer K_{uljea} je uvjetovana vremenom zadržavanja i konverzijom. Vrijednosti K_{uljea} u ostalim milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida su reda veličine 10⁻³ s⁻¹. Vrijednosti rasipanja kinetičke energije su reda veličine 10⁻⁴ W/kg osim kod RSP-120-SLA pri $\tau = 5$ min gdje je vrijednost 0,00004 W/kg. U reaktoru RSP-530-FFF su vrijednosti ε puno veće nego u ostalim proučavanim reaktorskim sustavima jer je riječ o reaktorskom sustavu između mili- i mikroreaktora u kojem su kanali promjera 1,2 mm, a promjer unutarnje pregrade je 0,6 mm.

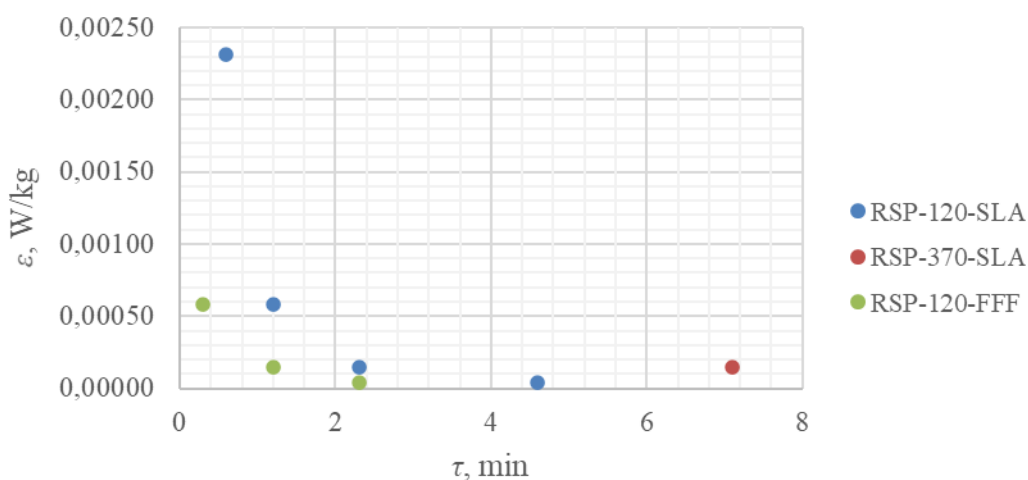
Tablica 26. Rezultati izračuna disipacije turbulentne kinetičke energije i volumnog koeficijenta prijenosa tvari u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida.

Oznaka reaktora	τ , min	ε , W/kg	K_{uljea} , s ⁻¹
RSP-120-SLA	4,6	0,00004	0,0125
	2,3	0,00015	0,0033
	1,2	0,00058	0,0026
	0,6	0,00232	0,0022
RSP-370-SLA	7,1	0,00015	0,0081
RSP-120-FFF	4,6	0,00004	0,0018
	2,3	0,00015	0,0024
	1,2	0,00058	0,0034
	0,3	0,00927	0,0021
RSP-520-FFF	4,6	0,00309	0,0044
	0,5	0,28383	0,0026
	0,2	1,41917	0,0052

Na slici 99 prikazana je ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida na 60 °C. Iz priloženog se vidi da najveći K_{uljea} je u RSP-120-SLA što je i najveća vrijednost u svim proučavanim reaktorskim sustavima.



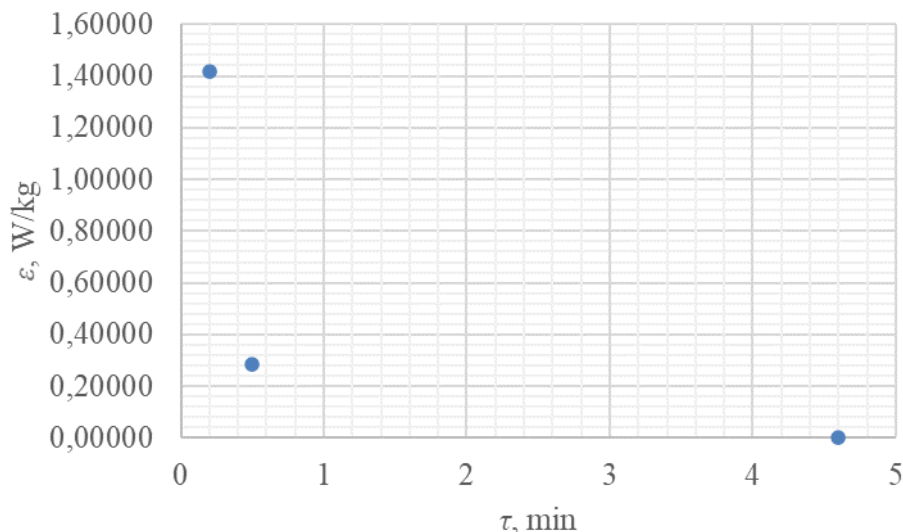
Slika 98. Ovisnost volumnog koeficijenta prijenosa tvari o vremenu zadržavanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida na 60 °C.



Slika 99. Ovisnost disipacije turbulentne kinetičke energije o vremenu zadržavanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida.

Ovisnost energije disipacije o vremenu zadržavanja u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida je podijeljena na dva grafa. U prvom, na slici 99, se vidi da je najveća energija disipacije reda veličine 10^{-3} na vremenu zadržavanja 0,3 min. Iz rezultata se može zaključiti da je ϵ mala za razliku od rezultata prikazanih na slici 100. Energija disipacije u ovisnosti o vremenu zadržavanja za milireaktor RSP-520-FFF samo pri vremenu zadržavanja 4,6 min ima vrijednost

veličine 10^{-3} W/kg, dok je vrijednost ε za $\tau = 0,2$ min čak 150 puta veća u usporedbi s RSP-120-SLA i iznosi 1,4 W/kg. Navedeno također potvrđuje da je u milireaktorima ε mala u usporedbi s reaktorskim sustavom koji je svojim dimenzijama na granici između mili- i mikroreaktora.



Slika 100. Ovisnost energije disipacije o vremenu zadržavanja u RSP-520-FFF.

4.6. Fizikalno-kemijska svojstva materijala korištenih za 3D-ispis

Kao dodatak doktorskom radu, pošto je tema optimiranje polimernih milireaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom u zadnjem dijelu rezultata i rasprave željelo se posvetiti pažnju i fizikalno-kemijskim svojstvima materijala korištenih za 3D-ispis kako bi se primjena ovakvih reaktorskih sustava mogla ostvariti i u drugim kemijskim sintezama osim ovdje modelno prikazane reakcije transesterifikacije. U tu svrhu ispitani su komercijalno dostupnim polimernim materijalima toplinska svojstva i slobodna površinska energija. Za daljnje optimiranje sinteze biodizela u reaktorima izrađenim proizvodnjom rastaljenim filamentom, pokušalo se naći odgovarajući polimerni materijal koji može izdržati metanol s dodatkom baznog katalizatora KOH. Rezultati ispitivanja su detaljno objašnjeni u idućim poglavljima.

4.6.1. Slobodna površinska energija

Poznavanje slobodne površinske energije polimernih materijala za 3D-ispis predstavlja važan kriterij pri odabiru materijala za izradu milireaktora.

Karakterizacija površinskih svojstava polimernih materijala, njihove hidrofobnosti i hidrofilnosti, korištenih u aditivnoj proizvodnji omogućava lakše predviđanje vrste strujanja fluida u milireaktorima i ostalim cijevnim reaktorima izrađenim od tih polimernih materijala.

U tablici 27 prikazan je porast vrijednosti polarne komponente slobodne površinske energije, γ^p po OW, Wu i AB modelu pri čemu polimerni materijal na osnovi PETG pokazuje najmanju vrijednost, a polimerni materijal na osnovi poliamida najveću vrijednost γ^p . U tablici 28 prikazane su vrijednosti kontaktnog kuta i slobodne površinske energije po OW, Wu i AB modelu. Najveću površinsku energiju, γ imaju polimerni materijali na osnovi PA, PP&PE (FLEX) i PAK prema sva 3 modela (OW, Wu i AB). Polimernim materijalima na osnovi PETG, PP, PE-HD, PS-HI vrijednosti kontaktnog kuta s vodom su $> 90^\circ$; na osnovi ABS, PMMA i PE-LD $\theta \approx 90^\circ$), a PAK, PLA, PA, Z-ABS i FLEX vrijednosti kontaktnog kuta s vodom $\theta < 90^\circ$. Vrijednosti kontaktnog kuta s formamidom većini polimernih materijala je $\theta < 90^\circ$. Ostale vrijednosti kontaktnog kuta s formamidom PP, PE-HD $\theta > 90^\circ$, Z-ABS, TOUGH, PMMA, Z-HIPS $\theta \approx 90^\circ$. Svi polimerni materijali (osim Z-PCABS) imaju vrijednost kontaktnog kuta s dijodometanom $\theta < 90^\circ$.

Tablica 27. Prikaz porasta vrijednosti polarne komponente slobodne površinske energije.

OW (mJ m ⁻²)	Wu (mJ m ⁻²)	AB (mJ m ⁻²)
γ^p	γ^p	γ^B
Z-PETG	PP	Z-PETG
PP	Z-ABS (pure white)	PE-HD
Z-ABS (PURE WHITE)	Z-ABS (blue)	Z-HIPS
Z-ABS (BLUE)	Z-HIPS	Z-ABS (pure white)
Z-HIPS	PE-HD	Z-PCABS
Z-PCABS	Z-PETG	Z-ULTRAT (ivory)
ABS	ABS	PP
Z-ULTRAT (IVORY)	TOUGH	PE-LD
PLA-T	PLA-T	ABS (transparent)
TOUGH	Z-PCABS	ABS
ABS (TRANSPARENT)	Z-ULTRAT (ivory)	PLA-T
PE-LD	PMMA	PAK
PMMA	ABS (transparent)	TOUGH
PAK	PE-LD	Z-GLASS
Z-GLASS	PAK	Z-ABS (blue)
PE-HD	Z-GLASS	PMMA
PLA	PLA	FLEX
FLEX	FLEX	PLA
PA	PA	PA



Većina polimernih materijala pokazuje hidrofobna svojstva te kao krutine niske površinske energije ne potiču razlijevanje kapljevine. Hidrofobni polimeri (poliolefini, PS-HI, PETG, PMMA i ABS) zahtijevaju predobradu površine kako bi se povisila površinska energija i osiguralo razlijevanje. Vrijednosti kontaktnog kuta s formamidom i dijodometanom su za sve polimere (osim PP i PMMA) manje od 90° što osigurava dobro razlijevanje nepolarnih kapljevina i plinova u cijevnim reaktorima izrađenim aditivnom proizvodnjom.

Tablica 28. Vrijednosti kontaktnog kuta i slobodne površinske energije po OW, Wu i AB modelu.

Polimerni materijali	$\theta, ^\circ$			OW, mJ m ⁻²			Wu, mJ m ⁻²			AB, mJ m ⁻²			
	Voda	Formamid	DIM	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^{LW}	γ^A	γ^B
Z-PETG	101	75	46	35,2	35,2	0,0	36,7	36,5	0,2	35,3	35,3	0,0	0,1
PP	111	99	58	25,3	25,2	0,1	30,6	30,6	0,0	29,7	29,7	0,0	1,7
Z-ABS (pure white)	108	87	48	32,4	32,3	0,1	36,7	36,7	0,0	35,3	35,3	0,0	0,4
Z-ABS (blue)	90	83	51	32,4	32,3	0,1	35,5	35,5	0,0	33,7	33,7	0,0	9,3
Z-HIPS	109	88	42	34,7	34,4	0,4	38,2	38,2	0,0	38,3	38,3	0,0	0,4
Z-PCABS	78	51	97	31,6	31,2	0,5	34,6	33,2	1,3	32,3	32,3	0,0	0,9
ABS	94	81	42	33,5	33,0	0,5	36,8	36,1	0,7	38,5	38,5	0,0	5,5
Z-ULTRAT (ivory)	99	82	58	27,7	27,1	0,6	31,2	29,8	1,3	28,2	28,2	0,0	1,2
PLA-T	93	82	46	31,6	30,8	0,8	35,2	34,0	1,3	36,2	36,2	0,0	6,5
TOUGH	97	91	61	23,9	22,9	1,1	28,4	27,3	1,1	27,8	27,8	0,0	7,5
ABS (transparent)	90	72	39	36,7	35,6	1,1	39,78	37,15	2,6	39,8	39,8	0,0	4,9
PE-LD	93	76	60	28,5	27,5	1,1	32,1	29,3	2,8	28,9	28,7	0,0	2,0
PMMA	91	88	52	27,6	25,9	1,6	32,0	30,2	1,8	32,9	32,9	0,0	12,3
PAK	78	58	35	42,4	38,8	3,6	45,6	38,4	7,2	41,9	41,9	0,0	7,1
Z-GLASS	81	66	49	35,9	31,6	4,3	39,7	32,4	7,3	34,6	34,6	0,0	8,4
PE-HD	129	98	40	40,7	36,0	4,7	40,3	40,3	0,0	39,3	39,3	0,0	0,0
PLA	74	67	50	36,7	29,3	7,4	40,6	30,5	10,1	33,1	33,1	0,0	14,6
FLEX	70	49	62	40,6	27,2	13,4	44,6	28,0	16,5	38,8	27,6	2,4	13,2
PA	59	44	42	48,9	35,0	13,9	52,3	34,7	17,6	44,7	38,5	0,5	20,7

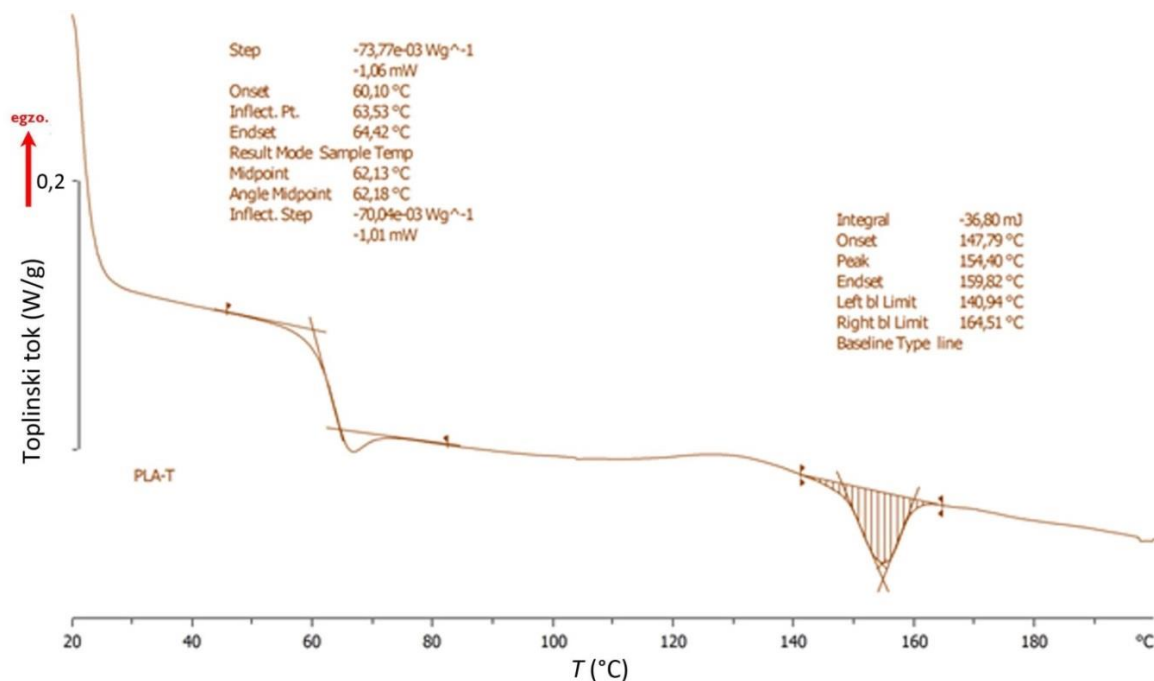
4.6.2. Istraživanje toplinskih svojstava polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji

Cilj istraživanja bio je potvrditi osnovne polimere u filamentima i eventualno identificirati dodatke kako bi se bolje upoznali s potrebnim svojstvima filamenata za aditivne tehnologije. Pošto na dostupnim sigurnosno tehničkim listovima proizvođača ne piše točan naziv i postotak dodataka, bilo je važno provjeriti odgovara li komercijalni naziv određenom polimeru i njegovim svojstvima. Rezultati ispitivanja toplinskih karakteristika polimernih materijala prikazani su u tablicama, popraćeni slikama termograma i uspoređeni s literaturnim podacima odgovarajućih polimera prikazanih u tablici 29.

Tablica 29. Toplinske karakteristike polimera iz literature (Mark 1999., URL: 5).

Polimer	Staklište	Talište
	T_g , °C	T_m , °C
ABS	105	-
PE-HD	-123	146
PE-LD	-133	105 - 115
PETG	88	-
PP	-5	130 - 171
PLA	53 - 64	145 - 186
HIPS	100	-

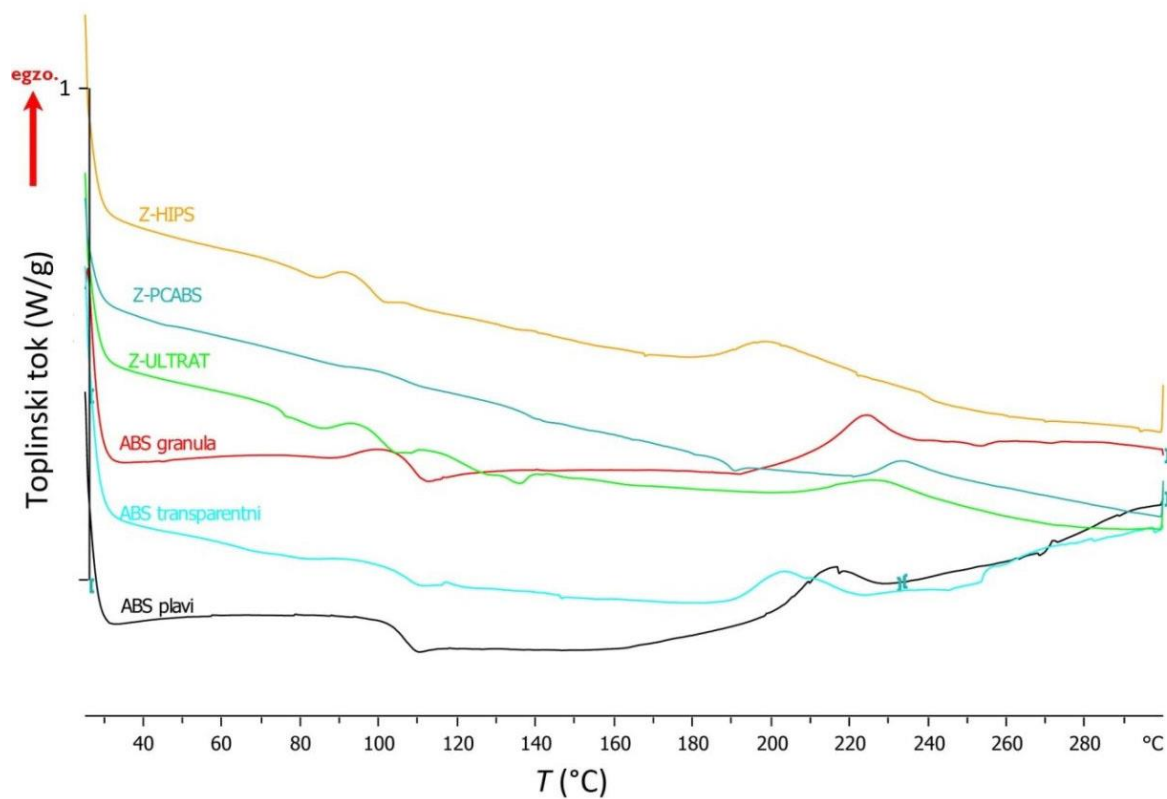
Vrijednosti staklišta određene su prema standardu HRN 11357-2:2009. Određena je početna temperatura staklastog prijelaza (engl. *onset*), konačna temperatura staklastog prijelaza (engl. *endset*) te temperatura polovice visine, koja se uzima kao staklište, T_g i tablično je prikazana (tablice 29, 31 i 32). Iako je tijekom karakterizacije polimera potpuno uobičajeno prijavljivati samo vrijednosti staklišta izmjerene tijekom drugog ciklusa zagrijavanja, u radu su prijavljene i vrijednosti iz prvog jer je riječ o proizvodima koji imaju istu toplinsku prošlost i željelo se osigurati da će se karakterizirati materijal u stanju kojem se i koristi za aditivnu proizvodnju. Osim toga, na taj način izbjegava se mogućnost degradacije komponenti na povišenoj temperaturi. Vrijednosti tališta i kristališta određene su prema standardu HRN 11357-3:2009, određene su početna temperatura kristalizacije (engl *onset*), krajnja temperatura kristalizacije (engl. *endset*) te vršna temperatura kristalizacije, T_c koja je uz specifičnu entalpiju i tablično evidentirana (tablice 30, 31 i 32). Primjer određivanja karakterističnih temperatura dan je na primjeru PLA-T u 2. ciklusu zagrijavanja i hlađenja prikazanoj na slici 101.



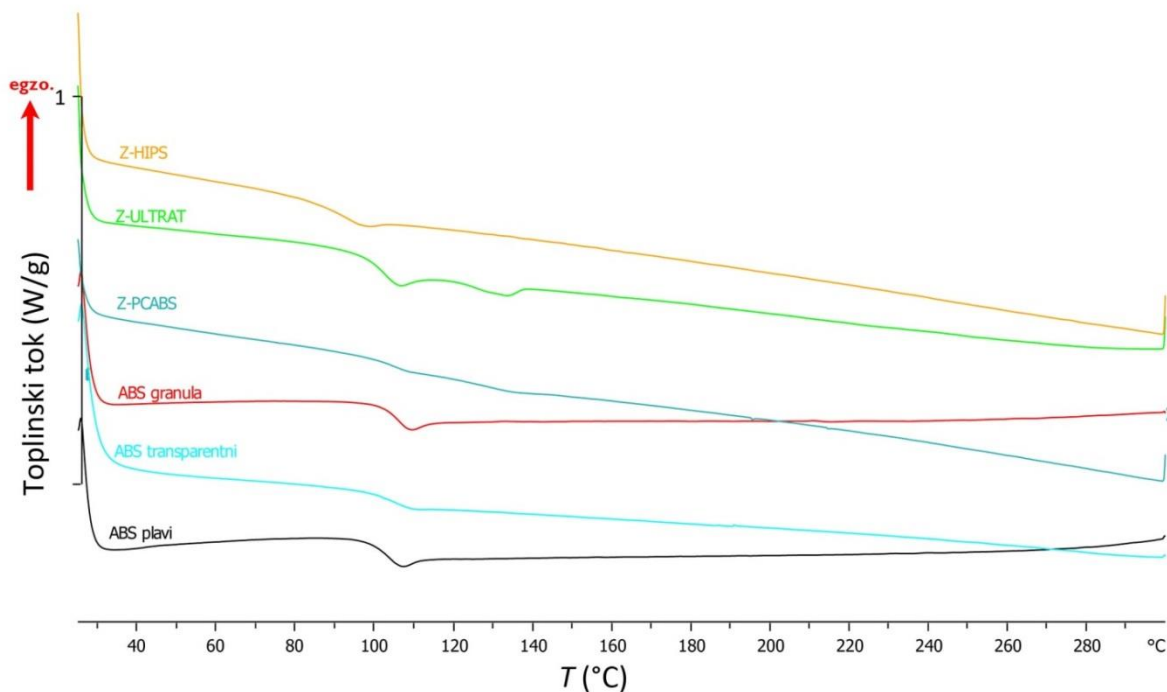
Slika 101. Primjer određivanja karakterističnih temperatura na primjeru PLA-T u 2. ciklusu zagrijavanja i hlađenja.

Kod polimernih materijala na osnovi ABS-a prikazanih na slikama 102 i 103 uočavaju se samo staklasti prijelaz u oba ciklusa zagrijavanja i hlađenja što potvrđuje da se radi o amorfnom materijalu. Vrijednosti staklišta prikazane su u tablici 4 i kreću se oko literaturne vrijednosti ABS polimera, 105 °C (tablica 29).

Povećanje staklišta i odstupanje od literaturne vrijednosti uočava se kod polimernog materijala Z-PCABS što se može objasniti dodatkom 30 % do 35 % polikarbonata u ABS matricu (sastav tablica 12). Staklište polimernog materijala Z-HIPS odgovara literaturnoj vrijednosti staklišta polistirena visoke udarne žilavosti (tablica 3), uz neznatno nižu vrijednost T_g zbog dodataka prisutnih u polimernoj matrici.



Slika 102. DSC termogrami prvog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi ABS-a i HIPS-a.



Slika 103. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi ABS-a i HIPS-a.

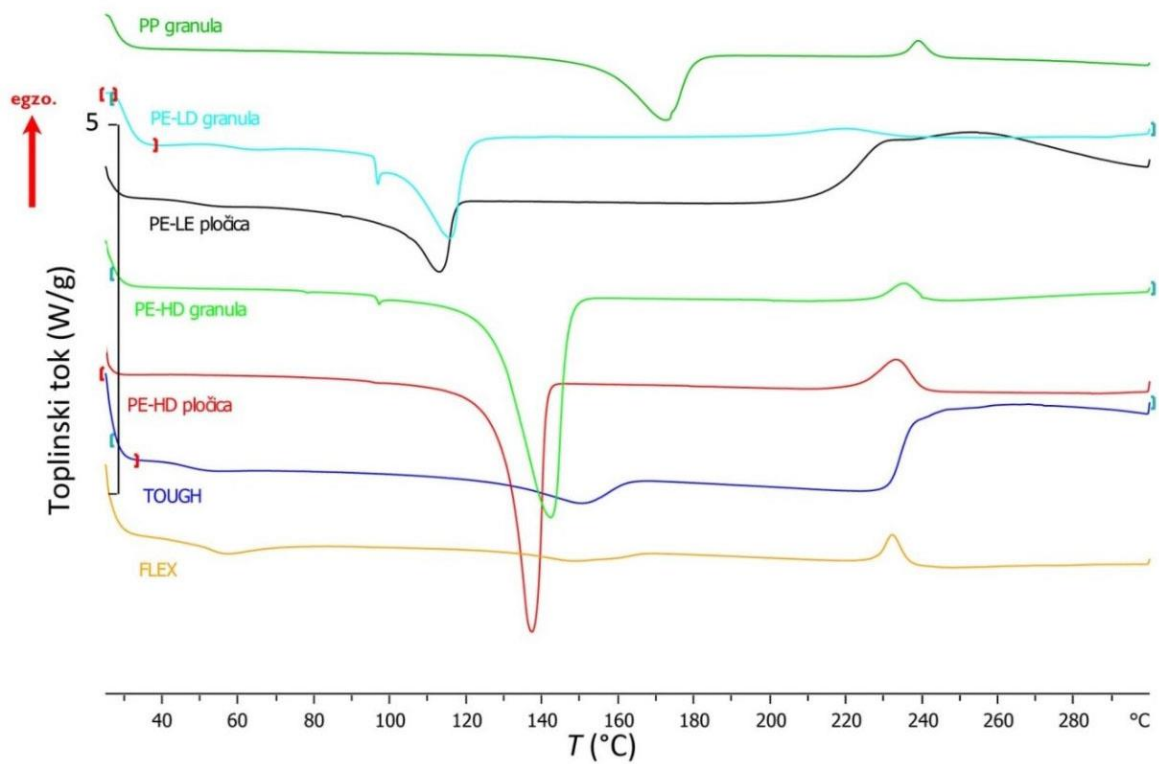
Tablica 30. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi ABS-a i HIPS-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja.

Uzorak	1. ciklus		2. ciklus	
	Staklište $T_g, ^\circ\text{C}$	Uzorak	Staklište $T_g, ^\circ\text{C}$	Uzorak
Z-HIPS	97	Z-HIPS	86	
Z-PCABS	187	Z-PCABS	106	
Z-ULTRAT	100	Z-ULTRAT	98	
Z-ABS plavi	105	Z-ABS plavi	101	
Z-ABS transparentni	105	Z-ABS transparentni	102	
ABS granula	107	ABS granula	106	

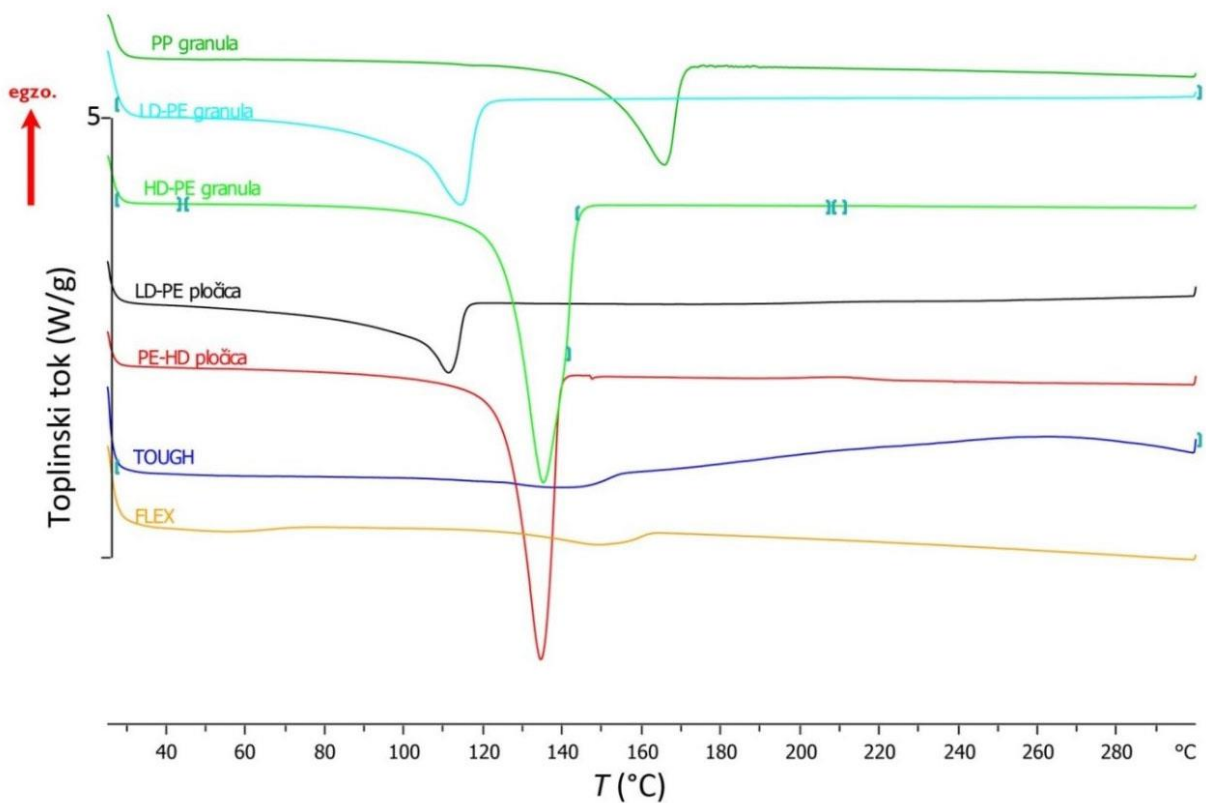
U drugom ciklusu zagrijavanja prikazanog na slici 101 također su dobivene vrijednosti slične literaturnim vrijednostima (tablica 29), osim polimernog materijala na osnovi HIPS-a kojemu je T_g pomaknut prema nižim temperaturama.

Istraživanjem toplinskih svojstava polimernih materijala na osnovi polieolefina dobivene su vrijednosti tališta i kristališta (tablica 31) koje odgovaraju literaturnim navodima u oba ciklusa zagrijavanja prikazanih na slikama 104 i 105. Staklišta ovih polimera nalaze se pri temperaturama nižim od radnog područja uređaja kojim se ispitivao materijal pa ih se nije moglo mjeriti.

Toplinske karakteristike poliolefina prikazane u tablici 31 te se ne uočavaju odstupanja od literature (tablica 29). Materijal FLEX i TOUGH deklarirani su kao PP i PE no međutim vrijednosti taljenja i kristalizacije ukazuju da nema sličnosti s granulama PP, PE-LD i PE-HD te je potrebno provesti dodatnu karakterizaciju.



Slika 104. DSC termogrami prvog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi poliolefina (PE i PP).

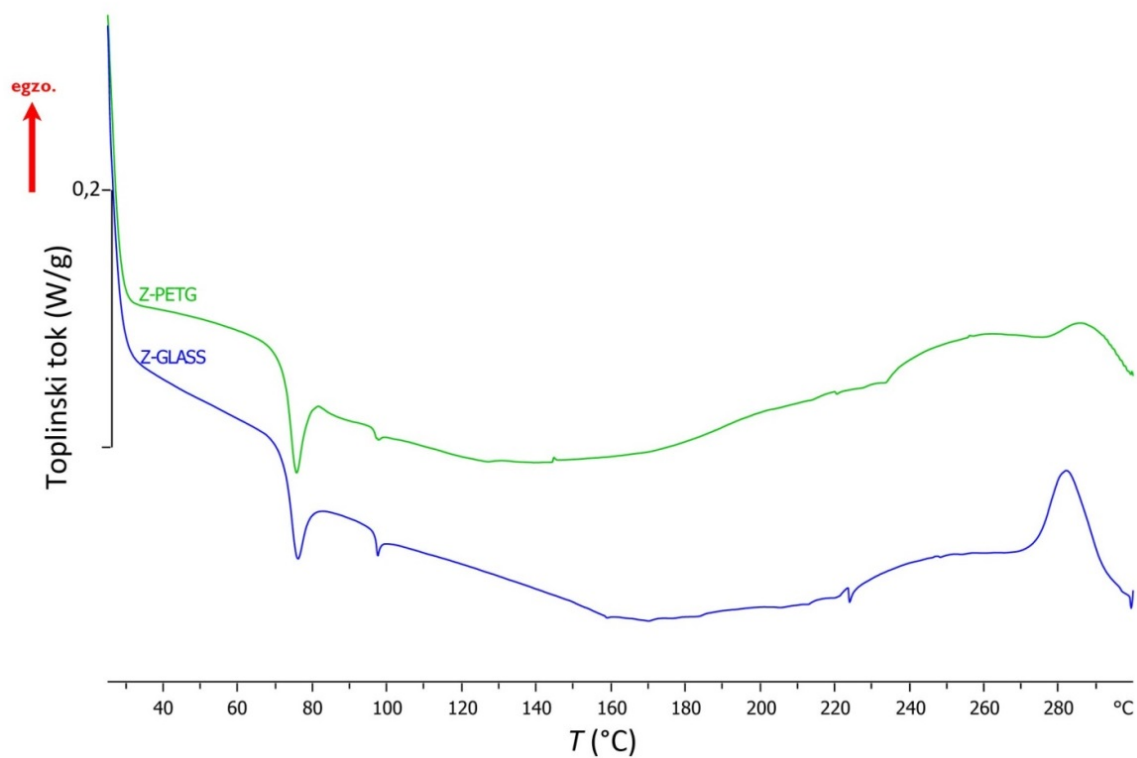


Slika 105. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi poliolefina (PE i PP).

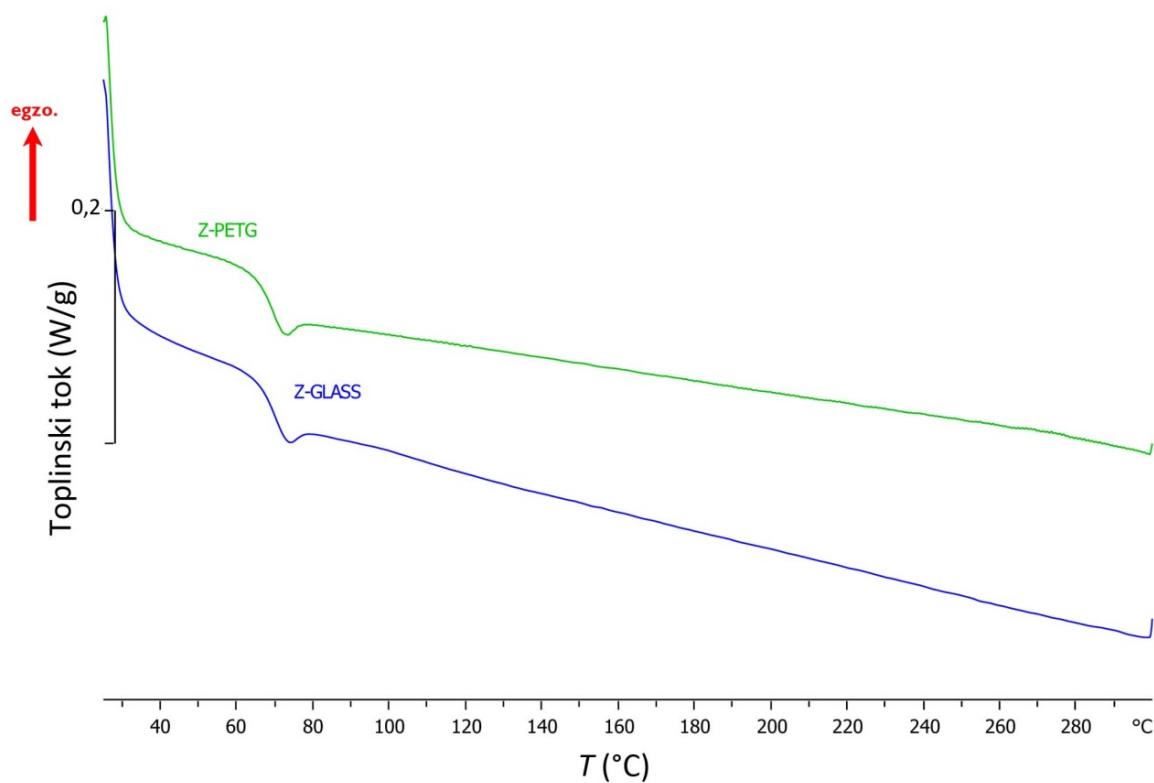
Tablica 31. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PE-a i PP-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja.

Uzorak	1. ciklus				2. ciklus			
	Kristalizacija		Taljenje		Kristalizacija		Taljenje	
	T_c , °C	ΔH_c , J/g	T_m , °C	ΔH_m , J/g	T_c , °C	ΔH_c , J/g	T_m , °C	ΔH_m , J/g
<i>FLEX</i>	91,2	25,96	147,9	-17,06	88,9	27,21	148,3	-17,95
<i>TOUGH</i>	90,6	26,29	149,7	-43,24	84,2	16,66	142,8	-24,11
<i>PP granula</i>	124,7	108,48	172,8	-75,96	120,6	103,78	165,9	-97,71
<i>PP pločica</i>	121,3	88,42	167,8	-89,17	121,1	88,79	164,4	-88,60
<i>PE-HD granula</i>	115,9	267,02	140,8	-222,22	111,1	254,52	133,7	-248,61
<i>PE-HD pločica</i>	115,9	189,3	136,4	-173,06	115,6	181,6	133,8	-189,79
<i>PE-LD granula</i>	90,6	109,03	115,4	-65,48	90,7	114,62	113,8	-125,91
<i>PE-LD pločica</i>	96,5	53,38	112,4	-70,81	94,5	60,81	110,8	-64,39

Polimerni materijali na osnovi poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom nemaju jasno definirano taljenje, ali u prvom ciklusu zagrijavanja (slika 106) uočljive su dvije vrijednosti staklišta dok se u drugom ciklusu (slika 107) uočava jedan staklasti prijelaz. Vrijednosti staklišta su slične literaturnom podatku, iz tablice 29, za poli(etilen-tereftalat) što samo potvrđuje da nije riječ o čistom poli(etilen-tereftalatu). Toplinske karakteristike prikazane su u tablici 32.



Slika 106. DSC termogrami prvog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PETG-a.

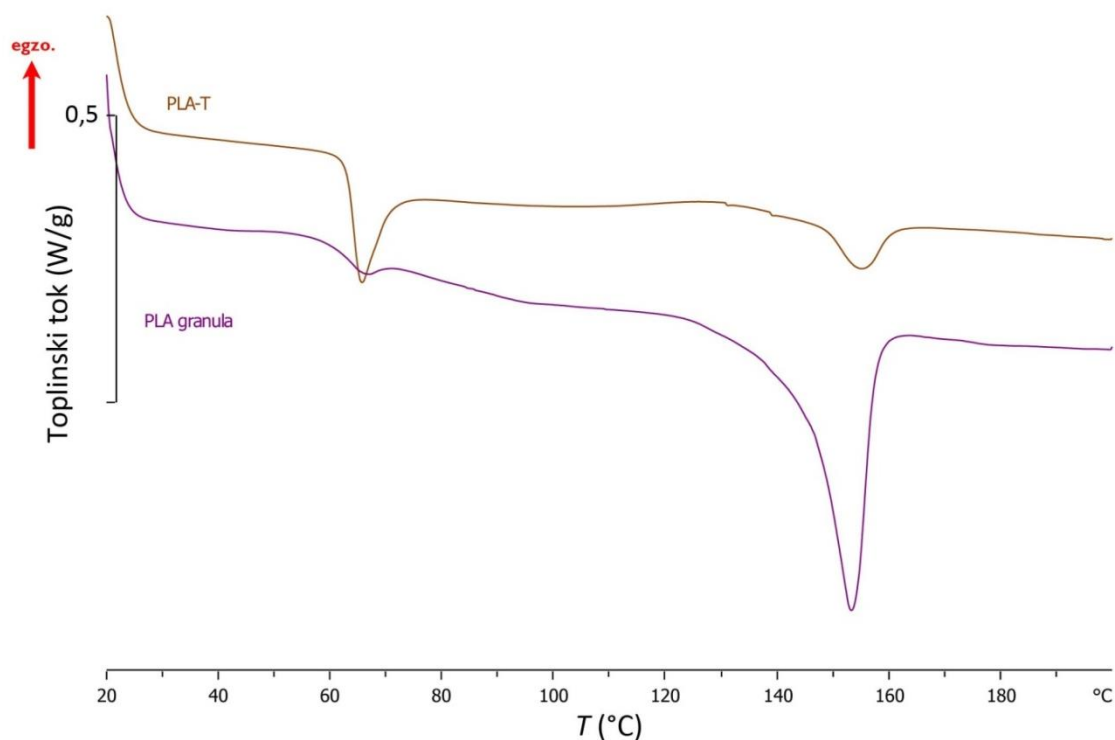


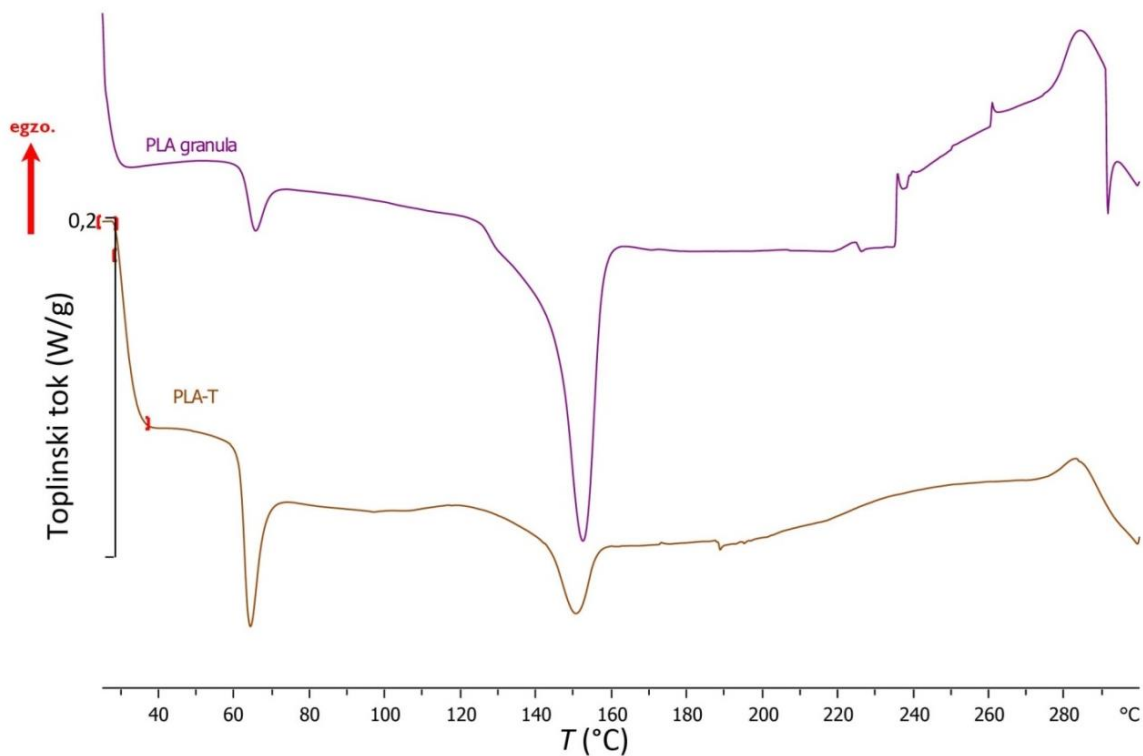
Slika 107. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PETG-a.

Tablica 32. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PETG-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja.

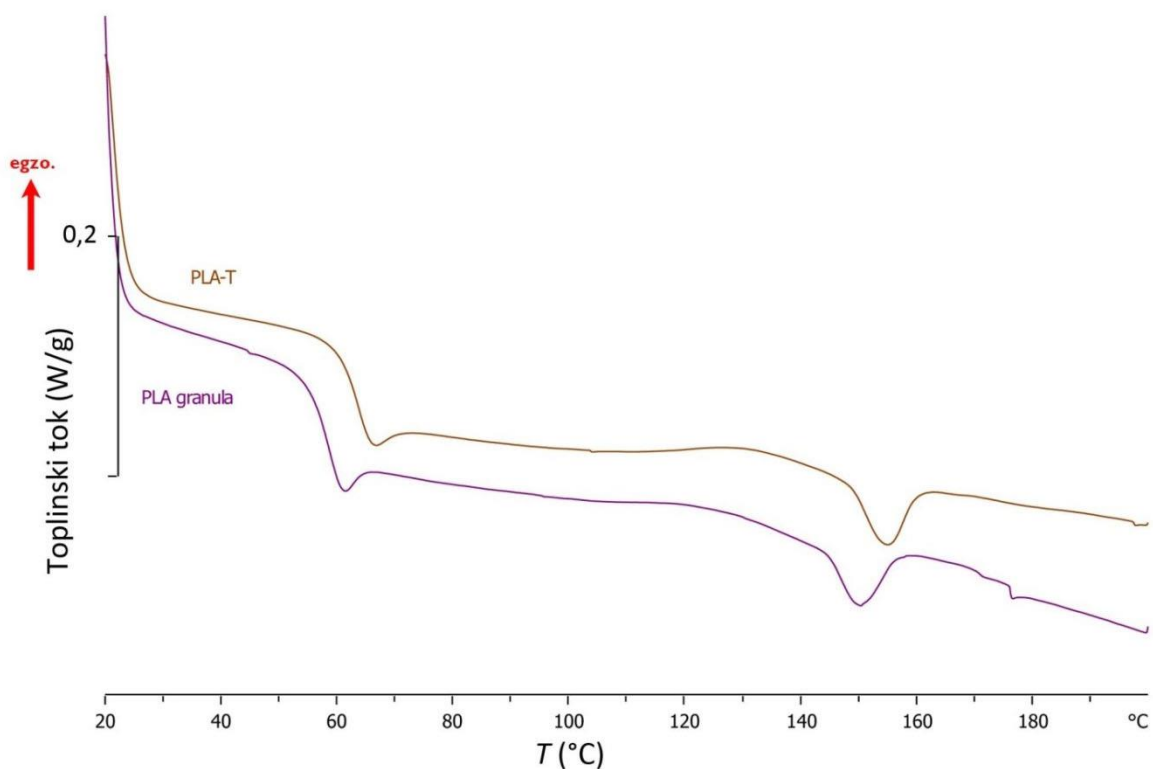
Uzorak	1. ciklus		2. ciklus	
	Staklište		Staklište	
	T_{g1} , °C	T_{g2} , °C	T_{g1} , °C	T_{g2} , °C
Z-GLASS	72	95,9	70	-
Z-PETG	72	96,3	70	-

Polimerni materijal na osnovi PLA ispitan je u dva režima zagrijavanja i hlađenja, do 300 °C (slika 109) i do 200 °C (slika 108). Pri temperaturama višim od 240 °C dolazi do degradacije (slika 110) stoga je mjerenje ponovljeno zagrijavanjem uzorka do 200 °C (slika 111). Toplinske karakteristike prikazane u tablici 33 ukazuju da zbog degradacije zagrijavanjem do 300 °C nije evidentirano taljenje u drugom ciklusu zagrijavanja (slika 13), a staklište je pomaknuto prema nižim vrijednostima s obzirom na literaturne podatke. U ponovljenom mjerenju zagrijavanjem do 200 °C dobivene vrijednosti odgovaraju literaturnim podacima iz tablice 29.

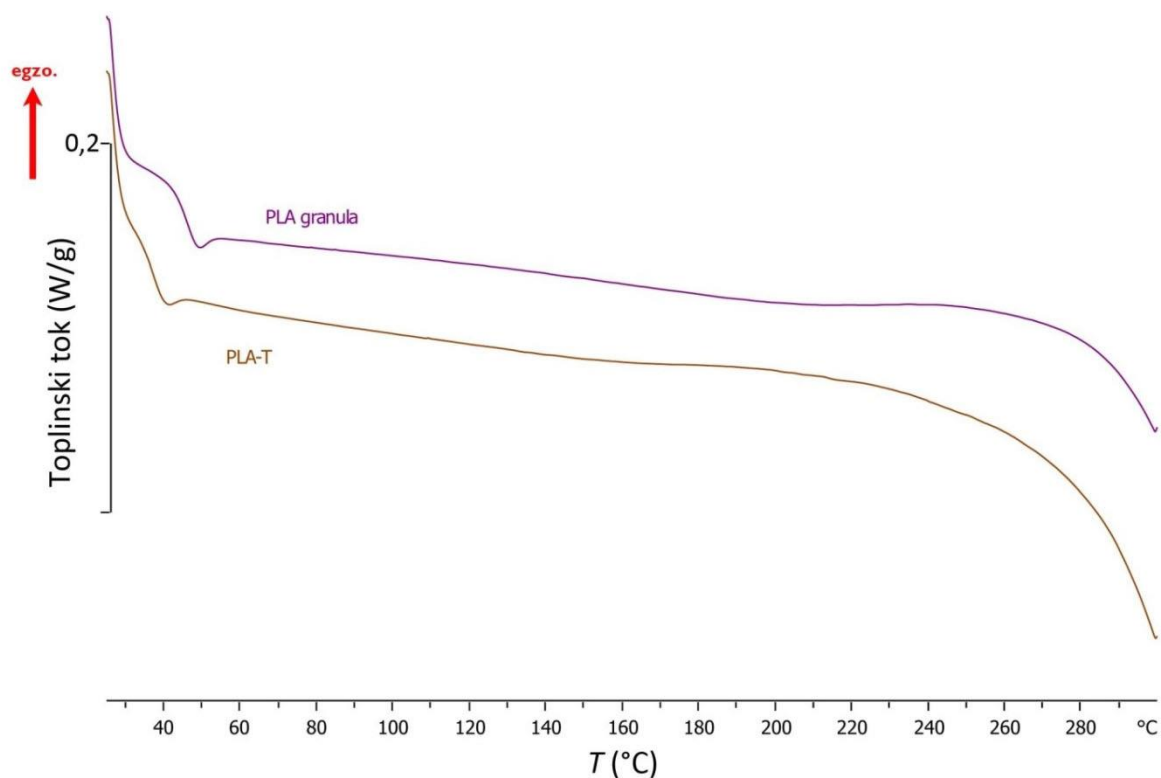
**Slika 108.** DSC termogrami prvog zagrijavanja do 200 °C za polimerne materijale na osnovi PLA.



Slika 109. DSC termogrami prvog zagrijavanja do 300 °C za polimerne materijale na osnovi PLA.



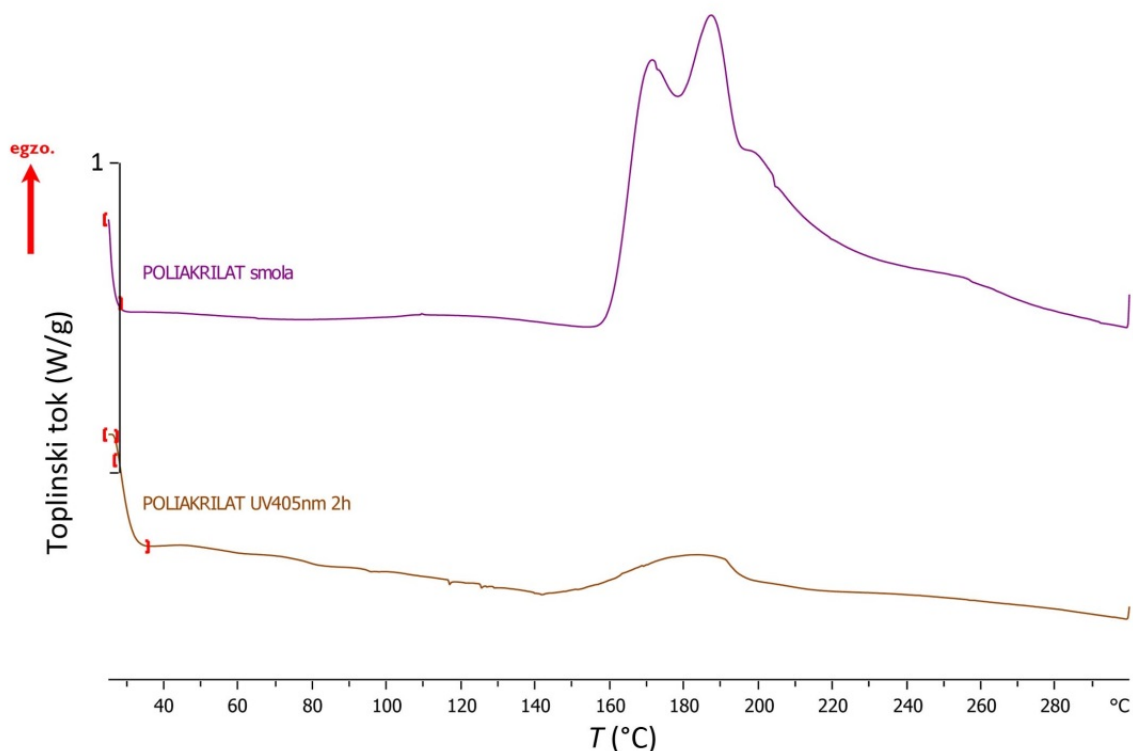
Slika 110. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PLA.



Slika 111. DSC termogrami drugog zagrijavanja za polimerne materijale na osnovi PLA.

Tablica 33. Toplinske karakteristike polimernih materijala na osnovi PLA-a dobivenih u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja.

Uzorak	1. ciklus			2. ciklus		
	Staklište	Taljenje		Staklište	Taljenje	
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{J/g}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{J/g}$
PLA 200 °C	68	153	-30,43	70	149	-2,75
PLA-T 200 °C	63	155	-4,24	62	154	-2,56
PLA 300 °C	46	-	-	45	-	-
PLA-T 300 °C	37	-	-	36	-	-



Slika 112. DSC termogrami prvog zagrijavanja polimernog materijala na osnovi poliakrilata

Pretražnom razlikovnom kalorimetrijom prikazanom na slici 112 ustanovljeno je da zagrijavanjem PAK polimerizira te očvršne. Prilikom ciklusa hlađenja, ponovnog zagrijavanja i hlađenja nisu uočljivi nikakvi toplinski fenomeni te termogrami za PAK smolu i očvršnuti PAK (SLA pisačem), kao i PAK dodatno učvršćen zračenjem valne duljine 405 nm 2 h u drugom ciklusu zagrijavanja nisu prikazani.

Iz rezultata je moguće vidjeti pri kojim temperaturama dolazi do promjene fizikalnih svojstava komercijalnog polimernog materijala jer zbog dodataka plastifikatora, lubrikanata i pigmentata, temperature faznih prijelaza (staklišta i tališta) mogu odstupati od temperatura faznih prijelaza odgovarajuće polimerne matrice. Podatak je bitan za 3D-pisač koji radi na principu tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom zbog toga što u tehnici nanošenja slojeva sloj po sloj zapravo dolazi do ekstruzije polimernog materijala kroz dizu te je potrebno znati temperaturu taljenja i temperaturu pri kojoj započinje razgradnja polimernog materijala.

Zagrijavanjem komercijalnih polimernih materijala na osnovi ABS, PP, PE, PETG, PA i HIPS-a do 300 °C u 1. ciklusu, odnosno brisanjem toplinske povijesti, ne dolazi do degradacije polimernih materijala što je bitno svojstvo za definiranje maksimalne temperature korištenja izrađenog predmeta izrađenog 3D-ispisom.

Na temelju rezultata toplinske analize potvrđeno je da nazivi komercijalnih polimera za 3D-ispis uglavnom odgovaraju njihovom sastavu. Filamenti na osnovi ABS-a i HIPS-a su pokazali toplinska svojstva vrlo slična literaturnim podacima za te materijale. Forefrontovi filamenti deklariranog sastava na osnovi poliolefina (PP i PE) su pokazali toplinska svojstva značajno drugačija od čistih PP, PE-LD i PE-HD te se zaključuje da je potrebno provesti dodatna ispitivanja kako bi odredili sastav ovih filamenata. Filamenti na osnovi PETG imaju staklište slične vrijednosti kao PET, ali zbog dodatka glikola dolazi do promjene vrijednosti s obzirom na literaturne podatke. Filament na osnovi PLA ima termogram kao i PLA granula što potvrđuje njegov sastav. Termogrami zagrijavanja poliakrilatne smole potvrđuju reakciju polimerizacije i očvršćivanja koja se događa pri povišenoj temperaturi što nam ukazuje na sastav.

4.6.3. Određivanje kompatibilnog polimera za reakcijske uvijete sinteze biodizela

Kako bi se odredila interakcija polimernog materijala s reaktantima i produktom ispitivana je kompatibilnost filamenata, odnosno promjena u masi komadića filamenata izloženog metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom (kalijev metoksid), ulju suncokreta i sirovom biodizelu u vremenskim intervalima od 3 i 6 sati. Materijali za provođenje reakcije trebaju ispuniti uvjet da ne bubre u značajnoj mjeri, a drugi važan uvjet je i optička postojanost materijala odnosno zadržavanje transparentnosti kako bi se vizualno moglo promatrati strujanje u milikanalu. U tablici 34 prikazani su rezultati kompatibilnosti.

Tablica 34. Rezultati kompatibilnosti filameta tj. materijala za izradu milireaktora.

Polimerni materijal	Medij	Porast mase nakon 3 h, %	Porast mase nakon 6 h, %
<i>ABS Extrafill</i>	biodizel	25,9	31,1
	sun. ulje	1,0	1,7
	metanol+KOH	3,0	3,3
<i>PETG Yellow Transparent</i>	biodizel	1,9	2,8
	sun. ulje	1,1	2,2
	metanol+KOH	otopljen	otopljen
<i>PLA Transparent</i>	biodizel	0,5	0,6
	sun. ulje	0,1	0,1
	metanol+KOH	otopljen	otopljen
<i>PMMA</i>	biodizel	0,0	0,1
	sun. ulje	0,2	0,3
	metanol+KOH	14,7	18,2
<i>Tough</i>	biodizel	6,6	9,9
	sun. ulje	0,6	0,4
	metanol+KOH	0,5	0,5
<i>Z-Glass</i>	biodizel	1,1	1,4
	sun. ulje	0,2	0,5
	metanol+KOH	otopljen	otopljen

Svi filamenti pokazuju kompatibilnost prema suncokretovom ulju jer je bubrenje nakon izloženosti manja od 1 %. Filament PLA pokazuje dobru kompatibilnost prema biodizelu gdje zanemarivo dobiva na masi, ali se brzo i potpuno otapa u kalijevom metoksidu te je zbog toga neprimjenjiv za izvođenje reakcije transesterifikacije. Filament ABS Extrafill značajno bubri u biodizelu tj. masa mu poraste za 31,1 %, a u metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom za 3,3 % nakon 6 sati izloženosti. Osim toga filamentu su se promijenila optička svojstva odnosno materijal više nije transparentan nego postaje mutno bijeli nakon izloženosti.

Filament PETG Yellow Transparent pokazuje dobru otpornost na bubrenje u biodizelu te mu masa poraste za 2,8 % nakon 6 h izloženosti, ali se otapa u kalijevom metoksidu.. Filament PMMA pokazuje kompatibilnost prema biodizelu, ali u metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom značajno bubri (20,1 %) te gubi optička svojstva.

Kao najagresivniji medij se pokazao metanol s otopljenim kalijevim hidroksidom koji u potpunosti otapa PLA, Z-Glass i PETG Yellow Transparent. Filamenti PMMA i ABS Extrafill se ne otapaju, ali značajno bubre te gube transparentnost.

Filament Tough bubri u biodizelu te mu masa poraste za 9,9 % nakon 6 h izloženosti, ali zadržava transparentnost. Materijal je potpuno kompatibilan sa zaluženim metanolom. S obzirom da niti jedan polimerni materijal ne pokazuje potpunu otpornost na reaktante i produkte, reakcija transesterifikacije je provedena u reaktorima na osnovi ABS-a i PMMA kako bi se istražila intenzifikacija procesa u određenom tipu milireaktora.

Filament na bazi polipropilena Tough bubri u biodizelu više od filamenata PLA, Z-Glass i PMMA, ali jedini od ispitivanih materijala zadržava transparentnost te se ne otapa ni u jednom mediju. Polimerni materijal Tough nije korišten za izradu milireaktora jer nije bilo moguće na Zortrax M200 zbog zatvorenosti programa prilagoditi uvjete ispisa poput temperature, temperature podloge, brzine izrade slojeva i ispune. Osim navedenog promjer filameta je 1,75 mm, dok Ultimaker2+ koristi filamente promjera 2,85 mm. Također navedeni materijal je zahtjevan za 3D-ispis zbog visoke temperature mlaznice i podloge te nije pogodan za pisace koji nisu posebno dodatno izolirani jer uslijed velike promjene temperature ispisa i sobne temperature često dolazi do izvijanja materijala uslijed hlađenja slojeva, ali i samih fizikalnih svojstava poliolefina. Iz navedenih rezultata, preporuča se primjena polimernih materijala na osnovi PP ili PE za buduće reakcije transesterifikacije.

5. Zaključci

U ovom radu provedena su istraživanja primjene optimiranja polimernih milireaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom. Na temelju dobivenih rezultata postavljeni su sljedeći zaključci:

1. Uspješno su aditivnom proizvodnjom proizvedeni milireaktori različitih promjera kanala, milireaktori s različitim brojem unutarnjih pregrada i milireaktori s oscilirajućim tokom fluida.
2. SLA tehnologija nije pogodna za izradu milireaktora dimenzija kanala ispod 1,5 mm iako je pogodna za izradu milireaktora s oscilirajućim tokom fluida promjera unutarnje pregrade 1,2 mm.
3. FFF tehnologija se pokazala kao jednostavna i jeftina tehnologija izrade milireaktora kao i milireaktora s oscilirajućim tokom fluida s mogućnošću izrade komplicirane geometrije i manjih promjera kanala od 1,5 mm.
4. Glavni nedostatak FFF tehnologije je mala dostupnost polimernih materijala koji su u potpunosti otporni na reakcijske uvjete sinteze FAME, stoga se za buduće korištenje preporuča polimerni materijal na osnovi poliolefina (PE-LD, PE-HD i PP).
5. Milireaktori izrađeni FFF tehnologijom se mogu oporabiti jer izrađeni od polimernih materijala koji su plastromeri. Reaktori izrađeni SLA tehnologijom su duromeri koji kad jednom polimeriziraju se ne mogu oporabiti.
6. Smanjenjem dimenzija kanala u milireaktoru povećava se konverzija FAME ($\phi = 2,0$ mm i $\phi = 2,5$ mm), više temperature sinteze (50 °C i 60 °C) pogoduju reakciji transesterifikacije, kao i dulje vrijeme zadržavanja, τ .
7. Povećanjem broja unutarnjih pregrada u kanalu dolazi do intenzifikacije procesa u usporedbi s milireaktorima bez pregrada, ali jasni trend povećanja konverzije FAME nije u potpunosti dokazan. Upotrijebljeni polimerni materijali za FFF nisu u potpunosti komatibilni na reakcijske uvjete sinteze pri određenim protocima i tlakovima u kojima se stvara plinska faza metanola što dovodi do povećanja volumena i smanjenja τ .
8. FTIR se pokazao kao točna, brza, jednostavna i nedestruktivna tehnika detekcije konverzije FAME u usporedbi s GC i ^1H NMR-om.
9. Usporedbom FTIR spektara čistog ulja suncokreta, pripremljenih baždarnih smjesa i sintezom pripremljenih uzoraka, određene su 100 %-tne konverzije u milireaktorima s oscilirajućim tokom fluida RSP-120-SLA ($\tau=4,6$ min) te RSP-370-SLA ($\tau=7,1$ min).

10. Milireaktori izrađeni SLA tehnologijom pokazuju drugačije razlijevanje kapljevina prilikom promatranja profila strujanja jer je $\theta < 90^\circ \text{C}$ za vodu, dijodometan i foramid i dobivene su više konverzije u usporedbi s istim modelom reaktora napravljenim FFF-om.
11. Pad tlaka u proučavanim milireaktorima je manji od 100 Pa, osim u RSP-520-FFF koji je po svojim specifikacijama između mili i mikroreaktora čime se vidi prednost milireaktora za potencijalno uvećanje procesa *numbering-up*-om.
12. Reaktori izrađeni SLA tehnologijom zadovoljavaju uvjete vizualne kontrole (prozirni su), dok reaktora napravljeni FFF tehnologijom nisu u potpunosti transparentni što otežava proučavanje uzoraka strujanja.
13. Napravljen je i milireaktor s pregradama (FFF tehnologijom) promjera kanala 1,2 mm i unutarnje pregrade valjkastog oblika (0,6 mm), u njemu je pri vremenu zadržavanja $\tau = 4,6 \text{ min}$ konverzija iznosi 80 %.
14. Na temelju rezultata toplinske analize potvrđeno je da nazivi komercijalnih polimera za 3D-ispis uglavnom odgovaraju njihovom sastavu.
15. Većina polimernih materijala pokazuje hidrofobna svojstva te kao krutine niske površinske energije ne potiču razlijevanje kapljevine. Hidrofobni polimeri (poliolefini, PS-HI, PETG, PMMA i ABS) zahtijevaju predobradu površine kako bi se povisila površinska energija i osiguralo razlijevanje. Vrijednosti kontaktnog kuta s formamidom i dijodometanom su za sve polimere (osim PP i PMMA) manje od 90° što osigurava dobro razlijevanje nepolarnih kapljevina i plinova u cijevnim reaktorima izrađenim aditivnom proizvodnjom.

6. Literatura

[Adams 1998] T. M. Adams, S. I. Abdel-Khalik, S. M. Jeter, Z. H. Qureshi, An experimental investigation of single-phase forced convection in microchannels, *Int. J. Heat Mass Transf.* 41 (1998) 851-857.

[Al-Rawashdeh 2012] M. Al-Rawashdeh, F. Yu, T. A. Nijhuis, E. V. Rebrov, V. Hessel, J. C. Schouten, Numbered-up gas-liquid micro/milli channels reactor with modular flow distributor, *Chem. Eng. J.*, 207-208 (2012) 645-655.

[Al-Rawashdeh 2013] M. Al-Rawashdeh, Barrier-based Micro/milli Channels Reactor, Doktorska disertacija, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2013, str. 1-5.

[Anastopoulos 2009] G. Anastopoulos, Y. Zannikou, S. Stournas, S. Kalligeros, Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters *Energies*. 2 (2009) 362-376.

[Asano 2010] Y. Asano, S. Togashi, H. Tsudome, S. Murakami, Microreactor technology: innovations in production processes, *Pharm. Eng.* 30 (2010) 1-7.

[Aung 2018] W. P. Aung, E. Bjertness, A. S. Htet, H. Stigum, V. Chongsuvivatwong, P. P. Soe, M. K. R. Kjøllesdal, Fatty acid profiles of various vegetable oils and the association between the use of palm oil vs. peanut oil and risk factors for non-communicable diseases in Yangon region, Myanmar, *Nutrients*. 10 (2018) 1193.

[Bakhtiar 2018] S. M. Bakhtiar, H. A. Butt, S. Zeb, D. M. Quddusi, S. Gul, E. Dilshad, *Omics Technologies and Bio-Engineering: Towards Improving Quality of Life*. Vol. 1, Academic Press, Elsevier Inc., London, 2018, str. 167-189.

[Bałdyga 1989] J. Bałdyga, J. R. Bourne, Simplification of micromixing calculations II. New applications, *Chem. Eng. J.* 42 (1989) 93-101.

[Bałdyga 1992] J. Bałdyga, J. R. Bourne, Interactions between mixing on various scales in stirred tank reactors, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1839-1848.

[Bałdyga 1995] J. Bałdyga, W. Podgórska, R. Pohorecki, Mixing-precipitation model with application to double feed semibatch precipitation, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 1281-1300.

[Bałdyga 1998] J. Bałdyga, R. Pohorecki, Turbulent micromixing in chemical reactors – a review, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 58 (1995) 183-195.

[Becker 2001] H. Becker, C. Gärtner, Polymer based microreactors, *Rev. Mol. Biotechnol.* 82 (2001) 89-99.

[Berman 2012] B. Berman, 3-D printing: The new industrial revolution, *Bus. Horiz.* 55 (2012) 155-162.

[Brunold 1989] C. R. Brunold, J. C. B. Hunns, M. R. Mackley, J. W. Thompson, Experimental observations on flow patterns and energy-losses for oscillatory flow in ducts containing sharp edges, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 1227-1244.

[Carrière 2006] Ph. Carrière, Lyapunov spectrum determination from the FEM simulation of chaotic advecting flow, *Int. J. Numer. Meth. Fluids* 50 (2006) 555-577.

[Calabrese 2001] G. S. Calabrese, S. Pissavini, From batch to continuous flow processing in chemicals manufacturing, *AIChE J.* 57 (2001) 828-834.

- [Chizari 2019] S. Chizari, L. A. Shaw, J. B. Hopkins, Simultaneous printing and deformation of microsystems via two-photon lithography and holographic optical tweezers, *Mater. Horiz* 2 (2019) 350-355.
- [Choi 2010] S. Choi, J.K. Park, Two-step photolithography to fabricate multilevel microchannels, *Biomicrofluidics* 4 (2010) 046503.
- [Colyer 1997] C. Colyer, T. Tang, N. Chiem, D. J. Harrison, Clinical potential of microchip capillary electrophoresis systems, *Electrophoresis*, 18 (1997) 1733-1741.
- [Courant 1993] R. Courant, D. Hilbert, *Methoden der Mathematischen Physik*, Springer-Verlag, Berlin, 1993, str. 50-89.
- [Das 2016] S. Das, V. C. Srivastava, Microfluidic-based photocatalytic microreactor for environmental application: a review of fabrication substrates and techniques, and operating parameters, *Photochem. Photobiol. Sci.* 15 (2016) 714-730.
- [Dawoud 2016] M. Dawoud, I. Taha i S. Ebeid, Mechanical behaviour of ABS: an experimental study using FDM and injection moulding techniques, *J. Manuf. Process.* 26 (2016) 39-45.
- [Dean 1995] J. A. Dean, *The Analytical Chemistry Handbook*, McGraw Hill, Inc., New York, 1995, str. 15.11-15.15.
- [Degiuli 2009] N. Degiuli, A. Werner, *Mehanika fluida IB*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009, str. 11-89.
- [Desoutter 2009] G. Desoutter, C. Habchi, B. Cuenot, T. Poinsot, DNS and modeling of the turbulent boundary layer over an evaporating liquid film, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52 (2009) 6028-6041.
- [Dessimoz 2008] A. L. Dessimoz, L. Cavin, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactor, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4035-4044.
- [Diab 2017] S. Diab, D. I. Gerogiorgis, Process modelling, simulation and technoeconomic evaluation of separation solvents for the continuous pharmaceutical manufacturing (CPM) of diphenhydramine, *Org. Process Res. Dev.* 21 (2017) 924-946.
- [Ding 2007] M. Ding, A. Kantzas, A. capillary number correlations for gas-liquid systems, *J. Can. Pet. Tech.* 46 (2007) 27-32.
- [Dowe 1999] D. C. Dowe, K. S. Rezkallah, Flow regime identification in microgravity two-phase flows using void fraction signals, *Int. J. Multiph. Flow.* 25 (1999) 433-457.
- [Ehrfeld 2005] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löve, *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, str. 1-69.
- [Esteban 2012] B. Esteban, J. R. Riba, G. Baquero, A. Rius, R. Puig, Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils, *Biomass Bioenerg.* 42 (2012) 164-171.
- [Džijan 2010] I. Džijan, *Računalna dinamika fluida. Predavanja iz kolegija Računalna dinamika fluida*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010, str. 1-87.

- [Faraguna 2017] F. Faraguna, M. Racar, Z. Glasovac, A. Jukić, Correlation method for conversion determination of biodiesel obtained from different alcohols by ^1H NMR spectroscopy, *Energy Fuels* 31 (2017) 3943-3948.
- [Falk 2010] L. Falk, J. M. Commenge, Performance comparison of micromixers, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 405-411.
- [Ferrouillat 2006] S. Ferrouillat, P. Tochon, C. Garnier, H. Peerhossaini, Intensification of heat transfer and mixing in multifunctional heat exchangers by artificially generated streamwise vorticity, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 1820-1829.
- [Gebhardt 2011] A. Gebhardt, *Understanding Additive Manufacturing*, Carl Hanser Verlag, München, 2011, str. 31-63.
- [Ghanem 2013] A. Ghanem, C. Habchi, T. Lemenand, D. Della Valle, H. Peerhossaini, Energy efficiency in process industry – high-efficiency vortex (HEV) multifunctional heat exchanger *Renew. Energy* 56 (2013) 96-104.
- [Ghanem 2014] A. Ghanem, T. Lemenand, D. Della Valle, H. Peerhossaini, H., Static mixers: mechanisms, applications, and characterization methods – a review, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 205-228.
- [Ghaini 2011] A. Ghaini, A. Mescher, D. W. Agar, Hydrodynamic studies of liquid–liquid slug flows in circular microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1168-1178.
- [Gibson 2014] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, Springer, London, 2014, 24-124.
- [Gonca 2016] G. Gonca, E. Dobrucali, Theoretical and experimental study on the performance of a diesel engine fueled with diesel-biodiesel blends, *Renew. Energy* 93 (2016) 658-666.
- [Gonzalez-Gutierrez 2018] J. Gonzalez-Gutierrez, D. Godec, R. Guráň, M. Spoerk, C. KukLa, C. Holzer, 3D printing conditions determination for feedstock used in fused filament fabrication (FFF) of 17-4PH stainless steel parts, *Metalurgija* 57 (2018) 117-120.
- [Good 1993] R. J. Good: *Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review*, VSP, Utrecht, 1993, str. 3-36.
- [Guan 2008] G. Guan, K. Kusakabe, K. Moriyama, N. Sakurai, Continuous production of biodiesel using a microtube reactor, *Chem. Eng. Trans.* 14 (2008) 237-244.
- [Guan 2009] G. Guan, K. Kusakabe, K. Moriyama, N. Sakurai, Transesterification of sunflower oil with methanol in a microtube reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1357-1363.
- [Gutmann 2016] B. Gutmann, P. Elsner, D. P. Cox, U. Weigl, D. M. Roberge, C. O. Kappe, Toward the synthesis of noroxymorphone via aerobic palladium-catalyzed continuous flow N-demethylation strategies, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 6048-6061.
- [Hajdari Gretić 2017] Z. Hajdari Gretić, T. Rahelić, D. Vrsaljko, Materijali za izradu mikroreaktora, *Kem. Ind.* 66 (2017) 633-640.

- [Halloran 2011] J. W. Halloran, V. Tomeckova, S. Gentry, S. Das, P. Cilino, D. Yuan, R. Guo, A. Rudraraju, P. Shao, T. Wu., Photopolymerization of powder suspensions for shaping. *Ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 2613-2619.
- [Hazmah 2012] A. A. Hamzah, N. Hasan, M. S. Takriff, S. K. Kamarudin, J. Abdullah, I. M. Tan, W. K. Sern, Effect of oscillation amplitude on velocity distributions in an oscillatory baffled column (OBC), *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1038-1044.
- [Häusler 2012] E. Häusler, P. Domagalski, M. Ottens, A. Bardow, Microfluidic diffusion measurements: the optimal H-cell, *Chem. Eng. Sci.* 72 (2012) 45-50.
- [Hernando 2007] J. Hernando, P. Leton, M. P. Matia, J. L. Novella, J. Alvarez-Builla, Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes, *Fuel* 86 (2007) 1641-1644.
- [Hessel 2004] V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions.*, Wiley, Weinheim, str. 712.
- [Hessel 2005] V. Hessel, L. Holger, F. Schönfeld, Micromixers-a review on passive and active mixing principles, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2479-2501.
- [Hessel 2009] V. Hessel, Process windows – gate to maximizing process intensification via flow chemistry, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 1655-1681.
- [Hilal 2003] S. Hilal, S. Karickhoff, L. Carreira, Prediction of the vapor pressure boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds, *QSAR Comb. Sci.* 22 (2003) 565-574.
- [Hirth 1981] C. W. Hirt, B. D. Nichols, Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries, *J. Comput. Phys.*, 39 (1981) 201-225.
- [HRN EN ISO] HRN EN ISO/ASTM 52900:2017
- [Illg 2010] T. Illg, V. Hessel, P. Löb, Flow chemistry using milli- and microstructured reactors – from conventional to novel process windows, *Bioorg. Med. Chem.* 18 (2010) 3707-3719.
- [Jachuck 2009] R. Jachuck, G. Pherwani, S. M. Gorton, Green engineering: continuous production of biodiesel using an alkaline catalyst in an intensified narrow channel reactor, *J. Environ. Monit.* 11 (2009) 642-647.
- [Jähnisch 2004] K. V. Jähnisch, H. Löwe, M. Baerns, Chemistry in microstructured reactors, *Angew. Chem.* 43 (2004) 407-412.
- [Jain 2009] K. Jain, C. Wu, S. V. Atre, G. Jovanovic, V. Narayanan, S. Kimura, V. Sprenkle, N. Canfield, S. Roy, Synthesis of nanoparticles in high temperature ceramic microreactors: design, fabrication and testing. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 6 (2009) 410-419.
- [Janović 1997] Z. Janović, Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 20-256.
- [Jurinjak Tušek 2013] A. Jurinjak Tušek, Razvoj Procesa Biotransformacije Katehola u Mikroreaktoru, Doktorska disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2013, str. 9-23.

- [Kandlikar 2014] S. Kandlikar, S. Garimella, D. Li, S. Colin, M. R. King, Heat Transfer and Fluid flow in minichannels and microchannels, Elsevier Ltd., Kidlington, Oxford, 2014, 20-55.
- [Kashid 2007] M. N. Kashid, Experimental and Modelling Studies on Liquid-Liquid Slug flow Capillary Microreactors, Doktorska disertacija, Dortmund, 2007, str. 7-11.
- [Kashid 2009] M. N. Kashid, L. Kiwi-Minsker, Microstructured reactors for multiphase reactions: state of the art, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 6465-6485.
- [Kashid 2011] M. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Mixing efficiency and energy consumption for five generic microchannel designs, Chem. Eng. J. 167 (2011) 436-443.
- [Kaštelan Macan 2013] M. Kaštelan Macan, M. Petrović, Analitika okoliša, Hinus, Zagreb, 2013, str. 262-299.
- [Kobayashi 2008] I. Kobayashi, M. Nakajima, Generation and multiphase flow of emulsions in microchannels, Micro Process. Eng. 5 (2008) 149-171.
- [Kosar 2017] V. Kosar, Reaktori i bioreaktori, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2017, str. 5-15.
- [Kiani 2013] A. Kiani, K. Venkatakrishnan, B. Tan, Direct-write maskless lithography using patterned oxidation of Si-substrate Induced by femtosecond laser pulses, Alternative Lithographic Technologies V 8680 (2013) 868024-868024.
- [Kitson 2012] P. J. Kitson, M. H. Rosnes, V. Sans, V. Dragone, L. Cronin, Configurable 3D-printed millifluidic and microfluidic „lab on a chip“ reactionware devices, Lab Chip. 12 (2012) 3267-3271.
- [Kitson 2016] P.J. Kitson, S. Glatzel, W. Chen, C.G. Lin, Y.F. Song, L. Cronin, 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis Nat. Protoc. 11 (2016) 920-936.
- [Kikutani 2002] Y. Kikutani, T. Horiuchi, K. Uchiyama, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori, Glass microchip with three-dimensional microchannel network for 2x2 parallel synthesis, Lab Chip 2 (2002) 188-192.
- [Knitter 2004] R. Knitter, M. A. Liauw, Ceramic microreactors for heterogeneously catalysed gas-phase reactions, Lab Chip 4 (2004) 378-383.
- [Knothe 2000] G. Knothe, Monitoring a progress transesterification reaction by fiber optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy, J. Am. Oil Chem. Soc. 77 (2000) 489-493.
- [Knothe 2006] G. Knothe, Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 108 (2006) 493-500.
- [Kockmann 2011] N. Kockmann, M. Gottsponer, D. M. Roberge, Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production, Chem. Eng. J. 167 (2011) 718-726.
- [Kreutzer 2003] M. T. Kreutzer, Hydrodynamics of Taylor Flow in Capillaries and Monolith Reactors, Doktorska disertacija, TU Delft, Delft, 2003, str. 5-67.

- [Kreutzer 2005] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. J. Heiszwolf, Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5895-5916
- [Kumar 2011] V. Kumar, M. Paraschivoiu, K. D. P. Nigam, Single-phase fluid flow and mixing in microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1329-1373.
- [Kutz 2016] M. Kutz, *Applied Plastics Engineering Handbook*, William Andrew, Norwich, 2016, 417-568.
- [Lee 2006] P. S. Lee, S. V. Garimella, Thermally developing flow and heat transfer in rectangular microchannels of different aspect ratios, *Int. J. Heat Mass Transf.* 49 (2006) 3060-3067.
- [Likozar 2014] B Likozar, J. Levec, Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition, *Appl. Energy* 123 (2014) 108-120.
- [Likozar 2016] B. Likozar, A. Pohar, J. Levec, Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers: modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty acid composition, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 326-336.
- [Maeng 2006] J. S. Maeng, K. Yoo, S. Song, Modeling for fluid mixing in passive micromixers using the vortex index, *J. Korean Phys. Soc.* 48 (2016) 902-907.
- [Mansur 2008] E. A. Mansur, Y. Wang, Y. Dai, Computational Fluid Dynamic Simulation of Liquid-Liquid Mixing in a Static Double-T-shaped Micromixer, *Chin. J. Chem. Eng.* 8 (2008) 1081-1084.
- [Mark 1999] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc., New York, 1999, str. 1264.
- [Martin 2011] L. J. Martin, A. L. Marzinzik, S. V. Ley, I. R. Baxendale, Safe and reliable synthesis of diazoketones and quinoxalines in a continuous flow reactor, *Org. Lett.* 13 (2011) 320-323.
- [Martínez Arias 2012] E. L. Martínez Arias, P. Fazzio Martins, A. L. Jardini Munhoz, L. Gutierrez-Rivera, R. MacIel Filho, Continuous synthesis and in situ monitoring of biodiesel production in different microfluidic devices, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10755-10767.
- [Matsunaga 2013] T. Matsunaga, H. J. Lee, K. Nishino, An approach for accurate simulation of liquid mixing in a T-shaped micromixer, *Lab Chip.* 13 (2013) 1515-1521.
- [McDonald 2000] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane), *Electrophoresis* 21 (2000) 27-40.
- [Mellors 2008] J. S. Mellors, V. Gorbounov, R. S. Ramsey, J. M. Ramsey, Fully integrated glass microfluidic device for performing high-efficiency capillary electrophoresis and electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 80 (2008) 6881-6887.

- [Metz 2016] K. R. Metz, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Handbook of Measurement in Science and Engineering, Vol. 3, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2016, str. 2529-2581.
- [Mielke 2016] E. Mielke, D. M. Roberge, A. Macchi, Microreactor mixing-unit design for fast liquid-liquid reactions, *J. Flow. Chem.* 6 (2016) 279-287.
- [Mohammed 2011] H. A. Mohammed, G. Bhaskaran, N. H. Shuaib, R. Saidur, Numerical study of heat transfer enhancement of counter nanofluids flow in rectangular microchannel heat exchanger, *Superlattice. Microst.* 50 (2011) 215-233.
- [Mohammed 2015] M. I. Mohammed, S. Haswell, I. Gibson, Lab-on-a-chip or chip-in-a-lab: challenges of commercialization lost in translation, *Procedia Technol.* 20 (2015) 54-59.
- [Mongeon 2016] S. S. Mongeon, D. M. Roberge, M. Bittel, P. Elsner, A. Macchi, Liquid-liquid mass transfer in an oscillatory-flow mesoscale coil reactor without baffles, *Org. Process Res. Dev.* (2016) acs.oprd.5b00356
- [Monteiro 2009] M. R. Monteiro, A. R. P. Ambrozin, L. M. Liao, A. G. Ferreira, Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ¹H NMR, *Fuel* 88 (2009) 691-696.
- [Movsisyan 2016] M. Movsisyan, E. Delbeke, J. Berton, C. Battilocchio, S. V. Ley, C. V. Stevens, Taming hazardous chemistry by continuous flow technology, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 4892-4928.
- [Morgestern 2006] M. Morgestern, J. Cline, S. Meyer, S. Cataldo, Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR), *Energy Fuels* 20 (2006) 1350-1353.
- [Mukherjee 2007] S. Mukherjee, M. K. Hatalis, M.V. Kothare, Water gas shift reaction in a glass microreactor, *Catal. Today* 120 (2007) 107-120.
- [Némethné-Sóvágó 2014]] J. Némethné-Sóvágó, M. Bene, Microreactor: A new concept for chemical synthesis and technological feasibility (Review), *Mater. Sci. Eng.* 39 (2014) 89-101.
- [Nguyen 2005] N. T. Nguyen, Z. Wu, Micromixers – a review, *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005) R1-R16.
- [Ni 1997] X. Ni, P. Gough, On the discussion of the dimensionless groups governing oscillatory flow in a baffled tube, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 3209-3212.
- [Ni 2003] X. Ni, H. Jian, A. Fitch, Evaluation of turbulent integral length scale in an oscillatory baffled column using large eddy simulation and digital particle image velocimetry, *Chem. Eng. Res. Des.* 81 (2003) 842-853.
- [Nieuwland 2010] P. J. Nieuwland, K. Koch, J. C. M. van Hest, F. Rutjes, Flow markers in microreactors: a generally applicable chromatographic method for monitoring flow rates during reactions, *Open Chem. Eng. J.* 4 (2010) 61-67.
- [Okafor 2017] O. Okafor, A. Weilhard, J. A. Fernandes, E. Karjalainen, R. Goodridge, V. Sans, Advanced reactor engineering with 3D printing for the continuous-flow synthesis of silver nanoparticles, *React. Chem. Eng.* 2 (2017) 129-136.

- [Palm 2010] B. Palm, Heat transfer in microchannels, *Nanosc. Microsc. Therm* 5 (2010) 155-175.
- [Parlov Vuković 2016 A] J. Parlov Vuković, Primjena spektroskopije NMR u analizi biodizela, *Kem. Ind.* 65 (2016) 17-24.
- [Parlov Vuković 2016 B] J. Parlov Vuković, T. Tomić, L. Magić, M. Mužić, The role and importance of chromatography and spectroscopy in the analysis of nonconventional fuels, *Goma* 55 (2016) 177-187.
- [Phillips 2014] D. B. Phillips, Shape-induced force fields in optical trapping, *Nat. Photon.* 8 (2014) 400-405.
- [Pilipović 2013] A. Pilipović, Osnovni pojmovi, definicije i podjela postupaka aditivne proizvodnje i prototipova, *Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013, str. 2.*
- [Plouffe 2016 A] P. Plouffe, M. Bittel, J. Sieber, D. M. Roberge, A. Macchi, On the scale-up of microreactors for liquid-liquid reactions, *Chem. Eng. Sci.* 143 (2016) 216-225
- [Plouffe 2016 B] P. Plouffe, D. M. Roberge, A. Macchi, Liquid-liquid flow regimes and mass transfer in various microreactors, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 9-19.
- [Plouffe 2012] P. Plouffe, R. Anthony, A. Donaldson, D.M. Roberge, N. Kockmann, A. Macchi, Transport Phenomena in Two-Phase Liquid-Liquid Microreactors, *ASME 10th Int. Conf. Nanochannels, Microchannels, Minichannels, Rio Grande, 2012, str. 611-623.*
- [Pohorecky 1985] R. Pohorecky i J. Baldyga, The Effect of Micromixing on the Course of Precipitation in an Unpremixed Feed Continuous Tank Crystallizer, *5th Eur Conf on Mixing (BHRA), Wurzburg, 1985, str. 105-114.*
- [Potdar 2019] A. Potdar, L. C. J. Thomassen, S. Kuhn, Scalability of 3D printed structured porous milli-scale reactors, *Chem. Eng. J.* 363 (2019) 337-348.
- [Rabelo 2010] S. N. Rabelo, V. P. Ferraz, L. S. Oliveira, A. S. Franca, FTIR analysis for quantification of fatty acid methyl esters in biodiesel produced by microwave-assisted transesterification, *6 Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2010) 964-969.
- [Rafael 2012] G. Rafael, D. Defferrari, Q. B. Reiznautt, I. R. Cadore, D. Samios, Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils, *Fuel* 92 (2012) 197-203.
- [Rahimi 2014] M. Rahimi, B. Aghel, M. Alitabar, A. Sepahvand, H. Reza, Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor, *Energy Convers. Manag* 79 (2014) 599-605.
- [Rebrov 2010] E. V. Rebrov, Two-phase flow regimes in microchannels, *Theor. Found. Chem. Eng.* 4 (2010) 355-367.
- [Reinecke 1999] N. Reinecke, D. Mewes, Oscillatory transient two-phase flows in single channels with reference to monolithic catalyst supports. *Int. J. Multiph. Flow.* 25 (1999) 1373-1393.

- [Reis 2005] N. Reis, A. P. Harvey, M. R. Mackley, A. A. Vicente, J. A. Teixeira, Fluid mechanics and design aspects of a novel oscillatory flow screening mesoreactor, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 357-371.
- [Rodríguez-Guerra 2016] Y. Rodríguez-Guerra, L. A. Gerling, E. A. López-Guajardo, F. J. Lozano-García, K. D. P. Nigam, A. Montesinos-Castellanos, Design of micro- and milli-channel heat exchanger reactors for homogeneous exothermic reactions in the laminar regime, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6435-6442.
- [Rossi 2012] E. Rossi, Micro/meso-structured reactors for chemical synthesis: applications in materials science and medicinal chemistry, *Doktorska disertacija*, University of Padova, Padova, 2012, str. 11-62.
- [Rudyak 2010] V. Rudyak, A. Minakov, A. Gavrilov, A. A. Dekterev, Modelling of flows in micromixers, *Thermophys. Aeromechanics*, 17 (2010) 565-576.
- [Rusanov 1967] A. I. Rusanov i S. A. Levichev, Composition and Surface Layer Thickness of Hexan-Alcohols Solutions. *Vestnik.Leningrad.Univ.*, Leningrad, 1967, str. 124-130.
- [Sánchez 2012] A. Sánchez, R. Maceiras, A. Cancela, M. Rodríguez, Influence of n-hexane on in situ transesterification of marine macroalgae, *Energies*. 5 (2012) 243-257.
- [Santana 2016] H. S. Santana, D. S. Tortola, É. M. Reis, J. L. Silva, O. P. Taranto, Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: experimental and simulation studies, *Chem. Eng. J.* 302 (2016) 752-762.
- [Santana 2017] H. S. Santana, D. S. Tortola, J. L. Silva, O. P. Taranto, Biodiesel synthesis in micromixer with static elements, *Energy Convers. Manag.* 141 (2017) 28-39.
- [Santos 2002] F. J. Santos, M. T. Galceran, The application of gas chromatography to environmental analysis, *Trends Anal. Chem.*, 21 (2002) 672-685.
- [Sattari-Najafabadi 2018] M. Sattari-Najafabadi, M. N. Esfahany, Z. Wu, B. Sunden, Mass transfer between phases in microchannels: A review, *Chem Eng Process* 127 (2018) 213-237.
- [Satyarthi 2009] J. K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by ¹H-NMR spectroscopy, *Energy Fuels* 23 (2009) 2273-2277.
- [Schuster 2008] A. Schuster, K. Sefiane, J. Ponton, Multiphase mass transport in mini/micro channels microreactor. *Chem., Eng. Res. Des.* 86 (2008) 527-534.
- [Siatis 2006] N. G. Siatis, A. C. Kimbaris, C. S. Pappas, P. A. Tarantilis, M. G. Polissiou, Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 83 (2006) 53-57.
- [Simpson 2019] G. B. Simpson i G. P. W. Jewitt, The development of the water-energy-food nexus as a framework for achieving resource security: a review, *Front. Environ. Sci.* 7 (2019) 1-9.
- [Smith 2006] K. B. Smith, M. R. Mackley, An experimental investigation into the scale-up of oscillatory flow mixing in baffled tubes, *Chem. Eng. Res. Des.* 84 (2006) 1001-1011.
- [Steinke 2005] M. E. Steinke i S. G. Kandlikar, Single-phase liquid heat transfer in microchannels, *Int. Conf. Microchannels Minichannels*, Toronto, 2005, str. 1-12.

- [Sobieszuk 2012] P. Sobieszuk, J. Aubin, R. Pohorecki; Hydrodynamics and mass transfer in gas–liquid flows in microreactors, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 1346-1358.
- [Stonestreet 2002] P. Stonestreet, P. A. Harvey, A mixing–based design methodology for continuous oscillatory flow reactors, *Chem. Eng. Res. Des.* 80 (2002) 31-44.
- [Suryawanshi 2018] P. L. Suryawanshi, S. P. Gumfekar, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, M. S. Pimplapure, Review on microreactors: reactor fabrication, design, and cutting-edge applications, *Chem. Eng. Sci.* 189 (2018) 431-448.
- [Šalić 2010] A. Šalić, A. Tušek, Ž. Kurtanjek i B. Zelić, *Mikroreaktori*, *Kem. Ind.* 59 (2010) 227-248.
- [Talapuru 2013] S. Talapuru i A. C. Eromo, Phase Transfer Catalysis in Micro Channels, Milli Channels and Fine Droplets Column: Effective Interfacial Area, *AICHE Annual Meeting*, 2013, str. 1-12.
- [Tanaka 2011] Y. Tanaka, O. Tonomura, K. Isozaki, S. Hasebe, Detection and diagnosis of blockage in parallelized microreactors, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 483-489.
- [Teh 2008] S. Y. Teh, R. Lin, L. H. Hung, A. P. Lee, Droplet microfluidics, *Lab Chip.* 8 (2008) 198-220.
- [Thakur 2003] R. K. Thakur, Ch. Vial, K. D. P. Nigam, E. B. Nauman, G. Djelveh, Static mixers in the process industries-a review, *Chem Eng Res Des.* 81 (2003) 787-826.
- [Thompson 2016] M. K. Thompson, G. Moroni, T. Vaneker, G. Fadel, R. I. Campbell, I. Gibson, A. Bernard, J. Schulz, P. Graf, B. Ahuja, Design for additive manufacturing: Trends, opportunities, considerations, and constraints, *CIRP Annals* 65 (2016) 737-760.
- [Tsao 2009] C. W. Tsao, D. L. Devoe, Bonding of Thermoplastic Polymer Microfluidics, *Microfluid Nanofluidics.* 6 (2009) 1-16.
- [Ufer 2011] A. Ufer, M. Mendorf, A. Ghaini, D. W. Agar, Liquid/liquid slug flow capillary microreactor, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 353-360.
- [URL 1] URL: <https://ibimapublishing.com/articles/IJREB/2014/178474/> (pristup 2.10.2019.)
- [URL 2] URL: <https://zortrax.com/materials/zortrax-m-series> (pristup 3.10.2018.)
- [URL 3] URL: <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-43-tough/> (pristup 3.10.2018.)
- [URL 4] URL: <https://www.filament-pm.cz/pla> (pristup 3.10.2018.)
- [URL 5] URL: <https://all3dp.com/petg-filament-3d-printing/> (pristup 3.10.2018.)
- [Xie 2012] T. Xie; L. X. Zhang, N. Xu, Biodiesel synthesis in microreactors, *Green Process. Synth.* 1 (2012) 61-70.
- [Xu 2000] B. Xu, K. T. Ooi, N. T. Wong, W. K. Choi, Experimental investigation of flow friction for liquid flow in microchannels, *Int. Commun. Heat Mass* 27 (2000) 1165-1176.
- [Yuan 2014] T. Yuan, E. Akochi-Koble, D. Pinchuk, F. de Voort, FTIR on-line monitoring of biodiesel transesterification, *Int. J. Renew. Energy Biofuels*, 2014 (2014) 1-13.

- [Yeh 2016] S. I. Yeh, Y. C. Huang, C. H. Che, C. M. Cheng, J. T. Yang, Development of a millimetrically scaled biodiesel transesterification device that relies on droplet-based co-axial fluidics, *Scient. Report.* 6 (2016) 1-7.
- [van-Oss 1987] C. J. van-Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, Monopolar surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 28 (1987) 35-64.
- [van Sint Annaland 2006] M. van Sint Annaland, W. Dijkhuizen, N. G. Deen, J. A. M. Kuipers, Numerical simulation of behavior of gas bubbles using a 3-D front-tracking method, *AIChE J.* 52 (2006) 99-110.
- [Vicente 2004] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresour Technol.* 92 (2004) 297-305.
- [Virag 2014] Z. Virag, I. Džijan, Računalna dinamika fluida, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014, str. 1-32.
- [Wang 2020] X. Wang, Y. Wang, F. Li, L. Li, X. Ge, S. Zhang, T Qiu, Scale-up of microreactor: effects of hydrodynamic diameter on liquid-liquid flow and mass transfer, *Chem. Eng. Sci.* 226 (2020) 115838.
- [Welty 2007] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, G. L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007, str. 112-321.
- [Wen D. 2009] D. Wen, H. Jiang, K. Zhang, Supercritical fluids technology for clean biofuel production, *Prog. Nat. Sci.* 19 (2009) 273-284.
- [Wen Z. 2009] Z. Wen, X. Yu, S.T. Tu, J. Yan, E. Dahlquist, Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors, *Bioresour Technol.* 12 (2009) 3054-3060.
- [Wiles 2011] C. Wiles, P. Watts, Recent advances in micro reaction technology, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6512-6535.
- [Woitalka 2014] A. Woitalka, S. Kuhn, K. F. Jensen, Scalability of mass transfer in liquid-liquid flow, *Chem. Eng. Sci.* 116 (2014) 1-8.
- [Woolley 1994] A. T. Woolley, R. A. Mathies, Ultra-high-speed DNA fragment separations using microfabricated capillary array electrophoresis chips, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91 (1994) 11348-11352.
- [Zhao 2007] Y. Zhao, G. Chen, Q. Yuan, Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels, *AIChE J.* 53 (2007) 3042–3053.
- [Zheng 2008] M. Zheng, M. Mackley, The axial dispersion performance of an oscillatory flow meso-reactor with relevance to continuous flow operation, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1788-1799.

7. Prilozi

Prilog 1. Popis simbola i skraćenica

Prilog 2. Baždarni pravci

Prilog 3. Jednadžbe korištene za izračun

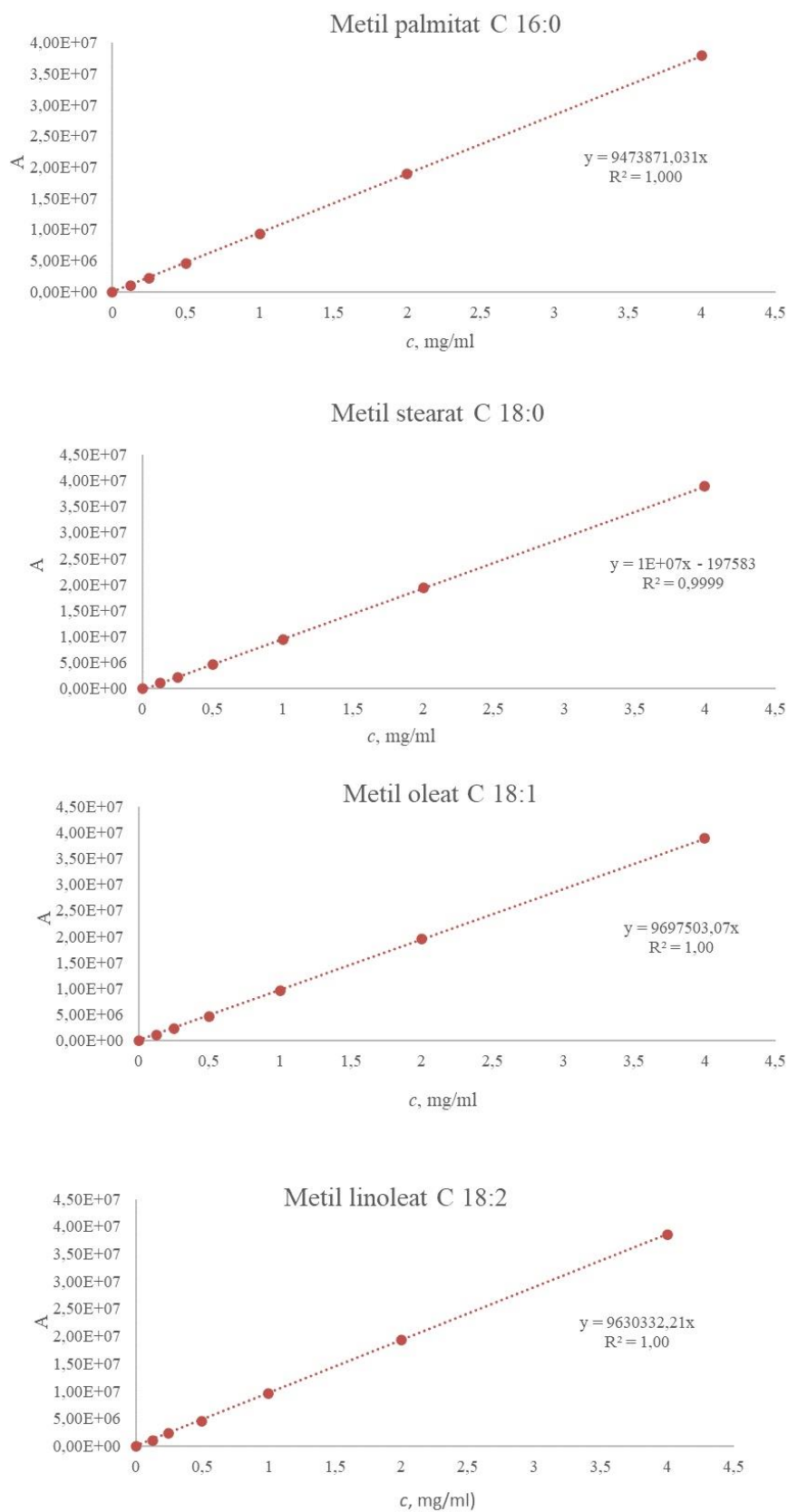
Prilog 1. Popis simbola i skraćenica

<i>Bo</i>	Bond-ova značajka	[-]
<i>c</i>	koncentracija	[g L ⁻¹]
ϕ	promjer reaktora	[mm]
<i>l</i>	duljina reaktora	[mm]
<i>T</i>	temperatura	[°C]
<i>We</i>	Webber-ova značajka	[-]
<i>Re</i>	Reynolds-ova značajka	[-]
<i>Ca</i>	kapilarni broj	[-]
ABS	akrilonitril/butadien/stiren	
AM	aditivna proizvodnja	
CR	prozirna poliakrilatna smola	
HTR	visokotemperaturna poliakrilatna smola	
FAEE	etilni esteri masnih kiselina	
FAME	metilni esteri masnih kiselina	
FFF	proizvodnja rastaljenim filamentom	
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	
GC	plinska kromatografija	
¹ H NMR	nuklearna magnetska rezonancija	
MeOH	metanol	
CH ₃ OK	kalijev metoksid	
PMMA	poli(metil-metakrilat)	
PTFE	poli(tetrafluoroetilen)	

PEEK	poli(etereterketon)
PAK	poliakrilat
PE-HD	Polietilen visoke gustoće
PE-LD	polietilen niske gustoće
PLA	polilaktid
PP	polipropilen
sun. ulje	ulje suncokreta
Z-ULTRAT	polimerni materijal na osnovi ABS-a korišten za FFF
MR-1,5-CR	milireaktor promjera 1,5 mm izrađen od prozirne poliakrilne smole
MR-2,0-HTR	milireaktor promjera 2,0 mm izrađen od visokotemp. poliakrilne smole
MR-2,0-CR	milireaktor promjera 2,0 mm izrađen od prozirne poliakrilne smole
MR-2,5-HTR	milireaktor promjera 2,5 mm izrađen od visokotemp. poliakrilne smole
MR-2,5-CR	milireaktor promjera 2,5 mm izrađen od prozirne poliakrilne smole
MR-3,0-HTR	milireaktor promjera 3,0 mm izrađen od visokotemp. poliakrilne smole
MR-3,0-CR	milireaktor promjera 3,0 mm izrađen od prozirne poliakrilne smole
MR-3,5-HTR	milireaktor promjera 3,5 mm izrađen od visokotemp. poliakrilne smole
MR-3,5-CR	milireaktor promjera 3,5 mm izrađen od prozirne poliakrilne smole
MR-1P-PETG	milireaktor s jednom pregradom izrađen od PETG-a
MR-1P-ABS	milireaktor s jednom pregradom izrađen od ABS-a
MR-3P-PETG	milireaktor s tri pregrade izrađen od PETG-a
MR-3P-ABS	milireaktor s tri pregrade izrađen od ABS-a
MR-5P-PETG	milireaktor s pet pregrada izrađen od PETG-a
MR-5P-ABS	milireaktor s pet pregrada izrađen od ABS-a
MR-7P-PETG	milireaktor sa sedam pregrada izrađen od PETG-a

MR-7P-ABS	milireaktor sa sedam pregrada izrađen od ABS-a	
RSP-120-FFF	milireaktor s pregradama duljine kanala 120 mm izrađen FFF tehnologijom	
RSP-520-FFF	mikroreaktor s pregradama duljine kanala 520 mm izrađen FFF tehnologijom	
RSP-120-SLA	milireaktor s pregradama duljine kanala 120 mm izrađen SLA tehnologijom	
RSP-370-SLA	milireaktor s pregradama duljine cijevi 370 mm izrađen SLA tehnologijom	
SLA	stereolitografija	
STL	STL format	
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija	
T_g	staklište	[°C]
T_k	temperatura kristalizacije	[°C]
T_m	temperatura taljenja	[°C]
ΔH_m	entalpija taljenja	[J/g]
τ	vrijeme zadržavanja	[min]

Prilog 2. Baždarni pravci



Slika 113. Baždarni pravci za određivanje koncentracije metilnih estera palmitinske, stearinske, oleinske i linolne kiseline.

Prilog 3. Jednadžbe korištene za izračun

$$u_{oil} = \frac{q_{ulje}}{A_m}$$

$$u_{MeOH} = \frac{Q_{MeOH}}{A_m}$$

$$\rho = \rho_{oil} \Theta + \rho_{met} \Theta$$

$$\mu = \mu_{oil} \Theta + \mu_{met} \Theta$$

$$K_{ulje} a = -\frac{\varphi_{ulje}}{\tau} \ln(1 - \eta)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta p q_{ukupni}}{\rho_{ulje} V_R} = \frac{\Delta p}{\rho_c \tau}$$

ŽIVOTOPIS

Marija Lukić ██████████ Fakultet upisuje 2006. godine te tijekom cijelog studija prima državnu stipendiju. Prvostupnica primijenjene kemije postaje 2009., a magistra inženjerka kemijskog inženjerstva (magna cum laude) 2011. Dobitnica je dvije dekanove nagrade. Radila je na BICRO projektu na Institutu Ruđer Bošković. Nakon IRB-a, 2013. zapošljava se u Elektrodi Zagreb d. d. te ubrzo postaje Voditeljica odjela kontrole i razvoja proizvoda. Stječe certifikat internog prosuditelja (ISO 9001) te je članica dva tehnička odbora u HZN. Atestirala je četiri proizvoda po kriterijima TÜV SÜD-a (posude i oprema pod tlakom) i razvila dvije elektrode za zavarivanje.

Zapošljava se na Fakultetu na Zavodu za mjerenja i automatsko vođenje procesa u travnju 2016. Sudjeluje u izvođenju vježbi iz kolegija Primjena i programiranje računala, Primijenjeno računarstvo i Osnove elektrotehnike. Sudjeluje u provođenju stručnih projekta (Refinerija nafte Rijeka i Pliva Hrvatska d.o.o.). U rujnu 2018. osvaja 1. mjesto na natjecanju u sklopu H2020 projekta PRINTCR3DIT te su joj priznanje i nagrada (3D-pisač) uručeni u Norveškoj. Sudjelovala je na projektu HRZZ-a „Razvoj materijala za 3D tiskanje mikroreaktora“ (Vrsaljko, Domagoj). Trenutno je suradnica na IRI infrastrukturnom projektu „Otpad i Sunce u službi fotokatalitičke razgradnje Mikroonečišćivala u vodama (OS-Mi)“ (Grčić, Ivana). Objavila je nekoliko znanstvenih radova i sudjelovala na domaćim i inozemnim znanstvenim skupovima s usmenim i posterskim priopćenjima.

Popis objavljenih radova:

M. Lukić, D. Vrsaljko, Effect of channel dimension on biodiesel yield in millireactors produced by stereolithography, *Int. J. Green Energy*, 18 (2020) 156-165.

D. Marčec, M. Rukavina, M. Lukić, Millireactors with prismatic static mixers for synthesis of dibenzalacetone, *Chim. Oggi – Chem. Today*, 37 (2019), 42-46.

M. Lukić, T. Rahelić, D. Vrsaljko, Cijevni milireaktori izrađeni aditivnom proizvodnjom, *Kem. Ind.*, 67 (2018), P95-P106.

L. Foglar, N. Bolf, M. Lukić, Kinetic modelling of surface water biodenitrification, 6 (2010) 375-384.

U zborniku radova:

A. Mitar, M. Lukić, P. Kolesarić, J. Prilić Kardum, Pročišćavanje modelnog FCC benzina primjenom niskotemperaturnih eutektičkih otapala u milireaktoru, 2nd International Conference The Holistic Approach to Environment, 2021, 369-380.

V. Kosar, A. Koštić, M. Lukić, Primjena IC termografije pri umreženju polimera u modelnim kalupima, 18th Ružička days, 2020, 60-72.

M. Lukić, D. Vrsaljko, Utjecaj broja pregrada u milireaktoru na intenzifikaciju procesa, 18th Ružička days, 2020, 73-82.

F. Valjak, N. Bojčetić, M. Lukić, Design for Additive Manufacturing: Mapping of product functions, 15th International Design Conference (DESIGN 2018), 2018, 1369-1380.

M. Lukić, D. Vrsaljko, Istraživanje toplinskih svojstava polimernih materijala korištenih u aditivnoj proizvodnji, VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula, 2018, 22-36.

L. Foglar, N. Bolf, M. Lukić, The impact of temperature on surface water biodenitrification - Kinetic modelling, International Conference on Biochemistry and medical chemistry (BIOMEDCH'10), 196-201.