

Proizvodnja mikroreaktora tehnologijom aditivne proizvodnje

Fiket, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:149:660340>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Fiket

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Fiket

PROIZVODNJA MIKROREAKTORA TEHNOLOGIJOM ADITIVNE
PROIZVODNJE

Production of microreactors by additive manufacturing technology

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2020.

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku, svom mentoru, na prilici za rad i iskazanom povjerenju, nesebičnoj znanstvenoj pomoći tijekom izrade ovog rada te brojnim dobronamjernim savjetima. Pružili ste mi nezaboravno iskustvo i od srca Vam hvala na tome!

Hvala mojim prijateljima i kolegama koji su svo ovo vrijeme bili uz mene i pružili mi veliku podršku, pomoć i uljepšali mi studiranje.

Hvala Vijeću Mudraca, bez vas i Krivog puta ne bi bilo isto!

Posebno hvala mojim predivnim prijateljicama Melani i Vic. Hvala Vam na iskrenom prijateljstvu svih ovih godina i što ste bile tu kada život ima neki svoj put koji mi ponekad ne razumijemo.

Tu je i moj vjerni suputnik, Kika. Bez tebe, teško da bi bila tu gdje jesam, s tobom je sve bilo ljepše pa i onda kada je bilo ružno.

Tonko moj, hvala ti na podršci i svakoj utjehi, na ljubavi i strpljenju. Hvala ti za sve što jesi i na tome tko sam ja s tobom.

Drage bake, hvala vam na svakoj potpori i molitvi, i što ste uvijek vjerovale u mene! Hvala vam za beskrajnu ljubav, onu koju samo bake znaju pružiti.

Hvala sestri Marijani! Sekoslave moj, sekiću pekiću, hvala ti za sva proslijeđena čišćenja stana kada mi je bila frka na Fakultetu, ali hvala i za svu pomoć koju si mi nesebično pružala kad god mi je bila potrebna (uz sva tad tvoja prigovaranja), savjetu, podršci i ljubavi. Znaš da te volim.

Dragi moji roditelji, mama Suzana i tata Mario, ovaj rad ponajviše posvećujem vama. Od dana kad smo se prvi put susreli, pa i do nekih dana gdje će rastanci opet biti susreti, želim vam zahvaliti na pruženoj ljubavi i podršci koja me pratila i miljama daleko. Hvala vam što ste me naučili cijeniti svako sretno jutro s vama. Hvala vam što se oduvijek bili moji najvjerniji navijači. Volim vas.

Najveće hvala mojoj obitelji, volim vas najviše!

SAŽETAK

Aditivna proizvodnja omogućava izradu modela složenih geometrija s veoma sitnim detaljima. Jedna od najraširenijih tehnologija aditivne proizvodnje je proizvodnja rastaljenim filamentom, FFF. Materijal korišten za izradu cijevnih mikroreaktora ovom metodom je F43 Tough na osnovi poliolefina. Svojstva ovog materijala su dobra kemijske otpornost koja je ispitana testom bubrenja i visoka transparentnost koja omogućava vizualno praćenje reakcija.

Cilj ovog rada bio je izraditi cijevne mikroreaktore promjera 100 μm , 200 μm , 300 μm , 500 μm , 800 μm i 1000 μm postupkom proizvodnje rastaljenim filamentom te u njima provesti reakciju sinteze biodizela.

Sinteza biodizela provedena je u izrađenim mikroreaktorima promjera mikrokanala 500 μm , 800 μm i 1000 μm , s različitim vremenima zadržavanja. Konverzija je ispitana metodama infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama i plinskom kromatografijom. Rezultati obje analize pokazuju isti trend konverzije

Dobiveni rezultati pokazali su da je najbolja konverzija u mikroreaktoru promjera mikrokanala od 800 μm s najvećim vremenom zadržavanja od 10 minuta.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, mikroreaktor, sinteza biodizela

SUMMARY

Additive manufacturing enables the creation of complex geometric models with very small details. One of the most widespread technologies of additive manufacturing is the Fused Filament Fabrication, FFF. The material used to make tubular microreactors using this method is F43 Tough based on polyolefins. The properties of this material are good chemical resistance, tested by swelling test, and high transparency which allows visual monitoring of the reaction.

The aim of this study was to make tubular microreactors with diameters of 100 μm , 200 μm , 300 μm , 500 μm , 800 μm and 1000 μm using the process of filament fused fabrication and to carry out biodiesel synthesis reaction within them.

The synthesis of biodiesel was carried out in fabricated microreactors with microchannel diameters of 500 μm , 800 μm and 1000 μm with different retention times. The conversion was examined with infrared spectroscopy and gas chromatography. The results of both analyses show the same conversion trend.

The results show that ultimately the best conversion results in a microreactor is a microchannel of 800 μm diameter with a maximum retention time of ten minutes.

Keywords: microreactor, additive manufacturing, synthesis of biodiesel

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO.....	3
2.1	Aditivna proizvodnja	4
2.1.1	Razvoj aditivne proizvodnje.....	7
2.1.2	Postupci u proizvodnji aditivnim tehnologijama	9
2.2	Polimeri	12
2.2.1	Podjela polimera.....	13
2.2.2	Svojstva polimera.....	14
2.2.3	Polimerne mješavine	16
2.3	Reaktori	17
2.3.1	Mikroreaktori	18
2.3.2	Karakteristike mikroreaktora.....	18
2.3.3	Strujanje fluida kroz mikrokanale	19
2.3.4	Odabir materijala za izradu mikroreaktora.....	20
2.4	Biodizel.....	22
2.4.1	Dobivanje biodizela.....	22
3	EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1	Ispitivani materijal	25
3.2	Uređaji za pripremu ispitnih tijela	26
3.2.1	Hidraulička preša Fontijne	26
3.2.2	Hidraulička preša Dake	26
3.3	Ispitivanje kemijske otpornosti - test bubrenja.....	27
3.4	Računalni programi za 3D-ispis	29
3.4.1	CAD	29
3.4.2	Z-SUITE.....	30
3.5	Uređaj za 3D-ispis	31
3.5.1	Zortrax M200	31
3.6	Određivanje stvarnog promjera mikrokanala	32
3.7	Određivanje reakcijskog volumena	33
3.8	Sinteza biodizela.....	34
3.8.1	Sinteza biodizela u šaržnom (kotlastom) reaktoru	34

3.8.2	Sinteza biodizela u mikoreaktoru.....	35
3.9	Karakterizacija biodizela	37
3.9.1	Određivanje konverzije FTIR-om	37
3.9.2	FTIR analiza	38
3.9.3	Plinska kromatografija (GC)	39
4	REZULTATI I RASPRAVA	42
4.1	Rezultati testa bubrenja	43
4.2	3D-ispis mikoreaktora	45
4.3	Određivanje stvarnog promjera mikrokanala	49
4.4	Određivanje konverzije FTIR analizom	50
4.5	Analiza strujanja u 3D-ispisanom mikoreaktoru.....	55
4.6	Utjecaj promjera kanala mikoreaktora na konverziju	57
5	ZAKLJUČAK	64
6	POPIS SIMBOLA.....	66
7	LITERATURA	68

1 UVOD

Uloga kemijske sinteze neprestano se pokazuje ključnom na raznim područjima primjene, ne samo u znanosti, već i u gotovo svim granama industrije. Iako se tijekom 20. stoljeća znatno poboljšalo razumijevanje čimbenika koji upravljaju kemijskim reakcijama, u ovom stoljeću povećavaju se zahtjevi za visokoučinkovitim i ekološki povoljnom proizvodnjom željenih kemijskih tvari.¹

Mikrotehnologije za razvoj mikroreaktorskih sustava sve se više počinju primjenjivati za potrebe kemijskih sinteza. Očekuje se da će razvoj mikroreaktora napraviti revolucionarnu promjenu u kemijskoj sintezi s akademskog i industrijskog stajališta. Mikroreaktori definirani su kao reaktori s mikrostrukturama za provedbu kemijske reakcije čije su dimenzije u području od 10 μm do 500 μm . U usporedbi s konvencionalnim reaktorima karakterizira ih bolja konverzija i selektivnost, kraće vrijeme zadržavanja i dr., što može značajno povećati učinkovitost procesa i omogućiti brojne primjene u industrijskim postupcima proizvodnje. Uz to, mikroreaktorski sustavi zahtijevaju vrlo male količine kemikalija te su pogodni za rad s toksičnim i eksplozivnim kemikalijama.²

Dodatna istraživanja sinteze biodizela potaknuta su sve većom zabrinutošću oko ovisnosti o neobnovljivim izvorima energije i samim time većom potražnjom za alternativnim izvorima energije koji bi zamijenili tradicionalne na ekonomski prihvatljiv i obnovljiv način. Biodizel je gorivo proizvedeno iz bioloških izvora. Radi se o ekološki prihvatljivom gorivu zbog njegove biorazgradivosti, netoksičnosti, smanjenih emisija ugljikovodika, sumpora, ugljikovog monoksida i lebdećih čestica. Najjednostavniji način proizvodnje biodizela je u kotlastom reaktoru s miješanjem. Nemješljivost ulja i alkohola ograničava brzinu reakcije koja uglavnom traje nekoliko sati. Ubrzanje reakcije postiže se povećanjem međufazne površine, a jedan od načina povećanja međufazne površine između ulja i alkohola je upotreba mikroreaktora. Mikroreaktori su pokazali bržu konverziju u odnosu na konvencionalne kotlaste reaktore, a zbog malih reakcijskih volumena pogodni su i za brzo traženje optimalnih reakcijskih uvjeta poput temperature, omjera ulje/metanol i udjela katalizatora.^{2,3}

Aditivna proizvodnja poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa ili „3D-printanje“ je tehnologija koja pruža velike mogućnosti u dizajniranju i izradi prototipova s ciljem smanjenja troškova istraživanja i razvoja. Omogućava izradu modela složenih geometrija s veoma sitnim detaljima te uvelike konkurira tradicionalnim proizvodnim principima i procesima.⁴

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja, AP (engl. *Additive Manufacturing*, AM) poznata i pod nazivom tehnologija 3D-ispisa ili „3D-printanje“. Pripada grani proizvodnoga strojarstva koje se bavi izradom predmeta na osnovi 3D računalnog modela, uobičajeno dodavanjem materijala sloj po sloj. Za razliku od tradicionalnih metoda proizvodnje koje se zasnivaju na principu uklanjanja viška ili deformiranja materijala, aditivnom proizvodnjom mogu se proizvesti dijelovi ili tvorevine u jednom ciklusu, koji ne zahtijevaju upotrebu kalupa ili ručnu obradu, što je klasičnim postupcima otežano ili gotovo nemoguće. AP omogućava relativno jednostavno stvaranje željenog oblika uz dizajnersku slobodu te ekološke prednosti za okoliš. Gledano s ekološkog aspekta primjena ovih postupaka pozitivno utječe na okoliš jer se smanjuju emisije ugljikovog dioksida te čitavog niza štetnih nusprodukata koji se mogu javiti kod proizvodnje klasičnim postupcima.^{4,5,6}

Suvremeni zahtjevi tržišta postavljaju sve strože zahtjeve pred procese razvoja i proizvodnje. Potrebno je povisiti kvalitetu proizvoda i razinu fleksibilnosti, dok se istodobno nastoji sniziti troškove te skratiti vrijeme čitavog postupka razvoja i proizvodnje ili nekih njihovih dijelova koji su se pokazali kao uska grla procesa. Kako bi se udovoljilo zahtjevima tržišta, do druge polovice 80-ih godina prošlog stoljeća počinju se razvijati i primjenjivati suvremeni postupci aditivne proizvodnje. Aditivni postupci proizvodnje otklanjaju neke skupe faze konstruiranja te samim time predstavljaju uštedu vremena i troškova. Dodatna značajka aditivnih postupaka je ta da se, u načelu, proizvodnja odvija izravno na opremi za aditivne postupke, te nema potrebe za dodatnim alatima. Postupci AP zbog svojih prednosti i jednostavnosti, primjenjuju se sve više u mnogim granama industrije kao što su medicina, automobilska i zrakoplovna industrija, građevini, umjetnosti, modi i dr.^{6,7,8}

AP pruža neusporedivu slobodu u dizajnu i proizvodnji komponenata. U odnosu na tradicionalne postupke proizvodnje lako je postići sljedeće:⁹

- Značajke: različite debljine, duboki kanali i rezovi
- Geometrije: različiti i složeni oblici, topološki optimirani oblici,
- Povezivanje dijelova: tradicionalno proizvedeni dijelovi koji zahtijevaju spajanje sada mogu biti integrirani u jedan 3D-ispisani dio
- Povezivanje koraka izrade: dijelovi proizvedeni klasičnim postupcima koji zahtijevaju sastavljanje u više koraka mogu se izraditi istovremeno

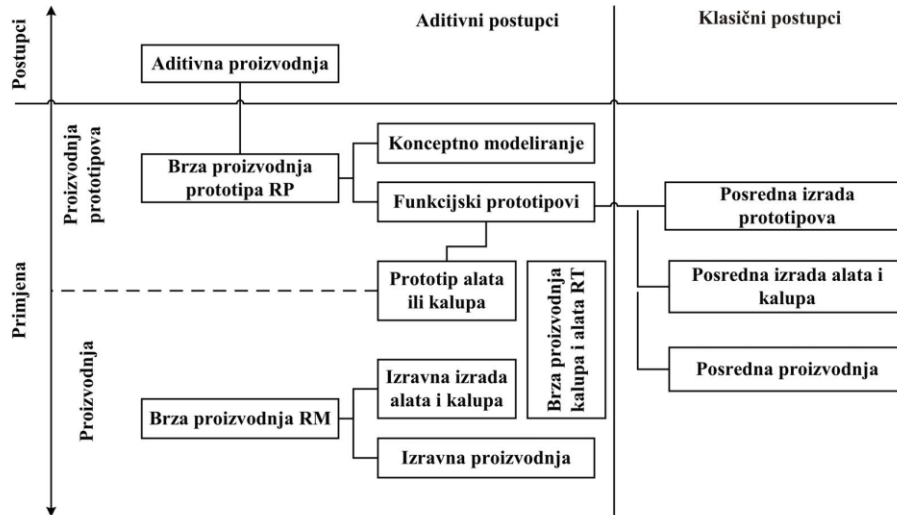
Aditivna proizvodnja u odnosu na tradicionalnu proizvodnju.⁹

	Aditivna proizvodnja	Tradicionalna proizvodnja
Cijena	Proizvodi se mogu proizvesti uz relativno niske troškove; često ograničeno na male i srednje serijske proizvodnje.	Ove su metode skupe za male proizvodne serije. Uključuju troškove za boje, alate, kalupe za lijevanje, završnu obradu i druge različite procese koji čine proizvodni proces.
Vrijeme	Proizvodi se mogu proizvesti u vrlo kratkom vremenu. Budući da se pomoću AP proizvodi izrađuju direktno iz CAD modela, pomaže uštedjeti vrijeme u isporuci krajnjih proizvoda smanjenjem koraka razvoja proizvodnje, lanca opskrbe i ovisnosti o zalihama.	Vrijeme izrade je vrlo dugo jer ovisi o dostupnosti kalupa, boja, zaliha itd.
Potrošnja resursa	Za proizvodnju proizvoda potrebna je samo optimalna količina.	Može biti vrlo visoka.
Složenost proizvoda	Koristi se za izradu složenih geometrija i proizvoda. Proizvodi su limitirani samo maštom onoga koji osmišljava predmet.	Proizvodi složene geometrije često se ne mogu direktno proizvesti. Mnogo različitih dijelova mora se izraditi odvojeno i sastaviti nakon proizvodnje.
Obrada nakon izrade (naknadna obrada)	Uglavnom nema potrebe za dodatnom obradom ili vrlo malo, ovisno o tehnologiji koja se koristi i korištenom materijalu.	Većinu vremena potrebna je neka vrsta naknadne obrade.
Potrošnja materijala	Vrlo mali gubitak materijala, obzirom da ga je moguće ponovno upotrijebiti.	Uključuje mnogo otpada zbog postupaka naknadne obrade.
Izrada prototipova	Izuzetno koristan za izradu prototipova i procjenu koncepta proizvoda. Omogućuje promjene dizajna i ponavljanje.	Vrlo skupo i dugotrajno. Ne preferira se za prototipove i koncepte proizvoda.

2.1.1 Razvoj aditivne proizvodnje

Suvremeni postupci aditivne proizvodnje prošli su nekoliko faza obzirom na njihovu primjenu. U počecima primjene ovi postupci koristili su se uglavnom za brzu izradu prototipova. Sljedeći korak u primjeni postupaka AP je brza izrada čitavih kalupa i alata te njihovih ključnih elemenata. Daljnji razvoj materijala koji se koriste u postupcima aditivne proizvodnje doveo je do izravne pojedinačne ili maloserijske proizvodnje gotovih proizvoda. Unaprjeđenje sustava za AP postupke te materijala koji se mogu primjenjivati omogućuje proizvodnju konačnih proizvoda za mnoštvo različitih primjena.^{7,10}

- Brze izrade prototipova (*Rapid Prototyping*, RP) – naglasak na brzom proizvodnji prototipova ili osnovnih modela iz kojih će se izvoditi daljnji modeli i na kraju proizvod za pretkomercijalnu i komercijalnu fazu primjene. Vrijeme potrebno za proizvodnju prototipova (proizvoda) ovisi o veličini modela i debljini slojeva od kojih se sastoji sam proizvod. Za proizvodnju je u pravilu potrebno od nekoliko minuta do nekoliko dana. Iako to ne djeluje brzo, kraće je u usporedbi s klasičnom proizvodnjom ili klasičnim postupcima izrade prototipova. Tim postupcima izrađeni proizvodi uglavnom su se koristili za optimiranje procesa razvoja proizvoda.
- Brze proizvodnje alata i kalupa (*Rapid Tooling*, RT) – primjena postupaka AP za izradu polimernih, metalnih i keramičkih alata i kalupa. Zbog načela gradnje sloj po sloj omogućili su bitno skraćanje vremena proizvodnje geometrijski najzahtjevnijih dijelova kalupa i alata.
- Brze/izravne proizvodnje (*Rapid Manufacturing*, RM) – postupci koji omogućuju proizvodnju bez potrebe za dodatnim alatima, ponekad i jedino razumno rješenje za pojedinačnu ili maloserijsku proizvodnju.^{7,10}



Slika 1. Podjela aditivnih postupaka¹¹

Razvijeno je više postupaka AP, stoga ih je moguće podijeliti na više načina: ovisno o tehnologiji dobivanja slojeva, vrsti materijala koji se koriste, izvornom stanju materijala, fizici procesa, izvoru korištene energije, veličini izrađenog proizvoda i dr. Glavna razmatranja za odabir 3D-pisača i metode uglavnom su raspon i trošak materijala, brzina stroja, trošak izrađenog prototipa, mogućnosti korištenja boja te ostale karakteristike kojima se dobiva željeni proizvod.¹²

Neke od najvažnijih prednosti postupaka AP uključuju:¹³

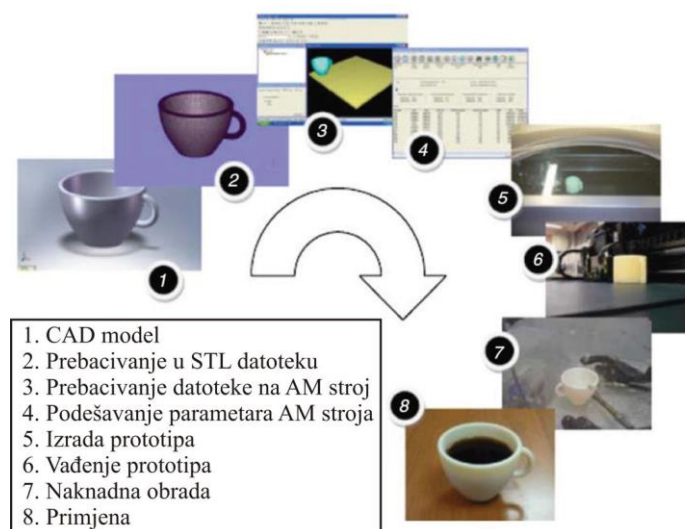
- Skraćeno vrijeme (po komponenti i proizvodu na tržište), smanjena potrošnja materijala i troškova (izravne uštede u proizvodnji i izbjegavanje pogrešaka).
- Poboljšana kvaliteta izrade prototipa. Kvaliteta dijelova proizvedenih ovim metodama zadovoljavaju zahtjeve za ispitivanje prototipa, značajna poboljšanja mehaničkih svojstava i karakteristika površine.
- Izrada dijelova sa složenom geometrijom. Ovom tehnologijom moguće je izraditi dijelove složenih oblika gotovo bilo koje geometrije, obzirom da su za izradu potrebni samo podaci iz CAD računalnih programa.
- Nisu potrebni alati, kalupi, bušilice – AP izravno izrađuje dijelove iz CAD računalnih programa, bez dodatne ljudske intervencije.

2.1.2 Postupci u proizvodnji aditivnim tehnologijama

U svim tehnologijama aditivne proizvodnje faze izrade su iste:⁷

- Izrada CAD modela
- Pretvaranje CAD modela u STL datoteku
- Prebacivanje STL datoteke na uređaj za AP
- Podešavanje parametara na uređaju za AP
- Izrada prototipa
- Vađenje prototipa
- Naknadna obrada, ako je potrebna
- Primjena

Postupak proizvodnog procesa započinje izradom trodimenzionalnoga 3D modela računalnim CAD (engl. *Computer-aided design*) programima za potpomognuti dizajn koji služe za dizajn i tehničku dokumentaciju, a zamjenjuju ručno crtanje automatiziranim procesom. Zatim se izrađeni 3D-model prebacuje u STL datoteku koja se učitava u računalni tzv. *slicer* program. *Slicer* rastavlja model u slojeve i tako ga priprema za proizvodnju na 3D pisaču. Datoteka dobivena iz *slicera* daje uputu pisaču u kojem smjeru treba pomicati mlaznicu kako bi se proizveo svaki pojedini sloj, te se na taj način zadaju debljina sloja, temperatura mlaznice i podloge, brzina proizvodnje i ostali parametri. Datoteka se stavlja u uređaj za aditivnu proizvodnju i tada kreće izrada. Kada je prototip izrađen, ukoliko je potrebno, provodi se naknadna obrada što uključuje npr. uklanjanje potporne strukture, obrada skidanja viška materijala i sl. te slijedi primjena izrađenog predmeta.^{10,14}

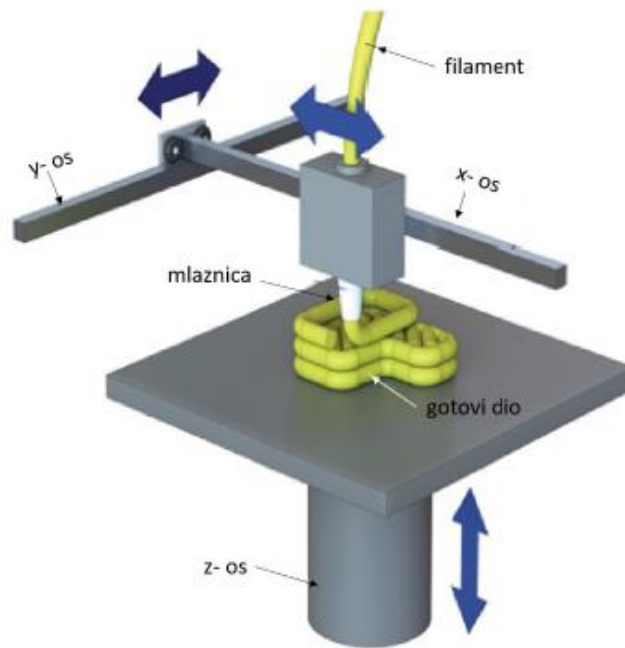


Slika 2. Postupci u proizvodnji aditivnim tehnologijama¹⁰

1.1.1 Proizvodnja rastaljenim filamentom

Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) jedna je od najraširenijih tehnologija aditivne proizvodnje zbog relativno jednostavne metode ispisa i velikog izbora različitih materijala. FFF tehnologiju moguće je na masovnom tržištu naći još i pod nazivom taložno očvršćivanje (engl. *Fused Deposition Modeling*, FDM).

Ova tehnologija AP zasniva se na procesu ekstruzije. Termoplastični materijal u obliku filameta istiskuje se kroz pokretnu mlaznicu, te tako nanosi na podlogu. Mlaznica, koja je upravljana s pomoću računala, pomiče se u x-y smjeru i ispušta materijal ovisno o postavljenom modelu. Prilikom ekstruzije kroz mlaznicu, materijal je u omekšanom stanju i pri sobnoj temperaturi, često i uz korištenje ventilatora, brzo očvršćuje. Potrebno je održavati temperaturu rastaljenog materijala nešto iznad temperature očvršćivanja. Cijeli sustav je u temperiranoj okolini, čime se smanjuje potrošnja energije. Nakon što je prvi sloj izrađen, radna podloga, koja se pomiče u smjeru z - osi, spušta se za visinu idućeg sloja (te na taj način definira debljinu sloja) i zatim se ekstruzijom nanosi novi sloj. Čitav postupak ponavlja se sve dok se ne izradi zadani oblik.^{7,11,15}



Slika 3. Postupak proizvodnje rastaljenim filamentom¹⁶

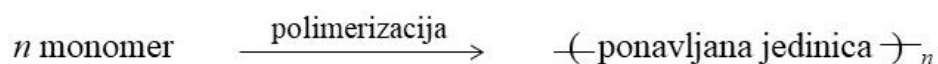
Prednosti ove tehnologije su brz i siguran rad, mogućnost istovremene izrade više objekata, dostupnost velikog izbora različitih materijala, mogućnost naknadne obrade, bojanja, bušenja, pjeskarenja. Također, FFF pisači imaju niže cijene u odnosu na ostale 3D-pisače, niže troškove opreme i troškove obrađenih materijala, kompaktni su i zahtijevaju minimalne laboratorijske preinake prilikom njihove nabave.¹⁷

Neki od nedostataka FFF tehnologije su vidljive linije između slojeva, potreba za naknadnom obradom, potporna struktura koja je vrlo često nužna prilikom izrade, nepredvidivo skupljanje plastomernog materijala za vrijeme hlađenja što uzrokuje promjenu oblika konačnog oblika.¹⁷

2.2 Polimeri

Polimeri (grč. *poly* – mnogo te grč. *mer* – jedinica) su makromolekule koje nastaju kombinacijom mnogo malih cjelina koje se duž lanca ponavljaju pravilnim ili slučajnim redoslijedom. Male cjeline, odnosno molekule, od kojih se sastoji polimer nazivaju se monomeri (grč. *mono* – jedan), a jedinica koja se ponavlja tvoreći makromolekulu se naziva ponavljajuća jedinica. Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa čiji rasponi mogu biti od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna.^{18,19}

Ako je u makromolekuli prisutna samo jedna vrsta ponavljajuće jedinice takva se makromolekula naziva homopolimer, dok prilikom sinteze makromolekule od više vrsta ponavljajućih jedinica nastaje kopolimer. Broj ponavljajućih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, \overline{DP} (engl. *Degree of polymerization*), a njegov produkt s molekulskom masom ponavljane jedinice (M_0) tvori molekulsku masu polimera (M_n).^{18,19}



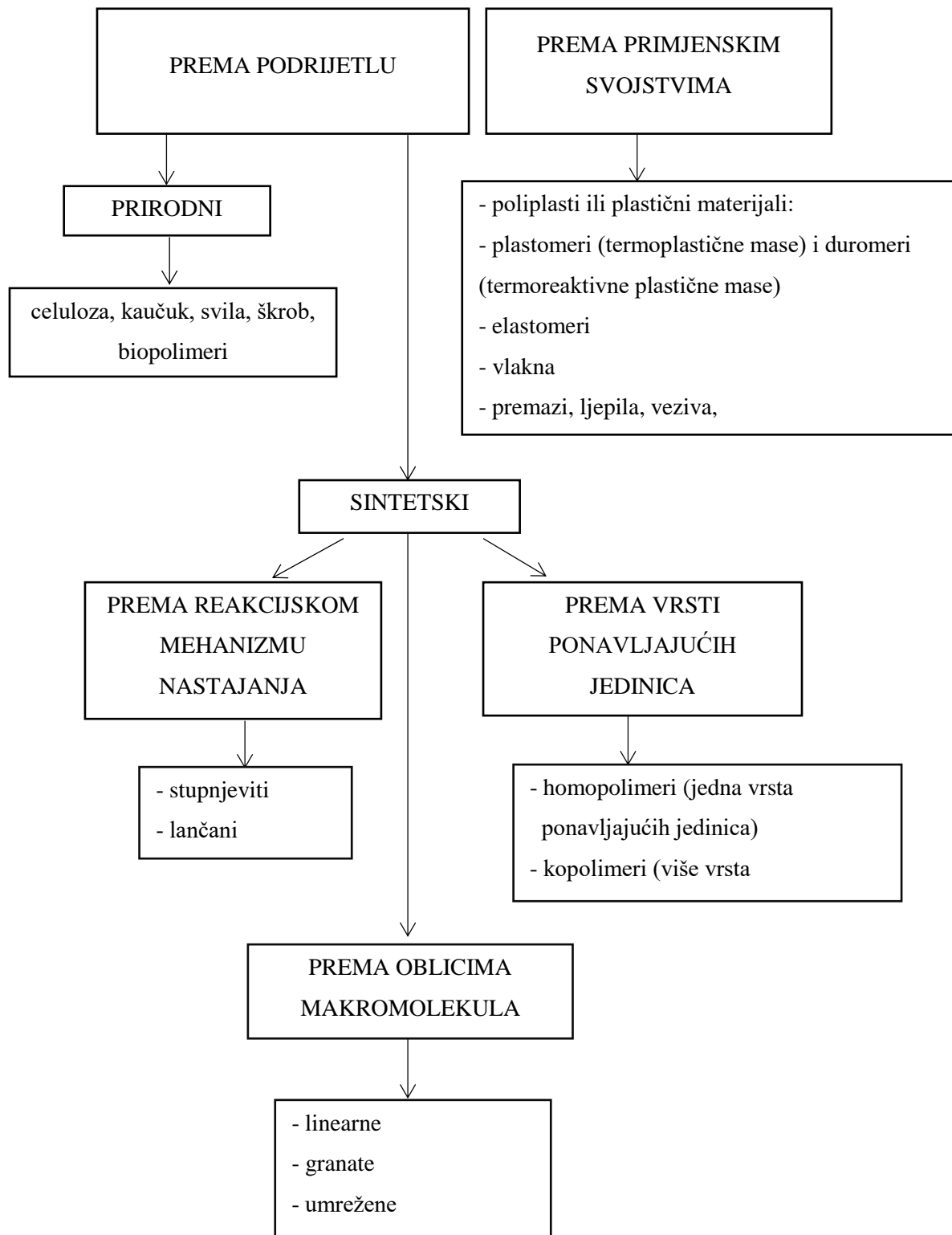
$$\overline{M}_n = \overline{DP} M_0 \quad \text{odnosno} \quad \overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

Polimeri su najčešće organskog podrijetla i sastoje se najčešće od ugljika, vodika, dušika, kisika i sl., a rjeđe sadrže i druge, anorganske elemente poput klora, sumpora, fluora, silicija, pa ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri.

Polimerne tvari dobivaju se sintetskim metodama procesima polimerizacije pri određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, u posebnim reaktorskim sustavima uz primjenu topline i tlaka. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj monomeri, niskomolekulski spojevi, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama preko funkcionalnih skupina, tvore makromolekule odnosno molekule polimera.¹⁸

2.2.1 Podjela polimera

Polimerne tvari moguće je podijeliti na nekoliko načina i skupina:¹⁸



2.2.2 Svojstva polimera

Svojstva polimera omogućuju različitu primjenu polimernih materijala. Definiraju se kao značajke koje se određuju standardnim metodama ispitivanja. Glavna podjela svojstva polimera je na mehanička i nemehanička svojstva. Mehanička svojstva polimera opisuju ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja od kojih su najznačajnija čvrstoća, tvrdoća i žilavost. Neka od najznačajnijih nemehaničkih svojstava su gustoća, toplinska i električna svojstva, otpornost na djelovanje agresivnih medija te toksičnost.²⁰

2.2.2.1 Mehanička svojstva

- *Čvrstoća* – iznos naprezanja prilikom loma samog polimera, odnosno svojstvo materijala da pruža otpor djelovanju sile. Lomovi mogu biti žilavi i krti. Žilavi lom karakterizira značajnija deformacija materijala prije samog loma, dok je krti lom kada dođe do iznenadnog loma ispitivanog materijala uz relativno malu deformaciju. Omjer najveće vlačne sile ili posmika što ih tijelo može podnijeti i površina plohe presjeka smatra se čvrstoćom materijala te se eksperimentalno utvrđuje statičkim vlačnim pokusom na kidalici. Vlačna čvrstoća je kod statičkog vlačnog pokusa naprezanje pri najvećoj sili.^{20,21}
- *Tvrdoća* – otpornost materijala prema prodiranju nekog drugog, znatno tvrdog tijela. Materijal koji je tvrdi može zaparati mekši i pritom ostaviti trag na njemu. Mjerenje tvrdoće jedan je od najraširenijih postupaka na području ispitivanja mehaničkih svojstava obzirom da je mjerenje vrlo jednostavno i brzo. Može se definirati i kao otpor materijala prema plastičnoj deformaciji. Materijal s većom tvrdoćom otporniji je na trošenje.^{22,23}
- *Žilavost* – otpornost materijala na lom. Mjera otpornosti na lom uglavnom je utrošena energija na razdvajanje čestica materijala. Ta energija ovisi o vrsti materijala, čvrstoći veza, temperature materijala pod opterećenjem, načina i smjera širenja pukotine.²⁴

2.2.2.2 Nemehanička svojstva

- *Gustoća* – definira se kao omjer mase i volumena. Gustoća polimernih materijala je relativno mala, od 900 kg/m^3 do 1000 kg/m^3 , jer su strukture makromolekula polimernih materijala sastavljeni od relativno laganih elemenata. Gustoću polimernih materijala moguće je povećati dodatkom aditiva.²⁰
- *Toplinska i električna svojstva* – polimerni materijali su u pravilu dobri toplinski izolatori. Polimer prolazi kroz tri deformacijska stanja tijekom zagrijavanja i hlađenja: na početku zagrijavanja polimer je u staklastom stanju, kada postigne tzv. temperaturu staklastog prijelaza prelazi u viskoelastično stanje, a daljnjim zagrijavanjem prelazi u kapljasno stanje te počinje teći. Polimeri imaju dobra dielektrična svojstva zbog čega ih se može koristiti kao električne stabilizatore.^{18,20}
- *Otpornost na djelovanje agresivnih medija* – polimerni materijali, u usporedbi s većinom klasičnih materijala, imaju vrlo dobru otpornost na djelovanje agresivnih medija. Organske tvari koje su često slične polimernim materijalima po molekulskoj strukturi, mogu prodrijeti u strukturu polimera i time izazvati bubrenje i čak otapanje.²⁰
- *Toksičnost* – određeni monomeri i aditivi koji se koriste pri proizvodnji polimernih materijala mogu negativno djelovati na sastavnice okoliša, ali i na ljudsko zdravlje. Otrovnost komponente sve više nestaju sa tržišta, obzirom da se uvode sve stroži ekološki zahtjevi.²⁰

2.2.3 Polimerne mješavine

Polimeri se rijetko upotrebljavaju u izvornom obliku, onako kako nastaju polimerizacijom, već im se primješavaju mnogobrojni aditivi (dodaci), koji im dodani i u malim udjelima bitno poboljšavaju neka svojstva kao što su mehanička, kemijska, površinska, optička, postojanost prema toplini i svjetlosti, preradljivost i druge te tako postaju tehnički uporabljivi materijali. Miješanjem dvaju ili više polimera dobivaju se polimerne mješavine s novim ili poboljšanim kemijskim i fizikalnim svojstvima. Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su svojstvima komponenata, odnosno morfologijom mješavina i međudjelovanjima pojedinih komponenata u mješavinama.^{25,26}

Za razvoj novih polimernih mješavina najčešće je glavni razlog poboljšanje mehaničkih svojstava materijala, ali dodatni razlozi mogu biti:

- Razvoj materijala željenih svojstava
- Poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
- Prilagodba svojstva mješavine zahtjevima kupca
- Poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina kako bi bili bolji u odnosu na pojedine polimere u mješavini
- Dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem
- Industrijsko recikliranje²⁶

2.2.3.1 Poliolefini

Poliolefini spadaju u plastomere s kompleksnom makromolekulskom strukturom. To su spojevi koji se sastoje od niza molekula sastava (C_nH_{2n}), a na glavni ugljikov lanac, osim vodikovih atoma vezane su i CH_2 skupine. Karakterizira ih široka raspodjela molekulskih masa zbog razlike u građi kratkih i dugih bočnih lanaca te visoke kristalnosti i velikog broja sferolitnih kristala različite orijentacije. Također, imaju nisku gustoću koja ima utjecaj na njihova primjenska svojstva.^{26,27}

Poliolefini spadaju u najveću skupinu komercijalnih plastomera zbog dobre kombinacije kemijskih i fizikalnih svojstava, niske cijene i mogućnosti recikliranja. Polietilen (PE) i polipropilen (PP) kao najpopularniji i najzastupljeniji komercijalni polimeri spadaju u poliolefine, no tu su još i polibuten, poliizobuten i drugi. Svojstva značajna za miješanje u talini su izvrsna dielektrična svojstva, nepolarost, velika viskoznost taljevine, velika elastičnost i čvrstoća taljevine. Dostupnim metodama prerade, primjerice ekstrudiranjem, injekcijskim prešanjem i puhanjem, lako se obrađuju.^{28,29}

2.3 Reaktori

Kemijski reaktor je glavni dio svakog kemijskog procesa u kojem tijekom kemijske reakcije dolazi do konverzije reaktanata u produkte. Obzirom da kemijskih reakcija ima vrlo mnogo, u koje su uključene elektrokemijske, biokemijske i dr., reakcijski uvjeti kao što su temperatura i tlak, mogu biti vrlo različiti. Osnovni tipovi kemijskog reaktora i njihove karakteristike su:

- Kotlasti (šaržni) reaktor – zatvoren sustav, nema izmjene tvari s okolinom, dobro miješanje čime se postiže homogenost sastava reakcijske smjese i temperature, nestacionarnost rada
- Protočno-kotlasti reaktor – otvoren, protočni sustav, tijekom reakcije reakcijska smjesa može ulaziti ili izlaziti, moguć stacionaran i nestacionaran rad uz dobro miješanje,
- Cijevni reaktor – kontinuiran, stacionaran rad i približno idealno miješanje

Svaki od navedenih reaktora moguće je dalje podijeliti obzirom na broj faza u reaktoru (npr. plin i kapljevina), na toplinski režim rada (npr. adijabatski ili izotermni) te na moguću prisutnost i različit oblik katalizatora.^{30,31}

2.3.1 Mikroreaktori

Mikroreaktorski sustavi pronalaze sve veću primjenu u različitim poljima kao što su kemijska industrija, biotehnologija, farmaceutska industrija, medicina i druge. Mikroreaktori su umanjeni reakcijski sustavi proizvedeni po načelima mikroinženjerstva i mikrotehnologije. Dimenzije kanala mikroreaktora kreću se od 10 μm do 500 μm . Posljedica mikroskopskog mjerila reaktora je kratak difuzijski put molekula što rezultira vrlo visokim reakcijskim brzinama i smanjenjem ograničenja povezanih s prijenosom tvari i topline što je vrlo čest problem u konvencionalnim reakcijskim sustavima. U odnosu na konvencionalne reaktorske sustave, u mikroreaktorima su zabilježene veće konverzije i veća produktivnost.³²

2.3.2 Karakteristike mikroreaktora

Male dimenzije mikrokanala omogućuju upotrebu vrlo malih količina reaktanata i strogu kontrolu procesnih uvjeta čime se povećava ukupna sigurnost procesa.³³

Neke od prednosti mikroreaktora su:³²

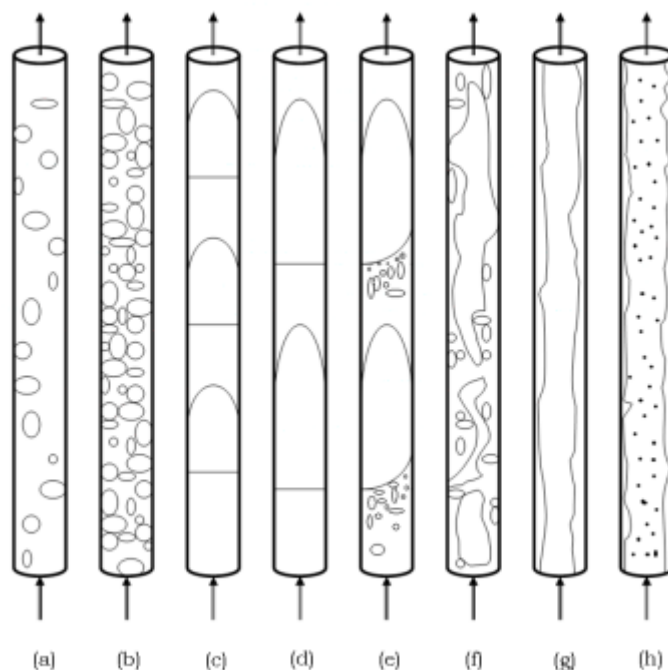
- Učinkovit prijenos tvari i energije
- Kratko vrijeme zadržavanja
- Kompaktnost i jednostavnost dizajna
- Laminarno strujanje
- Male količine katalizatora i otpadnih procesnih struja
- Učinkovito miješanje
- Kratak difuzijski put
- Bolja kontrola procesa
- Smanjena potrošnja energije
- Postizanje visokih iskorištenja
- Sigurnost rada

Jedna od važnijih značajki mikroreaktora je relativno velik omjer površine i volumena koji je kod kanala mikroreaktora u rasponu od $10\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ do $50\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$, kod laboratorijskih reaktora $1000\ \text{m}^2/\text{m}^3$, a proizvodnih reaktora $100\ \text{m}^2/\text{m}^3$. Također, kod mikroreaktora stijenka mikrokanala ima mnogo veći utjecaj nego kod makroskopskih reaktora. Tok fluida najčešće je laminaran, a prijenos tvari i topline veoma kratak što pogoduje provedbi reakcija u kojima su prijenos tvari i topline ograničavajući čimbenici. Neki od nedostataka mikroreaktora su da se zbog malog promjera mikrokanali pri radu sa čvrstim i viskoznim sustavima lako začepuju, pa ih nije uvijek moguće primijeniti kao zamjenu za postojeće reaktorske sustave. U usporedbi s reaktorima većeg mjerila često su prisutne relativno visoke vrijednosti pada tlaka te malena propusnost reaktanata i produkta. Mikroreaktor u pravilu ne može funkcionirati samostalno, za neovisan rad potrebne su pumpe i senzori, te se takva cjelina naziva mikrouređaj.^{31,32}

2.3.3 Strujanje fluida kroz mikrokanale

Dok u klasičnim reaktorima tok fluida može biti laminaran i turbulentan, u mikroreaktorima obično je laminaran. Strujanje fluida u mikrokanalima može se podijeliti u pet osnovnih kategorija.^{34,35}

1. *Mjehuričasto strujanje* – plin u mikrokanalu protječe u obliku sitnih mjehurića kroz kontinuirani tok kapljevine, a koalescencija je minimalna.
2. *Segmentirano (Taylorovo) strujanje* – formiranje velikih, dugačkih mjehurića koji u obliku čepa zauzimaju cijeli promjer kanala čija duljina ovisi o geometrijskim karakteristikama i o materijalu od kojih su izrađeni mikrokanali. U svom radu Kreutzer i sur.³⁶ opisali su mjehuriće različitih dimenzija nastalih kao posljedica promjene uvjeta provedbe procesa.
3. *Uzburkano strujanje* – pri većim brzinama protjecanja plinovite faze, pojavljuju se mali mjehurići na rubovima većih, a povećanjem brzine u sustav unosi se nered.
4. *Strujanje u filmu* – pri vrlo malim linearnim brzinama strujanja (od nekoliko mm/s), kapljevina se giba silazno niz stjenke kanala, a plinska faza prolazi kroz sam centar struajući protustrujno ili slijedeći tok kapljevine.
5. *Anularno strujanje* – javlja se pri velikim brzinama strujanja plinske faze. Kapljevina u obliku tankog filma struji stjenkom kapilare, a unutrašnjost kapilare je ispunjena plinskom fazom i kapljicama kapljevine.³⁷



Slika 4. Strujanje fluida u mikrokanalima: (a,b) mjehuričasto strujanje, (c,d) segmentirano (Taylorovo) strujanje, (e) prijelazno segmentirano-uzburkano strujanje, (f) uzburkano strujanje, (g) strujanje u filmu, (h) anularno strujanje³⁴

2.3.4 Odabir materijala za izradu mikroreaktora

Za izradu mikroreaktora potrebno je odabrati materijal čija svojstva najbolje odgovaraju samom procesu i uvjetima provođenja procesa. Prema tome, odabir materijala ovisi o željenoj primjeni, vrsti mikroreaktora, vrsti reakcije koja se provodi, kemijskoj kompatibilnosti s otapalom i reagensom, korozivnoj otpornosti materijala (ukoliko se radi o korozivnom reakcijskom sustavu), mehaničkim zahtjevima za traženu čvrstoću pri odabranoj temperaturi i tlaku, cijeni, dostupnosti na tržištu, jednostavnosti proizvodnje i o troškovima održavanja sustava. Materijali pogodni za izradu mikroreaktora su: polimerni materijali, staklo, keramika i metali.³⁸

Staklo je najčešće upotrebljavan materijal zbog svojih dobrih svojstava i visoke kemijske otpornosti prema organskim i anorganskim tvarima izuzev fluorovodične kiseline i vruće koncentrirane baze. Osim navedenog, staklo zbog svoje transparentnosti omogućava optičku kontrolu kanala tijekom reakcije.

Keramika je materijal koji se sve više koristi za izradu mikroreaktora zbog iznimno visoke mehaničke otpornosti i kemijske kompatibilnosti koju ostali materijali ne pokazuju. Nedostaci keramike su niska postojanost prema temperaturnim promjenama, niska rastezna čvrstoća i visoka krhkost.

Metali se rijetko upotrebljavaju u elementarnom stanju jer im se zbog poboljšanja kemijskih i mehaničkih svojstava dodaju određeni udjeli drugih metala i nemetala pri čemu nastaju legure. Najčešće se za izradu mikroreaktora koriste nehrđajući čelik, titanij, bakar, aluminij, platina, srebro, nikal te razne legure, a dobar su izbor zbog izvanrednih mehaničkih, kemijskih, fizikalnih i toplinskih svojstava.

Polimerni materijali koji se najčešće rabe za izradu mikroreaktora koriste se u obliku polimernih mješavina ili im se dodaju razni aditivi kao što su punila, plastifikatori, UV stabilizatori, antioksidansi i slično, u svrhu poboljšanja uporabnih svojstava. Njihov potencijal leži u niskoj cijeni, jednostavnom korištenju i velikoj fleksibilnosti uređaja. Prilikom odabira polimernih materijala treba voditi računa o reakcijama koje se provode jer su polimeri skloni bubrenju i otapanju. Isto tako, visoke temperature i visoki tlakovi također mogu ograničiti upotrebu polimernih materijala.^{31,38}

Odabir materijala i način izrade ključni su elementi jer imaju izravan utjecaj na površine kanala u kojima se odvijaju reakcije – materijal i način izrade mikroreaktora utječu na hrapavost mikrokanala koja može utjecati na mehanizam prijenosa tvari i topline, odnosno vrstu strujanja fluida te pad tlaka.³⁸

2.4 Biodizel

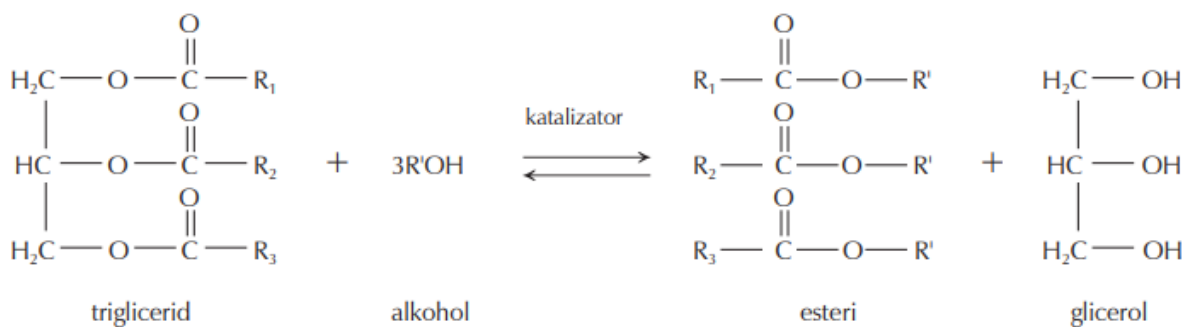
Biodizel je svako kruto, plinsko ili tekuće gorivo proizvedeno direktno iz biomase. Ono je ekološki prihvatljivo alternativno gorivo za dizelske motore s fizikalnim svojstvima vrlo sličnim mineralnim gorivima. Biodizel se sastoji od zasićenih i nezasićenih alkilnih estera masnih kiselina (engl. *Fatty Acid Methyl Ester*, FAME), a na sveukupna svojstva biodizela utječu pojedinačna svojstva i udjeli različitih masnih estera. Neke od strukturnih značajki molekula masnih estera koje utječu na fizikalna i kemijska svojstva goriva su stupanj nezasićenosti, duljina lanca i grananje.³⁹

Biogoriva je moguće podijeliti u tri generacije:

- Prva generacija – proizvode se iz žitarica s visokim sadržajem šećera ili škroba (biometanol, biobutanol) te iz uljarica (biodizel)
- Druga generacija – dobiva se iz iskorištenih ulja iz domaćinstva i lignoceluloze, dijela biomase koji potječe od ostatka proizvodnje žitarica te iz biorazgradivog dijela otpada stabala ili biljaka koji su ciljano uzgojeni za proizvodnju energije
- Treća generacija – biogoriva dobivena iz makroalgi i mikroalgi³⁹

2.4.1 Dobivanje biodizela

Iako se u industrijskoj proizvodnji biodizelskoga goriva primjenjuju različite tehnologije, proizvodnja pomoću transesterifikacije s alkalnim katalizatorom najviše je razvijen način proizvodnje zbog ostvarivanja visokih stupnjeva konverzije masti, odnosno ulja u odgovarajuće estere u kratkom vremenu.³⁹



Slika 5. Transesterifikacija masnih kiselina³⁹

Kao produkti reakcije transesterifikacije nastaju odgovarajući esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol, koji se međusobno ne miješaju. Jedna molekula triglicerida reagira s tri molekule alkohola pri čemu kao produkti nastaju tri molekule monoalkiliranog estera (biodizel) i jedna molekula glicerola (slika 5). Reakcija se odvija postepeno, u tri stupnja, te se kao međuprodukti pojavljuju i diglicerid i monoglicerid.⁴⁰

Reakcije transesterifikacije za dobivanje biodizela uključuju reakciju triglicerida, glavnog sastojka biljnog ulja ili životinjske masti, i nižih alkohola uz prisustvo katalizatora. Od nižih alkohola najčešće se koriste metanol i etanol zbog njihove reaktivnosti i niske cijene. Katalizatori koji se koriste u reakcijama transesterifikacije mogu biti lužnati ili kiseli, a njihov odabir ovisi o sirovini. Lužnati katalizatori se koriste kada nema vode ili vlage u sirovini, a udio slobodnih masnih kiselina u ulju je manji od 0,5%, dok se za veće udjele slobodnih masnih kiselina i prisutnost vode u sirovini preferira upotreba kiselih katalizatora. Lužnati katalizatori koji se najčešće koriste su kalijev hidroksid (KOH) i natrijev hidroksid (NaOH), dok su sumporna kiselina (H_2SO_4), klorovodična kiselina (HCl) i fosforna kiselina (H_3PO_4) najčešći kiseli katalizatori korišteni za reakcije transesterifikacije. Standardno se lužnato katalizirana reakcija transesterifikacije bazirana na metanolu provodi na temperaturi od 60 °C i molarnom omjeru metanol: ulje 6:1.⁴⁰

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Ispitivani materijal

F43 Tough

U ovom radu korišten je F43 Tough, polimerni materijal na osnovi mješavine poliolefina, koji dolazi u obliku filameta promjera 1,75 mm. F43 Tough je čvrst plastomerni polimerni materijal kojeg karakterizira čvrstoća, visoka udarna žilavost, otpornost na utjecaj vlage, toplinska stabilnost itd. Također, materijal je transparentan što je od velike važnosti za ovaj rad, jer omogućava da se vizualno vrlo jednostavno prati kemijska reakcija sinteze biodizela u izrađenom mikroreaktoru od ovog filameta. Proizvođač F43 Tough filameta je Forefront Filament, Engleska.⁴¹

Korištene kemikalije

U ovom radu za test bubrenja i sintezu biodizela korištene su sljedeće kemikalije:

- Demineralizirana voda
- Suncokretovo ulje, Zvijezda plus d.o.o., Hrvatska
- Metanol (Ultra) Gradient HPLC Grade, J. T. BakerTM, SAD
- Etanol, GRAM - MOL d.o.o., Hrvatska
- Glicerol
- Aceton, VWR PROLABO CHEMICALS, Engleska
- Klorovodična kiselina 36,5 %, Kemika, Hrvatska
- Kalijev hidroksid p.a., T.T.T. d.o.o., Hrvatska

3.2 Uređaji za pripravu ispitnih tijela

3.2.1 Hidraulička preša Fontijne

F43 Tough u obliku filameta usitnjen je u granule koje su se stavljale između dviju metalnih ploča obloženih teflonskom folijom. Proces prešanja uzoraka sastojao se od predzagrijavanja koje je trajalo 3 minute nakon čega je slijedilo prešanje u trajanju od 5 minuta na temperaturi od 240 °C (slika 6).



Slika 6. Hidraulička preša Fontijne



Slika 7. Hidraulička preša Dake

3.2.2 Hidraulička preša Dake

Polimerni uzorci su nakon prešanja ohlađeni na sobnu temperaturu u hidrauličkoj preši Dake (slika 7). Preša se hladi vodovodnom vodom koja kroz nju prolazi sustavom cijevi i dobivaju se konačni uzorci koje je potrebno maknuti iz kalupa. Dobiveni polimerni uzorci korišteni su za ispitivanje bubrenja.

3.3 Ispitivanje kemijske otpornosti - test bubrenja

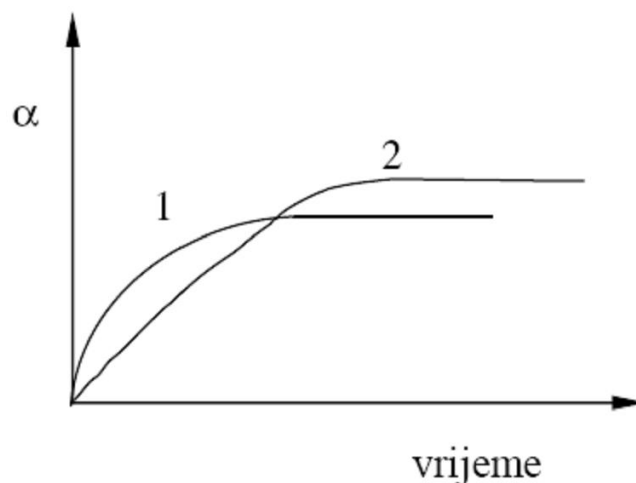
Ispitana je kemijska otpornost F43 Tough filamenta. Kemijska otpornost ispitivala se u demineraliziranoj vodi, biljnom (suncokretovom) ulju, metanolu, etanolu, acetonu, glicerolu te u FAME. Za izradu ispitnih tijela koristile su se hidraulička preša Fontijne i hidraulička preša Dake te su pripremljeni uzorci dimenzija 1 cm x 1 cm x 2 mm. Prije testa bubrenja pločice su vagane (početna masa uzorka) te su zatim uzorci stavljeni u bočicu s odgovarajućim otapalom. Uzorci su se vagali u sljedećim vremenskim intervalima: 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min te nakon 24 h stajanja u otapalu.

Tijekom procesa bubrenja važno je odrediti stupanj bubrenja za ispitivanje polimernih materijala koji će se koristiti u kapljevitim ili plinskim sredinama. Stupanj bubrenja, α je količina tekućine ili njene pare apsorbirane jedinicom mase, a određuje se gravimetrijski ili volumetrijski. Gravimetrijskom metodom mjeri se masa uzorka prije i poslije bubrenja te se računa stupanj bubrenja prema izrazu:⁴²

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

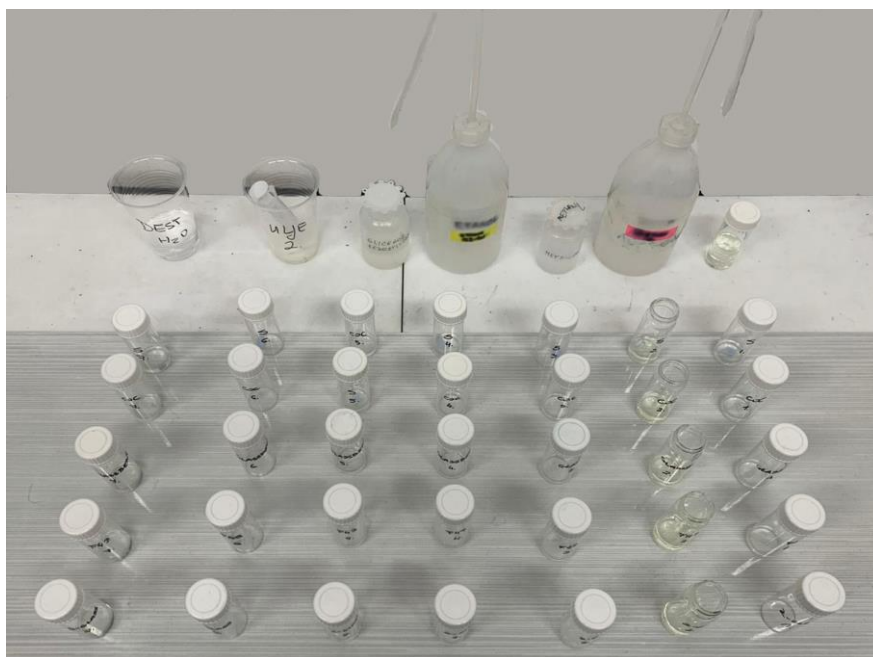
gdje je: m_0 – početna masa ispitivanog polimernog uzorka,
 m – masa nabubrenog polimernog uzorka

Budući da se kod neograničenog bubrenja polimer počinje otapati, a masa uzorka se smanjuje, stupanj bubrenja određuje se samo za polimere ograničenog bubrenja.



Slika 8. Kinetika bubrenja⁴²

Kao što je prikazano na slici 8, stupanj bubrenja mijenja se s vremenom, te nakon nekog vremena postaje konstantan. Početak horizontalnog dijela krivulje odgovara maksimalnom ili ravnotežnom stupnju bubrenja. Uzorak 1 bubri brzo, dok uzorak 2 bubri sporo te ima veći maksimalni stupanj bubrenja od uzorka 1. Ukoliko se uzorci 1 i 2 ostave dovoljno dugo vremena u nekom otapalu, uzorak 2 nabubrit će puno više.⁴²

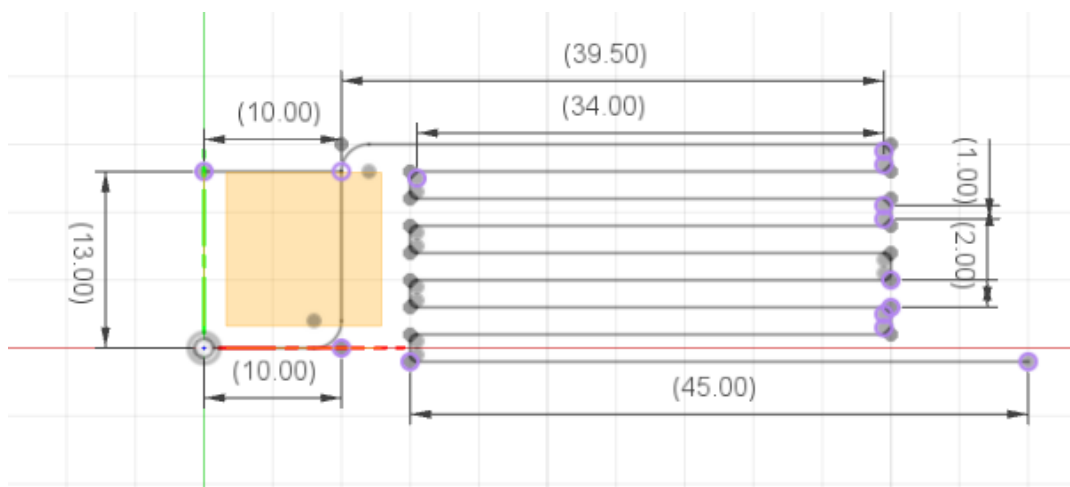


Slika 9. Ispitivanje kemijske otpornosti – test bubrenja

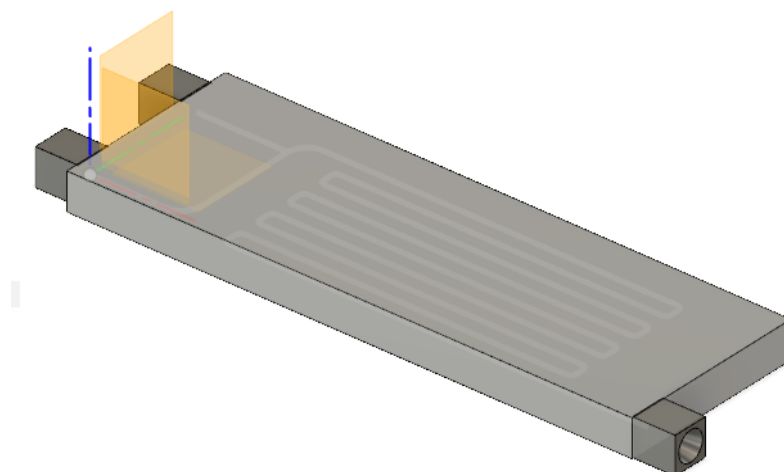
3.4 Računalni programi za 3D-ispis

3.4.1 CAD

Model proizvoda izrađuje se računalom potpomognutim oblikovanjem (CAD, engl. *Computer Aided Design*) u nekom od za to predviđenih programa (Autodesk Fusion 360, Blender, FreeCAD, Catia i dr.). U ovom radu korišten je Autodesk Fusion 360 program pomoću kojeg su izrađeni mikroreaktori dimenzija mikrokanala od 1,0 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,3 mm 0,2 mm i 0,1 mm. Tako izrađeni 3D modeli spremaju u STL datoteku. STL datoteka, model prikazuje kao mrežu povezanih trokuta.



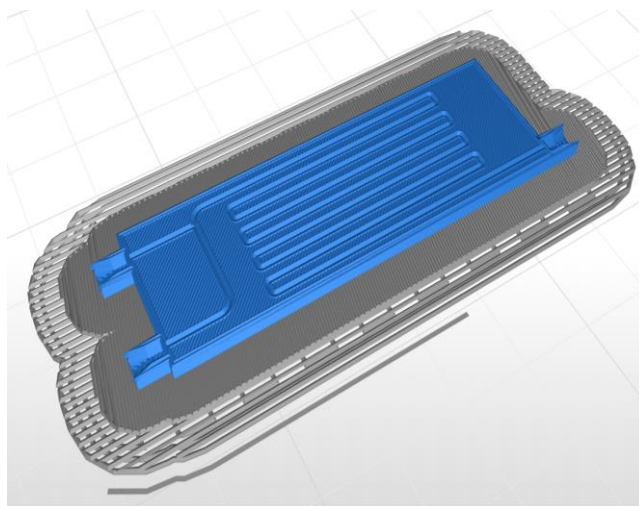
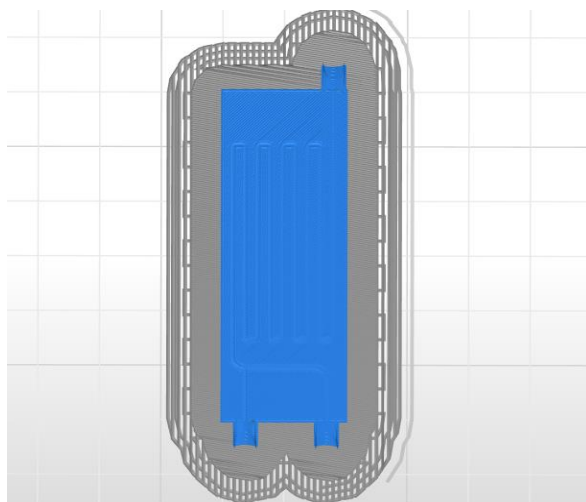
Slika 10. Dimenzije cijevi mikroreaktora



Slika 11. 3D model mikroreaktora

3.4.2 Z-SUITE

Z-SUITE je računalni program, tzv. *slicer* kojim se model u STL datoteci razrezuje u slojeve definirane visine i sprema se u .zcode formatu (slika 12). Predviđen je isključivo za Zortrax uređaje. Ovim računalnim programom omogućeno je podešavanje postavki ispisa kao što je temperatura ispisa, temperatura podloge, brzina ispisa, rezolucija, veličina modela, debljina jednog sloja, vrsta ispune i koliko je potporne strukture potrebno stvoriti kako bi 3D-pisač pravilno ispisao model.



Slika 12. Mikroreaktor u računalnom programu Z-SUITE (*slicer*)

3.5 Uređaj za 3D-ispis

3.5.1 Zortrax M200

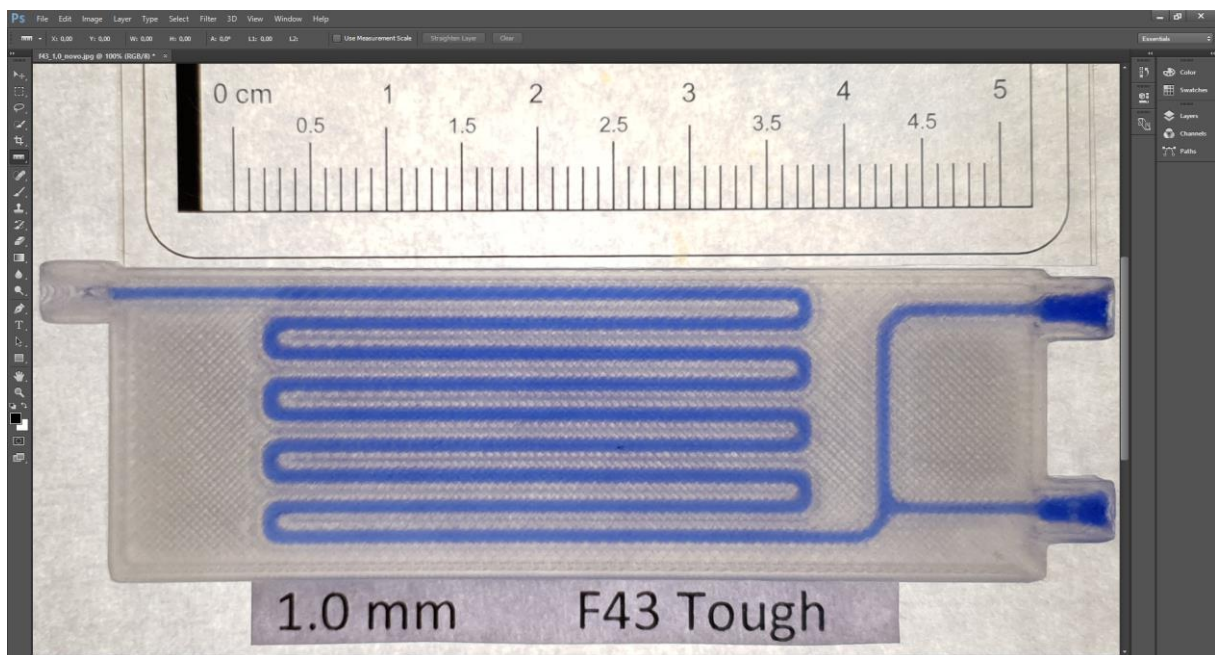
Zortrax M200 je uređaj za 3D-ispis koji se temelji na postupku proizvodnje rastaljenim filamentom (slika 13). Dizajniran je za upotrebu filameta promjera 1,75 mm i kompatibilan je s većinom tipova filamenata koji se nude na tržištu. Zortrax proizvodi vlastite filamente razvijene posebno za potrebe Zortrax pisača. Mali LCD zaslon i broječanik omogućuju brzo kretanje po postavkama ili ispis izravno s kartice. Jednostavan je za korištenje i održavanje, kao i za mijenjanje filamenata. Ekstruder je opremljen s 3 točke zagrijavanja koje omogućavaju protok tekućeg materijala kroz mlaznicu na grijanu platformu. Filament tiskanjem prolazi kroz glavu pisača gdje se materijal zagrijava i tali. Tako rastaljeni materijal se nanosi na radnu podlogu sloj po sloj. Nakon što je nanesen sloj materijala, radna podloga se spušta za razinu debljine sloja te se nastavlja ekstrudiranje novog sloja materijala sve dok se ne izradi konačan model.⁴³



Slika 13. 3D-pisač Zortrax M200

3.6 Određivanje stvarnog promjera mikrokanala

Budući da je F43 Tough filament transparentan materijal, dobiveni mikroreaktori ispitani su propuštanjem plavo obojane vode kroz mikrokanale, što je omogućilo određivanje prohodnosti kanala, stvarnog promjera kanala te uočavanje mogućih deformacija. Obojana voda pripremljena je otapanjem pigmenta Nile Blue A u vodovodnoj vodi. Kako bi se odredio stvaran promjer mikrokanala ispisanih mikroreaktora, korišten je program Adobe Photoshop CC 2015 (slika 14). Ispisani mikroreaktori fotografirani su pored folije s referentnim linijama s kojima se stavlja u odnos. Mjereni su pikseli referentnih linija na foliji (koji broj piksela odgovara 1 mm) te mikrokanala obojenog plavom bojom. Pomoću odnosa poznatih vrijednosti piksela i duljine (promjera), određen je stvarni promjer mikrokanala.



Slika 14. Određivanje stvarnog promjera mikrokanala u programu Adobe Photoshop CC 2015

3.7 Određivanje reakcijskog volumena

Reakcijski volumen je volumen u kojem se odvija reakcija. Na slici 15 prikazani su mikrokanali mikroreaktora gdje se mogu vidjeti 2 ulaza, put predviđen za odvijanje reakcije i izlaz (s lijeva na desno). Reakcija počinje u svijetlo plavom dijelu mikrokanala, gdje se spajaju dva reaktanta. Kako bi se odredio reakcijski volumen vagani su prazni mikroreaktori sa suhim kanalima i mikroreaktori napunjeni plavo obojanom vodom. U proračunu za gustoću plavo obojane vode koristila se gustoća čiste vode uz pretpostavku da mala količina otopljenog pigmenta zanemarivo utječe na gustoću vode. U mikrokanale je pomoću šprice propuštena plavo obojana voda kroz dio mikroreaktora predviđen za izlaz, pazeći da u mikrokanalima nema zaostalog zraka i da ispunjen dio bude samo onaj u kojem se odvija reakcija. Zbog lakšeg skupljanja produkta u vijalu, na izlazu iz mikroreaktora spojena je teflonska cjevčica čiji je volumen također uzet u obzir prilikom određivanja reakcijskog volumena. Reakcijski volumen važno je izračunati kako bi se za dalju provedbu eksperimenta moglo zadati vrijeme zadržavanja reakcije koja se provodi.

$$V_{\text{reakcijski}} = \frac{m(\text{puni}) - m(\text{prazni})}{\rho(\text{vode})}$$



Slika 15. Prikaz mikrokanala

3.8 Sinteza biodizela

3.8.1 Sinteza biodizela u šaržnom (kotlastom) reaktoru

Za provedbu sinteze biodizela (FAME) korišten je kotlasti reaktor opremljen uljnom kupelji, magnetnom miješalicom i hladilom za povrat para metanola (slika 16). Radi se o lužnato kataliziranoj transesterifikaciji baziranoj na metanolu koja se standardno provodi pri temperaturi od $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ te je reakcija provedena na toj temperaturi u trajanju od 3 sata. Količina metanola odabrana je da približno odgovara molarnom omjeru metanol : ulje 6:1, te su prilikom izračuna korišteni literaturni podatci za molarnu masu suncokretova ulja ($M = 876\text{ g/mol}$). Korišten je kalijev hidroksid kao katalizator, te je uzeto 1 % katalizatora prema masi ulja.

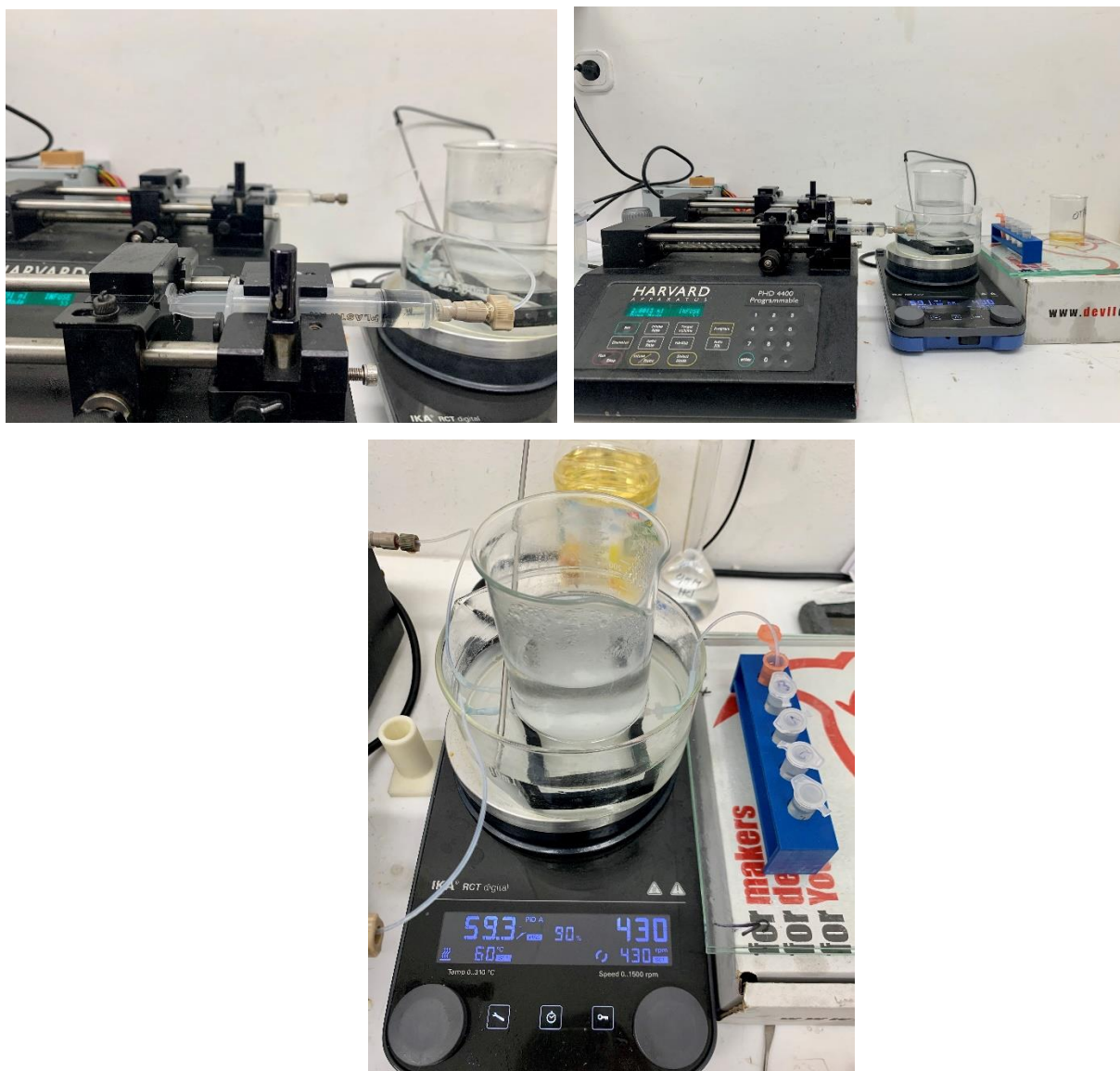
Na analitičkoj vagi izvagano je 0,900g KOH, 19,818g metanola u kojem se otapa kalijev hidroksid i 90,0 g suncokretovog ulja te su stavljeni u kotlasti reaktor. Oba su reaktanta prethodno zagrijana na temperaturi od $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kada je reakcija završena, smjesa se prebacila u lijevak za odjeljivanje te je tako ostavljena preko noći kako bi se sirovi biodizel odvojio od glicerinske faze s neizreagiranim metanolom i kalijevim hidroksidom. Nakon što su se faze odijelile, izdvojio se dobiveni čisti biodizel koji služi za pripremu otopina za dobivanje baždarnog dijagrama.^{3,16}



Slika 16. Sinteza biodizela u šaržnom (kotlastom) reaktoru

3.8.2 Sinteza biodizela u mikroreaktoru

Korišteni mikroreaktori za sintezu biodizela su oni sa prohodnim mikrokanalima, promjera 1,0 mm, 0,8 mm i 0,5 mm. Za provedbu sinteze biodizela u mikroreaktorima korištene su dvije pumpe Harvard apparatus PHD 4400 programmable koje služe za podešavanje protoka reaktanata u mikroreaktor. Na svaku od njih stavlja se po jedna *Luer Lock* šprica, jedna napunjena suncokretovim uljem, a druga svježe pripremljenom otopinom metanola i kalijeva hidroksida. Na šprice su se povezale teflonske cjevčice koje su na krajevima spojene na polipropilenske reduktore teflonskom trakom. Polipropilenski reduktori stavljaju se u konus konektora mikroreaktora te ih se izvana pričvrsti pomoću smole. Mikroreaktor je bio smješten u vodenu kupelj, a voda je grijana magnetskom miješalicom IKA RCT digital (slika 17). Temperatura u vodenoj kupelji održavana je na temperaturi od $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 17. Aparatura za sintezu biodizela u mikroreaktoru

Svježe je pripremljena otopina metanola i kalijevog hidroksida, koncentracije $\gamma_{\text{KOH, metanol}} = 36,04 \text{ g/L}$, a održavani jednaki volumni omjer ulja i metanola od 4:1 (bez obzira na ukupni protok) i koncentraciju KOH u metanolu odgovara 1 % katalizatora prema masi ulja.

Prema zadanom vremenu zadržavanja u mikroreaktoru i prethodno određenom reakcijskom volumenu mikroreaktora, podešavan je protok u špicama. Prilikom pokretanja pumpi ili promjene protoka čekalo se 4 vremena zadržavanja (4τ) prije početka skupljanja uzorka u vijalu, kako bi se postiglo stacionarno stanje u sustavu.

Zadana vremena zadržavanja bila su: $\tau = 0,5 \text{ min}$, 1 min , 2 min , 4 min i 10 min . Kada je odrađena sinteza biodizela u svakom reaktoru sa navedenim vremenom zadržavanja, ponovljena je sinteza sa vremenom zadržavanja $\tau = 0,5 \text{ min}$ zbog uvida u ponovljivost.

Dobiveni produkt skupljao se u vijalama od $1,5 \text{ mL}$ u koje je neposredno prije hvatanja produkta stavljeno $0,5 \text{ mL}$ klorovodične kiseline koncentracije $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/L}$ koja služi za zaustavljanje reakcije. Prije analize na FTIR-u uzorci su centrifugirani 3 minute na 14000 o/min kako bi se biodizel odvojio od vodene faze, odnosno klorovodične kiseline.

3.9 Karakterizacija biodizela

3.9.1 Određivanje konverzije FTIR-om

Priprema baždarnih otopina za određivanje udjela biodizela

Biodizel dobiven šaržnom reakcijom korišten je za izradu baždarnog pravca jer je pretpostavljeno da se radi o čistom biodizelu bez zaostalog neizreagiranog ulja. Baždarne otopine pripremljene su miješanjem različitih volumena suncokretovog ulja i biodizela. Određeni volumeni biodizela i suncokretovog ulja dodavali su se automatskom pipetom u vijalu, do ukupnog volumena od 1 mL. Uzorci su se istovremeno vagali na analitičkoj vagi te su se iz razlike masa odredili maseni udjeli biodizela u njima. Tablica 1 prikazuje pripremljene uzorke s odgovarajućim masenim udjelom biodizela.

Tablica 1. Uzorci smjesa biodizela i ulja za izradu baždarnog dijagrama

Uzorak	w (biodizel)
0	0,0000
10	0,0943
20	0,1910
30	0,2696
50	0,4737
70	0,6558
80	0,7813
90	0,8986
99	0,9869
100	1,0000

Snimali su se infracrveni spektri uzoraka, a dobiveni spektrogrami korišteni su za određivanje područja gdje dolazi do odstupanja u spektrima odnosno visini signala ovisno o koncentraciji ulja i biodizela.

3.9.2 FTIR analiza

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) je kvalitativna metoda koja se zasniva na prolaženju infracrvenog zračenja kroz uzorak. Dio zračenja je apsorbiran od strane uzorka, a dio prolazi kroz njega. Dobiva se infracrveni spektar koji predstavlja molekularnu apsorpciju ili transmitanciju, te je karakterističan za svaku molekulu („otisak prsta“ molekule). Analiza je brza, ne destruktivna i ne zahtjeva posebnu pripremu uzorka.⁴⁴

FTIR spektri snimljeni su na spektrofotometru PerkinElmer Spectrum One opremljenom s ATR (prigušena totalna refleksija, engl. *Attenuated Total Reflection*) dodatkom, u mjernom području od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} (slika 18.). Mjerenje se provodilo na način da je kap uzorka uzeta staklenim štapićem i prenesena na ATR kristal. Snimljeni su spektri uzoraka dobivenih sintezom u mikroreaktorima kojima se određivala konverzija i spektri čistog ulja koji su služili kao reference.



Slika 18. Perkin Elmer Spectrum One infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

Karakteristične skupine koje uzrokuju razlike u spektrima između ulja i biodizela navedene su u tablici 2. Pomoću njih, odnosno promjena u adsorpciji, može se pratiti napredovanje reakcije.

Tablica 2. Karakteristične skupine za ulje i FAME³

Maksimum adsorpcije / cm^{-1}	Skupina	Ulje (trigliceridi)	FAME (ester masne kiseline)
1445	CH_3 asimetrično savijanje	-	+
1370 – 1400	OCH_2 grupa u glicerolnim skupinama glicerida	+	-
1238 - 1248	O-H deformacija	+	+
1200	OCH_3 rastezanje	-	+
1170	C-O-C rastezanje, C-C rastezanje	+	+
1100	O- CH_2 -C asimetrično savijanje	+	-

3.9.3 Plinska kromatografija (GC)

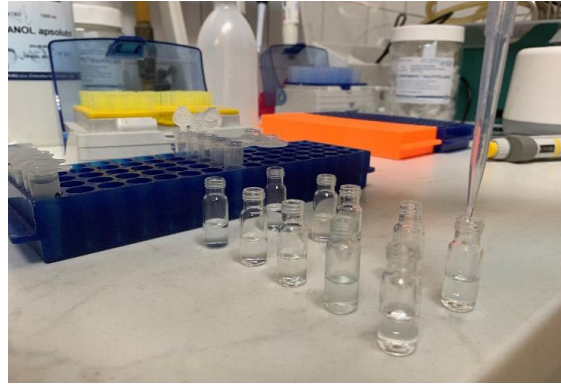
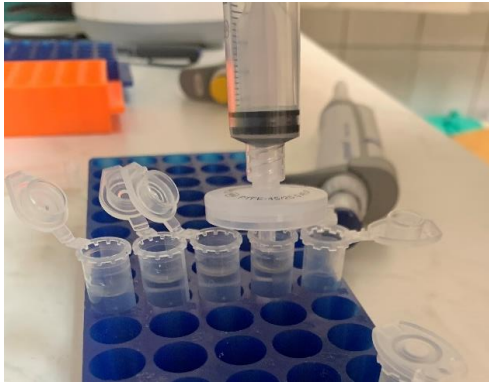
Plinska kromatografija (engl. *Gas Chromatography*, GC) je metoda separacije u kojoj se komponente uzorka razdjeljuju između stacionarne faze i mobilne plinske faze. Kao nepokretna faza koristi se selektivna tekućina velike viskoznosti ili selektivna krutina, dok je pokretna faza inertni plin. Uzorak se u plinski kromatograf unosi u injektor gdje isparava i dalje prenosi na kolonu pomoću plina nosioca. Komponente uzorka se zatim razdvajaju između stacionarne i mobilne faze unutar kolone. Nakon izlaska iz kolone analit i plin nosilac prolaze do detektora koji daje odziv na neko fizikalno-kemijsko svojstvo analita pri čemu nastaje električni signal, a računalo daje integrirani kromatogram. Postoji više vrsta detektora. Neki su univerzalni, a neki su osjetljivi samo na pojedine komponente.⁴⁵



Slika 19. Plinski kromatograf (GC) Shimadzu GC-2014 s FID detektorom

Određivanje udjela metilnih estera masnih kiselina (i glicerola) u biodizelu plinskom kromatografijom

Udio metilnih estera masnih kiselina u sintetiziranom biodizelu određen je na plinskom kromatografu (GC-2014 s FID detektorom (slika 19), kolona: Zebron ZB-WAX ($L = 30$ m, $I.D. = 0,53$ mm, $d = 1,00$ μ m), plin nosioc: helij, $p = 22,4$ kPa;) uz etanol kao otapalo. U eppendorficu je mikropipetom odmjereno 1800 μ L etanola i 200 μ L biodizela, kako bi razrjeđenje bilo 10x, odnosno 1980 μ L etanola i 20 μ L biodizela za razrjeđenje 100x, kako bi dobivene vrijednosti bile u rasponu baždarnog dijagrama. Sadržaj u eppendorfici je zatim dobro promiješan na vortex mješalici te je profiltriran na filteru za šprice (nesterilni Hydrophobic PTFE Syringe filteri, pora: 0,45 μ m, promjer: 25 mm) u drugu eppendorficu iz koje je sadržaj raspodijeljen u tri vijalice koje su zatim analizirane na GC-u (slika 20).



Slika 20. Priprema uzoraka za GC analizu

4 REZULTATI I RASPRAVA

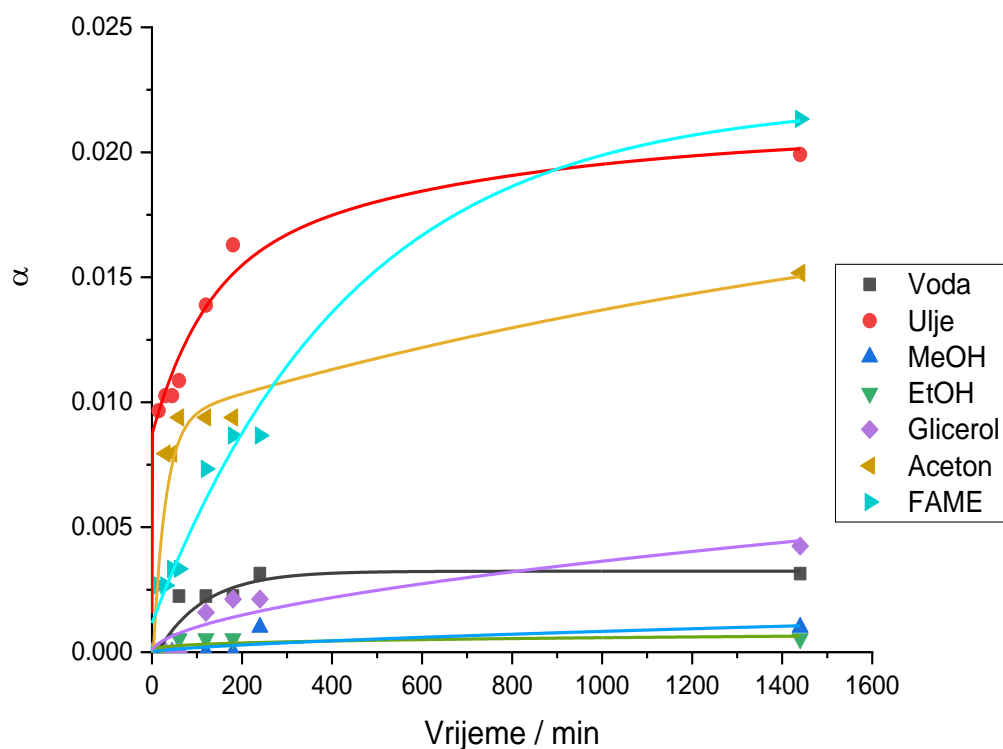
4.1 Rezultati testa bubrenja

Bubrenje je proces povećanja volumena čvrste tvari ili gela uzrokovan apsorpcijom plina ili kapljevine.⁴⁶ Otapalo može brže ili sporije prodirati između lanaca polimernih materijala, što ovisi o veličini molekule ili polarnosti. Važno je ispitati utjecaj otapala na materijal koji će se zajedno s njima koristiti za eksperimentalni dio. Rezultati testa bubrenja za materijal F43 Tough u vodi, ulju, metanolu, etanolu, glicerolu, acetonu i FAME prikazani su na tablici 3 i slici 21. Materijal F43 Tough je smjesa poliolefina i nepolaran je materijal. Iz tog razloga nepolarna otapala imaju najveći utjecaj na ovu vrstu materijala, dok polarna vrlo malo utječu.

Iz rezultata je vidljivo kako voda kao izrazito polarno otapalo nema gotovo nikakav utjecaj na ovaj materijal, stupanj bubrenja iznosi tek 0,3 % nakon 1440 minuta. Metanol, etanol i glicerol također imaju slab utjecaj na F43 Tough, sa stupnjem bubrenja manjim od 0,5 %. Ulje i FAME su pokazali najveći utjecaj na ispitivani materijal, što je bilo i za očekivati obzirom da se radi o nepolarnim otapalima. Stupanj bubrenja ulja i FAME iznosi 2 % nakon 24 sata. Materijal je otporniji na aceton nego na ulje i FAME, sa stupnjem bubrenja od 1,5 %. Iako dolazi do malog utjecaja otapala na F43 Tough, nepolarna jače utječu a polarna manje, materijal je dovoljno otporan za rad sa ovim otapalima.

Tablica 3. Rezultati testa bubrenja za F43 Tough

F43 Tough							
	Demineralizirana voda	Ulje	Metanol	Etanol	Glicerol	Aceton	FAME
t / min	α	α	α	α	α	α	α
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
30	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,008	0,003
45	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,008	0,003
60	0,002	0,011	0,000	0,001	0,000	0,009	0,003
120	0,002	0,014	0,000	0,001	0,002	0,009	0,007
180	0,002	0,016	0,000	0,001	0,002	0,009	0,009
240	0,003	/	0,001	/	0,002	/	0,009
1440	0,003	0,020	0,001	0,001	0,004	0,015	0,021



Slika 21. Grafički prikaz rezultata testa bubrenja za F43 Tough

4.2 3D-ispis mikroreaktora

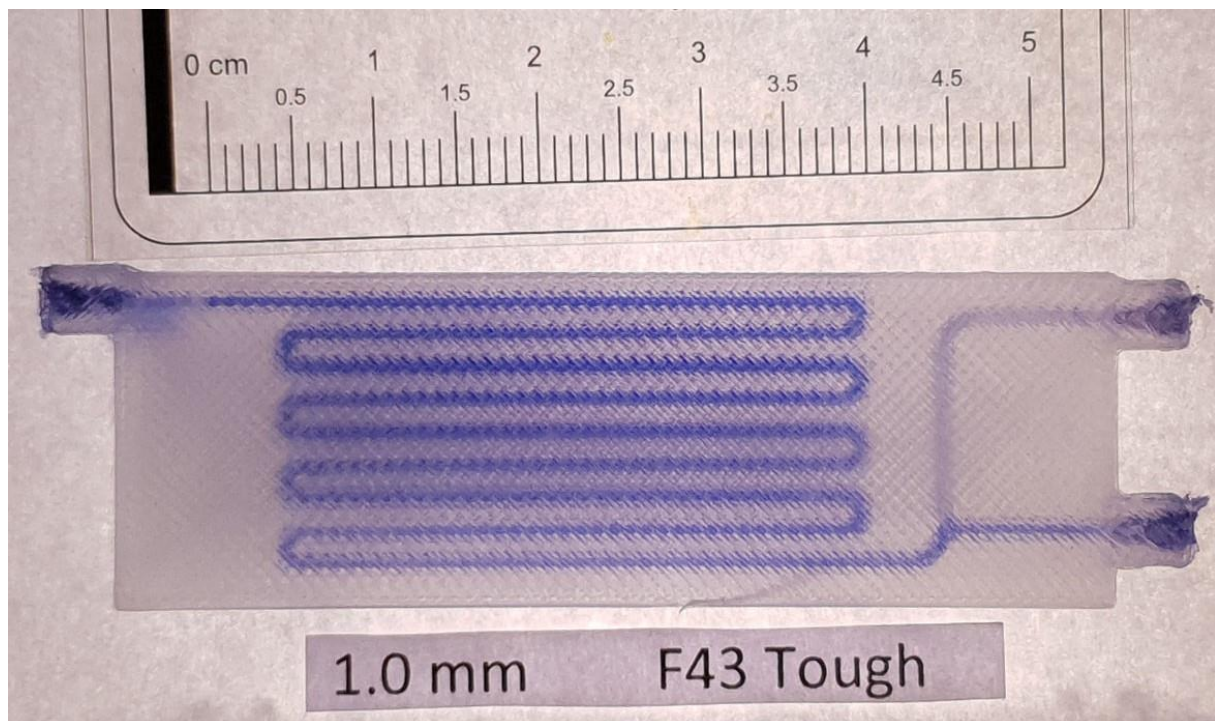
Ispitana je mogućnost ispisa modela mikroreaktora pomoću F43 Tough filameta dimenzija mikrokanala od 1,0 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,3 mm, 0,2 mm i 0,1 mm. Nakon što su pronađeni optimalni uvjeti za 3D-ispis (tablica 4), ispitana je mogućnost ispisa mikroreaktora različitih dimenzija mikrokanala u cilju dobivanja prohodnih mikrokanala. Prohodnost se ispitivala s plavo obojenom vodom koja se propuštala pomoću šprice u mikrokanale.

Tablica 4. Optimiranje uvjeta za filamente F43 Tough na Zortrax 3D pisaču

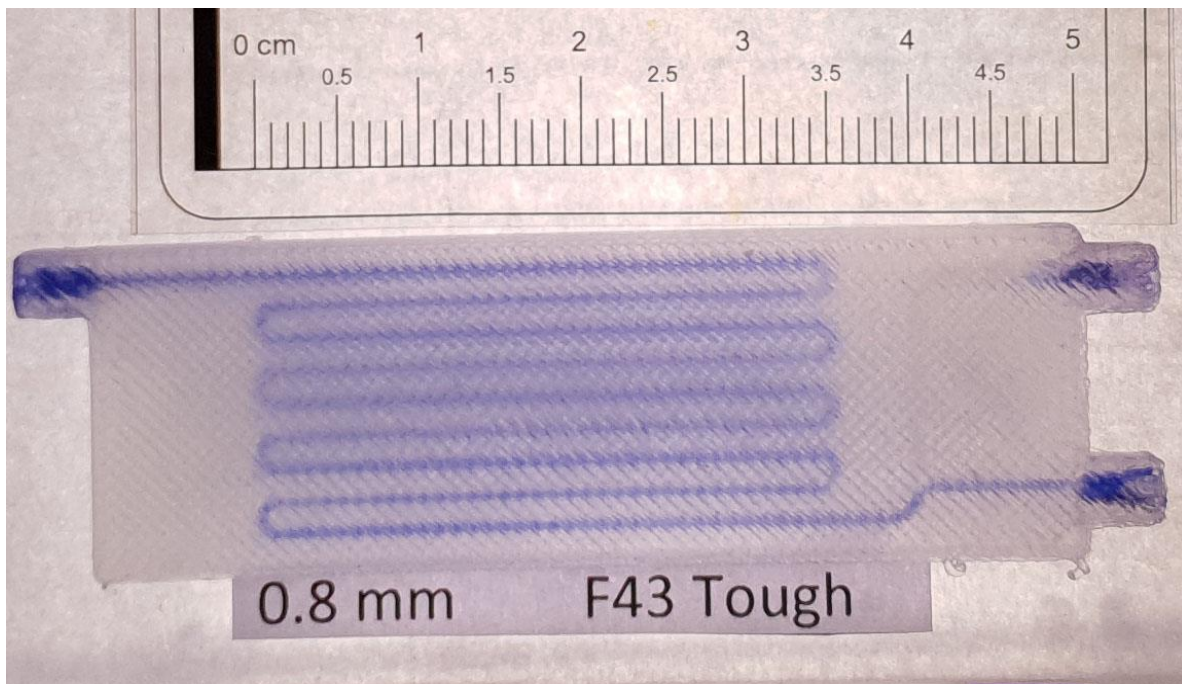
Materijal	Postavke	Temperatura ekstruzije / °C	Temperatura platforme / °C	Dodatne postavke	Promjer mikrokanala / mm	Prohodnost kanala
F43 Tough	1.	203	30	/	1,0	+
	External materials (PETG-based filament)				0,8	+
					0,5	-
					0,3	-
					0,2	-
					0,1	-
	2.	203	30	Otvorene stranice printera, podloga prebrisana acetonom prije ispisa	1,0	+
	External materials (ABS-based filament)				0,8	+
					0,5	+
					0,3	+
				0,2	-	
				0,1	-	

U tablici 4 prikazani su uvjeti 3D-ispisa mikroreaktora od F43 Tough materijala. Uspješno su izrađeni mikroreaktori mikrokanala dimenzija 1,0 mm, i 0,8 mm pri *external materials-PETG based filament* postavkama (slika 22 i slika 23). Pokušavajući dobiti mikroreaktore i s manjim mikrokanalima, a da su prohodni, tražili su se novi uvjeti za ispis. Pri postavkama *external materials-ABS based filament* i dodatnim postavkama: otvorene stranice printera i brisanje podloge acetonom prije ispisa, uspješno su ispisani novi mikroreaktori dimenzija mikrokanala 1,0 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,3 mm (slike 24 – 27). Mikrokanali

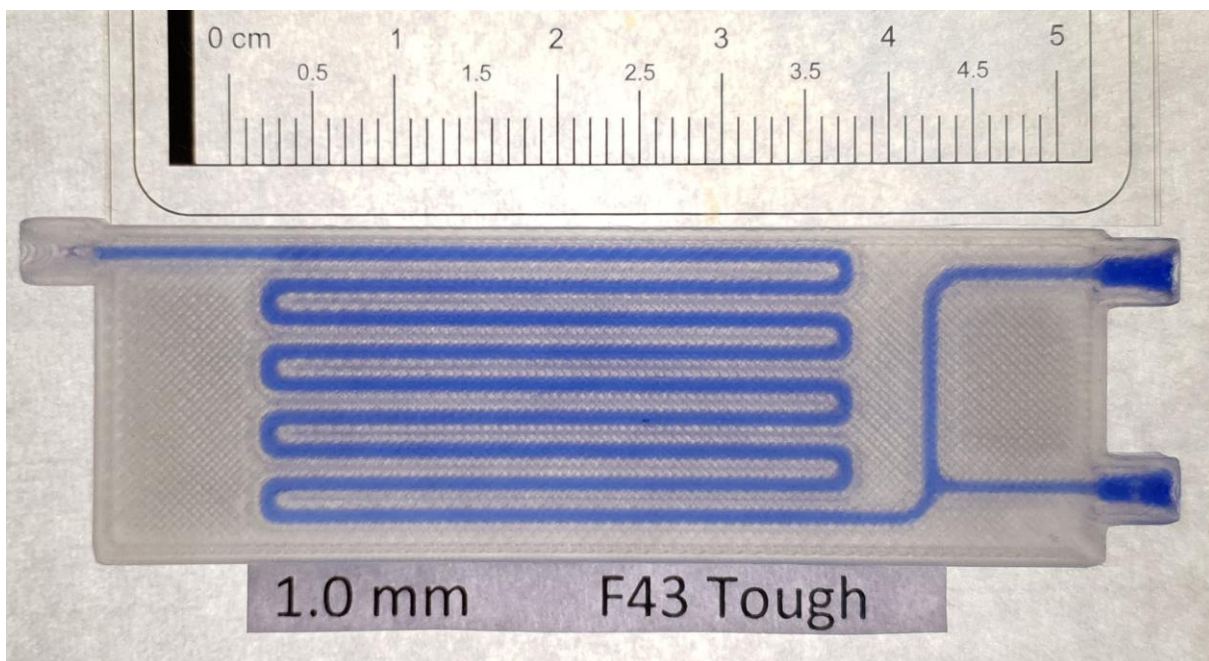
dimenzija 0,2 mm i 0,1 mm nisu prohodni, a iako je mikrokanal od 0,3 mm prilikom prvog ispitivanja prohodnosti bio prohodan, u jednom dijelu došlo je do začepljenja mikrokanala uslijed stajanja, moguće zbog nedovoljno dobrog ispiranja i sušenja nakon ispitivanja prohodnosti. Pravilnim odabirom parametara izrade uspješno su isprintani mikroreaktori mikrokanala 1,0 mm, 0,8 mm i 0,5 mm te su korišteni u daljnjem tijeku istraživanja za sintezu biodizela. Kod ovih mikroreaktora, u usporedbi s ispisanim mikroreaktorima pri prvim postavkama, mogu se vidjeti finije izrađeni slojevi, glađa površina, bolja transparentnost. Primjeri dobro ispisanih mikroreaktora od F43 Tough materijala prikazani su slikama od 24 do 27.



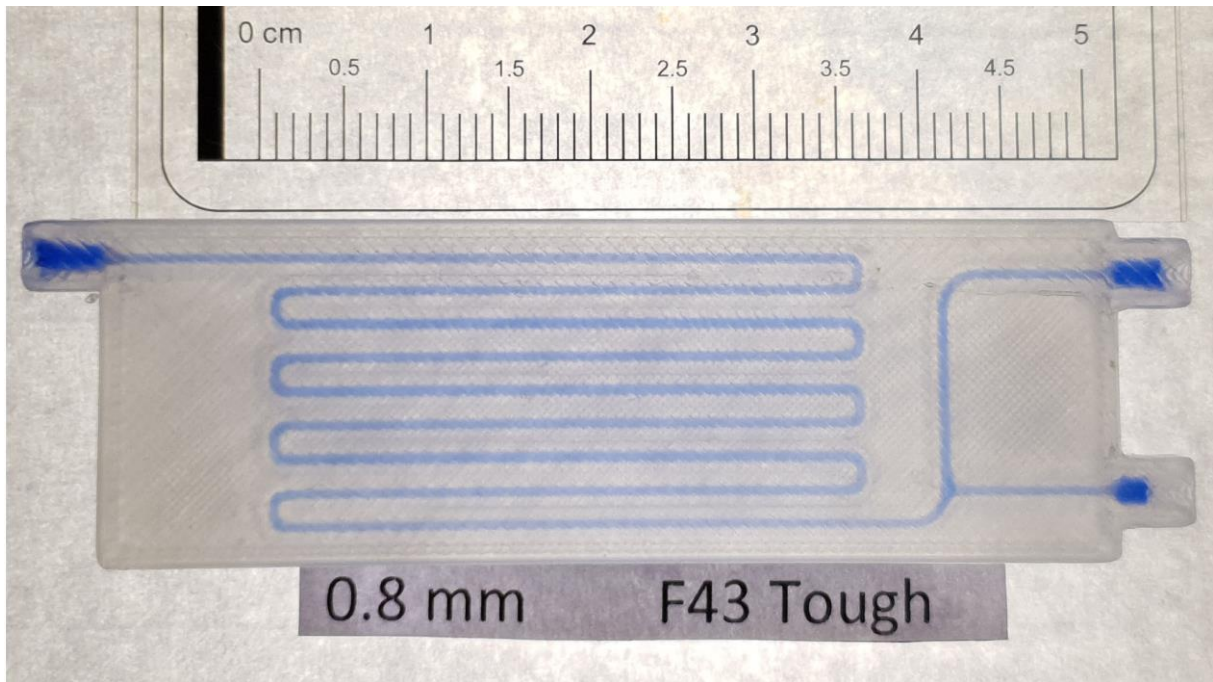
Slika 22. Primjer izrađenog modela mikroreaktora promjera mikrokanala 1,0 mm od F43 Tough materijala pri prvim postavkama



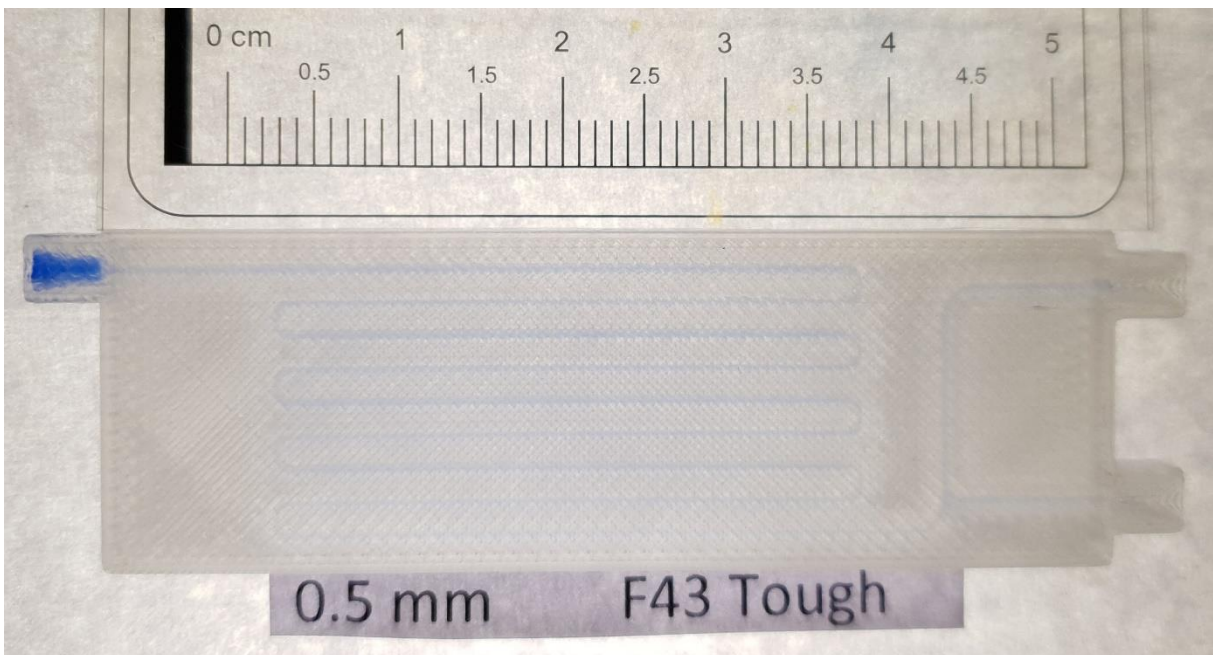
Slika 23. Primjer izrađenog modela mikroreaktora promjera mikrokanala 0,8 mm od F43 Tough materijala pri prvim postavkama



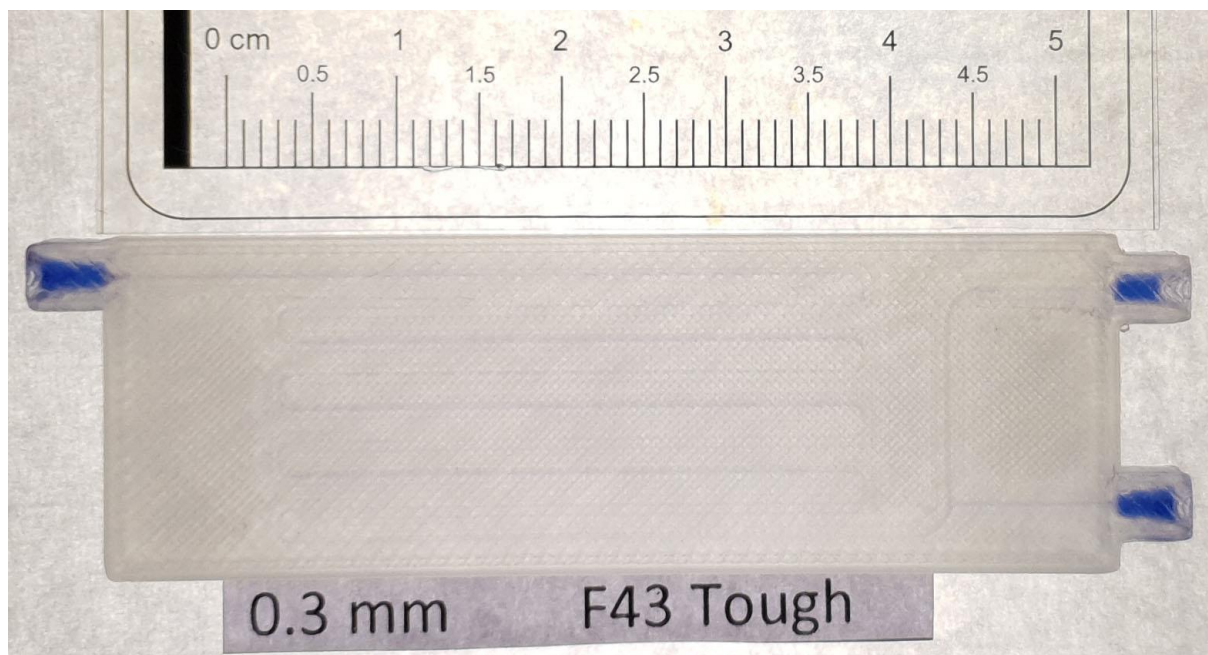
Slika 24. Primjer izrađenog modela mikroreaktora promjera mikrokanala 1,0 mm od F43 Tough materijala pri drugim postavkama



Slika 25. Primjer izrađenog modela mikoreaktora promjera mikrokanala 0,8 mm od F43 Tough materijala pri drugim postavkama



Slika 26. Primjer izrađenog modela mikoreaktora promjera mikrokanala 0,5 mm od F43 Tough materijala pri drugim postavkama



Slika 27. Primjer izrađenog modela mikroreaktora promjera mikrokanala 0,3 mm od F43 Tough materijala pri drugim postavkama

4.3 Određivanje stvarnog promjera mikrokanala

Dobivenim mikroreaktorima mjereno je stvarni promjer mikrokanala kako bi se mogli koristiti za sintezu biodizela. Da bi se rezultati konverzije mogli prikazati u ovisnosti o vremenu zadržavanja potrebno je poznavati točne dimenzije mikroreaktora. Mjerenje stvarnog promjera mikrokanala rađeno je u programskog paketu *Photoshop*. Mjereni su pikseli referentnih linija na foliji (koji broj piksela odgovara 1 mm) te promjeri mikrokanala obojenog plavom bojom. Pomoću odnosa poznatih vrijednosti piksela i duljine (promjera), određen je stvarni promjer mikrokanala. Izmjeren je promjer svih mikrokanala te je izračunat srednji promjer i standardna devijacija promjera.

Rezultati su prikazani u tablici 5 iz kojih se može vidjeti kako je stvarni promjer mikrokanala nešto manji od promjera zadanog 3D modelom. Tijekom 3D ispisa moglo je doći do skupljanja materijala prilikom hlađenja svakog pojedinog sloja, a pošto na slikama mikroreaktora nisu toliko jasne granice promjera mikrokanala zbog površine koja nije idealno glatka, moguće da je razlog ovim odstupanjima i eksperimentalna pogreška prilikom mjerenja.

Tablica 5. Stvarni promjer mikrokanala izrađenih s dva seta postavki

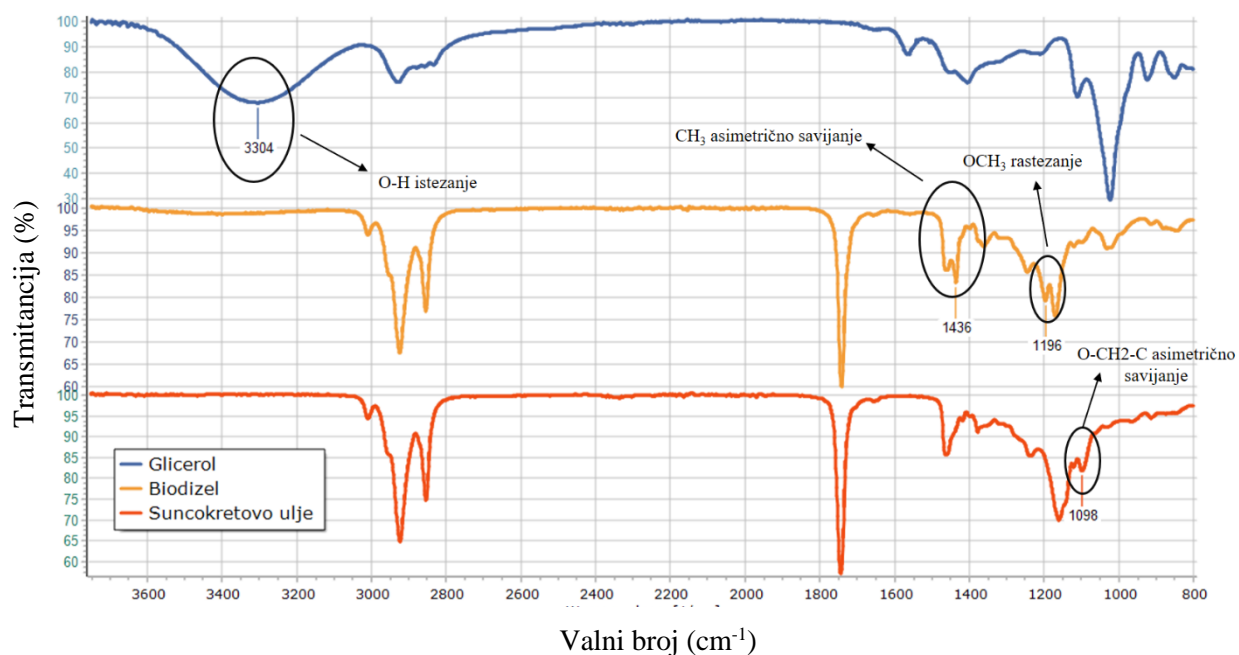
Materijal	Promjer kanala u 3D modelu		Stvarni promjer kanala /piksel	Standardna devijacija promjera kanala / piksel	Stvarni promjer kanala / mm	Standardna devijacija promjera kanala / mm	
	1 cm / piksel	1 mm / piksel					
	1,0	160,0	16	11,7	1,87	0,73	0,14
	0,8	159,0	15,9	10,9	1,98	0,68	0,06
F43							
Tough	1,0	247,0	24,7	22,5	1,45	0,91	0,04
	0,8	247,0	24,7	15,3	1,02	0,62	0,09
	0,5	367,0	36,7	16,7	2,67	0,46	0,02
	0,3	221,0	22,1	10,0	0,74	0,45	0,08

4.4 Određivanje konverzije FTIR analizom

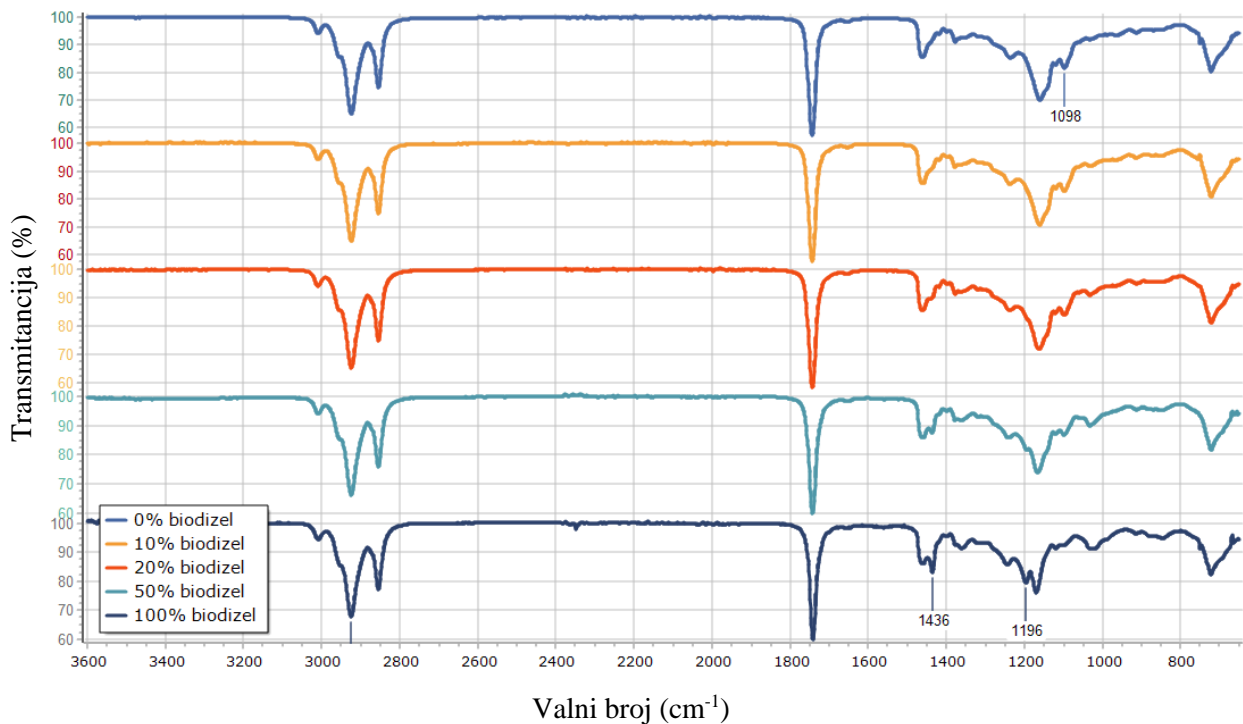
Određivanje konverzije ulja u biodizelu, odnosno mjerenje udjela biodizela u uzorcima provodilo se FTIR analizom. Snimljeni su FTIR spektri čistog suncokretovog ulja te iz njega dobiveni biodizel i glicerol šaržnom reakcijom (slika 28). Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno definiranim područjima valnih brojeva.

Ovisno o funkcionalnim grupama od kojih se sastoje, svaki od njih imaju karakteristične vrpce koje se pojavljuju na određenim valnim brojevima. Spektar glicerola, koji je najjednostavniji alkohol sa tri hidroksilne skupine, najviše se razlikuje od spektra suncokretovog ulja i biodizela. Suncokretovo ulje i biodizel su esteri te su njihovi spektri više nalik jedan drugome, u usporedbi s glicerolom. Na spektru glicerola pojavljuje se vrpca na 3304 cm^{-1} koja odgovara vibraciji istezanja O-H skupine te je karakteristična za alkohole i fenole. Mogu se primijetiti pojave karakterističnih vrpca na određenim valnim brojevima po kojima se razlikuju suncokretovo ulje i biodizel.

Biodizel i suncokretovo ulje razlikuju se po nekoliko karakterističnih vrpci s vrhovima na 1436 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} i 1099 cm^{-1} . Područje u spektru oko 1436 cm^{-1} odgovara asimetričnom istežanju $-\text{CH}_3$ skupine te je karakteristična vrpca za biodizel. Također, spektri se značajno razlikuju i u području oko 1196 cm^{-1} koje odgovara $\text{O}-\text{CH}_3$ rastežanju metilne skupine, a karakteristična je vrpca kod biodizela. U području 1099 cm^{-1} razlike u spektrima odgovaraju vibraciji $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ skupine i njenom asimetričnom savijanju što je karakteristično za ulje, a s povećanjem udjela biodizela raste transmitancija u tom području.

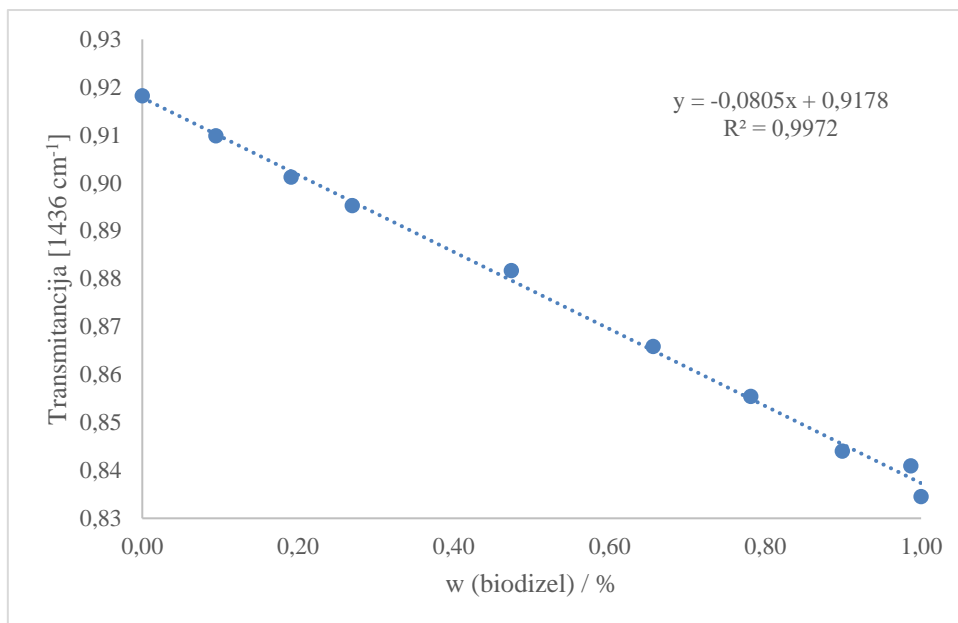


Slika 28. Snimljeni FTIR spektar za glicerol, biodizel i suncokretovo ulje

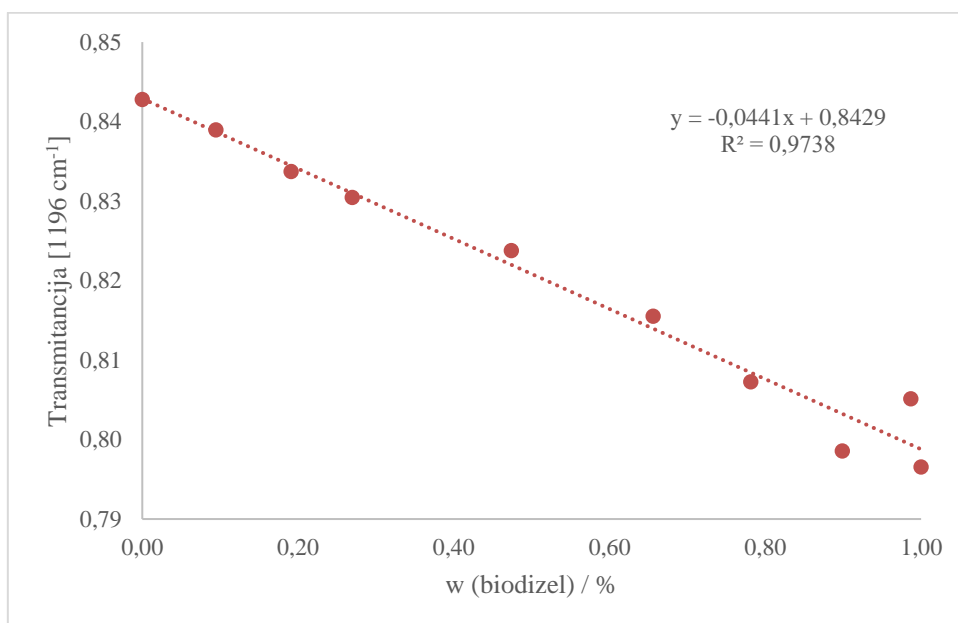


Slika 29. FTIR spektri baždarnih otopina različitih koncentracija biodizela

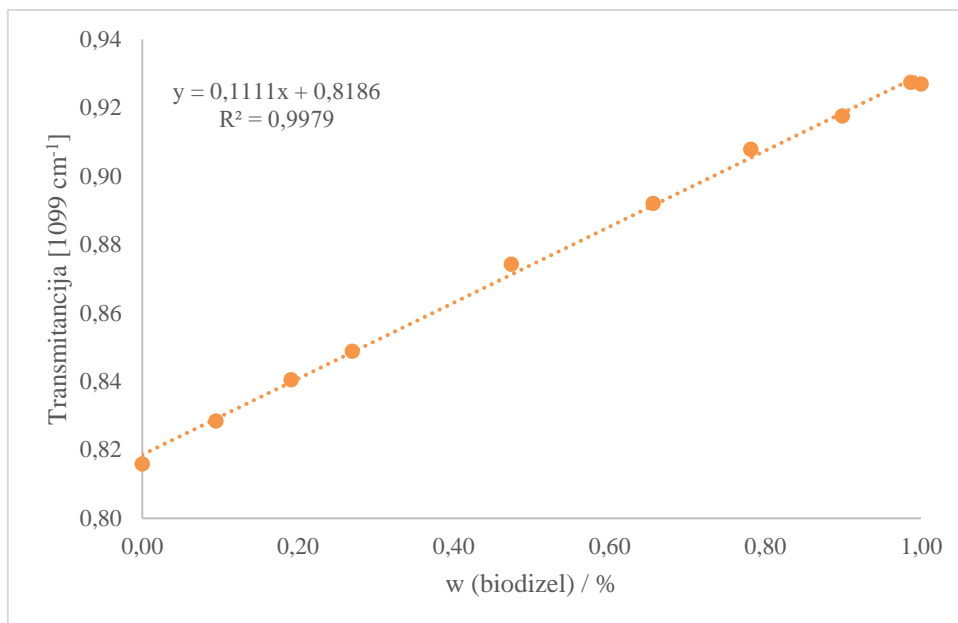
Baždarne otopine pripravljene su miješanjem različitih koncentracija suncokretovog ulja i biodizela dobivenog u šaržnom reaktoru te su snimljeni FTIR spektri. Zatim je nacrtana baždarna krivulja ovisnosti transmitancije o koncentraciji biodizela za svaku od tih skupina kako bi se odredilo u kojem je od navedenih područja (1436 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} i 1099 cm^{-1}) najbolje pratiti reakciju. Odabrano je područje gdje transmitancija ostvaruje najsnažnji i najlinearniji odziv.



Slika 30. Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu s vrhom na 1436 cm⁻¹



Slika 31. Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu s vrhom na 1196 cm⁻¹



Slika 32. Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpce s vrhom na 1099 cm^{-1}

Za praćenje konverzije biodizela dobivenog sintezom u 3D-ispisanim mikroreaktorima odabrana je vrijednost transmitancije na vrhu od 1099 cm^{-1} , obzirom da pokazuje najveću promjenu vrijednosti transmitancije o koncentraciji, te ima najlinearniji odziv sa $R^2 = 0,9979$. No, prilikom određivanja koncentracije biodizela u uzorcima dobivenim sintezom u mikroreaktoru primijećena su odstupanja u vrijednostima referentnih uzoraka zbog malih pomaka u baznoj liniji. Iz tog razloga su spektri čistog biodizela i čistog ulja ponovno snimani, zajedno sa uzorcima dobivenih sintezom biodizela u mikroreaktorima. Iz tako snimljenih novih spektara čistih komponenti i uzoraka svaki dan je rađen novi baždarni dijagram iz čijeg se dobivena jednadžba pravca koristila za izračun konverzije biodizela.

4.5 Analiza strujanja u 3D-ispisanom mikroreaktoru

Prilikom provođenja sinteze biodizela u 3D-ispisanim mikroreaktorima bilo je razvijeno segmentirano strujanje neovisno o upotrijebljenom mikroreaktoru ili vremenu zadržavanja. Obzirom da se za svaki pojedini mikroreaktor volumni omjer protoka ulje : metanol 4:1 nije mijenjao, očekivan je isti profil strujanja. Tek ukoliko bi se promijenio taj omjer, došlo bi do promjene odnosno razvoja novog profila strujanja.¹⁶

Za izračunavanje Reynoldsovog broja korišteni su sljedeći literaturni podaci:¹⁶

- Kinematička viskoznost suncokretova ulja pri $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\mu = 18,52 \text{ mm}^2/\text{s}$, gustoća suncokretovog ulja na $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,893 \text{ g/cm}^3$
- Dinamička viskoznost metanola na $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\eta = 0,392 \text{ mPa s}$, gustoća na $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,768 \text{ g/cm}^3$

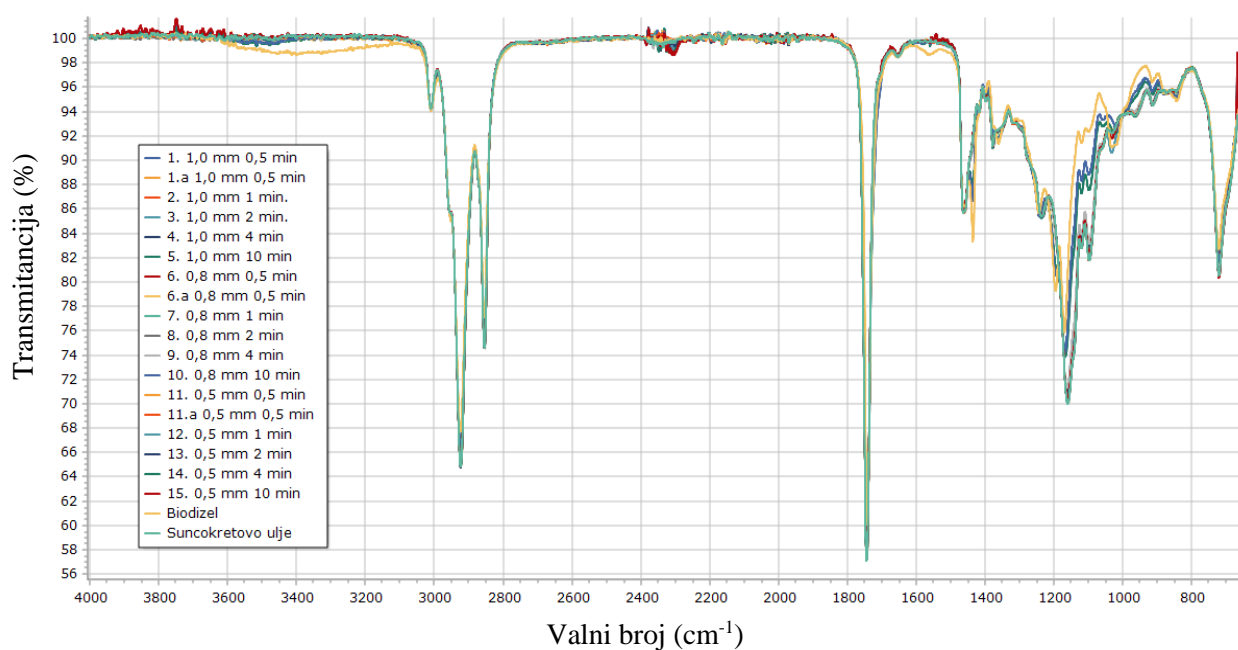
Tablica 6 prikazuje protoke reaktanata prilikom sinteze biodizela u 3D-ispisanim mikroreaktorima te izračunate Reynoldsove brojeve. Obzirom da je izračunati Reynoldsov broj kod svih promjera mikrokanala i vremena zadržavanja manji od 100, prisutno je strujanje u laminarnom režimu.

Tablica 6. Protoci reaktanata prilikom sinteze biodizela pri svim vremenima zadržavanja i izračunati Reynoldsovi brojevi

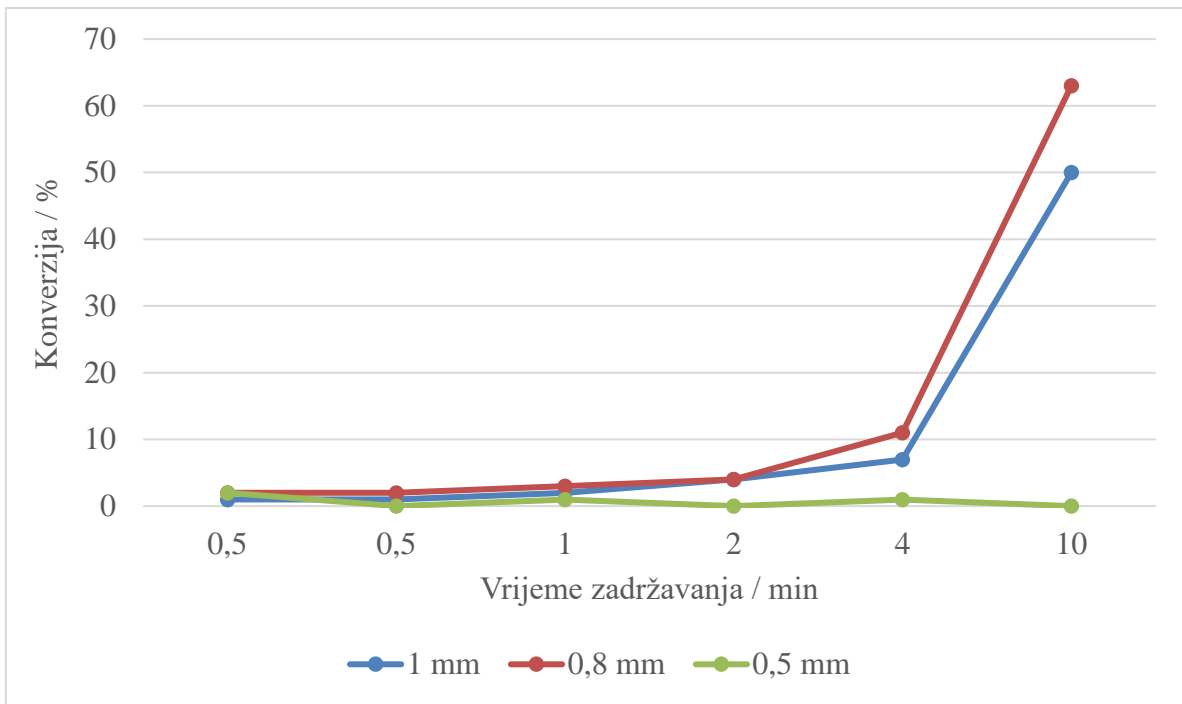
Promjer kanala mikroreaktora (μm)	Redni broj	Vrijeme zadržavanja (τ / min)	Protok ulja Q_{ulje} (μL / min)	Protok metanola Q_{MeOH} (μL / min)	Reynoldsov broj, Re
1000	1	0,5	600,18	150,05	2,70
	2	1,0	300,09	75,02	1,35
	3	2,0	150,05	37,51	0,68
	4	4,0	75,02	18,76	0,34
	5	10,0	30,01	7,50	0,14
800	6	0,5	383,37	95,84	15,48
	7	1,0	191,69	47,92	7,74
	8	2,0	95,84	23,96	3,87
	9	4,0	47,92	11,98	1,93
	10	10,0	19,17	4,79	0,77
500	11	0,5	283,07	70,77	2,55
	12	1,0	141,54	35,38	1,28
	13	2,0	70,77	17,69	0,64
	14	4,0	35,38	8,85	0,32
	15	10,0	14,15	3,54	0,13

4.6 Utjecaj promjera kanala mikroreaktora na konverziju

FTIR spektri snimljeni su za svaki pojedini produkt dobiven sintezom biodizela u mikroreaktorima promjera kanala 1,0 mm, 0,8 mm i 0,5 mm (slika 33) pri svim vremenima zadržavanja. Iz spektara uzoraka prikazanih na slici, u usporedbi sa spektrom čistog ulja i čistog biodizela dobivenog u šaržnom reaktoru mogu se kod nekih uzoraka primijetiti pojave novih vrpca, karakterističnih za biodizel, dok kod drugih uzoraka nije uopće došlo do promjene, te je njihov spektar više nalik spektru čistog ulja. Za svaki uzorak izračunat je stupanj konverzije (tablica 7) na temelju baždarnog pravca. Ovisnost konverzije o promjeru mikrokanala 3D-ispisanih mikroreaktora i vremenu zadržavanja prikazani su na slici 34.



Slika 33. Snimljeni FTIR spektri čistog ulja i čistog biodizela te svih produkata dobivenih sintezom biodizela u mikroreaktorima pri svim vremenima zadržavanja



Slika 34. Ovisnost konverzije ulja o promjeru mikrokanala mikroreaktora pri različitim vremenima zadržavanja

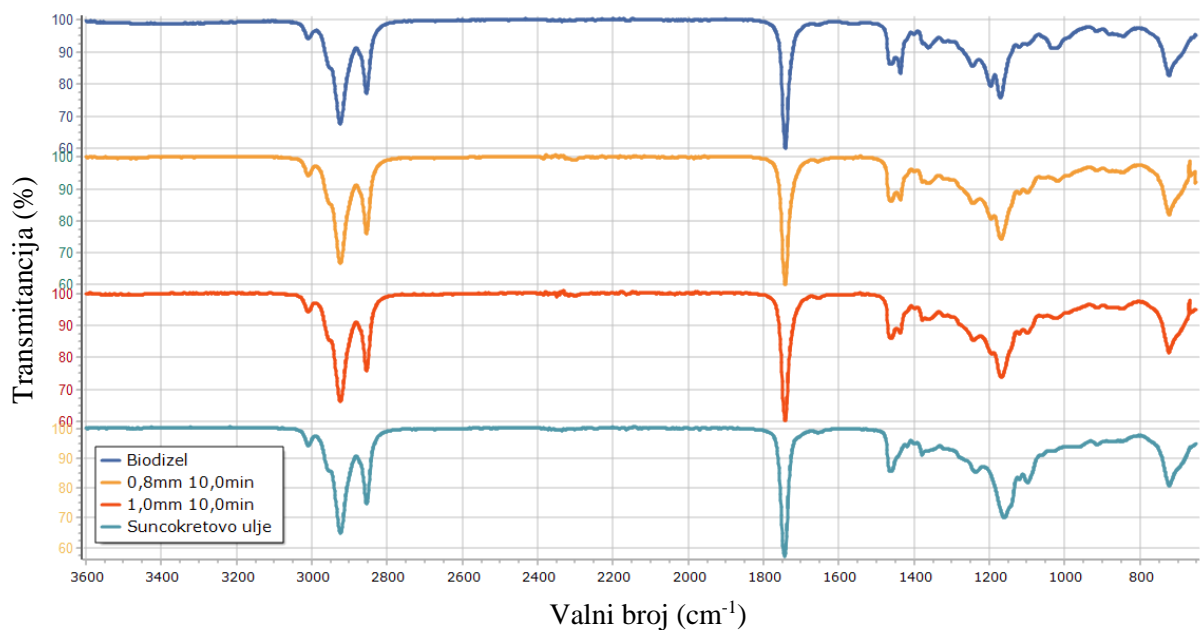
Tablica 7. Uzorci produkata dobivenih sintezom biodizela u mikroreaktorima

Uzorak	Promjer mikrokanala	Vrijeme zadržavanja	Konverzija / %
1.	1,0 mm	0,5 min	1
1.a	1,0 mm	0,5 min	1
2.	1,0 mm	1 min	2
3.	1,0 mm	2 min	4
4.	1,0 mm	4 min	7
5.	1,0 mm	10 min	50
6.	0,8 mm	0,5 min	2
6.a	0,8 mm	0,5 min	2
7.	0,8 mm	1 min	3
8.	0,8 mm	2 min	4
9.	0,8 mm	4 min	11
10.	0,8 mm	10 min	63
11.	0,5 mm	0,5 min	2
11.a	0,5 mm	0,5 min	0
12.	0,5 mm	1 min	1
13.	0,5 mm	2 min	0
14.	0,5 mm	4 min	1
15.	0,5 mm	10 min	0

Iz slike 34 i tablice 7 mogu se vidjeti utjecaji promjera mikrokanala i različitih vremena zadržavanja na konverziju. Sinteze su se provodile redom, od najkraćeg vremena zadržavanja (0,5 min) sve do najdužeg (10 min), zatim bi se za svaki mikroreaktor ponovila sinteza s vremenom zadržavanja od 0,5 minute kako bi se provjerila ponovljivost (uzorak 1.a, 6.a i 11.a). Dobiveni rezultati pokazuju dobru ponovljivost, no kako nema konverzije, ona je tek 1 % ili 2 %, za bolje utvrđivanje ponovljivosti bilo bi dobro ponoviti sintezu sa mikroreaktorima i vremenima zadržavanja kojima je dobivena konverzija biodizela i ulja.

Kod sinteze provedene u mikroreaktorima promjera mikrokanala od 1,0 mm i 0,8 mm pri vremenima zadržavanja 0,5 minuta, 1 minuta i 2 minute, vidljivo je da nije došlo do konverzije, ili je ona vrlo mala. Tek pri vremenu zadržavanja 4 minute vidljiv je mali porast konverzije. U mikroreaktoru promjera mikrokanala od 1,0 mm pri vremenu zadržavanja 10 minuta (5.) postignuta je konverzija ulja u biodizel od 50 %. Najveća konverzija ulja u biodizel od 63 % postignuta je u mikroreaktoru promjera mikrokanala od 0,8 mm pri vremenu zadržavanja 10 minuta (10.). Uočeno je da porast konverzije ima rastući trend pri većim vremenima zadržavanja. Sintezom biodizela u mikroreaktoru s promjerom mikrokanala od 0,5 mm pri svim vremenima zadržavanja nije ostvarena konverzija.

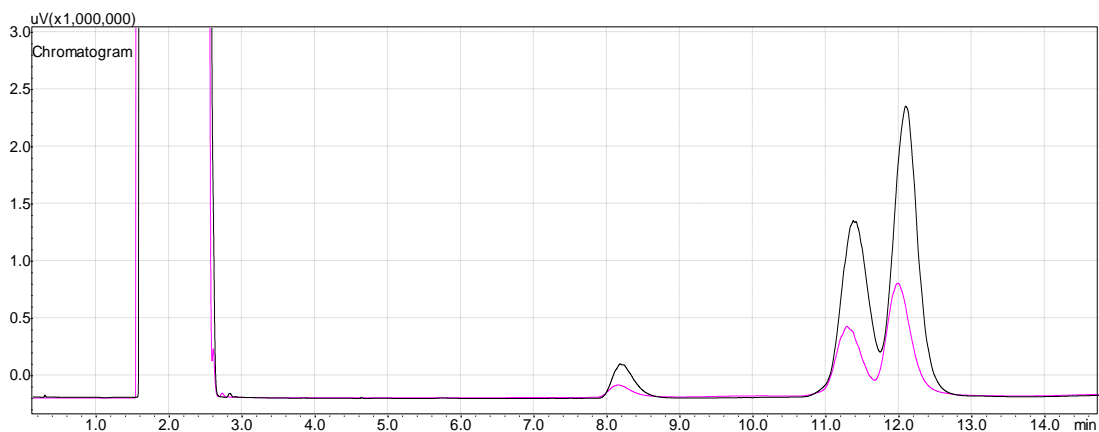
Na slici 35 prikazani su FTIR spektri uzoraka s najvećom konverzijom i prikazani su spektri čistog ulja i čistog biodizela radi boljeg uočavanja pojave novih karakterističnih vrpca. Iako konverzija raste pri vremenu zadržavanja od 10 minuta smanjenjem dimenzija mikrokanala kod uzoraka 5. i 10., kod mikroreaktora mikrokanala od 0,5 mm (15.) konverzija nije postignuta. Mogući razlog tome su puno manji protoci prilikom provođenja sinteza u tom mikroreaktoru, zbog čega je uzorak predugo putovao kroz teflonsku cjevčicu spojenu na izlazu iz reaktora do vijale gdje je sakupljan. Dio cjevčice je izvan vodene kupelji pa samim time temperatura tog dijela reakcijskog volumna nije pri temperaturi od $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zbog vrlo malog protoka reaktanata za ovaj mikroreaktor, dulje je vrijeme provođenja reakcije i produkt dulje putuje kroz cjevčicu gdje se dulje hladi nego ostali uzorci. Različiti promjeri mikrokanala nisu u velikoj mjeri utjecali na konverziju, no dulje vrijeme zadržavanja ima značajan utjecaj na reakciju sinteze biodizela u mikroreaktorima. Povećanje konverzije povećanjem vremena zadržavanja može se pripisati dužem međufaznom kontaktu i boljem stupnju izmješanosti faza koje se postižu pri većim vremenima zadržavanja.



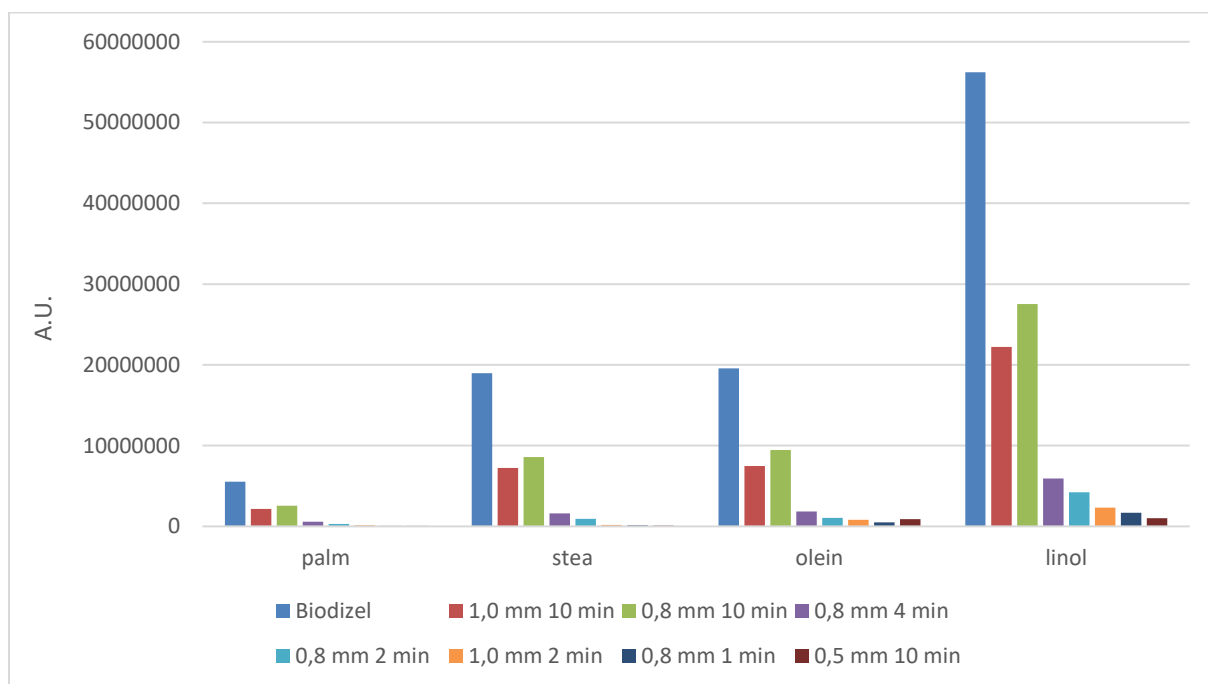
Slika 35. FTIR spektri biodizela dobivenih u 3D ispisanim mikroreaktorima s najvećom konverzijom

Plinska kromatografija - GC

GC analiza provedena je kako bi potvrdili da je došlo do konverzije iz ulja u biodizel i usporedili rezultate s rezultatima FTIR metodom. Za analizu su odabrani samo neki uzorci sa zanimljivim FTIR spektrom te oni s najvećom i najmanjom konverzijom te su analizirani zajedno s čistim biodizelom dobivenim u šaržnom reaktoru. Uzorci koji su korišteni za GC analizu su: 5., 10., 3., 7., 8., 9 i 15. (tablica 7) Iz površina pojedinih signala na kromatogramu i stavljanjem u odnos s površinom signala iz kromatograma čistog biodizela, dobivene su konverzije uzoraka. Na kromatogramu za čisti biodizel (slika 36) mogu se vidjeti tri jasna signala, no signal koji se pojavljuje oko 11. minute zapravo je sumarni za dvije FAME.

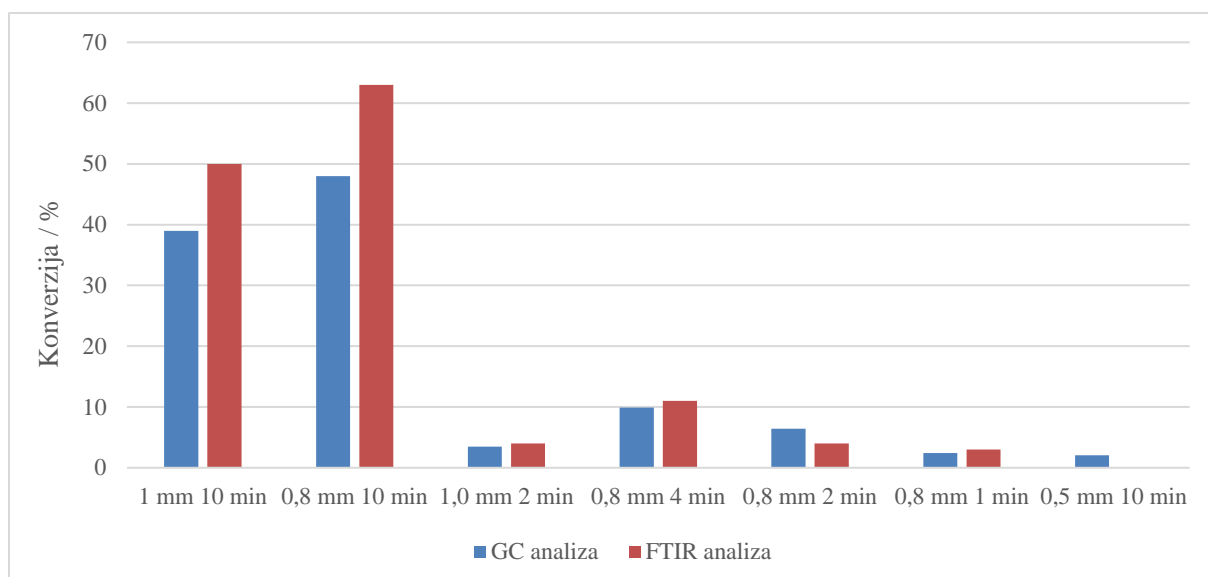


Slika 36. Kromatogram za čisti biodizel dobiven plinskom kromatografijom



Slika 37. Udjeli pojedinih metilnih estera masnih kiselina

Plinskom kromatografijom dobiveni su signali na kromatogramu koji odgovaraju udjelima metilnih estera masnih kiselina (slika 36). Na slici 37 prikazani su udjeli metilnih estera masnih kiselina i to: metilni esteri palmitinske kiseline, metilni esteri stearinske kiseline, metilni esteri oleinske kiseline i metilni esteri linolne kiseline. Određene su površine ispod signala iz kromatograma te se može vidjeti kako su udjeli metilnih estera masnih kiselina za pojedini uzorak slični, kao što je i očekivano. Konverzije su izračunate iz omjera sume signala uzorka i sume signala čistog biodizela dobivenog šaržnom reakcijom.



Slika 38. Usporedba konverzija dobivenih GC analizom i FTIR analizom

Usporedbom konverzija određenih GC analizom i FTIR analizom vidljivo je da obje metode pokazuju iste trendove konverzije (slika 38). Konverzije dobivene plinskom kromatografijom nešto su manje od onih dobivenih FTIR analizom. Rezultati dobiveni plinskom kromatografijom pouzdaniji su obzirom da se radi o kvantitativnoj analitičnoj metodi, dok je FTIR analiza primarno kvalitativna.

5 ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je izrada cijevnih mikroreaktora promjera mikrokanala: 100 μm , 200 μm , 300 μm , 500 μm , 800 μm i 1000 μm postupkom proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF).

Ispitana je mogućnost 3D-ispisa mikroreaktora navedenih promjera mikrokanala s F43 Tough filamentom. Uspješno su izrađeni mikroreaktori promjera kanala 1000 μm , 800 μm i 500 μm , dok mikrokanali manjih promjera nisu bili prohodni.

Ispitan je utjecaj otapala na korišteni materijal metodom bubrenja. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako niti jedno od korištenih otapala nema značajan utjecaj na korišteni materijal zbog čega je ovaj materijal pogodan za uporabu kod sinteze biodizela. Najznačajniji utjecaj imala su otapala ulje i FAME sa stupnjem bubrenja 2 % nakon 24 sata.

Konverzija je određivana metodama FTIR i GC. Iz rezultata dobivenih FTIR analizom izračunata je konverzija svih produkata dobivenih sintezom biodizela u mikroreaktorima. Najznačajnije konverzije postignute su za uzorke s najvećim vremenom zadržavanja kod mikroreaktora promjera mikrokanala 1,0 mm i 0,8 mm.

GC analiza provedena je samo za odabrane uzorke. Uzorci su odabrani prema rezultatima dobivenim FTIR analizom. Uzeti su uzorci koji su pokazali najbolje konverzije, te neki kod kojih nije ostvarena konverzija.

Plinska kromatografija u odnosu na FTIR analizu pokazala je nešto manje konverzije ispitivanih uzoraka. Rezultati dobiveni plinskom kromatografijom pouzdaniji su obzirom da se radi o kvantitativnoj analitičnoj metodi, dok je FTIR analiza primarno kvalitativna.

Mikroreaktori proizvedeni metodom FFF pokazali su se pogodnim za sintezu biodizela, pri čemu je postignuta bolja konverzija s većim vremenom zadržavanja.

6 POPIS SIMBOLA

KRATICA	OPIS
3D	Trodimenzionalno
AM	Aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive Manufacturing</i>)
CAD	Računalno potpomognuti dizajn (engl. <i>Computer-aided design</i>)
FFF	Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i>)
FDM	Taložno očvrščivanje (engl. <i>Fused Deposition Modeling</i>)
FAME	Metilni esteri masnih kiselin (engl. <i>Fatty Acid Methyl Ester</i>)
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (engl. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	Plinska kromatografija (engl. <i>Gas Chromatography</i>)

7 LITERATURA

1. Yoshida, J. I., Nagaki, A., Iwasaki, T., Suga, S. Enhancement of chemical selectivity by microreactors. *Chem. Eng. Technol.* **28**, 259–266 (2005).
2. Santana, H. S., Silva, J. L., Taranto, O. P. Development of microreactors applied on biodiesel synthesis: From experimental investigation to numerical approaches. *J. Ind. Eng. Chem.* **69**, 1–12 (2019).
3. Lukić, M., Rahelić, T., Vrsaljko, D. Cijevni milireaktori izrađeni aditivnom proizvodnjom. (2018).
4. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979>. (pristup 29. lipnja 2020.)
5. Bikas, H., Stavropoulos, P., Chryssolouris, G., Additive manufacturing methods and modeling approaches: A critical review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **83**, 389–405 (2016).
6. Negi, Sushant, Sharma, Rajesh, Basics, applications and future of additive manufacturing technologies: A review. *Journal of Manufacturing Technology Research.* **5**, 75-96. (2013).
7. Godec, D., Šercer, M. Aditivne tehnologije - 4. industrijska revolucija?, *Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske.* **19**, 2015.
8. Achilles, C., Tzetzis, D., Raimondo, M. O. Alternative production strategies based on the comparison of additive and traditional manufacturing technologies. *Int. J. Prod. Res.* **55**, 3497–3509 (2017).
9. Article, O. 3D Printing in Aerospace and Its Long-Term Sustainability Introduction. (2008).
10. Gibson, I., Rosen D. W., S. B., Additive Manufacturing Technologies. *CIRP Encyclopedia of Production Engineering* (2019).
11. Pilipović, A., Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernoga prototipa. (2012).
12. Godec, D., Šercer, M. *Aditivna proizvodnja*. (2015).
13. Onuh, S.O. and Yusuf Y.Y. (1999) “Rapid prototyping technology: applications and benefits for rapid product development”, *Journal of Intelligent Manufacturing*, Vol. 10, pp.301- 311. (1999).
14. Lovrinov, T., Rahelić, T., Razvoj laboratorijskog ekstrudera i priprema filamenata za proizvodnju mikroreaktora 3D pisačima. (2017).
15. Kuznetsov, V. E., Solonin, A. N., Urzhumtsev, O. D., Schilling, R. & Tavitov, A. G. Strength of PLA components fabricated with fused deposition technology using a desktop 3D printer as a function of geometrical parameters of the process. *Polymers (Basel).* **10**, (2018).

16. Rahelić, T., Optimiranje polimernih mikroreaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom. (2017).
17. Šercer, M., Godec, D. & Pilipović, A. Aditivne tehnologije za mala i srednje velika poduzeća. (2014).
18. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri. (HDKI - Kemija u industriji, 1997).
19. Podzimek, S. & Republic, C. Synthetic Polymers., Elsevier Inc., (2017) 1-11. 1–11 (2017).
20. Šimunić, Ž., Polimeri u graditeljstvu. (Građevinski fakultet, 2006).
21. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=13558>. (pristup 5. srpnja 2020)
22. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=62873>. (pristup 5. srpnja 2020)
23. Filipan, V., Vrsaljko, D., Nastavni materijali iz kolegija Procesna oprema u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
24. Gabrić, I., Šitić, S. Skripta Mehanika 1, Sveučilište u Splitu, Split, 2012.
25. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=49183>. (pristup 4. srpnja 2020.)
26. Bajsić, Govorčin, E. Skripta Polimerne mješavine. (2012).
27. Boenig, H. V., "Polyolefins: Structure and Properties" p. 248. Elsevier, Amsterdam, 1966.
28. Shida, M., Cancio L.V., J. Appl. Polym.Sci. 14, (1970) 3038.
29. Chung, T. C. M. Functionalization of polyolefins, vol 23, no 2, 2012, 14-244.
30. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=31166>. (pristup 5. srpnja 2020)
31. Rossi, E., Micro/Meso-Structured Reactors for Chemical Synthesis: Applications in Materials Science and Medicinal Chemistry, Doktorska disertacija, University of Padova, 2012., str. 11, 12.
32. Šalić, A., Zelić, B. Mikroreaktori - Prenosiva Postrojenja Za Proizvodnju Biodizelskoga Goriva. Goriva i Maz. časopis za Tribol. Teh. Pod. i Primjen. tekućih i plinovitih goriva i inženjerstvo izgaranja **50**, 85–97 (2011).
33. Gerey, K., Codée, J.D.C., Seeberger, P. H. Microreactors as tools for synthetic chemists – The Chemists` round-bottomed flask of the 21st century? Chemistry - A European Journal 12 (2006) 8434-8442.
34. Šalić, A., Tušek, A., Kurtanjek, Ž., Zelić, B., Mikroreaktori. (2010).
35. Ivanković, M. Strujanje u mikrokanalima. Occup. Ergon. 1–5 (2001)
36. Kreutzer, M. T., Kapteijn, F., Heiszwolf, J. J., Moulijn, J. A. Proceedings of the First International Conference on Microchannels and Minichannels. Rochester, 2003, 153–159.
37. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. J. H. Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 5895.

38. Gretić, Z. H., Rahelić, T. & Vrsatjko, D. Materijali za izradu mikroreaktora. *Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng.* **66**, 633–640 (2017).
39. Parlov Vuković, J. Primjena spektroskopije NMR u analizi biodizela. *Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng.* **65**, 17–24 (2016).
40. Knothe, G., Gerpen, J. V. Biodiesel Production, u Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.
41. <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-43-tough>. (pristup 1.srpnja 2020.)
42. Hrnjak-Murčić, Z. Karakterizacija materijala, (predavanje). (2015).
43. <https://www.techradar.com/reviews/pc-mac/peripherals/printers-and-scanners/printers/zortrax-m200-1319617/review>. (pristup 1.srpnja 2020.)
44. Nicolet, T. and All, C. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2001.
45. Telen, S., Jambrec, N., Romac, I. S. . Određivanje oktanskog broja fcc benzina plinskom kromatografijom, *Goriva i maziva* 42 (2003), 95-115.
46. Jarm, V. Nazivlje za biosrodne polimere i njihovu primjenu. *Kem. u Ind.* **61**, 361–381 (2012).

