

# Optimiranje polimernih mikroreaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom

---

Rahelić, Tin

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:530330>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-10**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tin Rahelić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tin Rahelić

OPTIMIRANJE POLIMERNIH MIKROREAKTORA  
IZRAĐENIH ADITIVNOM PROIZVODNOM  
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Zagreb, rujan 2017.

*Prije svega zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na poticajnoj radnoj atmosferi, ugodnom društvu te svemu drugome zbog čega je izrada ovog rada bilo lijepo i korisno iskustvo koje neću zaboraviti.*

*Zahvaljujem svojimama doma na tehničkoj i moralnoj podršci, a pogotovo bratu na tortiljama.*

## Sažetak

### Optimiranje polimernih mikroreaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom

Cilj ovoga rada je bio ispitati mogućnosti aditivnih tehnologija, taložnog očvršćivanja i stereolitografije u svrhu izrade funkcionalnih mikroreaktora. Drugi glavni cilj je bio osmisliti način spajanja mikroreaktora s teflonskim cijevima malog promjera kako bi se u mikroreaktor mogli dovoditi reaktanti i odvoditi produkti. Osnovni zahtjevi koje spoj mora ispuniti su da je nepropustan, pouzdan, lako rastavljiv i sastavljiv te kemijski inertan.

Kako bi se istražio utjecaj dimenzija mikrokanala na kinetiku kemijske reakcije, ali i demonstrirala funkcionalnost cijelog sustava, u mikroreaktoru je provedena sinteza biodizela. Za određivanje konverzije pri različitim vremenima zadržavanja razvijena je metoda za kvantitativnu analizu biodizela FTIR-om.

Za izradu mikroreaktora taložnim očvršćivanjem mogu se koristiti komercijalno dostupni transparentni filamenti od različitih polimera. Kemijska kompatibilnost filameta u kontaktu s reaktantima i produktima sinteze važno je svojstvo koje treba ispitati prije korištenja materijala. Kao najpogodniji materijal odabran je filament na bazi polipropilena te su od njega izrađeni mikroreaktori za sintezu biodizela. Izrađeni su mikroreaktori s kvadratnim poprečnim presjekom mikrokanala različitih veličina te su svi imali manje volumene od onoga predviđenog računalnim modelom.

Stereolitografija je pokazala veću rezoluciju te je moguće izraditi puno sitnije detalje u odnosu na postupak taložnim očvršćivanjem. Glavno ograničenje stereolitografije za izradu mikroreaktora je nemogućnost istjerivanja zaostale neočvrsnute smole iz mikrokanala. Zbog toga je ovom metodom uspješno izrađen mikroreaktor s kanalima poprečnog presjeka od  $900\ \mu\text{m} \times 900\ \mu\text{m}$  te duljine od samo 3,5 cm. Postupkom taložnog očvršćivanja uspješno su izrađeni mikroreaktori sa zatvorenim kanalima dimenzija zadanih modelom  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ .

Dimenzija poprečnog presjeka mikrokanala utječe na konverziju biodizela kod vremena zadržavanja od  $\tau = 0,5$  min te je vidljiv jasan trend; smanjenjem dimenzija mikrokanala raste konverzija, ali pri većim vremenima zadržavanja taj trend se gubi i kod vremena zadržavanja

od  $\tau = 4$  min, neovisno o dimenzijama mikrokanala i o poprečnom presijeku, postiže se slična konverzija.

KLJUČNE RIJEČI: mikroreaktor, konektori mikroreaktora, aditivna proizvodnja, 3D tisak, taložno očvršćivanje, stereolitografija, sinteza biodizela

## **Abstract**

### **Optimization of polymeric microreactors produced by additive manufacturing**

The aim of this study was to examine the possibilities of additive technologies, fused filament fabrication and stereolithography for the purpose of manufacturing functional microreactors. Another main objective was to design a way of connecting microreactors with small diameter teflon tubes to allow input of reactants and output of products from microreactor. The basic requirements that the connection must meet are that it does not leak, it is reliable, easy to disassemble and assemble, and chemically inert.

In order to investigate the influence of the microchannel dimension on the chemical reaction kinetics but also to demonstrate the functionality of the whole system, a biofuel synthesis was performed in the microreactor. For the determination of conversion at different retention times, a method for quantitative biofuel analysis by FTIR was developed.

Commercially available transparent filaments of a variety of polymers can be used for producing microreactors by fused filament fabrication. Chemical compatibility of filaments in contact with reactants and reaction products is an important property to be investigated before using the material. Polypropylene based filaments were selected as the most suitable material and microreactors for the synthesis of biodiesel were made from it. Microreactors with quadratic cross-section of microchannels of different sizes were made and decrease of microchannel volumes were observed from predicted computer model.

Stereolithography has shown greater resolution and it is possible to make much smaller details in relation to the fused filament fabrication. The main limitation of stereolithography for microreactor production is the inability to drain residual uncured resin from the microchannel. This method has successfully created a microreactor with 900  $\mu\text{m}$  x 900  $\mu\text{m}$  cross-sections and a length of only 3.5 cm. The microreactors with closed channel dimensions of 400  $\mu\text{m}$  x 400  $\mu\text{m}$  were successfully created by fused filament fabrication.

The cross-sectional dimension of the microchannel affects the conversion of biodiesel at the retention time of  $\tau = 0.5$  min and a clear trend is visible; by decreasing the size of the microchannel, the conversion is increased, but at higher retention times this trend is lost and

with at retention time of  $\tau = 4$  min, regardless of the microchannel dimensions and transverse cross-section, a similar conversion is achieved.

Keywords: microreactors, microreactor connection, additive manufacturing, 3D print, fused filament fabrication, stereolithography, synthesis of biodiesel



# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1 Mikroreaktori.....	3
2.2 Aditivna proizvodnja.....	6
2.2.1 Taložno očvršćivanje .....	6
2.2.2 Stereolitografija.....	9
2.3 Biodizel.....	10
2.3.1 Dobivanje biodizela .....	10
2.3.2 Analiza biodizela infracrvenom spektroskopijom .....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
3.1 Materijali.....	13
3.1.1 Materijali korišteni za aditivnu proizvodnju .....	13
3.1.2 Kemikalije .....	13
3.1.3 Pisači, ostala oprema i programski paketi.....	14
3.2 Aditivna proizvodnja mikroreaktora.....	15
3.2.1 Izrada mikroreaktora taložnim očvršćivanjem.....	15
3.2.2 Izrada mikroreaktora stereolitografijom.....	17
3.3 Određivanje svojstava proizvedenih mikroreaktora .....	18
3.3.1 Određivanje reakcijskog volumena dobivenih mikroreaktora.....	18
3.3.2 Određivanje širine dobivenih mikrokanala .....	20
3.4 Optimiranje konektora mikroreaktora .....	21
3.5 Određivanje kompatibilnosti materijala za reakcijske uvjete .....	25
3.6 Sinteza biodizela .....	26
3.6.1 Sinteza biodizela u kotlastom reaktoru.....	26
3.6.2 Sinteza biodizela u mikroreaktoru .....	27
3.7 Određivanje konverzije FTIR-om .....	29
3.7.1 Priprema baždarnog dijagrama za određivanje udjela biodizela.....	29
3.7.2 FTIR analiza.....	31
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32

4.1	Aditivna proizvodnja mikroreaktora.....	32
4.1.1	Mikroreaktori izrađeni taložnim očvršćivanjem .....	32
4.1.2	Mikroreaktori izrađeni stereolitografijom .....	35
4.2	Optimiranje konektora mikroreaktora .....	39
4.2.1	Tip 0: Dvodijelno kućište .....	39
4.2.2	Tip A: Uvijanje ferule .....	40
4.2.3	Tip B: Teflonska traka .....	42
4.3	Svojstva izrađenih mikroreaktora.....	45
4.4	Određivanje kompatibilnog polimera za reakcijske uvijete sinteze biodizela .....	48
4.5	Određivanje konverzije FTIR-om .....	50
4.6	Rezultati sinteze biodizela u mikroreaktoru.....	53
4.6.1	Terminacija reakcije u mikroreaktoru i terminacija u vijali.....	53
4.6.2	Provjera uspješnog zaustavljanja reakcije.....	55
4.6.3	Utjecaj temperature na sintezu biodizela u mikroreaktoru.....	56
4.6.4	Analiza strujanja u mikroreaktoru.....	57
4.6.5	Utjecaj promjera mikroreaktora na konverziju.....	58
5.	ZAKLJUČAK .....	61
6.	POPIS SIMBOLA .....	63
7.	LITERATURA.....	64
8.	PRILOZI .....	68

## **ŽIVOTOPIS**

# 1. UVOD

Mikroreaktori su sustavi koji uključuju strukture za prijenos ili zadržavanje plinova i/ili kapljevina u kojima se barem jedna dimenzija mjeri u mikrometrima te nije veća od 1 mm [1].

Prilikom provođenja reakcija u tako malim sustavima koji su za nekoliko redova veličine manji od konvencionalnih reaktora, put difuzije je vrlo kratak te dolazi to intenzivnog prijenosa tvari i energije što dovodi do brojnih pozitivnih efekata poput većih konverzija i manje količine nusprodukata.

Mikroreaktori se najčešće izrađuju mokrim i suhim jetkanjem, preciznom strojnom obradom, obradom laserom, pjeskarenjem i litografskim tehnikama. Aditivne tehnologije posebice pisači s taložnim očvršćivanjem postali su vrlo dostupni te omogućuju brzu i jednostavnu izradu prototipova i predmeta u manjim serijama, a u ovom radu su korištene za izradu mikroreaktora. Primjenom aditivnih tehnologija od dizajna mikroreaktora u CAD (engl. *computer-aided design*) programu do izrade i upotrebe može proći samo nekoliko sati te se lako i u kratkom vremenu mogu ispitati mikroreaktori s različitim geometrijama mikrokanala.

Jedan od problema koji se javlja prilikom upotrebe mikroreaktora, a važan je za njihovu praktičnu primjenu je ostvarivanje fluidne veze, odnosno spajanje mikroreaktora pomoću teflonskih cijevi malih promjera na pumpe kako bi se u njega mogli uvoditi reaktanti. Unatoč važnosti taj dio je često zanemaren u istraživanjima te je fluidna veza uglavnom najmanje pouzdani dio cijelog sustava.

U ovom radu su ispitane dvije različite aditivne tehnologije za izradu mikroreaktora, taložno očvršćivanje i stereolitografija. Ispitani su različiti načini spajanja kako bi se dobio pouzdan i rastavljiv spoj mikroreaktora s teflonskim cijevima što je preduvjet za provođenje reakcija u mikroreaktorima.

Komercijalno su dostupni transparentni filamenti od različitih polimera koji se mogu koristiti za izradu mikroreaktora. Kemijska kompatibilnost filameta u kontaktu s reaktantima i produktima sinteze važno je svojstvo koje treba ispitati prije korištenja materijala.

Jedan od ciljeva rada je izraditi mikroreaktore različitih profila mikrokanala te ih usporediti s onima zadanim CAD modelom. Zatim, provesti sintezu biodizela i odrediti konverziju ulja pri različitim vremenima zadržavanja u mikroreaktoru. Za određivanje konverzije razvit će se metoda za kvantitativnu analizu biodizela FTIR-om koja je brza i jeftina analitička metoda za razliku od plinske kromatografije koja se često koristi u tu svrhu.

Zadnji cilj je ispitati mogućnosti stereolitografije za izradu mikroreaktora, te usporediti njena ograničenja i prednosti u odnosu na taložno očvršćivanje.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 Mikroreaktori

Mikroreaktori su reaktorski sustavi koji uključuju strukture za prijenos ili zadržavanje plinova i/ili kapljevina u kojem se barem jedna dimenzija mjeri u mikrometrima te nije veća od 1 mm [1]. Odnosno, karakteristične dimenzije mikroreaktora su mnogo manje od onih kod konvencionalne laboratorijske opreme [2]. U literaturi se mogu pronaći pojmovi poput milireaktora koji su na gornjoj granici od oko 1 mm [3].

Smanjenjem dimenzija reaktora dolazi do brojnih pozitivnih efekata, smanjuje se put difuzije među reaktantima što ubrzava prijenos tvari i topline, manji su temperaturni koncentracijski gradijenti, veće su konverzije te nastaju manje količine nusprodukata. Druge prednosti su; da je omjer međufazne površine prema volumenu reaktora za nekoliko redova veličine veći nego kod konvencionalnih makroreaktora, te se mogu koristiti za kontinuiranu sintezu, a sustavi su zatvoreni i izbjegavaju kontaminaciju [1].

Zbog navedenih karakteristika, mikroreaktori su pogodni za provođenje egzotermnih reakcija, proizvodnju vrlo čistih kemikalija, brzo traženje optimalnog katalizatora (*screening*), preciznu proizvodnju čestica, mogu se izgraditi minijature i prijenosne tvornice, a pogodni su i za stvaranje emulzija.

Mikroreaktore se prema funkciji može podijeliti u dvije skupne; za upotrebu u analitičke svrhe ili u kemijskom inženjerstvu. Za analitičke svrhe se prvenstveno koristi najviše u području biologije i biokemije, a u kemijskom inženjerstvu za provođenje reakcija odnosno sinteza.

Mikroreaktori za analitičke svrhe zbog malih volumena omogućuju preciznu manipulaciju fluida, dovoljne su vrlo male količine uzorka za provođenje analize te omogućuju veću automatizaciju u odnosu na tradicionalne robotičke manipulacije uzorcima. Već su razvijeni potpuni analitički sustavi u mikroreaktorima gdje je moguće u jednoj jedinici provesti filtraciju, miješanje, separaciju i analizu uzoraka.

Razlika između mikroreaktora koji se koriste za sintezu spojeva i onih za analitičke svrhe može biti vrlo mala ukoliko je jako mala količina sintetiziranog produkta. Glavna razlika je u

korištenju dobivenih informacija, kod mikroreaktora u analitičke svrhe važna je dobivena informacija sama po sebi dok kod mikroreaktora koji se koriste za sintezu dobivena informacija služi za optimiranje samog procesa ili proizvodnju materijala s nekim naprednim svojstvima [3].

Mikroreaktori su izrađuju od brojnih materijala te različitim tehnikama. Najčešći materijali koji se koriste za izradu mikroreaktora su staklo, keramika, polimerni materijali, silicij i nehrđajući čelik. Metode izrade mogu biti slične metodama za izradu elektroničkih čipova poput mokrog i suhog jetkanja, strojna obrada, obrada laserom, pjeskarenje, litografske tehnike i brojne druge.

Za razvoj reaktora u istraživačke svrhe često se koristi meka litografija (engl. *soft lithography*), te je postala vrlo popularna pogotovo jer je jeftina i relativno jednostavna, pogotovo kad je potrebno dobiti više istih mikroreaktora [4]. Tehnologija meke litografije se sastoji od jetkanja silicija koji služi kao kalup tj. negativ u koji se onda lijeva neki meki materijal, najčešće polidimetilsiloksan (PDMS). Prednost je što se kalup može ponovo koristiti i na taj način jednostavno izraditi više jednakih mikroreaktora. Dobiveni mikroreaktori imaju otvorene kanale ti ih je s druge strane potrebno zatvoriti kako bi bili upotrebljivi. Mikrokanali se zatvaraju spajanjem pločice od istog ili rizičnog materijala najčešće uz pomoć obrade plazmom.

Tehnologija meke litografije je postala dostupnija za izradu mikroreaktora, ali potrebno je imati fotolitografsku i opremu za spajanjem plazmom, a metoda je ograničena na proizvodnju mikrokanala u jednoj ravnini. Slični i veći zahtjevi za opremu potrebni su kod drugih navedenih tehnika [5].

Razvojem aditivnih tehnologija i smanjenjem cijena pisača koji rade na principu taložnog očvršćivanja i stereolitografije pisači su postali vrlo dostupni te je stvorena mogućnost za izradu specifičnih predmeta u malim serijama što se može upotrijebiti za izradu mikroreaktora.

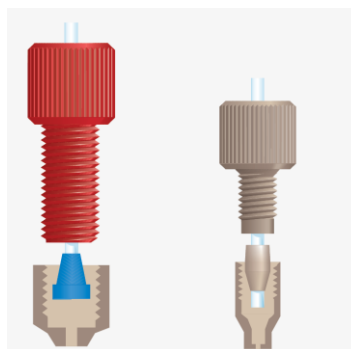
## Spajanje mikroreaktora

Za funkcionalni mikroreaktor važna je veza između mikroreaktorskog čipa i vanjskog svijeta poput pumpi, cijevi, ventila i senzora. Unatoč tome, taj dio je često zanemaren u istraživanjima te fluidna veza uglavnom najmanje pouzdani dio cijelog sustava. Malo je standardiziranih načina spajanja poput *Luer Locka* i *Luer Conea* (slika 1) i oni nisu uvijek prikladni, tako da ne postoji široko prihvaćen sustav spajanja te je istraživačka zajednica koja se bavi mikroreaktorima i sličnim sustavima razvila različite tehnike spajanja.



**Slika 1.** Konektori na špricama; *Luer Lock* (lijevo) i *Luer Cone* (desno) [6]

Idealna fluidna veza bi trebala biti pouzdana, da ne propušta, kemijski inertna, kompatibilna s postojećim komercijalnim cijevima i konektorima, imati minimalni mrtvi volumen, rastavljiva, da ju se lako spaja i rastavlja te da su konektori mali kako bi mogli biti gusto posloženi na mikroreaktoru [7].



**Slika 2.** Standardni konektori s ferulama [8]

Spajanje tankih cijevi ili kapilara na pumpe je tehnički riješeno te se uz navedeni *Luer Lock* koriste standardni konektori s ferulama koji se koriste kod HPLC uređaja (slika 2).

Kako je spomenuto, razvijeni su različiti pristupi spajanja mikroreaktora s cjevčicama. Jedan od načina spajanja je da se u mikroreaktor uviju PEEK konektori s ferulom [9]. Još jedna metoda je lijepljenje cjevčica u kanale, ali na taj način se ne ostvaruje rastavljiv spoj. Jedna od metoda je da se na krajevima teflonskih cijevi napravi prirubnica te se pritišče na mikroreaktor [10]. Spoj se može ostvariti pomoću brtvećih elemenata poput o-prstena [11].

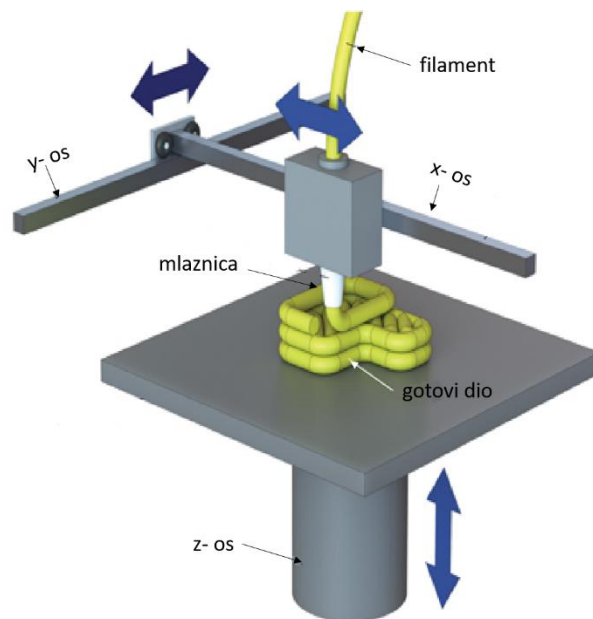
## 2.2 Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja je automatizirana, sloj po sloj, proizvodanja fizičkih trodimenzionalnih objekata direktno iz računalnog CAD (engl. *computer-aided design*) modela. Cjelokupni proces se sastoji od: (1) crtanja modela upotrebom CAD programa (2) učitavanja modela u *slicer*, program koji priprema model za aditivnu proizvodnju tj. određuje parametre i pokrete stroja, (3) izrade predmeta te eventualno naknadno uklanjanje potpornih dijelova. Karakteristično je da dobiveni trodimenzionalni predmet ima stepenastu strukturu jer je izgrađen od tankih slojeva najčešće jednake debljine.

### 2.2.1 Taložno očvršćivanje

Osnovni princip tehnologije taložnog očvršćivanja (u literaturi se koriste dva termina: engl. *fused deposition modeling*, FDM ili engl. *fused filament fabrication*, FFF) je da se polimerna žica, filament, gura u vruću mlaznicu iz koje izlazi tanka nit polimerne taljevine (slika 3). Objekt se izrađuje tako da se mlaznica pomiče u x - y ravnini stvarajući jedan sloj te kad ga završi mlaznica se diže, ili podloga spušta, za debljinu jednoga sloja te izrađuje sljedeći sloj. Slojevi kod stolnih varijanti pisača su u rasponu od 0,09 mm do 0,3 mm.

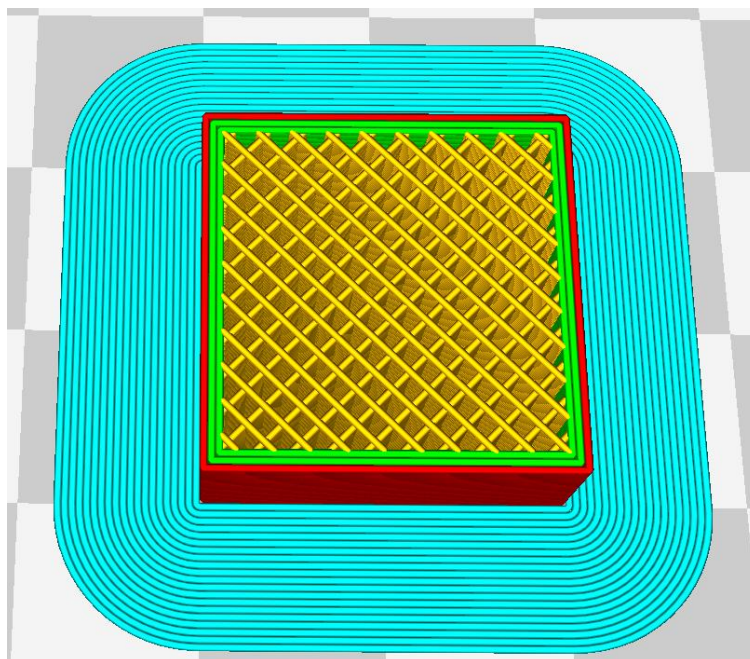




**Slika 3.** Princip rada pisaača taložnim očvršćivanjem [12]

Komercijalno su dostupni filamenti promjera 1,75 mm ili 3 mm od raznovrsnih materijala i boja. Najčešće korišteni filamenti su od polimera akrilonitril/butadien/stiren (ABS) i polilaktid (PLA), a također su dostupnih i poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG), polikarbonat (PC), poli(metil-metakrilat) (PMMA), polipropilen(PP), polistiren visoke žilavosti (HIPS) , poli(vinil acetat) (PVA). Postoje i različiti kompozitni materijali primjerice s ugljičnima vlaknima ili drvenom piljevinom.

U *sliceru*, programu koji računalni model dijeli u pojedinačne slojeve i pokrete mlaznice. Izrada modela se dijeli na vanjsku i unutarnju stjenku, ispunu (slika 4), te na početne i završne slojeve, (nisu vidljivi na slici) koji zatvaraju objekt s gornje i donje strane. Ispuna je unutrašnjost izrađenog predmeta te najčešće nije potrebno da je potpuno ispunjena materijalom, na taj način kraće je potrebno vrijeme za izradu objekta te je manja potrošnja materijala.



**Slika 4.** Prikaz presjeka modela kocke u *sliceru* Cura, crveno - vanjski stjenka, zeleno - unutarnje stjenke, žuto - ispuna

Mogu se mijenjati brojni parametri izrade predmeta. Parametri se najčešće odnose na temperaturu mlaznice i podloge, brzinu kretanja mlaznice, popunjenost unutrašnjosti samog objekta materijalom, te debljinu sloja. Moguće je mijenjati daleko veći broj parametara, ali ovdje će se spomenuti oni najbitniji tj. oni koji su se prilagođavali prilikom izrade mikroreaktora.

Jedan o osnovnih parametara je temperatura mlaznice. Temperatura mlaznice ovisi o korištenom polimernom materijalu tj. njegovim toplinskim svojstvima. Temperatura mora biti pravilno podešena, u slučaju preniske temperature slojevi se međusobno neće dobro povezati te će izrađeni predmet imati loša mehanička svojstva. U slučaju previsoke temperature polimer će imati premalu viskoznost te će izlaziti iz mlaznica i kad to nije potrebno.

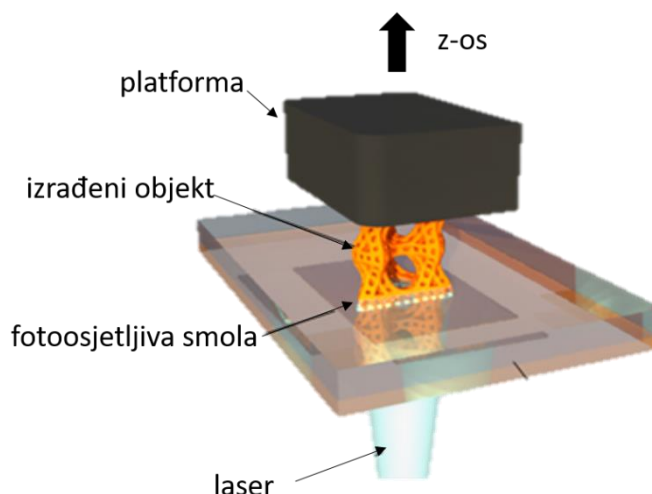
Bitan parametar je brzina izrade odnosno brzina pomicanja mlaznice. Kod velikih brzina opada kvaliteta dobivenog predmeta.

Također je bitna i temperatura i priprema podloge jer objekt prilikom izrade mora dobro prianjati uz podlogu jer i djelomično odvajanje od podloge prilikom izrade uzrokuje deformaciju izrađivanog predmeta [13].

Neki modeli pisača s pripadajućem softverom ne nude mogućnost potpune kontrole parametara nad procesom proizvodnje nego su svi ti parametri ovisno o materijalima prethodno određeni što olakšava krajnjem korisniku upotrebu pisača.

### 2.2.2 Stereolitografija

Stereolitografija (engl. *stereolithography*, SL/SLA) je tehnologija koja radi na principu da se jedan sloj dobiva očvršćivanjem fotoosjetljive smole pomoću lasera. Stereolitografijom se dobivaju predmeti s glađom površinom i finijim detaljima u odnosu na predmetne izrađene taložnim očvršćivanjem. Pisač radi tako da je posuda za izradu napunjena fotoosjetljivom smolom gdje se laserom crtaju konture u x-y smjeru čineći jedan sloj (slika 5). Nakon završetka jednog sloja platforma s djelomično izrađenim predmetom se pomiče u z smjeru za visinu debljine sloja [14]. Slojevi mogu biti vrlo tanki do debljine 0,025 mm.



**Slika 5.** Princip rada pisača stereolitografijom [15]

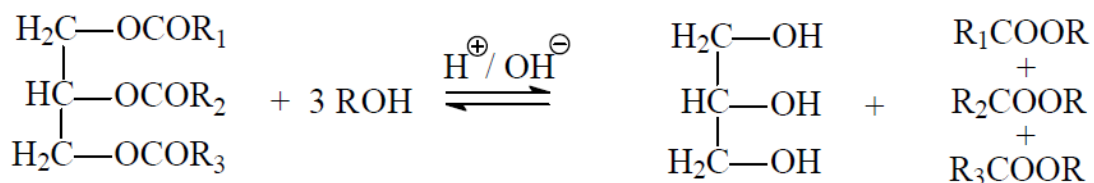
Stereolitografija je pogodna za izradu mikroreaktora jer stvara pune predmetne pa oni ne propuštaju među slojevima kao što to može biti slučaj kod taložnog očvršćivanja, a i preciznija je i točnija od taložnog očvršćivanja. Tako da je dobar izbor za razvoj prototipova reaktora. Nedostatak je mali izbor materijala zbog uskog raspona fotopolimera koji polimeriziraju pod svjetlom, a koji su bazirani na akrilatima, epoksidima i uretanima [16].

Uglavnom uređaji imaju rezoluciju oko 100  $\mu\text{m}$ , ali limitirajući faktor je mogućnost odvodnje zaostale viskozne neočvrsnute smole iz izrađenih kanala. Zbog toga je teško izraditi mikroreaktore s kanalima dimenzija poprečnog presjeka manjeg od 500  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$  [17].

## 2.3 Biodizel

### 2.3.1 Dobivanje biodizela

Biodizel se dobiva reakcijom transesterifikacije što 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 biodizel i glicerol koji su međusobno nemješljivi. Metanol i etanol su najčešće korišteni alkoholi zbog svoje reaktivnosti i niske cijene [18].



**Slika 6.** Shematski prikaz reakcije

Jedna molekula triglicerida reagira s tri molekule alkohola te nastaju tri molekule monoalkiliranog estera (biodizela) te jedna molekula glicerola (slika 6). Reakcija se zapravo odvija postepeno u tri stupnja koji rezultiraju digliceridom i monogliceridom kao međuproduktima.

Generalno, transesterifikacija se provodi uz lužnate ili kisele katalizatore. Vrsta katalizatora ovisi o sirovini. Za upotrebu lužnatih katalizatora, sirovine trebaju biti bez vode (vlage) te udio slobodnih masnih kiselina u ulju 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  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  i molarnom omjeru metanol:ulje 6:1 za transesterifikaciju [18].

Najjednostavniji način proizvodnje biodizela je u kotlastom reaktoru s miješanjem, a nemješljivost ulja i alkohola ograničava brzinu reakcije u proizvodnji biodizela te reakcija uglavnom traje nekoliko sati [19]. Ubrzanje reakcije se postiže povećanjem međufazne površine uz pomoć ultrazvuka [20], mikrovalnim grijanjem [21], ili suprakritičnim uvjetima [22]. Jedan od načina povećanja međufazne površine između ulja i alkohola je upotrebom mikroreaktora koji su pokazali bržu konverziju u odnosu na konvencionalne kotlaste reaktore, a pogodni su za brzo traženje optimalnih parametara poput temperature, omjera metanola / ulja i udjela katalizatora uz malu potrošnju reaktanata zbog malih reakcijskih volumena [23,24].

### *2.3.2 Analiza biodizela infracrvenom spektroskopijom*

Spektroskopske metode poput FTIR-a postaju zanimljive zašto što je analiza brza, nedestruktivna i ne zahtijeva posebnu pripremu uzorka kao što je to kod plinske kromatografije, tehnike koja se najčešće koristi za analizu biodizela [25]. Također nije potrebno koristiti unutarnje standarde kao što je to kod plinske kromatografije ili HPLC-a [26].

Pripremanjem otopina poznatih sastava biodizela i ulja već su neki autori razvili kvantitativne analitičke metode za određivanje udjela biodizela u reakcijskoj smjesi [20]. U tablici 1 navedene su karakteristične skupine koje uzrokuju razlike u spektrima između biodizela i ulja te pomoću njih tj. promjena u adsorpciji može se pratiti napredovanje reakcije. Također, FTIR tehnika je pogodna za *on-line* praćenje reakcije [27].

**Tablica 1.** Karakteristične skupine za ulje i biodizel [26]

maksimum adsorpcije [ $\text{cm}^{-1}$ ]	skupina	ulje (trigliceridi)	biodizel (ester masne kiseline)
1445	$\text{CH}_3$ asimetrično savijanje	-	+
1370-1400	$\text{OCH}_2$ grupa u glicerolnim skupinama glicerida	+	-
1238–1248	O–H deformacija	+	+
1200	$\text{OCH}_3$ rastezanje	-	+
1170	C–O–C rastezanje, C–C rastezanje	+	+
1100	O– $\text{CH}_2$ –C asimetrično savijanje	+	-

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1 Materijali

#### 3.1.1 Materijali korišteni za aditivnu proizvodnju

U ovom radu korišteni su slijedeći materijali (filamenti) za izradu taložnim očvršćivanjem

- Z-Glass, Zortrax, Poljska; sastoji od: PETG (poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom) 80 %, staklenih vlakana od 8 % do 12 %, stabilizatora od 0 % do 4 %, lubrikanata od 0 % do 4 %
- Z-ABS, Zortrax, Poljska
- F43 TOUGH ; Forefront PM, Ujedinjeno Kraljevstvo, sastoji od polipropilena i polietilena [28]
- ABS-T ,Filament PM, Češka
- PMMA, Filament PM, Češka
- PLA, Filament PM, Češka

Svi navedeni filamenti su transparentni osim Z-ABS-a te imaju promjer 1,75 mm.

Fotoosjetljiva smola korištena za izradu stereolitografijom:

- Clear Resin V2 ( GPCL02), Formlabs, SAD

#### 3.1.2 Kemikalije

U ovom radu su korištene sljedeće kemikalije:

- Suncokretovo ulje, Zvijezda, Hrvatska
- Metanol Ph Eur., Carlo Erba reagents, Francuska
- Izo-propanol p.a., Gram mol, Hrvatska
- Klorovodična kiselina 36,5 %, Kemika, Hrvatska
- Kalijev hidroksid p.a., T.T.T. doo, Hrvatska

### 3.1.3 Pisači, ostala oprema i programski paketi

U ovom radu su korišteni:

Pisači :

- Zortrax M200, Zortax, Poljska
- Samostalno izrađeni 3D pisač
- Form 2, Formlabs, SAD

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

- Z-Suite, Zortax
- Cura 2.5.0, Ultimaker
- PreForm, Formlabs

Ostala oprema:

- Magnetska miješalica s grijačem; Heidolph MR 3001 K
- Centrifuga; UNIVERSAL 320 R
- Analitička vaga; Shimadzu AUW 120
- FTIR, Perkin Elmer Spectrum One

Ostali programski paketi:

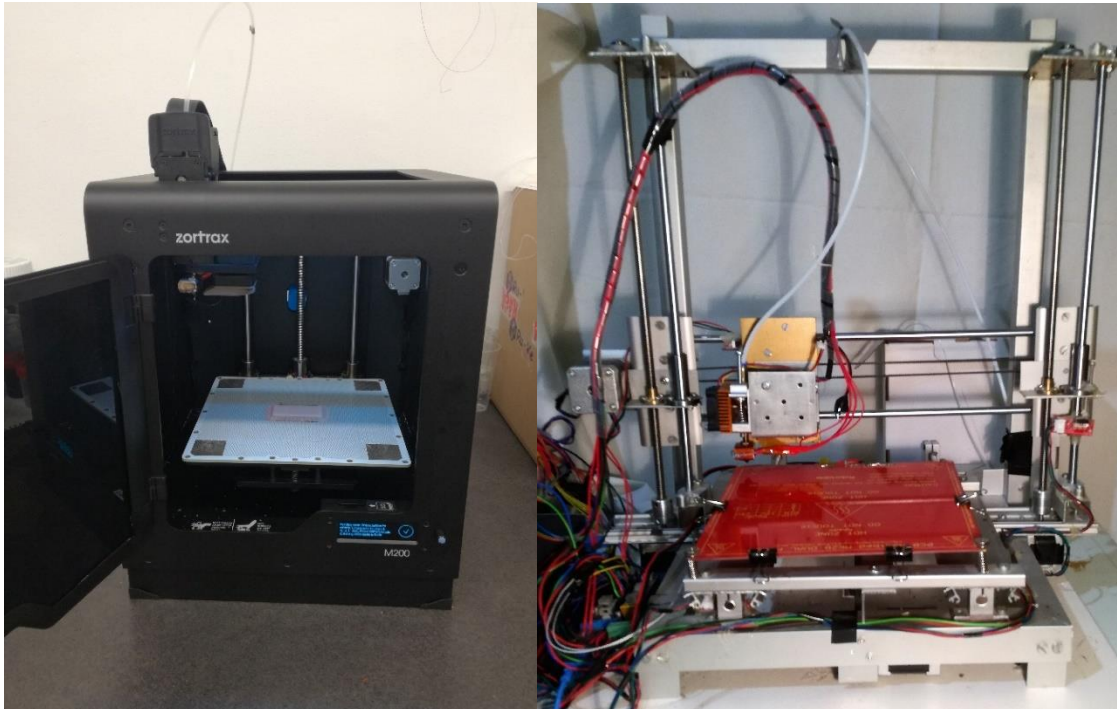
- Microsoft Excel, Microsoft Corporation
- SpectraGryph 1.1, Spectroscopy Ninja
- Spyder 3 (Python 3.5), Continuum analytics
- Arduino 1.8.2, Arduino
- FreeCAD 0.16, združeni online projekt



## 3.2 Aditivna proizvodnja mikroreaktora

### 3.2.1 Izrada mikroreaktora taložnim očvršćivanjem

Za izradu mikroreaktora taložnim očvršćivanjem korištena su dva različita modela pisača; Zortrax M200 i za potrebe rada samostalno izrađeni 3D pisač koji se bazira na otvorenom kodu (engl. *open source*) te je konstrukcijski sličan Prusa i3 pisaču (slika 7).



**Slika 7.** Pisači koji rade na principu taložnog očvršćivanja korišteni u radu, Zortrax M200 (lijevo), samostalno izrađeni 3D pisač (desno)

#### **Pisač Zortrax M200**

Kod upotrebe pisača Zortrax M200 za pripremu računalnog modela korišten je pripadajući softver Z-Suite. Mikroreaktori su izrađeni od optički transparentnog materijala predviđenog za taj pisač Z-Glass. U postavkama programa odabrana je maksimalna ispuna (engl. *Infil: maximum*), najmanja moguća debljina sloja ponuđena za taj materijal od 0,14 mm, a kvaliteta ispisa je postavljena na visoku (engl. *Quality high*). Kod izrade nekih mikroreaktora u naprednim postavkama povećana je količina materijala koja izlazi iz mlaznice (engl. *extruder flow ratio*) s ciljem boljeg popunjavanja unutrašnjosti mikroreaktora.

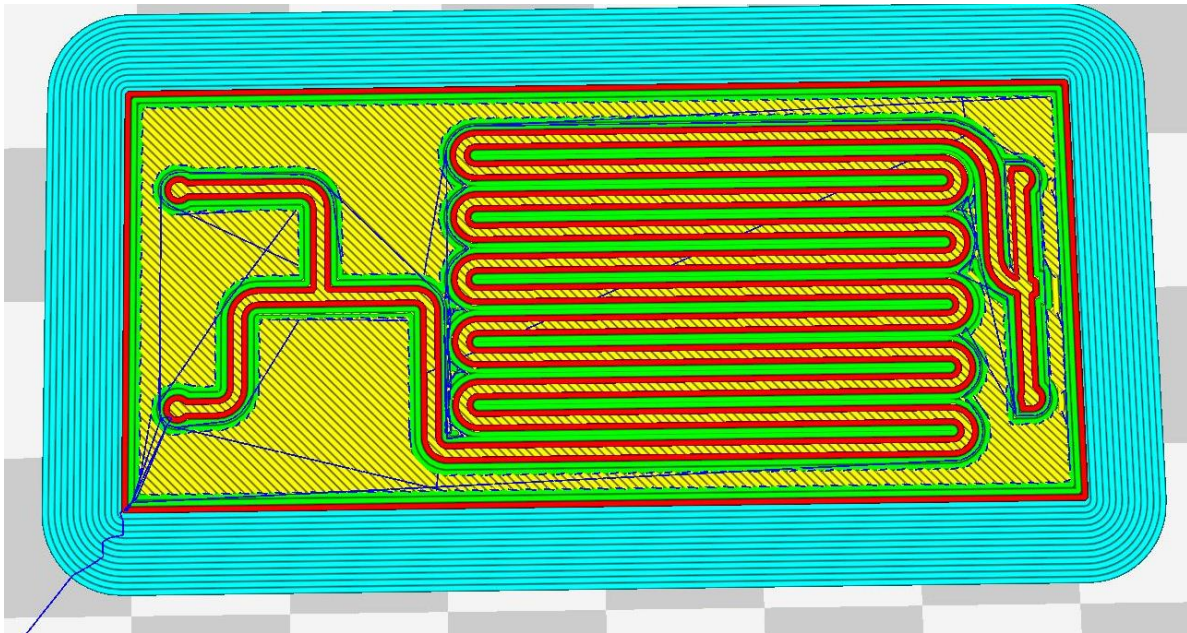
## Samostalno izrađeni писаč

Za drugi, samostalno izrađeni писаč korišten je program Cura koji omogućuje izmjenu daleko većeg broja parametara u procesu izrade predmeta tj. mikroreaktora.

Za pripremu modela korišten je program Cura 2.5.0 (slika 8). Mikroreaktori su izrađeni od optički transparentnih materijala Z-Glass i Tough. Vrijednosti parametara korištenih za izradu mikroreaktora od materijala Tough dani su u tablici 2, dok vrijednosti ostalih parametara u programu nisu mijenjane u odnosu na inicijalno postavljene. Mikroreaktori koji su izrađeni od materijala Tough izrađeni su na podlozi od polipropilenskog filma te podloga nije grijana dok su mikroreaktori od Z-Glass izrađeni direktno na staklenoj podlozi zagrijanoj na temperaturu  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tablica 2.** Promijenjeni parametri u naprednim postavkama programa Cura za izradu mikroreaktora od materijala Tough

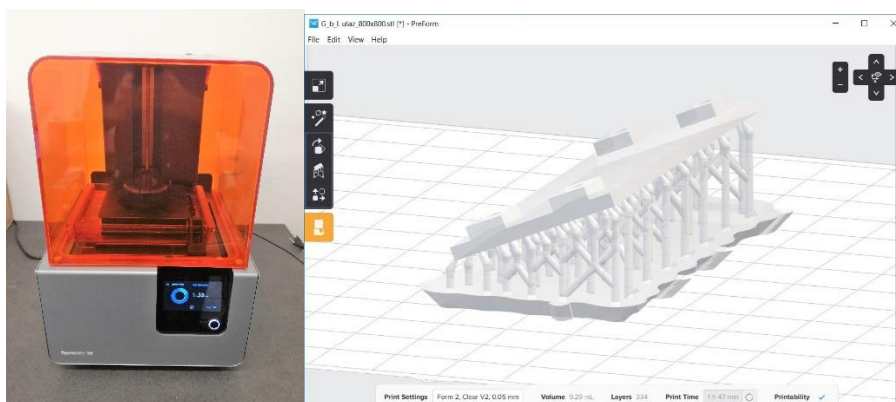
Visina sloja (engl. <i>layer height</i> )	0,08 mm
Broj linija zida (engl. <i>wall line count</i> )	3
Temperatura mlaznice	215 °C
Popunjenost (engl. <i>infill</i> )	100 %
Broj rubnih linija	3
Brzina izrade unutrašnjosti (engl. <i>infill speed</i> )	15 mm/s
Brzina izrade unutarnjeg zida	15 mm/s
Brzina izrade vanjskog zida	10 mm/s
Promjer mlaznice	0,4 mm
Vrijeme izrade	2 h 30 min



**Slika 8.** Sloj mikroreaktora u *sliceru* Cura, zeleno - unutarnji zid, crveno - vanjski zid, žuto - unutrašnjost tj. ispunna, plave linije - pomak mlaznice bez ispuštanja materijala

### 3.2.2 Izrada mikroreaktora stereolitografijom

Također su ispitane mogućnosti izrade mikroreaktora stereolitografijom na pisaču Form 2 (slika 9). Ispitana je (1) ovisnost orijentacije modela odnosno kuta između podloge i najveće plohe mikroreaktora na konačni izgled mikroreaktora i mikrokanala, (2) rezolucija pisača tj. koliko male dimenzije mikrokanala mogu biti zadane modelom, a da ih pisač izradi te (3) mogućnost izrade mikroreaktora sa zatvorenim kanalima. Za izradu mikroreaktora korištena je transparentna smola Clear Resin V2.



**Slika 9.** Pisač koji radi na principu stereolitografije Form 2 (lijevo), *slicer* pisača PreForm za pripremanje modela za izradu (desno).

Računalni modeli mikroreaktora (stl datoteke) su se pripremili za izradu u matičnom programu pisača PreForm. U programu se odabrala visina sloja, orijentacija modela te su potom programom generirani potrebni potpornji za izradu predmeta (slika 9). Nakon izrade dobiveni mikroreaktori su izvađeni iz pisača te uronjeni u izo-propanol na 10 minuta te su povremeno miješani kako bi se isprala zaostala neočvrsnuta smola. Potom su isprani svježim izo-propanolom i mehanički uklonjeni potpornji.

### **Utjecaj orijentacije modela**

Prvo je ispitan utjecaj orijentacije mikroreaktora prilikom izrade, na konačnu kvalitetu mikroreaktora i mikrokanala. U tu svrhu jednaki modeli mikroreaktora s otvorenim kanalima dimenzija 500  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$  postavljeni su jedan do drugog, ali pod različitim kutovima u odnosu na podlogu. Mikroreaktori su orijentirani tako da površina mikroreaktora bude paralelna s površinom smole pa sve do gotovo potpuno okomitog položaja.

### **Provjera razlučivosti**

Ispitana je i razlučivost pisača, odnosno koliko male mikrokanale je moguće izraditi da oni budu vidljivi, a da izradom nije dobivena ravna ploča bez kanala. U tu svrhu izrađeni su mikroreaktori s otvorenim kanalima pod kutom od 45° različitih dimenzija poprečnog kvadratnog presjeka mikrokanala. Visina sloja u *sliceru* je podešena na najmanju moguću vrijednost od 0,025 mm.

Izrađeni su i mikroreaktori sa zatvorenim kanalima različitih dimenzija kako bi se utvrdila mogućnost istiskivanja i ispiranja zaostale viskozne smole. Prilikom izrade mikroreaktora sa zatvorenim kanalima mikrokanali ostaju ispunjeni viskoznom neočvrnutom smolom.

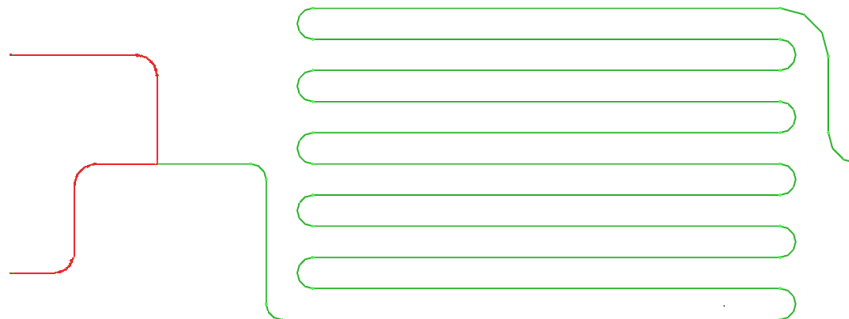
## **3.3 Određivanje svojstava proizvedenih mikroreaktora**

### *3.3.1 Određivanje reakcijskog volumena dobivenih mikroreaktora*

Volumen mikroreaktora određen je vaganjem praznog mikroreaktora sa suhim kanalima i mikroreaktora napunjenog plavo obojanom vodom. Obojana voda je pripremljena otapanjem 31 mg pigmenta *Cromasi Blue* u 40 mL pročišćene vode, a u proračunu za gustoću te otopine

koristila se gustoća čiste vode jer je pretpostavljeno da tako mala masa otopljenog pigmenta zanemarivo utječe na gustoću vode. Voda je bila plavo obojana radi bolje uočljivosti u mikroreaktoru. Prije samog vaganja tj. određivanja volumena, voda i mikroreaktor su držani minimalno jedan sat u prostoru s vagom na poznatoj temperaturi. Potom su se mikrokanali pomoću šprice potpuno zapunili plavo obojanom vodom pritom pazeći da nema zaostalog zraka u mikrokanalima, a ukoliko je s vanjske strane dospjela voda ona je obrisana. Voda zaostala u konusima konektora obrisana je papirom kako bi samo mikrokanali bili ispunjeni vodom. Iz poznate gustoće vode na temperaturi vaganja i razlike u masama između punog i praznog mikroreaktora određen je ukupni volumen mikrokanala.

Izračunat je reakcijski volumen mikroreaktora, što je potrebno kako bi se kasnije moglo zadati vrijeme zadržavanja provedene reakcije. Reakcijski volumen je volumen u kojem se odvija reakcija, na slici 10 taj dio puta obojan je zelenom bojom. Ukupna duljina mikrokanala i dio puta nakon miješanja određena je u FreeCadu iz računalnog modela mikroreaktora. Iz tih vrijednosti i ukupnog volumena izračunat je reakcijski volumen mikroreaktora prema jednadžbama 1 i 2.



**Slika 10.** Prikaz puta mikrokanala, u crvenom dijelu se ne odvija reakcija

$$V_{\text{ukupni}} = \frac{m_{\text{puni}} - m_{\text{prazni}}}{\rho_{\text{voda}}} \quad (1)$$

$$V_{\text{reakcijski}} = \frac{l_{\text{reak}}}{l_{\text{ukupni}}} \cdot V_{\text{ukupni}} \quad (2)$$

Također je na taj način provjereno da mikrokanali ne propuštaju te da su kanali prohodni tj. nije došlo do njihovog začepljenja prilikom izrade.

### 3.3.2 *Određivanje širine dobivenih mikrokanala*

Širina kanala je ispitna digitalnim mikroskopom (slika 11). Kanali mikroreaktora su zbog bolje uočljivosti ispunjeni plavo obojenom vodom. Digitalnim mikroskopom je slikan dio kanala mikroreaktora zajedno s transparentnom folijom na kojoj su bile linije poznate širine i služile su kao referenca. Dimenzije kanala određene su iz fotografije mjerenjem širine kanala i referentne linije te stavljajući ih u odnos sa stvarnom širinom referentne linije (jednadžba 3). Gdje je  $d_{\text{kanal}}$  – širina kanala,  $d_{\text{referenca}}$  - stvarna širina referentne linije,  $w_{\text{kanala}}$  - širina kanala na slici,  $w_{\text{referentno}}$  - širina referentne linije na slici.



**Slika 11.** Određivanje širine kanala digitalnim mikroskopom

$$d_{\text{kanal}} = \frac{w_{\text{kanala}}}{w_{\text{referentno}}} \cdot d_{\text{referenca}} \quad (3)$$

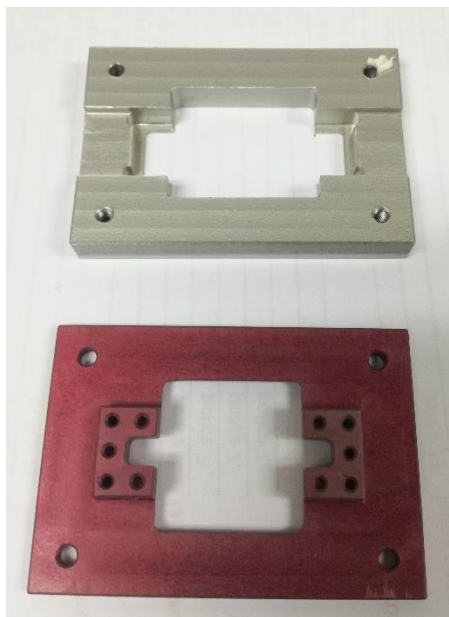


### 3.4 Optimiranje konektora mikroreaktora

Prilikom optimiranja korištene su tehnike aditivne proizvodnje zajedno s komercijalno dostupnim konektorima i ferulama za spajanje teflonskih cijevi. Testirana su tri različita načina spajanja mikroreaktora s teflonskim cjevčicama. Glavni cilj je bio dobiti rastavljivi, pouzdan i nepropustan spoj.

#### TIP 0: Dvodijelno kućište

Ovaj tip spajanja namijenjen je spajanju komercijalnih mikroreaktorskih čipova tvrtke Micronit. Teflonske cjevčice i mikroreaktor brtve pomoću gumenih ferula. Mikroreaktorski čip se postavlja u dvodijelno kućište te se pomoću vijaka steže te tako pritišće ferulu na mikroreaktor i teflonske cijevi tvoreći spoj (slika 12).

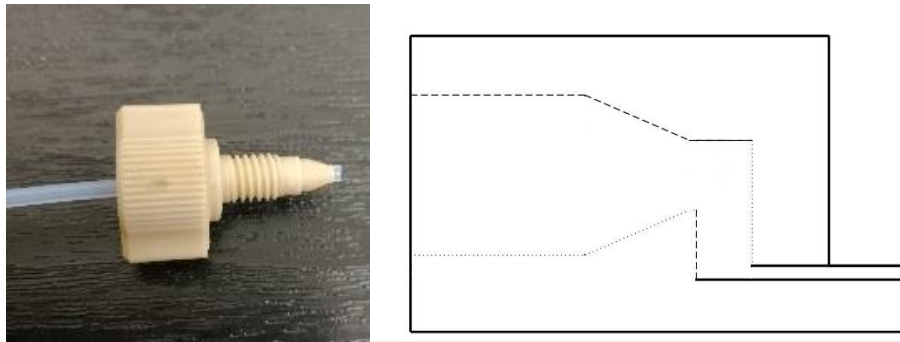


**Slika 12.** Sustav spajanja; dvodijelno metalno kućište

Za upotrebu kućišta izrađeni su mikroreaktori s dimenzijama i položajem otvora tako da odgovaraju Micronitovim čipovima. Testirani su različiti oblici ulaza na koje nasjeda gumena ferula. Drugi kraj teflonskih cijevi spojen je komercijalnim konektorima sa špricama te je propušтана plavo obojena voda kako bi se testirala nepropusnost spoja.

### TIP A: Uvijanje ferule

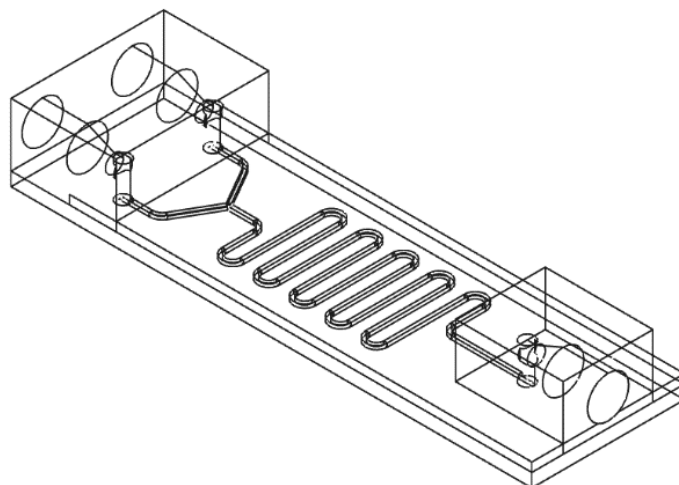
Ova verzija konektora oponaša spoj na komercijalnim konektorima s ferulom. Korišten je dio komercijalnog spoja koji se sastojao od konektora i ferule kroz koju je provučena teflonska cijev (slika 13, lijevo). Na mikroreaktoru je napravljen odgovarajući ulaz. Ulaz se sastojao od ravnog valjka u koji se uvija konektor te konusnog dijela koji prihvaća ferulu (slika 13, desno).



**Slika 13.** Komercijalni PEEK konektor s ferulom i teflonskom cjevčicom (lijevo), presjek ulaza u mikroreaktor (desno).

Izgled modela cijelog mikroreaktora je prikazan na slici 14. Mikroreaktori su napravljeni taložnim očvršćivanjem pomoću samostalno izrađenog pisača.

Testirane su razne varijacije promjera i oblici konusa koji prihvaća ferulu s ciljem određivanja prihvatljivog spoja. Tough i Z-Glass filamenti su korišteni za izradu mikroreaktora.



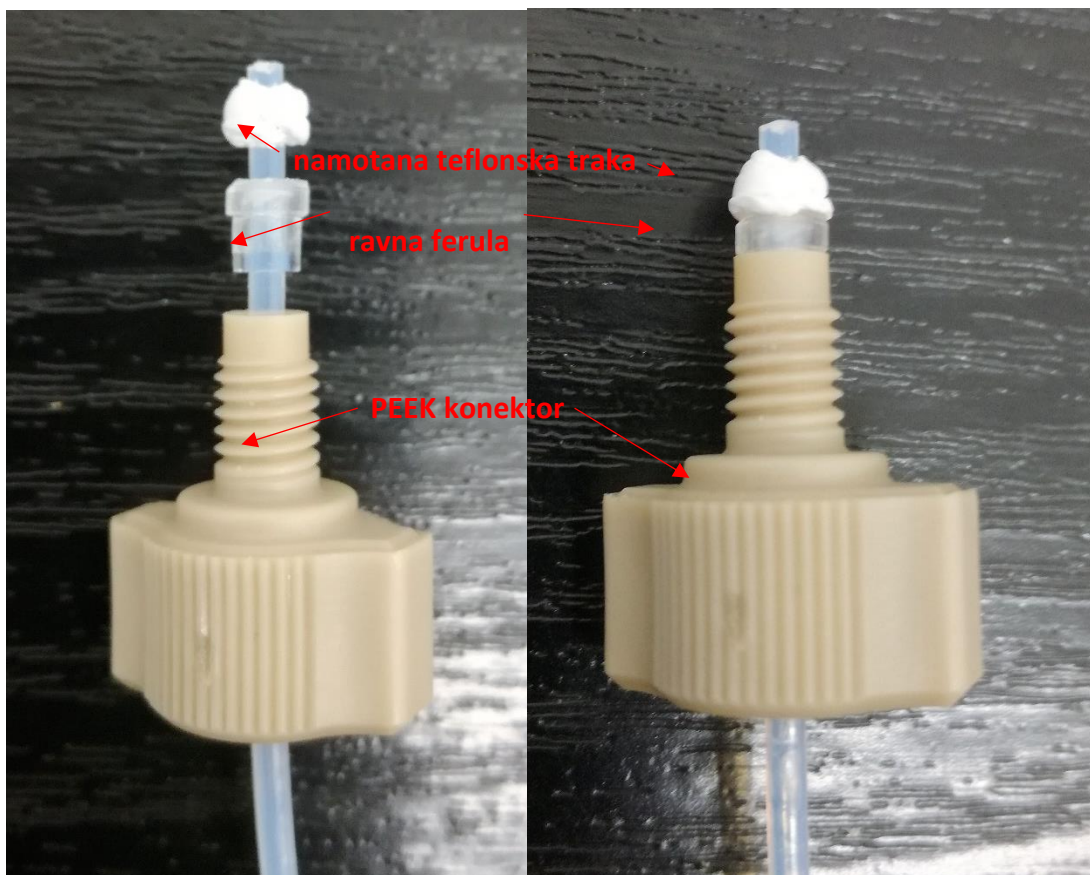
**Slika 14.** Prikaz CAD modela mikroreaktora korištenog za spajanje navoja i ferule



## TIP B: Teflonska traka

Testiran je i treći način spajanja mikroreaktora. Sustav se sastoji od komercijalnog PEEK konektora, ravne stereolitografijom izrađene ferule, teflonske trake, stalka i mikroreaktora s konusnim ulazom.

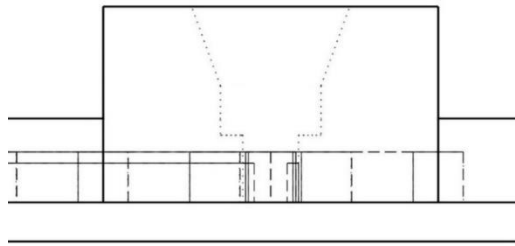
Teflonska cijev je provučena kroz PEEK konektor i ravnu ferulu te je oko cijevi omotana teflonska traka kao što je vidljivo na slici 15. Takav konektor je potom pomoću stalka uvijanjem pritisnut na ulazni konus mikroreaktora. Glavna značaka ovog sustava je da se ne koristi komercijalna kosa ferula, nego teflonska traka omotana oko teflonske cjevčice koja treba prilikom stiskanja na ulaz mikroreaktora poprimiti oblik konusa te tako napraviti nepropustan sloj. U ovom tipu konektora ravna ferula služi samo kako bi pritisnula namotanu teflonsku traku na konusni ulaz mikroreaktora.



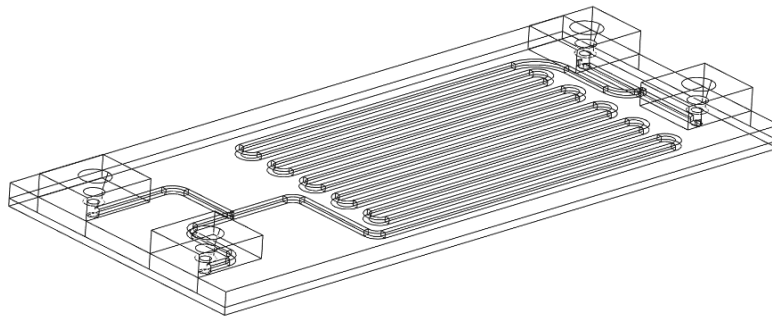
**Slika 15.** Teflonska cijev je provučena kroz PEEK konektor i ravnu ferulu te je oko cijevi omotana teflonska traka; razdvojeni spoj (lijevo), složeni spoj (desno)

Prihvatni dio na mikroreaktoru se sastoji od tri dijela: krnjeg konusa, ravnog valjka u kojeg ulazi teflonska cijev te valjka manjeg promjera koji ne dopušta daljnji ulazak teflonske cijevi (slika 16 a). Model mikroreaktora za ovaj tip spajanja prikazan je na slici 16 pod b. Prilikom ispitivanja spoja korišteni su i različiti filamenti za izradu mikroreaktora Tough i Z-Glass.

a)



b)



**Slika 16.** a) poprečni presjek konusnog ulaza (prihvatnog dijela) u mikroreaktor, b) prikaz CAD modela mikroreaktora korištenog za spajanje tipom B

Stalak je napravljen aditivnom proizvodnjom na pisaču Zortrax M200, korišteni materijal je Z-ABS s postavkom maksimalne ispunjenosti, te je visina sloja iznosila 0,19 mm. Navoj u rupama stalka se napravio prethodnim uvijanjem PEEK konektora.

Ravna ferula je izrađena stereolitografijom na Form 2 pisaču. Za izradu je korištena smola Clear Resin V2 te debljina sloja od 0,025 mm. Nakon izrade na pisaču, a s ciljem postizanja konačne čvrstoće ferule su stavljene na 1 h u samostalno izrađenu komoru opremljenu LED svjetlom od 405 nm (slika 17) te zagrijanu na temperaturu  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Slika 17.** Samostalno izrađena komora opremljena LED svjetlom od 405 nm

### **3.5 Određivanje kompatibilnosti materijala za reakcijske uvjete**

Mikroreaktori moraju biti izrađeni od materijala kompatibilnog sa zadanim reakcijskim uvjetima sinteze biodizela kako ne bi prilikom provođenja reakcije došlo do otapanja, bubrenja, kemijske reakcije, ili gubitka transparentnosti. Kompatibilnost prema reakcijskim uvjetima određena je komercijalno dostupnim transparentnim materijalima: Z-Glass, Tough, ABS-T, PMMA, PLA.

Za ispitivanje određivanja kompatibilnosti materijala za zadane reakcijske uvjete odrezani su komadi filameta dužine cca 3 cm, vagani su te stavljeni u vijalu od 1,5 mL s ispitivanim medijem. Uzorci su držani u vodenoj kupelji na temperaturi  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakon 3 i 6 sati uzorci su izvađeni iz ispitivanog medija i vagani te im je određena relativna promjena mase. Ispitivana je kompatibilnost s reaktantima, metanolom s otopljenim kalijevim hidroksidom koncentracije  $\gamma_{\text{KOH, metanol}} = 36,12\text{ g/L}$ , suncokretovim uljem te sirovim, odnosno, nepročišćenim biodizelom

dobivenim šaržnom reakcijom. Materijali nisu testirani na drugu fazu produkta koju čini ostatak neizreagirano metanola, dobivenog glicerina i kalijeveg hidroksida.

## 3.6 Sinteza biodizela

### 3.6.1 Sinteza biodizela u kotlastom reaktoru

Sinteza biodizela provedena je u kotlastom reaktoru opremljenom magnetnom miješalicom, uljnom kupelji i hladilom za povrat para metanola (slika 18). Reakcija se provodila na temperaturi  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od tri sata.



**Slika 18.** Sinteza biodizela u kotlastom reaktoru

Za sintezu biodizela korišteno je 1 % katalizatora prema masi ulja, 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  $M = 876\text{ g/mol}$  [29].

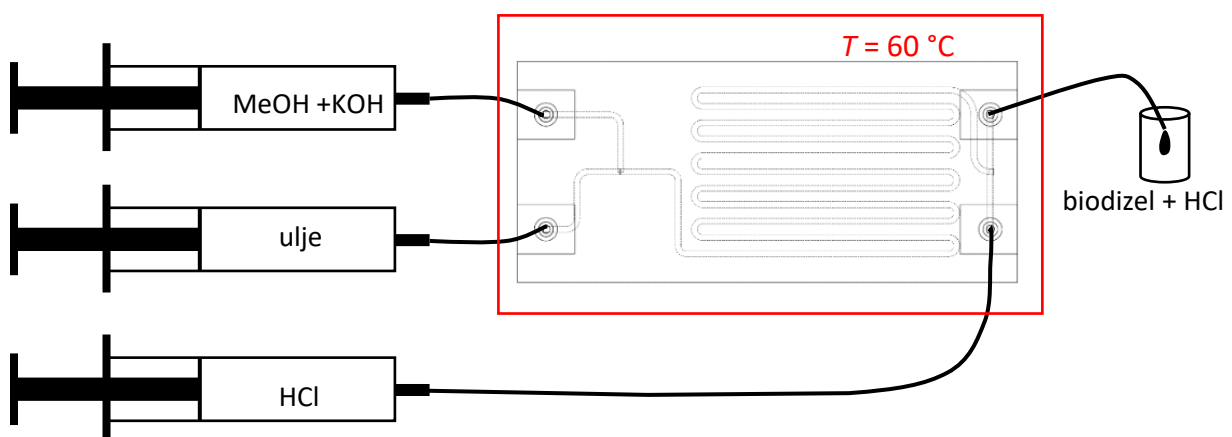
Prije provedbe reakcije u 24,9 mL metanola otopljeno je 0,900 g kalijevog hidroksida koji služi kao katalizator, pripravljena otopina je korištena sviježa. Potom je u kotlasti reaktor dodano 90,0 g suncokretovog ulja i metanol s otopljenim kalijevim hidroksidom. Oba reaktanta su prethodno zagrijana na temperaturu  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po završetku reakcije reakcijska smjesa je prebačena u lijevak za odjeljivanje te ostavljena preko noći da se sirovi biodizel odvoji od glicerinske faze s neizreagiranim metanolom i kalijevim hidroksidom.

Kako bi se dobio čisti biodizel i kako bi se neutralizirao zaostali kalijev hidroksid, 20 mL dobivenog sirovog biodizela isprano je protresanjem u tikvici sa 60 mL klorovodične kiseline koncentracije  $c_{\text{HCl}} = 0.5\text{ mol/L}$ . Biodizel se odvojio od vodene faze te je potom ispran po dva puta sa 60 mL destilirane vode. Nakon ispiranja, biodizel je centrifugiran 5 min na 14 000 o/min u svrhu uklanjanja zaostale suspendirane vode.

Tako dobiveni biodizel je smatran čistim te je kasnije služio za pripravu otopina za dobivanje baždarnog dijagrama.

### 3.6.2 Sinteza biodizela u mikroreaktoru

Pomoću klipnih pumpi u reaktor su dodavani reaktanti metanol (s otopljenim kalijevim hidroksidom) i suncokretovo ulje, a na kraju na samom izlazu iz mikrokanala se u mikroreaktor dodavala klorovodična kiselina kako bi zaustavila reakciju (slika 19).



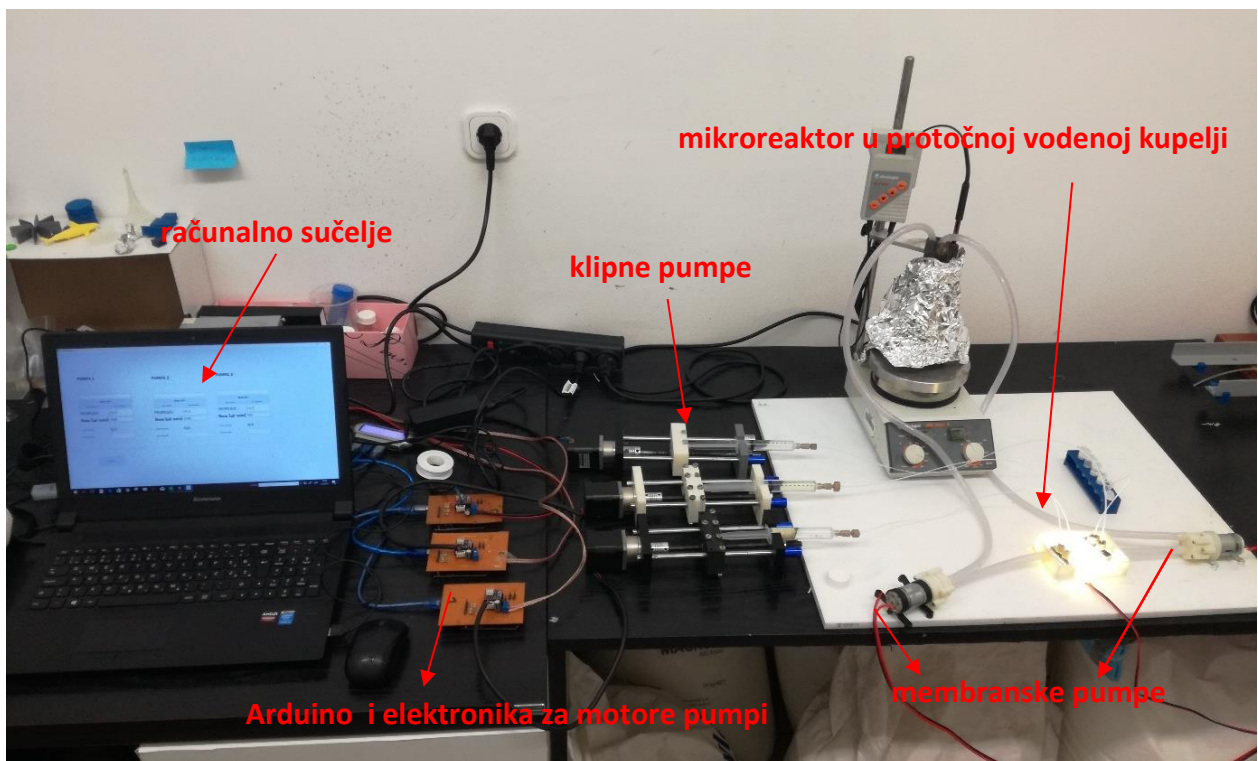
**Slika 19.** Shematski prikaz reakcijskog sustava sinteze biodizela u mikroreaktoru; sastoji se od klipnih pumpi, mikroreaktora u vodenoj kupelji te skupljanja produkta u vijalu



Za potrebe rada samostalno su izrađene tri klipne pumpe bazirane na Arduino platformi. Pumpe su upravljane preko računalnog sučelja napisanog u Pythonu. Pomoću sučelja zadavao se željeni protok reaktanata te promjer korištene šprice. Prije upotrebe pumpe su baždarene mjerenjem mase vode izašle u poznatom vremenskom intervalu. Također, jedna pumpa se na isti način baždarila po masenom protoku ulja.

Za dodavanje komponenata korištene su tri šprice BD Luer-Lok™ volumena 10 mL povezane s teflonskim cjevčicama ( $d_{\text{vanjski}} = 1,6 \text{ mm}$ ,  $d_{\text{unutarnji}} = 0,8 \text{ mm}$ ) spojene na mikoreaktor. Spoj s mikoreaktorom je opisan u rezultatima.

Mikoreaktor je bio smješten u protočnoj vodenoj kupelji sa staklenim dnom osvijetljenim odozdo LED svjetlom kako bi se vizualno pratio tok faza u mikrokanalima. Voda je grijana magnetskom miješalicom s grijačem Heidolph MR 3001 K. Protočna kupelj je ostvarena pomoću dvije membranske pumpe, za dovodnju i odvodnju vode iz kupelji s mikoreaktorom (slika 20). Voda je dovoljno brzo cirkulirala tako da u samoj kupelji nije primijećen pad temperature vode u odnosu na zadanu temperaturu.



Slika 20. Aparatura za sintezu biodizela u mikoreaktoru

Prije početka reakcije, sviježe je pripremljena otopina metanola i kalijevog hidroksida, koncentracije  $\gamma_{\text{KOH, metanol}} = 36,12 \text{ g/L}$ . Bez obzira na ukupni protok držan je jednak volumni omjer ulja i metanola od 4,06:1, što uz korištenu koncentraciju kalijevog hidroksida u metanolu odgovara 1 % katalizatora prema masi ulja. Reakcija je zaustavljena klorovodičnom kiselinom koncentracije  $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/L}$  koja se uvodila pri dvostruko većom protoku od protoka reakcijske smijese (suncokretovo ulje, metanol). Dobiveni produkt bi se skupljao u vijalu od 1,5 mL te prije njihove analize na FTIR-u uzorci su centrifugirani 5 minuta na 14 000 o/min kako bi se biodizel odvojio od vodene faze tj. klorovodične kiseline.

Protok u špicama podešavan je prema zadanom vremenu zadržavanja u mikroreaktoru te prethodno određenom reakcijskom volumenu mikroreaktora. Prilikom pokretanja pumpi ili promjene protoka čekalo se 6 vremena zadržavanja prije početka sakupljanja uzorka u vijalu kako bi sustav postigao stacionarno stanje. Ovi navedeni uvjeti sinteze biodizela su uvijek bili isti.

Sinteza je napravljena u tri različita mikroreaktora s konektorima tipa B jer se taj spoj pokazao najboljim. Mikrokanali su imali kvadratni poprečni presjek dimenzija stranica koji su modelom bili zadani na 450  $\mu\text{m}$  600  $\mu\text{m}$  i 800  $\mu\text{m}$ . Svi mikroreaktori su imali kanale duljine 397 mm. Reakcija je provedena pri temperaturi kupelji  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  dok je za mikroreaktor s kanalima širine 450  $\mu\text{m}$  provedena i na temperaturi  $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$

Bila su zadana vremena zadržavanja  $\tau = 0,5 \text{ min}$ , 1 min, 2 min i 4 min.

## 3.7 Određivanje konverzije FTIR-om

### 3.7.1 Priprema baždarnog dijagrama za određivanje udjela biodizela

Baždarne otopine su pripremljene miješanjem različitih volumena biodizela i suncokretovog ulja. Biodizel korišten za dobivanje baždarne krivulje dobiven je pročišćavanjem biodizela dobivenog na kraju šaržne reakcije te se kao takav uzorak smatrao čistim biodizelom bez zaostalog neizreagiranog ulja. U vijalu su se automatskom pipetom dodavali određeni volumeni biodizela 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

biodizela u uzorcima. Pripremljeni uzorci s pripadajućim masenim udjelom biodizela prikazani su u tablici 3.

**Tablica 3.** Korištene smijese biodizela i ulja za određivanje baždarnog pravca

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

Snimljeni su infracrveni spektri uzoraka te su iz dobivenih spektrograma određena područja gdje dolazi do odstupanja u spektrima tj. visini signala ovisno o koncentraciji biodizela i ulja. Potom su određene vrijednosti transmisije na različitim mjestima i stavljene u odnos s masenim udjelom biodizela kako bi se odredilo valni broj pri kojem se dobiva najprikladniji baždarni dijagram.



### 3.7.2 FTIR analiza

Mjerenja su provedena na infracrvenom spektrofotometru s Fourierovom transformacijom signala PerkinElmer Spectrum One opremljenom s ATR dodatkom (slika 21). Uzorci su snimani u području od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $600\text{ cm}^{-1}$  s rezolucijom od  $4\text{ cm}^{-1}$ . Kako bi se povećao odnos signala prema šumu svaki uzorak je snimljen četiri puta, a u grafovima je prikazana njihova srednja vrijednost.

Mjerenje je provedeno tako da je kap uzorka prenesena staklenim štapićem na ATR kristal. Zajedno sa serijom uzoraka kojima se određivala konverzija snimljeni su i spektri čistog biodizela i čistog ulja koji su služili kao reference.



**Slika 21.** Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala PerkinElmer Spectrum One opremljen s ATR dodatkom

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Aditivna proizvodnja mikroreaktora

#### 4.1.1 Mikroreaktori izrađeni taložnim očvršćivanjem

##### Mikroreaktori izrađeni na pisaču Zortrax M200

Za izradu mikroreaktora taložnim očvršćivanjem prvo je korišten pisač Zortrax M200 i transparentni materijal Z-Glass. Dobiveni mikroreaktori nisu bili potpuno transparentni poput korištenog materijala. Utvrđeno je da pri postavkama maksimalne ispune u *sliceru* (programu za pripremu modela za izradu) ispuna nije potpuna, nego zaostaje prazan prostor što uzrokuje gubitak transparentnosti. Također, nepotpuna ispuna uzrokuje curenje, mikroreaktora odnosno razlijevanje kapljevine u masi materijala (slika 22). Kako bi se spriječilo curenje pokušano je u naprednim postavkama povećati količinu materijama povećanjem protoka ekstrudera u namjeri se zapune praznine. Tako izrađeni mikroreaktori nisu pokazali bolje rezultate što nije iznenađujuće jer je ta postavka prvenstveno namijenjena za korekcije promjera filamenta.



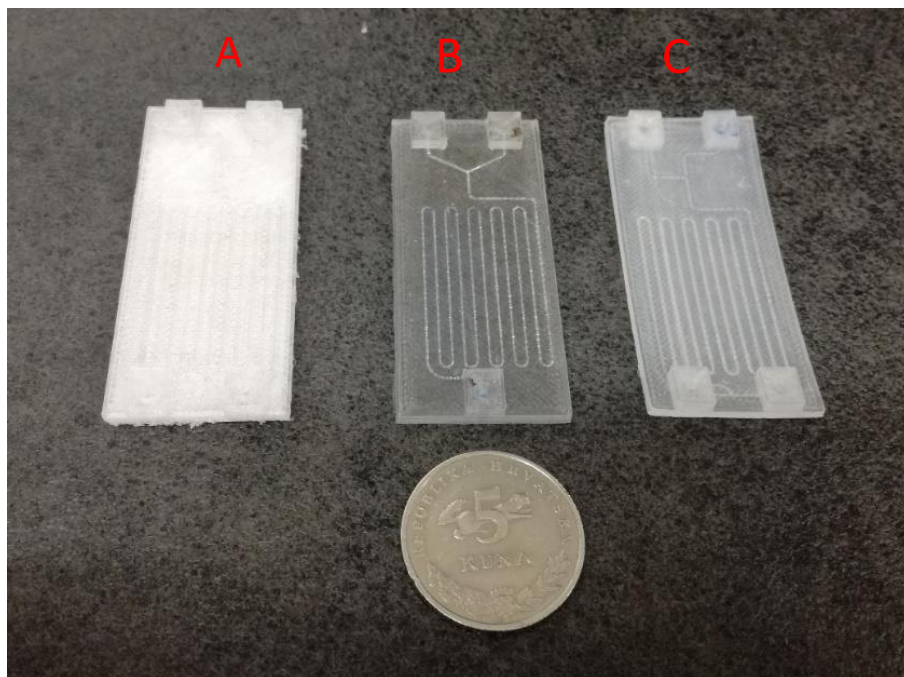
**Slika 22.** Izrađeni mikroreaktor od materijala Z-Glass na pisaču Zortrax M200, vidljivo prodiranje plavo obojane vode u masu mikroreaktora

## Mikroreaktori izrađeni na samostalno izrađenom pisaču

Na samostalno izrađenom pisaču upotrijebljen je Cura *licer* koji je omogućavao puno veću slobodu u promijeni parametara izrade te mogućnost potpune ispunje mikoreaktora materijalom. Na pisaču Zortrax M200 nije bilo moguće koristiti Cura *licer* nago samo onaj namijenjen za tu marku printera Z-Suite. Pisačem su izrađeni mikroreaktori od Z-Glassa i Tougha.

Na ovom pisaču izrađeni mikroreaktori od Z-Glassa s potpunom ispunom pokazali su daleko veću transparentnost nego oni izrađeni na pisaču Zortrax M200

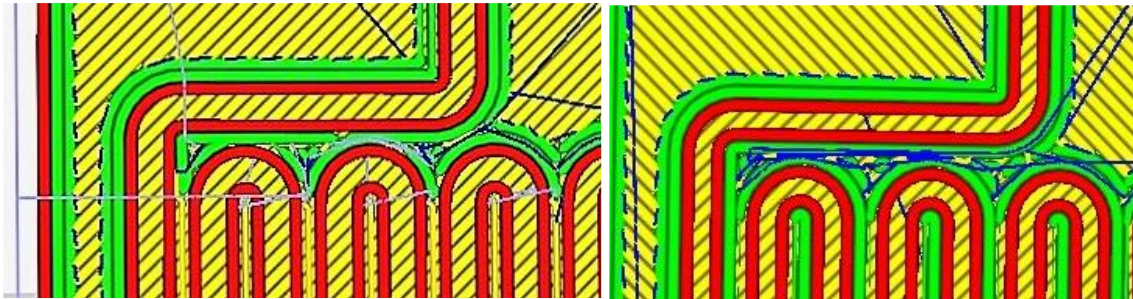
Mikroreaktori su također izrađeni od materijala Tough te su oni pokazali nešto lošiju transparentnost u usporedbi s mikoreaktorima dobivenih od materijala Z-Glass. Usporedba transparentnosti sva ti mikoreaktora prikazana je na slici 23.



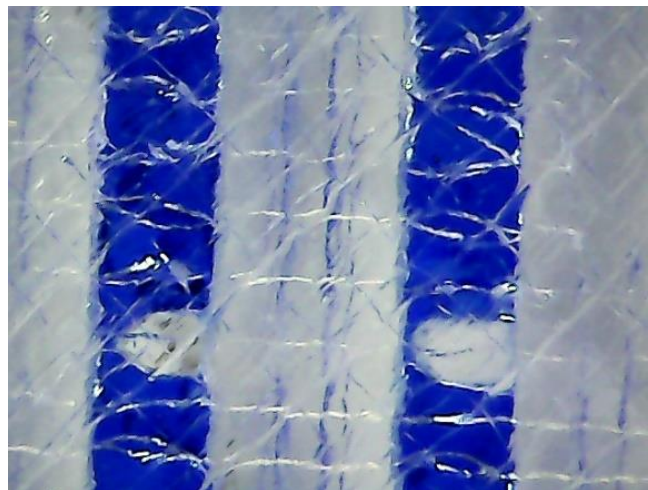
**Slika 23.** Usporedba transparentnosti mikoreaktora; a) mikoreaktor od materijala Z-Glass izrađen na pisaču Zortrax M200, b) mikoreaktor od materijala Z-Glass izrađen na izrađenom pisaču, c) mikoreaktor od materijala Tough izrađen na izrađenom pisaču

Pravilnim odabirom parametra izrade uspješno su izrađeni mikroreaktori koji ne propuštaju te su transparentni. To je postignuto prvenstveno zbog potpune ispunje mase oko mikrokanala, male brzine izrade te temperature mlaznice malo iznad preporučene temperature kako bi se ostvario što bolji spoj među slojevima koji neće propuštati. Također je bitno da je podloga potpuno izravnata u odnosu na mlaznicu tj. da nema varijacija 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 doći će prilikom izrade slijedećih slojeva 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 mikroreaktora. Primijećeno je da je transparentnost dobar pokazatelj hoće li dobiveni mikroreaktor propuštati, ukoliko su mikroreaktori transparentni te nisu vidljive linije polimernog materijala takvi mikroreaktori nisu propuštali.

Kod nekih mikroreaktora primijećene su nepravilnosti u mikrokanalima što ih uzrokuje pomak vruće mlaznice preko izrađenih kanala. Program, *slicer*, takve pomake izbjegava, ali u nekim specifičnim slučajevima geometrije mikroreaktora to nije moguće izbjeći te mlaznica nakon izrade određenog dijela mikroreaktora prelazi preko mikrokanala (slika 24). Prilikom prelaska mlaznice ona za sobom ostavlja mali trag materijala koji ulazi u kanal. Ukoliko su kanali manjeg poprečnog presjeka to kasnije može uzrokovati vrlo velike otpore strujanju fluida, a vrlo lako može i potpuno zatvoriti mikrokanal. Ta mjesta u mikrokanalu prilikom punjenja plavo bojanom vodom izgledaju kao mjehuri zraka (slika 25), ali se ne pomiču te odgovaraju mjestima gdje je mlaznica prelazila preko kanala. Također, na mikroreaktorima koji su izrađeni s otvorenim mikrokanalima bila su vidljiva mjesta ulaska polimernog materijala u mikrokanal.



**Slika 24.** Detalj sloja u programu Cura, tankom ljubičastom linijom prikazani pokreti mlaznice dok ne ispušta materijal, a prelazi preko izrađenih kanala (lijevo), detalj sloja gdje ne dolazi do prelaska mlaznice preko mikrokanala (desno).



**Slika 25.** Detalj mikroreaktora; mikrokanali ispunjeni plavom bojom, vidljiv ulazak materijala u mikrokanale

#### *4.1.2 Mikroreaktori izrađeni stereolitografijom*

##### **Utjecaj orijentacije mikroreaktora**

Ispitan je utjecaj orijentacije mikroreaktora prilikom izrade na konačnu kvalitetu mikroreaktora i mikrokanala. U tu svrhu izrađeni su jednaki mikroreaktori, postavljeni su jedan do drugog, ali pod različitim kutovima u odnosu na podlogu (slika 26). Mikroreaktori su imali otvorene kanale kvadratnog poprečnog presjeka dimenzija 500  $\mu\text{m}$ .





**Slika 26.** Mikroreaktori s otvorenim kanalima izrađeni pod različitim kutovima u odnosu na podlogu

Vizualnim pregledom svi su mikrokanali, bez obzira na kut, izgledali pravilno i jednako. Zaključeno je da orijentacija mikroreaktora s otvorenim kanalima u pisaču ne utječe na izgled otvorenih mikrokanala. Jedino kod mikroreaktora koji je bio potpuno vodoravno položen došlo je do deformacija na suprotnoj strani okrenutoj prema podlozi. Najvjerojatniji razlog tome je što prilikom izrade i konstantnog uranjana u smolu, s gornje strane smola ne cirkulira nego zaostaje i uslijed djelovanja lasera, koji izrađuje slijedeće slojeve, djelomično očvršćuje (slika 27).



**Slika 27.** Mikroreaktor izrađen u vodoravnom položaju; vidljiva je zaostala očvrsnuta smola na strani koja je bila okrenuta prema gore, odnosno okrenuta prema podlozi, tijekom izrade

## Provjera razlučivosti

Ispitana je i razlučivost printera, odnosno koliko male mikrokanale je moguće izraditi da budu vidljivi. Izrađeni su mikroreaktori kvadratnog poprečnog presjeka širine stranice 500  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$ . Mikroreaktori su izrađeni s otvorenim kanalima, a kut mikroreaktora u odnosu na podlogu  $045^\circ$ .

Nakon ispiranja mikroreaktora izo-propanolom kod svih mikroreaktora, pa i onih s mikrokanalom najmanjih dimenzija od 200  $\mu\text{m}$ , kanali su bili vidljivi i pravilni te nije dobivena samo ravna pločica bez kanala (slika 28). Točne dimenzije izrađenih kanala nisu provjeravane.



**Slika 28.** Mikroreaktor s otvorenim kanalima

## Mikroreaktori sa zatvorenim kanalima

Izrađeni su i mikroreaktori sa zatvorenim kanalima različitih dimenzija kako bi se utvrdila mogućnost istiskivanja i ispiranja zaostale viskozne smole. Prilikom izrade mikroreaktora sa zatvorenim kanalima mikrokanali ostaju ispunjeni viskoznom neočvrstnutom smolom koju je potrebno isprati iz mikrokanala.

Izrađeni su mikroreaktori iste geometrije kakvi su korišteni za sintezu biodizela izrađeni taložnim očvršćivanjem. Dimenzije poprečnog presjeka pravokutnih kanala su bile 600  $\mu\text{m}$ ,

800  $\mu\text{m}$  i 1100  $\mu\text{m}$ . Prilikom izrade smola zaostaje u kanalima te gotovo potpuno ispunjava mikrokanale uz mogućih nekoliko sporadičnih mjehura zraka. Mikrokanali su se pokušali isprati tako da se mikroreaktor spojio na klipne pumpe a šprice su se napunile izo-propanolom. Niti jednom od izrađenih mikroreaktora nije se uspjela potpuno istjerati smola iz mikrokanala. Jedino u slučaju mikrokanala dimenzija 1100  $\mu\text{m}$  zaostala smola se uspjela isprati do točke miješanja dva reaktanta (slika 29).



**Slika 29.** Mikroreaktor dobiven stereolitografijom; djelomično isprani kanali kvadratnog poprečnog presjeka širine 1100  $\mu\text{m}$

Kako se zbog dugačkoga puta kanala od gotovo 40 cm i visoke viskoznosti smole nije uspio generirati dovoljni tlak koji bi protjerao smolu, izrađeni su manji mikroreaktori s ravnim kanalima duljine 3,5 cm.

Ti mikrokanali su također bili kvadratnog poprečnog presjeka, a stranice su im bile u rasponu od 400  $\mu\text{m}$  do 900  $\mu\text{m}$ . Jedino kod mikroreaktora s dimenzijama kanala od 900  $\mu\text{m}$  uspješno je protjerana smola te dobiven upotrebljiv zatvoreni mikroreaktor (slika 30).



**Slika 30.** Mikroreaktor sa zatvorenim kanalima dimenzije 900  $\mu\text{m}$  x 900  $\mu\text{m}$  duljine 3,5 cm



Izrada predmeta stereolitografijom ima veću rezoluciju te je moguća bolja izrada sitnih detalja u odnosu na postupak taložnim očvršćivanjem.

Također, izrađeni predmeti su potpuno zapunjeni materijalom te izrađeni kanali ne propuštaju kroz materijal kao što to može biti problem kod taložnoga očvršćivanja. Glavni nedostatak stereolitografije za izradu mikroreaktora je što kod malih poprečnih presjeka i većih duljina mikrokanala nije moguće istjerati zaostalu neočvrsnutu smolu visoke viskoznosti iz mikrokanala što ograničava primjenu na kanale većih poprečnih presjeka ili kraće kanale. Drugi mogući razlog neuspješnog istiskivanja smole je da zaostala smola djelomično očvrstne tokom izrade. Tu tvrdnju podupiru i rezultati utjecaja orijentacije mikroreaktora gdje je zamijećena djelomično očvrstnuta smola na gornjoj strani kod vodoravno izrađenih mikroreaktora.

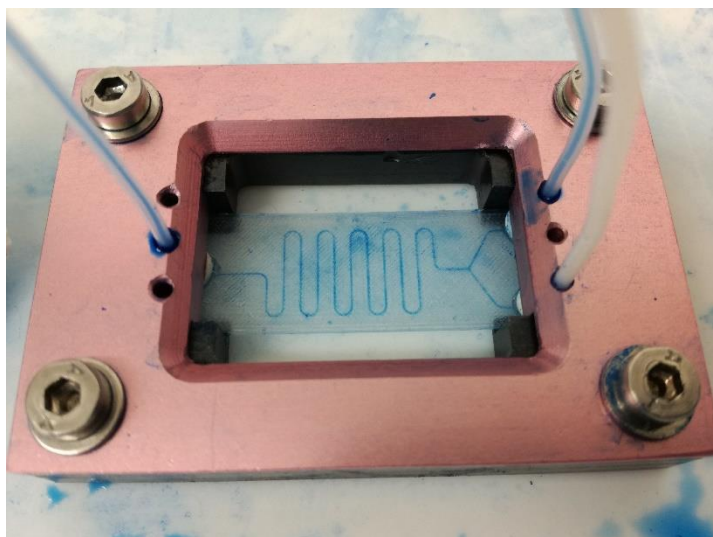
Moguće rješenje je izrada mikroreaktora s otvorenim kanalima te njihovim naknadno zatvaranje lijepljenjem pločice koja može biti od istog ili nekog drugog materijala. Nedostatak toga su problemi vezani uz lijepljenje, najčešće ljepilo ulazi i u potpunosti blokira mikrokanale.

## **4.2 Optimiranje konektora mikroreaktora**

Prilikom optimiranja konektora mikroreaktora glavni zahtjevi koji su traženi od spoja mikroreaktora s teflonskim cijevima je da bude rastavljiv, pouzdan, da ne propušta i da je kemijski inertan.

### **4.2.1 Tip 0: Dvodijelno kućište**

U ovom načinu spajanja mikroreaktorski čip se postavlja u dvodijelno kućište te se pomoću vijaka steže te tako pritišće ferulu na mikroreaktor i tvori spoj (slika 31).

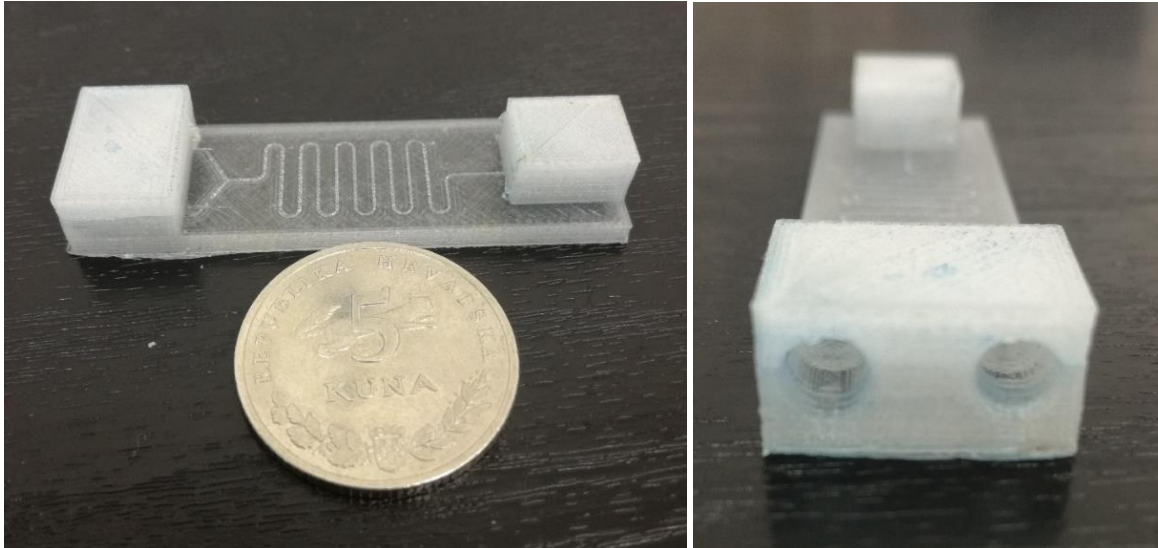


**Slika 31.** Složeni mikroreaktor u kućištu predviđenom za mikroreaktore tvrtke Micronit, vidljivo curenje na spojevima.

Ovaj način spajanja je pokazao loša svojstva, gumene ferule nisu brtvile, a također teflonske cijevi su se vrlo lako izvlačile iz spoja prilikom korištenja mikroreaktora. Isprobani su različiti oblici profila ulaza na mikroreaktoru, ali bez značajnih uspjeha. Konstrukcija kućišta zahtijeva da dimenzije mikroreaktora budu točno odgovarajućih dimenzija koje su relativno male 4,5 cm x 1,5 cm. Također i pozicije ulaza i izlaza iz reaktora moraju odgovarati mjestima koja su za to predviđena na kućištu što, i da je spoj pokazao dobra svojstva, vrlo ograničava primjenu

#### *4.2.2 Tip A: Uvijanje ferule*

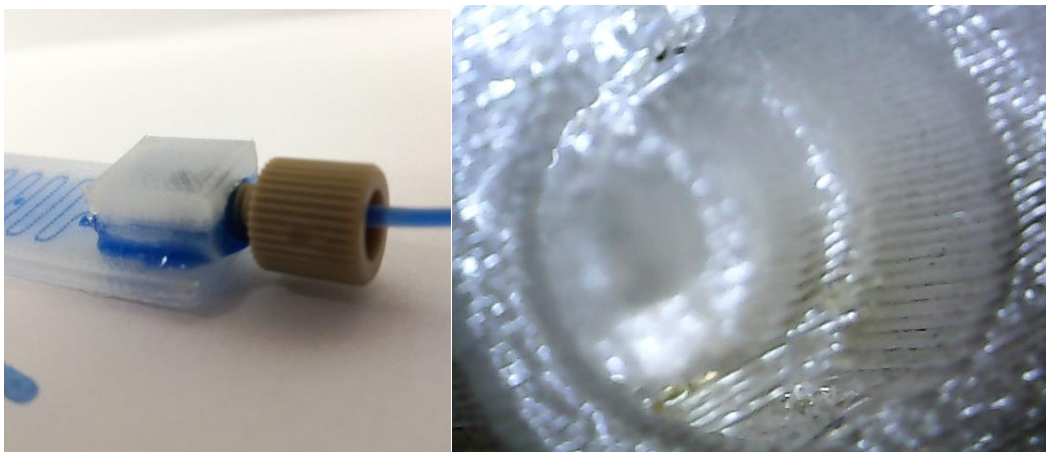
Mikroreaktor s ovim sustavom spajanja je prikazan na slici 32. Ulaz se sastojao od ravnog valjka u koji se uvija PEEK konektor te konusnog dijela koji prihvaća PEEK ferulu.



**Slika 32.** Mikroreaktor s načinom spajanja tip A

Pravilnim izborom promjera valjka na CAD modelu PEEK konektor se lako mogao uviti u mikroreaktor. Reaktori su napravljeni od dvije vrste materijala Tougha i Z-Glassa.

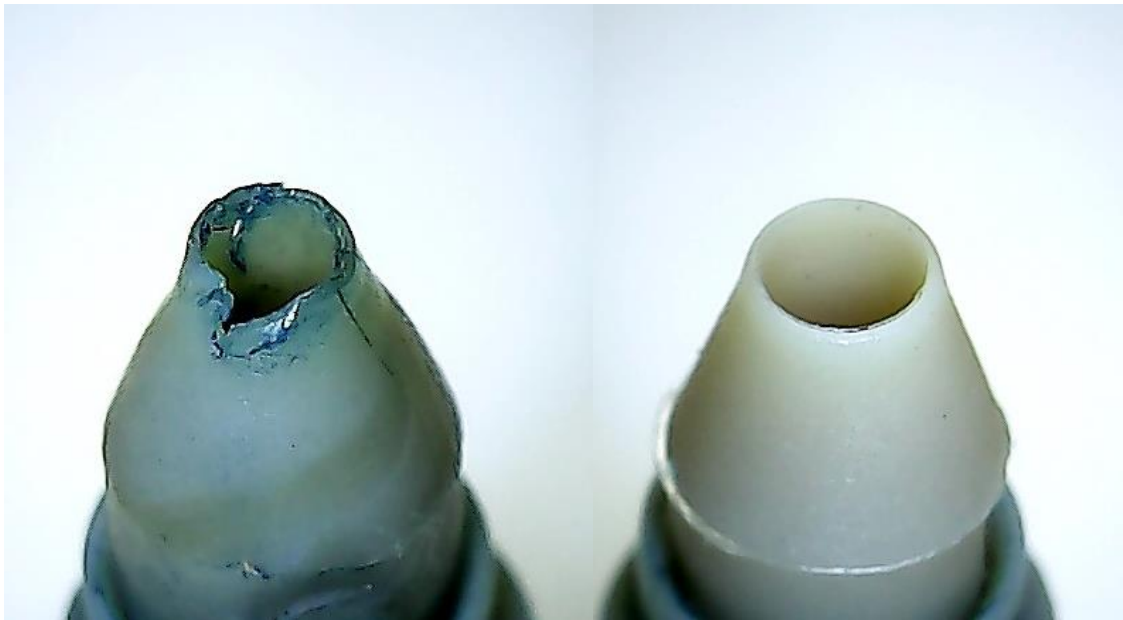
Ovaj način spajanja je sveukupno pokazao nezadovoljavajuće rezultate, dolazilo je do curenja na spojevima te se teflonska cijev mogla lako izvući iz spoja. Razlog tome je loše nasjedanje ferule u konus mikroreaktora. Površine konusa unutar mikroreaktora su hrapave zbog prirode izrade mikroreaktora pa ferula prilikom nasjedanja ne tvori nepropustan spoj (slika 33).



**Slika 33.** Propuštanje spoja mikroreaktora (lijevo), slika unutarnjeg valjka i konusa, vidljiva je hrapavost odnosno slojevi izrade mikroreaktora (desno)

Prilikom spajanja mikroreaktora izrađenog od mekog materijala Tough, konus spoja nije uspio pritisnuti tvrdnu ferulu na teflonsku cjevčici te se ona mogla lako izvući iz spoja. Mikroreaktor

od Z-Glassa je tvrdi od Tougha pa prilikom uzastopnog korištenja konektora dolazi do trošenja i deformacije ferule te ona brzo postaje neupotrebljiva (slika 34).



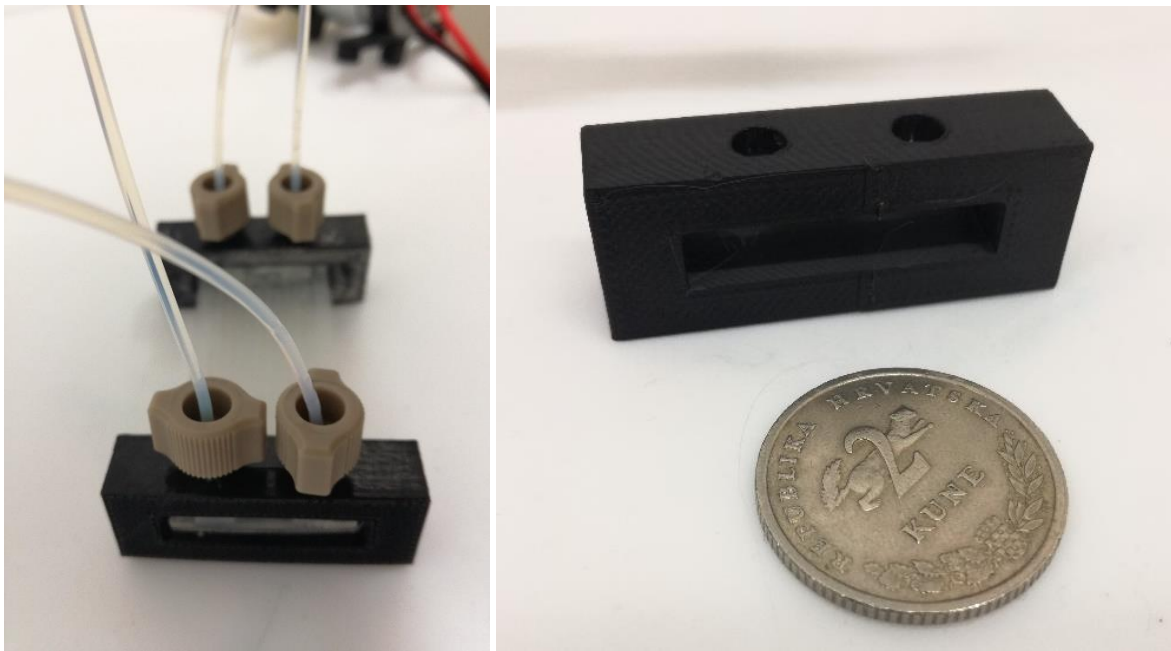
**Slika 34.** Deformirana ferula nakon korištenja u mikroreaktorima od Z-Glassa (lijevo) i nova ferula (desno)

S ciljem poboljšanja spoja unutrašnjost konusa se zagladila vrućom metalnom ferulom, ali cijeli sustav nije pokazao bolja svojstva. Još jedan nedostatak ove izvedbe mikroreaktora je da se puno materijala i vremena troši na izradu masivnog dijela mikroreaktora koji služi za uvijanje konektora.

#### *4.2.3 Tip B: Teflonska traka*

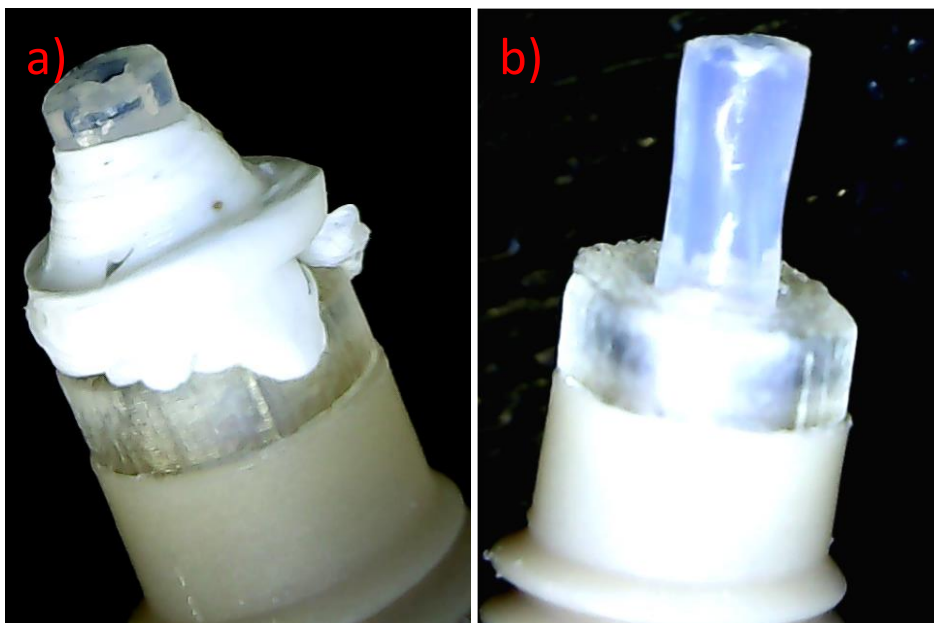
Osmišljen je i treći sustav spajanja, glavna značajka ovog sustava je da se ne koristi ferula koja treba ostvariti nepropustan spoj nego tu ulogu preuzima namotana teflonska traka. Izrađeni sustav se sastoji od komercijalnog PEEK konektora u koji ide ravna ferula izrađena stereolitografijom kroz to prolazi teflonska cijev. Cilj je da teflonska traka namotana oko cijevi prilikom stezanja poprimi oblik konusa i prilagodi se hrapavosti površine te tako ostvari

nepropustan spoj za razliku od tvrde PEEK ferule koja je u prethodnom slučaju pokazala nemogućnost brtvljenja. Potpuno složeni spoj je prikazan na slici 35.



**Slika 35.** Potpuno složeni spoj mikoreaktora s teflonskim cjevčicama korišten u daljnjem radu (lijevo), stalak koji služi za uvijanje PEEK konektora (desno)

Ovaj sustav je pokazao dobre rezultate, prilikom uvijanja teflonska traka namotana na vrhu konektora se oblikuje prema konusu i tvori nepropustan spoj (slika 36 a). Također, teflonska cijev se ne može lako izvući iz tog spoja jer teflonska traka u značajnoj mjeri pritišće teflonsku cijev te je blago deformira prema unutra što tvori čvrsti spoj (slika 36 b). Cijev se tijekom rada nikada nije u tolikoj mjeri deformirala da bi se začepila.



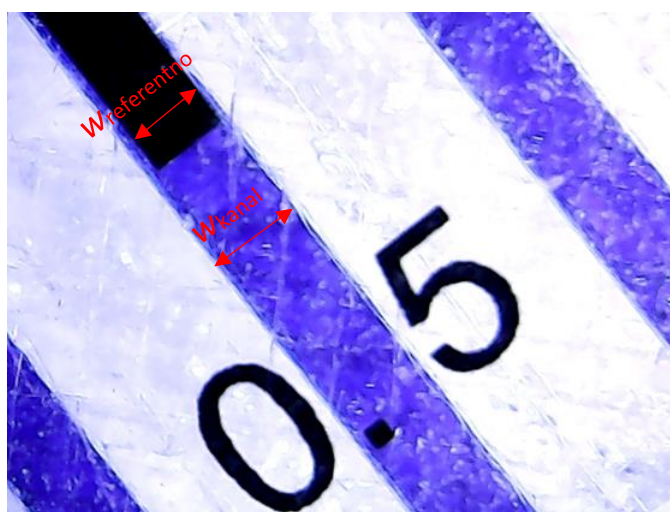
**Slika 36.** Sustav spajanja tip B, a) slika namotane teflonske trake nakon rastavljanja; vidljiv popravljen oblik konusa mikroreaktora, b) prikaz blago deformirane teflonske cijevi nakon odmotavanja teflonske s konektora koji je bio u upotrebi.

U daljnjem radu, ovaj tip konektora se pokazao pouzdanim prilikom provođenja sinteze biodizela u mikroreaktoru. Ovaj način spajanja je zadovoljio i druge uvjete; spoj je kemijski inertan jer fluid može doći samo u kontakt s teflonskom trakom. Spoj ima izrazito mali mrtvi volumen jer se teflonska cjevčica odmah nastavlja na isprintani kanal mikroreaktora. Sustav se lagano rastavlja i sastavlja, a prilikom ponovne upotrebe potrebno je namotati novi komad teflonske trake. Također, prednost u odnosu na prijašnji tip konektora je što ne zahtijeva izradu velikih dijelova na samom mikroreaktoru koji služe za uvijanje konektora nego se koristi stalak. Tako je ubrzana izrada mikroreaktora te uštedeno na materijalu.

Demonstrirana je i visoka rezolucija stereolitografskog postupka izrade te je pogodan za izradu sitnih dijelova poput ravne ferule korištene u spoju.

### 4.3 Svojstva izrađenih mikroreaktora

Kako bi se dobiveni mikroreaktori mogli koristiti odnosno da bi se rezultati konverzije mogli prikazati u ovisnosti o vremenu zadržavanja potrebno je poznavati točan volumen mikroreaktora. Mikrokanalima je izmjerena širina digitalnim mikroskopom (slika 37) i ukupni volumen vaganjem praznog i vodom napunjenog mikroreaktora. Navedeni rezultati odnose se na mikroreaktore dobivenih postupkom taložnog očvršćivanjem od materijala Tough (tablica 4).

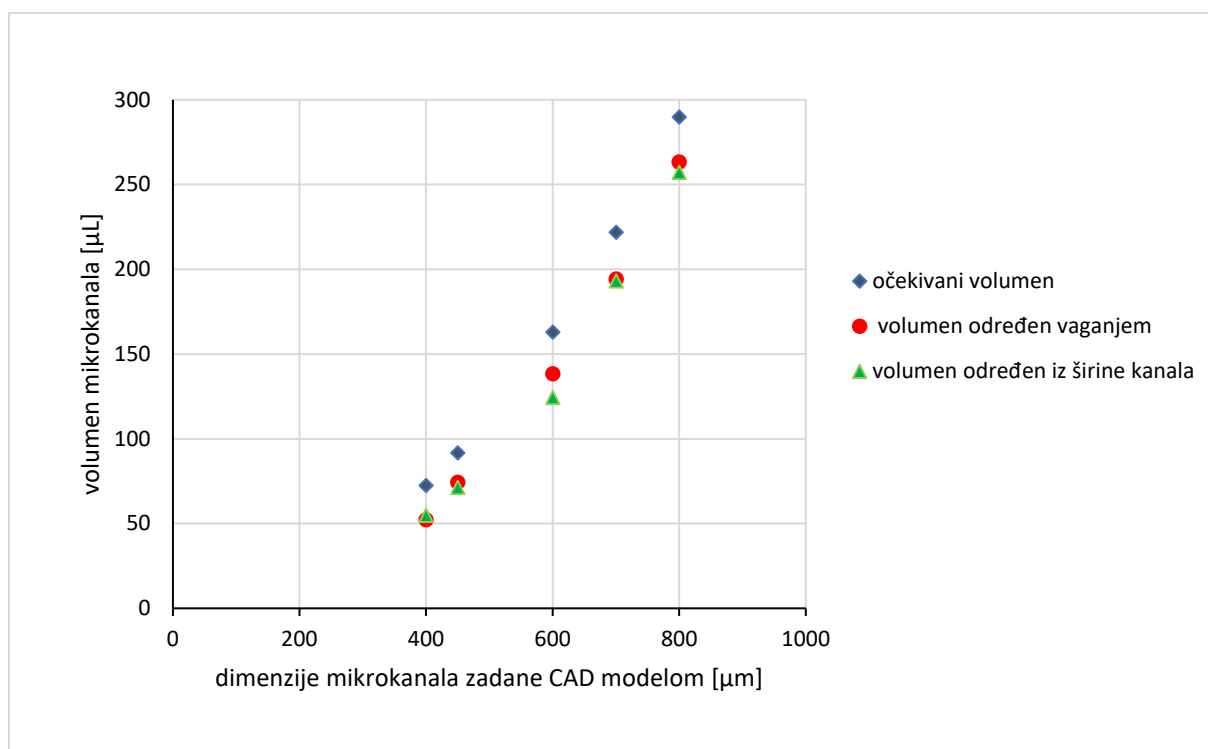


**Slika 37.** Slika za određivanje širine kanala, (plava linija) mikrokanal s referentnom crnom linijom poznate debljine

**Tablica 4.** Geometrijska svojstva mikrokanala

Širina kanala kvadratnih modela mikrokanala [ $\mu\text{m}$ ]	Ukupni volumen zadan modelom [ $\mu\text{L}$ ]	Širina kanala izmjerena mikroskopom [ $\mu\text{m}$ ]	Ukupni volumen izmjeren vaganjem [ $\mu\text{L}$ ]	Odstupanje od zadanog volumena [%]	Ukupni volumen određen iz širine kanala [ $\mu\text{L}$ ]
400	72,5	303	52,3	-27,8	54,9
450	91,7	350	74,4	-18,9	71,30
600	163,1	458	138,5	-15,1	124,5
700	222,0	609	194,4	-12,4	193,1
800	289,9	710	263,2	-9,2	257,3





**Slika 38.** Prikaz volumena zadanog modelom, izmjenog volumena vaganjem i volumena izračunatog iz određene širine kanala za mikroreatore različitih poprečnih presjeka mikrokanala

Svi izrađeni mikroreaktori pokazuju manji volumen od onog predviđenog računalnim CAD modelom. Najveće relativno odstupanje je primijećeno kod kanala najmanje širine (400  $\mu\text{m}$ ) te je volumen manji za 27,8 % od zadanog. Povećanjem poprečnog presjeka mikrokanala odstupanje se smanjuje, ali niti kod najvećeg izrađenog mikroreaktora (800  $\mu\text{m}$ ) smanjenje volumena od 9,2 % nije zanemarivo. Takva značajna odstupanja ukazuju na stvarnu potrebu određivanja volumena mikrokanala kako bi se kasnije mogla točno odrediti vremena zadržavanja te da se ne smije pouzdati u volumen dobiven iz računalnog modela.

Kod izrađenih reaktora nije toliko bitno da za imaju točan volumen predviđen modelom nego je bitnije da kanali ne propuštaju. Ukoliko bi se željelo postići točnije dimenzije, one koje su zadane modelom, trebala bi se malo smanjiti količina materijala što bi potencijalno moglo uzrokovati loše spajanje među slojevima te propuštanje mikrokanala. Ukoliko bi bilo potrebno dobiti točno određene dimenzije mikrokanala, odnosno volumene, moglo bi se dimenzionirati



veći mikrokanal pošto je iz grafa ovisnosti zadanih dimenzija i dobivenih volumena vidljiv jasan trend (slika 38).

Pronađena je relacija koja iz ukupne širine kanala može procijeniti ukupni volumen mikroreaktora. Relacija se temelji na tome da se prilikom izrade mikrokanali sužavaju samo u širini dok visina ostaje kakva je zadana modelom. Slaganje relacije s volumenom određenim vaganjem (tablica 4 i slika 38) potvrđuje da mikroreaktori imaju manji volumen od onoga zadanog modelom prvenstveno zbog sužavanja kanala.

## 4.4 Određivanje kompatibilnog polimera za reakcijske uvijete sinteze biodizela

Ispitivana je kompatibilnost filamenata, odnosno porast mase komada filamenata koji su bili izloženi metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom, suncokretovom ulju te sirovom biodizelu. U tablici 5 prikazani su rezultati kompatibilnosti.

**Tablica 5.** Rezultati kompatibilnosti filamenta tj. materijala za izradu mikroreaktora

filament	medij	porast mase nakon 3 h [%]	porast mase nakon 6 h [%]
PLA	biodizel	0,6	0,5
	suncokretovo ulje	-0,1	-0,1
	metanol + KOH	otopljen	otopljen
ABS-T	biodizel	21,1/zamutio	30,3
	suncokretovo ulje	-0,2	0,0
	metanol + KOH	7,3/zamutio	9,8
Tough	biodizel	6,6	9,9
	suncokretovo ulje	0,6	0,4
	metanol + KOH	0,5	0,5
Z-Glass	biodizel	1,1	1,4
	suncokretovo ulje	-0,2	1,0
	metanol + KOH	otopljen	otopljen
PMMA	biodizel	0,0	0,2
	suncokretovo ulje	0,3	0,6
	metanol + KOH	15,8/zamutio	20,1

Svi filamenti su pokazali kompatibilnost prema suncokretovom ulju jer su bubrili manje od 1 %.

Filament PLA je pokazao dobru kompatibilnost prema biodizelu gdje zanemarivo dobiva na masi, ali se brzo i potpuno otapa u metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom te je zbog toga neprimjenjiv za izvođenje zadane reakcije.

Filament ABS-T značajno bubri u biodizelu tj. masa mu poraste za 30,3 %, a u metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom za 9,8 % nakon 6 sati izloženosti. Osim toga filamentu su se promijenila optička svojstva odnosno materijal više nije transparentan nego postaje mutno bijeli nakon izloženosti (slika 39).



**Slika 39.** Ispitivani komad ABS-T filamenta nakon 6 sati izloženosti metanolu (lijevo) s vidljivim gubitkom transparentnosti u usporedbi s neizloženim filamentom (desno)

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.

Filament PMMA pokazuje kompatibilnost prema biodizelu, ali u metanolu s otopljenim kalijevim hidroksidom značajno bubri (20,1 %) te gubi optička svojstva.

Materijal za provođenje reakcije prvenstvenom mora ispuniti uvjet o kompatibilnosti odnosno da ne bubri u značajnoj mjeri. Drugi važan uvjet je i optička postojanost materijala odnosno zadržavanje transparentnosti kako bi se vizualno mogle pratiti faze u mikrokanalu.

Kao najagresivniji medij se pokazao metanol s otopljenim kalijevim hidroksidom koji u potpunosti otapa PLA i Z-Glass (PETG). Filamenti PMMA i ABS-T se ne otapaju, ali značajno

bubre te gube transparentnost. 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. Zbog toga filament Tough je odabran kao pogodan materijal za izradu mikroreaktora koji će se koristiti za sintezu biodizela.

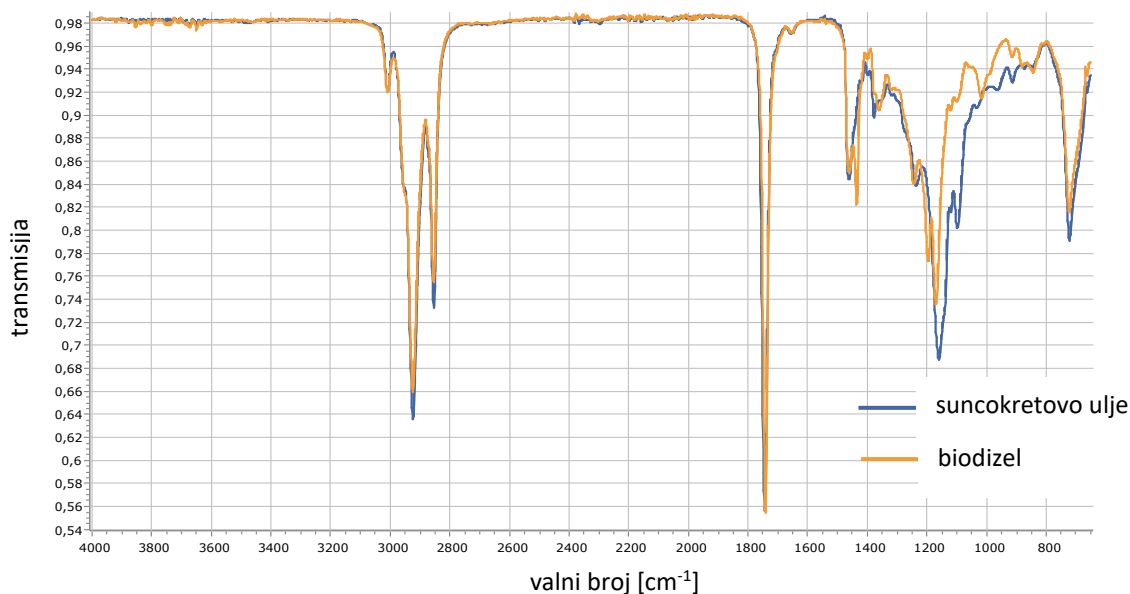
## 4.5 Određivanje konverzije FTIR-om

Za određivanje konverzije FTIR-om odnosno mjerenja udjela biodizela u uzorcima pripremljene su baždarne otopine različitih koncentracija suncokretovog ulja i iz njega dobivenog biodizela. Snimljeni su infracrveni spektri uzoraka te su iz dobivenih spektrograma određena područja gdje dolazi do odstupanja u spektrima tj. visini signala ovisno o koncentraciji biodizela i ulja.

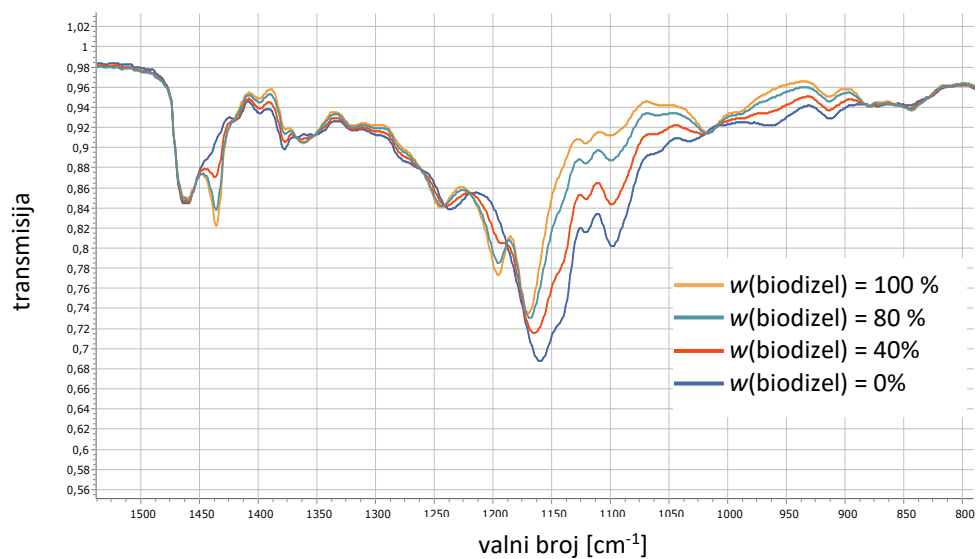
Na slici 40 je prikazan infracrveni spektar suncokretovog ulja i iz njega dobivenog biodizela. Vidljivo je nekoliko karakterističnih vrpca s vrhovima na  $1436\text{ cm}^{-1}$ ,  $1196\text{ cm}^{-1}$ ,  $1099\text{ cm}^{-1}$  po kojima se razlikuju suncokretovo ulje i iz njega dobiven biodizel.

Razlika u spektrima u području  $1099\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibraciji  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$  skupine koja je karakteristična za ulje, tako da s povećanjem udjela biodizela raste transmisija u tom području. Spektri se značajno razlikuju i u području od  $1196\text{ cm}^{-1}$  što odgovara  $\text{O}-\text{CH}_3$  rastezanju metilne skupine [20]. Ta skupina je karakteristična za biodizel te povećanjem udjela biodizela za na tom mjestu opada transmisija. Također je vidljiva značajna razlika na području od  $1436\text{ cm}^{-1}$  što odgovara asimetričnom savijanju  $-\text{CH}_3$  skupine [27].

a)



b)

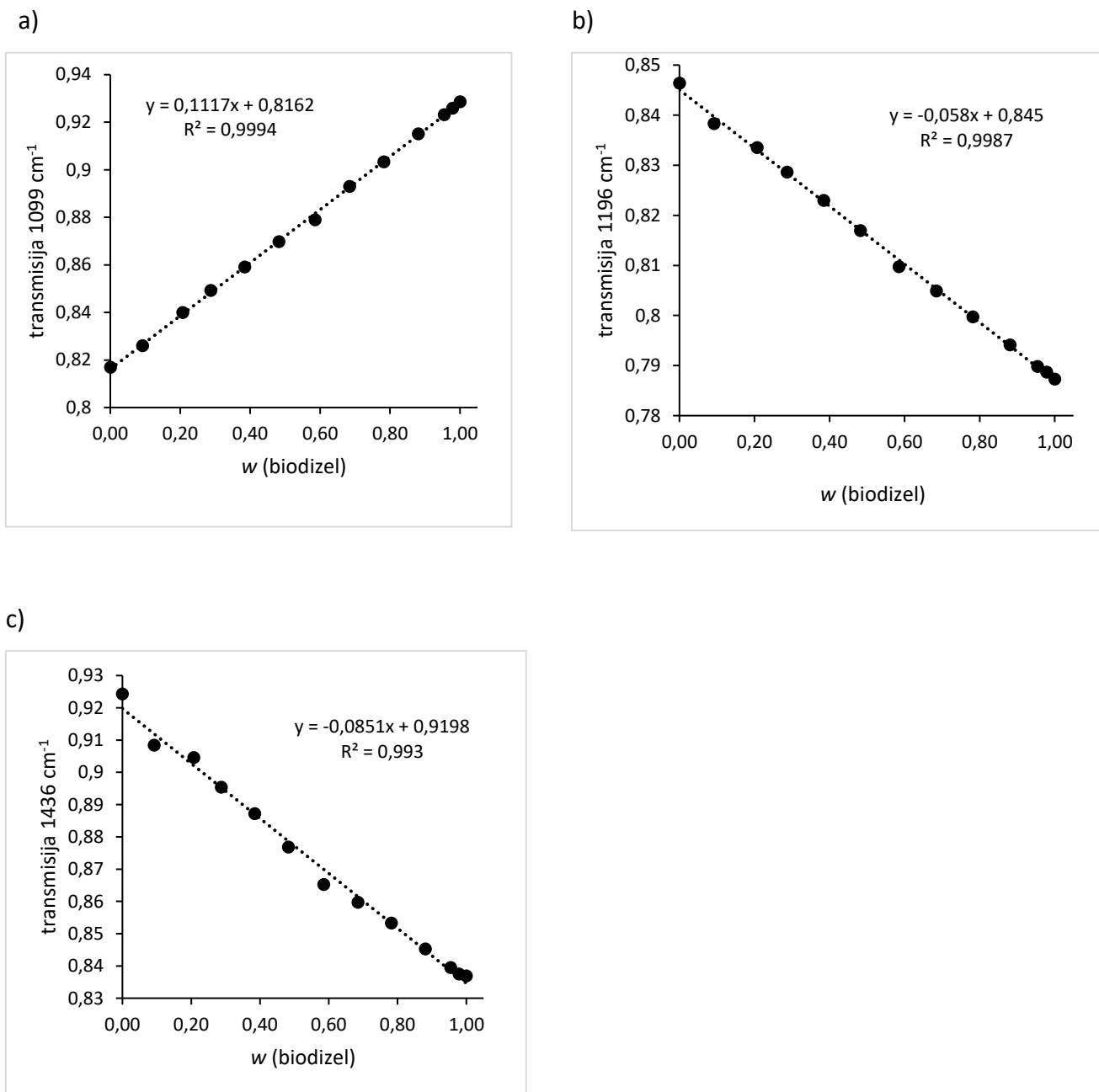


**Slika 40.** Snimljeni FTIR spektri, a) cijeli snimljeni spektar za biodizel i suncokretovo ulje, b) dio spektara baždarnih otopina različitih koncentracija biodizela

Za svaku od tih skupina je nacrtana baždarna krivulja (slika 41) ovisnosti transmisije o koncentraciji biodizela kako bi se odredilo u kojem od navedenih područja je najbolje pratiti reakciju tj. na kojem području transmisija ostvaruje najsnažniji i najlinearniji odziv. Utvrđeno je da signali u svim područjima pokazuju dobar linearni odziv ovisnosti masenog udjela biodizela jer je kod svih vrijednost  $R^2$  veća od 0,99.

Za praćenje konverzije odabrana je vrijednost transmisije na vrhu od  $1099\text{ cm}^{-1}$  jer pokazuje najveću promjenu vrijednosti transmisije o koncentraciji, a ima i najlinearniji odziv sa  $R^2=0,9998$ .

Prilikom rada i određivanja koncentracije biodizela u uzorcima dobivenim sintezom u mikroreaktoru primijećena su odstupanja u vrijednostima transmisije referentnih uzoraka zbog malih pomaka u baznoj liniji. Zbog toga nije korištena jednadžba pravca prikazana na slici 41 a, nego prilikom analize u istoj seriji kada su analizirani uzorci snimljeni su i spektri za čisto ulje i čisti biodizel te na temelju tih točaka napravljena je baždarna linija za tu seriju uzoraka. Nije bilo potrebno snimati više točaka zbog izrazito linearnog odziva.



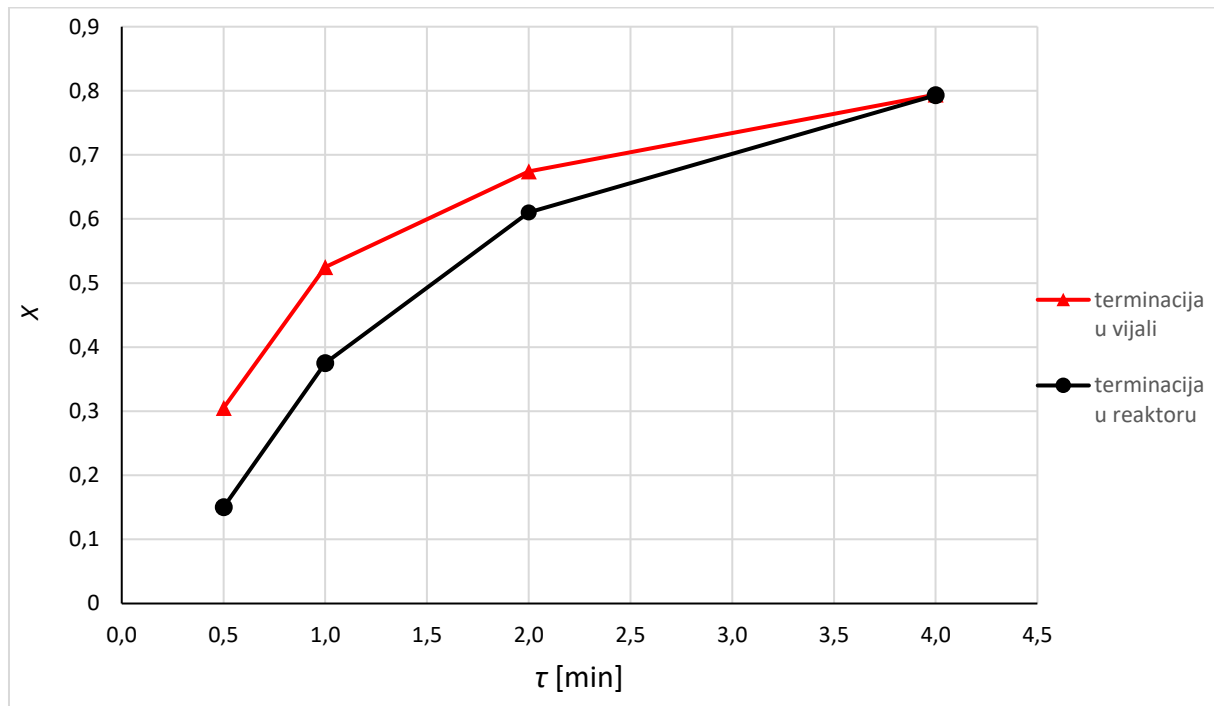
**Slika 41.** Dobiveni baždarni dijagrami ovisnosti transmisije o udjelu biodizela za vrpce s vrhovima na 1436 cm<sup>-1</sup>, 1196 cm<sup>-1</sup> i 1099 cm<sup>-1</sup>

## 4.6 Rezultati sinteze biodizela u mikroreaktoru

### 4.6.1 Terminacija reakcije u mikroreaktoru i terminacija u vijali

Kako bi se utvrdilo ima li put izlazne teflonske cijevi utjecaj na konačne konverzije jer volumen cijevi nije uračunat u vrijeme zadržavanja isprobane su dvije varijacije eksperimenta sinteze

biodizela u mikroreaktoru; terminacijom reakcije klorovodičnom kiselinom na samom izlazu te terminacijom u vijali. Reakcije su izvedene na mikroreaktoru sa zadanom širinom kanala od 600  $\mu\text{m}$ .



**Slika 42.** Rezultati konverzije suncokretovog ulja ovisno o vremenima zadržavanja u mikroreaktoru; zaustavljanje reakcije u samom mikroreaktoru i s terminacijom u vijali.

Rezultati konverzije ovisno o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru prikazani su na slici 42. Vidljivo je da izlazna teflonska cijev nije zanemariva i da se u njoj dalje odvija reakcija što je najizraženije kod malih vremena zadržavanja gdje vrijednosti konverzije vrlo odstupaju. U vremenu zadržavanja od 4 minute razlika postaje zanemariva. Problem kod uračunavanja volumena izlazne cijevi u vrijeme zadržavanja ne bi dalo pravu sliku reakcije u samom mikroreaktoru zbog različiti geometrije izlazne cijevi i mikroreaktora. Također, u ovom slučaju sinteze biodizela koja se provodi na temperaturi  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  izlazni dio cijevi nije grijan te u tom dijelu ne možemo kontrolirati temperaturu. Objašnjenje zašto pri vremenu zadržavanja  $\tau = 4\text{ min}$  nema više tolike razlike je da reakcija već usporena zbog potrošenih reaktanata, a također, zbog manje brzine strujanja, reakcijska smjesa se duže zadržava u izlaznoj cijevi te stigne ohladiti što dodatno usporava reakciju.



Sve daljnje reakcije provođene su sa zaustavljanjem reakcije klorovodičnom kiselinom u samom mikroreaktoru kako bi se eliminirao utjecaj odvijanja reakcije u izlaznoj cijevi.

#### 4.6.2 *Provjera uspješnog zaustavljanja reakcije*

Provjereno je dolazi li terminacijom reakcije na kraju mikrokanala stvarno do zaustavljanja reakcije ili se reakcija i dalje odvija u vijali. Bitno je zaustaviti reakciju u vijali jer uobičajeno prođe nekoliko sati od skupljanja do analize uzorka na FTIR-u.

Reakcija se zaustavljala klorovodičom kiselinom  $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/L}$  koja je dodavana duplo većim protokom od ukupnog protoka reakcijske smjese. Stehiometrijski je kiselina dodana u velikom suvišku pošto koncentracija kalijevog hidroksida iznosi  $c_{\text{KOH}} = 0,127 \text{ mol/L}$  gledano prema ukupnom volumenu reakcijske smjese (ulja i metanola). Uspješnost zaustavljanja reakcije je provjerena tako da su tri uzorka ponovno analizirana 24 sata poslije prvotne analize (tablica 6).

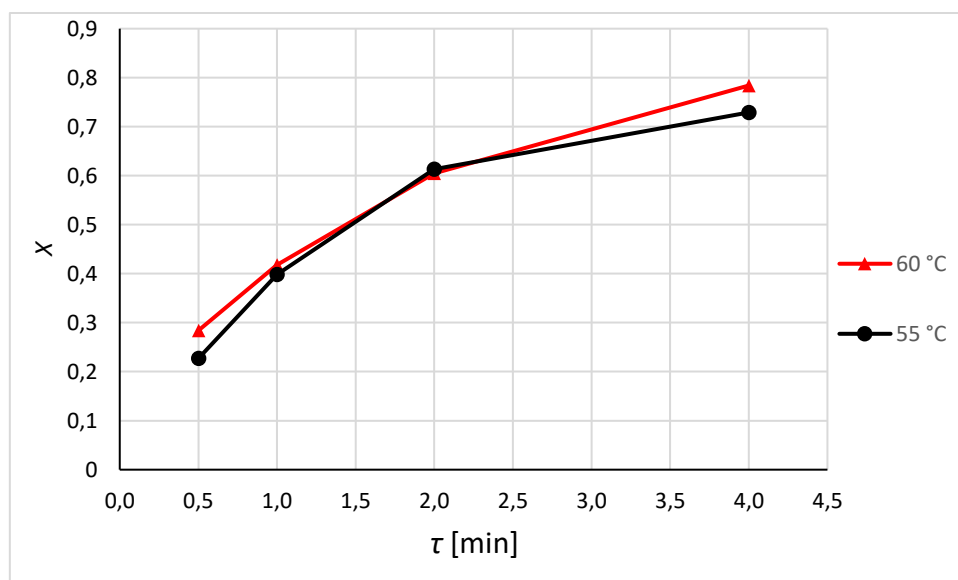
**Tablica 6.** Odabrana ti uzorka te izmjereni udjeli biodizela nakon provođenja reakcije te ponovno 24 sata poslije

uzorak	prvotno mjereni maseni udio biodizela u uzorku	maseni udio biodizela u uzorku nakon 24 h
1(C61a)	0,443	0,446
2(C61b)	0,395	0,412
3(C62a)	0,596	0,601

Uzorci pokazuju malo povećanje masenog udjela nakon 24 h, ali to je zanemarivo i u području mjerne nesigurnosti, a uzorci su se ionako analizirali u roku kraćem od 3 sata, a ne nakon 24 h tako da je zaključeno da se reakcija pri korištenoj koncentraciji klorovodične kiseline zaustavlja te se uzorci mogu sigurno analizirati u roku od nekoliko sati.

### 4.6.3 Utjecaj temperature na sintezu biodizela u mikroreaktoru

Ispitan je utjecaj temperature na konverziju, jer je primijećeno da na temperaturi  $T = 60\text{ °C}$  dolazi u mikroreaktoru do sporadičnog stvaranja mjehurića koji su pripisani parama metanola jer je temperatura u reaktoru bliska temperaturi vrelišta metanola  $T = 65\text{ °C}$ . Provjeren je u kolikoj mjeri ta plinska faza koja nastaje u mikroreaktoru utječe na konverziju jer svojim stvaranjem povećava volumen reakcijske smijese i time smanjuje vrijeme zadržavanja. Temperatura protočne vodene kupelji je snižena na  $T = 55\text{ °C}$  te se mjehurići (tj. plinska faza) više nisu pojavljivali u mikroreaktoru. Analize konverzija za obje temperature provedene su u mikroreaktoru s dimenzijama širine mikrokanala od  $450\text{ }\mu\text{m}$ .

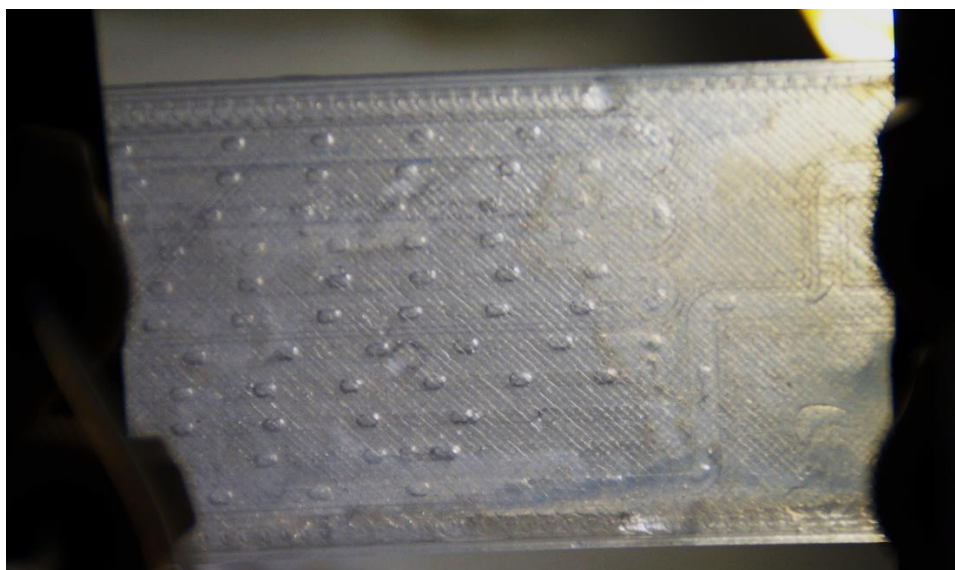


**Slika 43.** Rezultati konverzije pri različitim temperaturama protočne vodene kupelji

Na slici 43 prikazani su rezultati konverzije pri različitim temperaturama. Iz ovisnosti konverzije o temperaturi vidljivo je da nema značajne razlike u konverzijama. Reakcije provedene na temperaturi  $T = 60\text{ °C}$  imaju nešto veće konverzije u odnosu na temperaturu  $T = 55\text{ °C}$  te je zbog toga zaključeno da ta plinska faza koja se pojavljuje nema značajnog utjecaja na reakciju tako da su daljnje reakcije provedene na temperaturi kupelji  $T = 60\text{ °C}$ .

#### 4.6.4 Analiza strujanja u mikroreaktoru

U mikroreaktorima prilikom provođenja sinteze biodizela bilo je razvijeno segmentirano strujanje neovisno o upotrijebljenom mikroreaktoru ili vremenu zadržavanja. Razvijen profil strujanja prikazan je na slici 44. To je i očekivano jer volumni omjer faza ulje:metanol nije mijenjan te je u svim slučajevima iznosio 4,06:1. Tek prilikom promjena tog omjera došlo bi do razvoja drugih profila strujanja.



**Slika 44.** Razvijeni segmentirani tok u mikroreaktoru prilikom sinteze biodizela

U tablici 7 prikazani su protoci reaktanata prilikom sinteze biodizela te izračunati Reynoldsovi brojevi za uvjete koji vladaju na početku mikroreaktora jer dalje u mikrokanalu nastaje biodizel koji ima značajno manju viskoznost od ulja. Korišteni su sljedeći literaturni podaci: kinematička viskoznost suncokretova ulja  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu = 18,52\text{ mm}^2/\text{s}$  [30], gustoća suncokretovog ulja na  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 0,893\text{ g/cm}^3$  [30], dinamička viskoznost metanola na  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta = 0,392\text{ mPa s}$  a gustoća na  $T = 45$ ,  $\rho = 0,768\text{ g/cm}^3$  [31]. Jednadžbe za izračun Reynoldsovog broja dane su u prilogu 1.

Za širinu kanala se koristila izmjerena vrijednost, a za visinu kanala se pretpostavilo da odgovara visini kanala u modelu. Iz izračunatih Reynoldsovih brojeva (tablica 6) je vidljivo da je kod svih mikroreaktora i vremena zadržavanja strujanje u laminarnom režimu jer je Reynoldsov broj manji od 100.

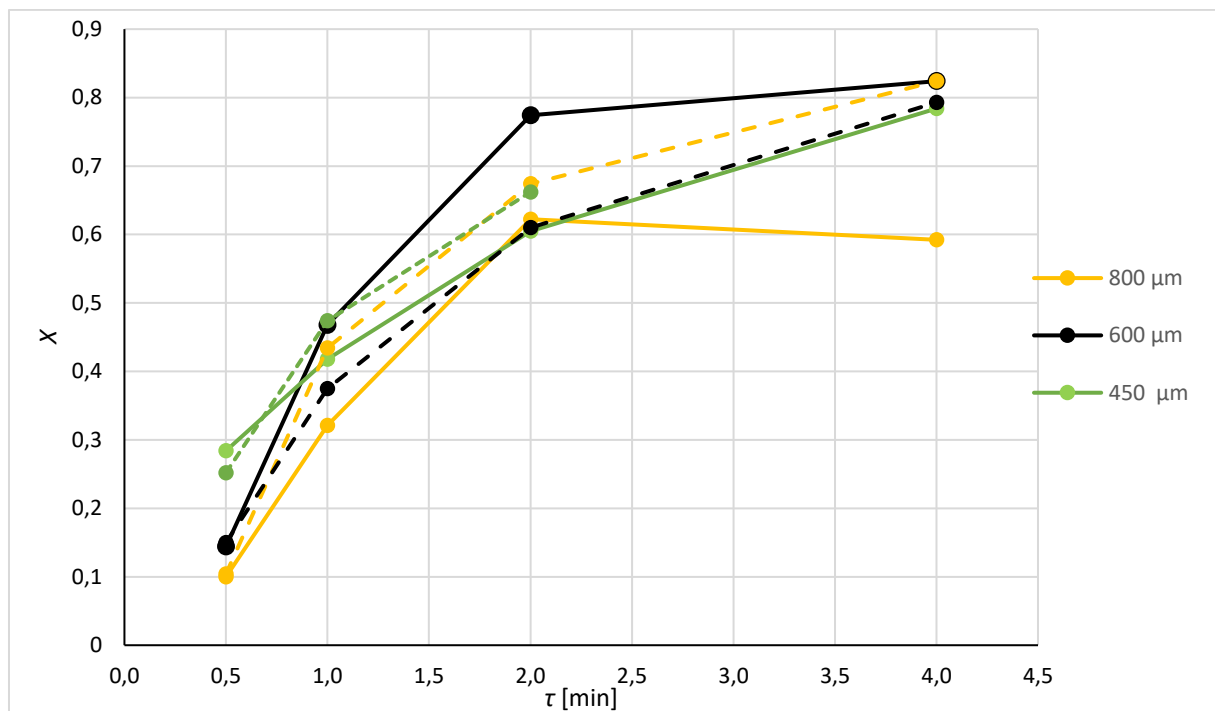
**Tablica 7.** Korišteni protoci i izračunati Reynoldsovi brojevi za sintezu biodizela

Širina kanala mikrokanala [ $\mu\text{m}$ ]	Vrijeme zadržavanja $\tau$ [s]	Protok ulja $Q_{\text{ulje}}$ [ $\mu\text{L}/\text{min}$ ]	Protok metanola, $Q_{\text{MeOH}}$ [ $\mu\text{L}/\text{min}$ ]	Reynoldsov broj Re
800	0,5	371,4	91,5	8,83
	1,0	185,7	45,8	4,42
	2,0	92,8	22,9	2,21
	4,0	46,4	11,4	1,10
600	0,5	195	48	6,66
	1,0	97,9	24,1	3,34
	2,0	48,9	12,06	1,67
	4,0	24,5	16,03	0,84
450	0,5	104,9	25,8	4,70
	1,0	52,46	12,9	2,35
	2,0	26,2	6,5	1,18
	4,0	13,1	3,23	0,59

#### 4.6.5 Utjecaj promjera mikroreaktora na konverziju

Na slici 45 su pokazani rezultati sinteze biodizela odnosno konverzije ulja ovisno o vremenu zadržavanja. Reakcije su provedene u tri mikroreaktora s mikrokanalima različitog kvadratnog poprečnog presjeka duljina stranica 450  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$  i 800  $\mu\text{m}$ . Pokušano je je provesti reakciju u mikrokanalu od 400  $\mu\text{m}$ . Taj mikroreaktor se pokazao prohodnim prilikom propuštanja vode ali kad se probala provesti reakcija sinteze biodizela zbog visoke viskoznosti ulja u špicama se stvorio preveliki tlak te su se deformirale. U radu je utvrđeno da dolazi do smanjenja dimenzija kanala od onoga što je zadano CAD modelom, ali ovdje zbog jednostavnosti prilikom opisivanja

ponašanja pojedinoga mikroreaktora referirati će se na dimenzije koje su bile zadane CAD modelom.



**Slika 45.** Ovisnost konverzije ulja o vremenu zadržavanja, za mikroreatore različitih poprečnih presjeka kanala, reakcije su ponovljene dva puta (puna i isprekidana linija)

Za svaki mikroreaktor napravljene su po dvije sinteze koje nisu bile ovisne jedan o drugoj, jer se nisu radile isti radni dan pa se svaki put mikroreaktori ponovno spajali i pripremale otopine. Također, za svaki od mikroreaktora se skupljalo po dva uzastopna uzorka u vijalu za isto vrijeme zadržavanja, a u rezultatima je iskazana srednja vrijednost koncentracije biodizela. Uzastopno uzimani uzorci su imali zanemarivu razliku u koncentraciji što pokazuje da se postiglo stacionarno stanje i da su se protoci ustabilili.

Uočljivo je da je kod vremena zadržavanja  $\tau = 0,5$  min vidljiv jasan trend; smanjenjem dimenzija mikrokanala raste konverzija kao što je i očekivano. Kod većih vremena zadržavanja gubi se taj trend te se ne može reci da pri većim vremenima zadržavanja manji mikrokanali postižu veće konverzije. Također, kod vremena zadržavanja od  $\tau = 4$  min svi postižu sličnu konverziju oko 80 % izuzevši jedno mjerenje za mikrokanal širine 800  $\mu\text{m}$ . Kod većih vremena zadržavanja u

nekim slučajevima je vidljiva loša ponovljivost. Kod vremena zadržavanja od  $\tau = 0,5$  min ponovljivost je vrlo dobra kod svih provedenih eksperimenata .

Teško je pouzdano reći zbog čega se takav trend događa. Moguće je da ovaj očekivani pravilni trend kod vremena  $\tau = 0,5$  min jednostavno rezultat zagrijavanja reaktanata. U špicama su reaktanti na sobnoj temperaturi te se zagrijavaju tek u kratkom dijelu konektora i kanalima mikroreaktora prije miješanja faza. Moguće je da se u tom kratkom dijelu prilikom brzog strujanja reaktanata ne stignu zagrijati te se griju i nakon spajanja reaktanata. Trend može biti rezultat da je kod manjih kanala veći omjer površine stjenke i volumena mikrokanala te se reakcijska smjesa brže zagrije na temperaturu  $T = 60$  °C te zbog toga se ostvaruju veće konverzije. Takav trend se gubi pri duljim vremenima zadržavanja jer reaktanti imaju sad manju brzinu i stignu se zagrijati pa taj utjecaj gubi na izražaju.

Loša ponovljivost se može pripisati spajanju segmenata istih faza. Prilikom strujanja u početku mikrokanala nastaju pravilni segmenti faze metanola u uljnoj fazi, ali nakon određenog puta segmenti metanola su se počeli spajati i time su smanjivali međufaznu površinu između reaktanata. Moguće je da se ta pojava događala sporadično i tako utjecala na lošu ponovljivosti u nekim slučajevima.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitane su dvije različite aditivne tehnologije za izradu mikroreaktora, taložno očvršćivanje i stereolitografija. Ispitani su različiti načini spajanja mikroreaktora s teflonskim cijevima kako bi se dobio pouzdan i rastavljiv spoj što je preduvjet za provođenje reakcija u mikroreaktorima. Cilj rada je bio dobiti funkcionalne mikroreaktore kako bi se u njima prevela sinteza biodizela te istražio utjecaj profila mikrokanala na konverziju ulja. Na temelju provedenih kvantitativnih mjerenja te zapažanja tokom rada izvedeni su sljedeći zaključci.

Izrada predmeta stereolitografijom pokazala je veću rezoluciju te je moguće izraditi sitnije detalje u odnosu na izradu taložnim očvršćivanjem. Glavno ograničenje stereolitografije je nemogućnost istjerivanja zaostale neočvrsnute smole iz mikrokanala zbog njene visoke viskoznosti što ograničava primjenu na kratke kanale većih poprečnih presjeka. Zbog toga, ovom je metodom uspješno izrađen mikroreaktor s kanalima poprečnog presjeka  $900\ \mu\text{m} \times 900\ \mu\text{m}$  te duljine od samo 3,5 cm. Postupkom taložnog očvršćivanja uspješno su izrađeni mikroreaktori sa zatvorenim kanalima dimenzija zadanih modelom  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ .

Ispitivanjem volumena i širine mikrokanala izrađenih taložnim očvršćivanjem utvrđene su manje dimenzija u odnosu na CAD modelom zadanu širinu i volumen mikroreaktora. Volumen izrađenih mikrokanala modelom zadanih dimenzija  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$  bio je 27,8 % manji od zadanog. Relativno odstupanje se smanjuje povećanjem poprečnog presjeka mikrokanala, te je za kanale dimenzija  $800\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$  volumen manji 9,2 %.

Osmišljen je zadovoljavajući način spajanja mikroreaktora s teflonskim cijevima malog promjera. Spoj je bilo pouzdan u radu, jednostavan za sastavljanje i rastavljanje, kemijski inertan te malog mrtvog volumena. Spoj se sastojao od komercijalnog PEEK konektora, stereolitografijom izrađene ravne ferule, kućišta izrađenog taložnim očvršćivanjem, a nepropustan spoj se ostvario teflonskom trakom koja se prilagodila konusnom ulazu mikroreaktora.

Kao najkompatibilniji materijal za reakcijske uvjete sinteze biodizela pokazao se filament Tough na bazi polipropilena te su od njega izrađeni mikroreaktori. Ispitani su različiti komercijalno dostupni transparentni filament, ali jedino je on pokazao zadovoljavajuća

svojstva, nije se otapao ili gubio transparentnost u reakcijskim uvjetima koji vladaju pri sintezi biodizela.

Utvrđeno je da je reakciju sinteze biodizela najbolje zaustaviti na kraju mikrokanala, a ne u posudi za skupljanje uzorka jer se reakcija nastavlja odvijati u teflonskoj cijevi koja povezuje izlaz iz mikroreaktora i posudu za skupljanje uzorka što bi uzrokovalo krivu sliku o konverziji ulja u različitim vremenima zadržavanja u mikroreaktoru.

Utvrđeno je da dimenzije poprečnog presjeka mikrokanala utječu na konverziju biodizela kod vremena zadržavanja od  $\tau = 0,5$  min te je vidljiv jasan trend; smanjenjem dimenzija mikrokanala raste konverzija. Kod većih vremena zadržavanja gubi se taj trend i ponovljivost mjerenja, a kod vremena zadržavanja od  $\tau = 4$  min, neovisno o dimenzijama mikrokanala, postiže se slična konverzija oko 80 %.



## 6. POPIS SIMBOLA

$c_{\text{HCl}}$	molarna koncentracija klorovodične kiseline, mol/L
$d_{\text{kanal}}$	Izmjerena širina kanala, mm
$d_{\text{referenca}}$	stvarna širina referentne linije, mm
$l_{\text{reak}}$	duljina kanal gdje se provodi reakcija, mm
$l_{\text{ukupni}}$	ukupna duljina mikrokanala, mm
$m_{\text{prazni}}$	masa praznog mikroreaktora, g
$m_{\text{puni}}$	masa mikroreaktora napunjenog vodom, g
$T$	temperatura vodene kupelji, °C
$V_{\text{reakcijski}}$	reakcijski volumen mikrokanala $\mu\text{L}$
$V_{\text{ukupni}}$	ukupni volumen mikrokanala, $\mu\text{L}$
$w_{\text{kanala}}$	širina kanala na slici, mm
$w_{\text{referentno}}$	širina referentne linije na slici, mm
$\gamma_{\text{KOH, metanol}}$	masena koncentracija kalijevog hidroksida u metanolu, g/L
$\tau$	vrijeme zadržavanja u mikrokanalu, min

## 7. LITERATURA

- [1] Wirth, T., *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013., str. 7.
- [2] Hassel, V., Hardt, S., Löwe, H., *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004., str. 5.
- [3] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, *Microreactors: New technology for modern chemistry*, Wiley-VCH, 2000., str 1.
- [4] McDonald, J.C., Duffy, D.C., Anderson J.R., Chiu, D.T., Wu, H., Schueller O. J. A., Whitesides, G.M., *Fabrication of microfluidic systems in poli(dimethylsiloxane)*, *Electrophoresis*, **21** (2000) 27-40.
- [5] Morgan, A.J.L., Hidalgo San Jose, L., Jamieson, W.D., Wymant, J.M., Song, B., Stephens, P., *Simple and Versatile 3D Printed Microfluidics Using Fused Filament Fabrication*, *PLoS ONE* **11** (2016) 1-17.
- [6] <https://www.marnemedical.com.au/luer-lock-luer-slip-syringes/>. ( pristup 20. rujna 2017.)
- [7] Temiz, Y., Lovchik, R. D., Kaigala, G. V., Delamarche, E., *Lab-on-a-chip devices: How to close and plug the lab?*, *Micro. Engn.* **132** (2015) 156-175.
- [8] Batts, J., *All About Fittings*, Contact IDEX Health & Science, USA, 2014., str. 13.
- [9] Dragone, V., Sans, V., Rosnes, M.H., Kitson, P.J., Cronin, L., *3D-printed devices for continuous-flow organic chemistry*, *Beilstein J. Org. Chem.*, **9** (2013) 951-959.
- [10] Wilhelm, E., Neumann, C., Duttenhofer, T., Pires, L., Rapp, B.E., *Connecting microfluidic chips using a chemically inert, reversible, multichannel chip-to-world-interface*, *Lab. Chip.*, **13** (2013) 4343-4351.

- [11] Paydara, O.H., Paredes, C.N., Hwang, Y., Paz, J. N.B. Shah, Candler, R.N., Characterization of 3D-printed microfluidic chip interconnects withintegrated O-rings, Sensor. Actuat. A-phys. **205** (2014) 199-203.
- [12] <http://www.makepartsfast.com/how-to-ultrasonically-weld-3d-printed-parts/> (pristup 20. rujna 2017.)
- [13] <https://www.simplify3d.com/support/print-quality-troubleshooting/> (pristup 15. rujna 2017.)
- [14] Gebhardt, A., Understanding additive manufacturing, Hanser Publications, Munich, 2011., str 34.
- [15] <https://flintbox.com/file/download/10262> (pristup 20. rujna 2017.)
- [16] Capel, A.J., Edmondson, S., Christie, S.D.R., Goodridge, R.D., Bibb, R.J., Thurstans, M., Design and additive manufacture for flow chemistry, Lab. Chip., **13** (2013) 4583-4590.
- [17] Tseng, P., Murray, C., Kim, D., Di Carlo, D., Research highlights: printing the future of microfabrication. Lab. Chip., **14** (2014) 1491-1495.
- [18] Knothe, G., Gerpen, J.V., Biodiesel Production, u Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J., The Biodiesel Handbook, AOCS Press, 2005.
- [19] Yeh, S.I., Huang, Y.C., Cheng, C.H., Cheng, C.M., Yang, J.T., Development of a millimetrically scaled biodiesel transesterification device that relies on droplet-based co-axial fluidics, Scientific Reports., **6** (2016) 1-7.
- [20] Siatis, N.G., Kimbaris, A.C., Pappas, C.S., Tarantilis, P.A., Polissiou M.G., 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.
- [21] Hernando, J., Leton, P., Matia, M. P., Novella, J. L. & Alvarez-Builla, J. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves:homogeneous batch and flow processes, Fuel, **86** (2007) 1641–1644.

- [22] Wen, D., Jiang, H., Zhang, K., Supercritical fluids technology for clean biofuel production, *Prog. Nat. Sci.*, **19** (2009) 273–284.
- [23] Wen, Z., Yu, X., Tu, S.T., Yan, J., Dahlquist, E., Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors, *Bioresource Technol.*, **12** (2009), 3054-3060
- [24] Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K., Continuous production of biodiesel using a microtube reactor, *Chem. Eng. Trans.*, **14** (2008) 237-244.
- [25] O'Donnell, S., Demshemino, I., Yahaya, M., Nwadike, I., Okoro, L., A review on the spectroscopic analyses of biodiesel, *European International Journal of Science and Technology*, **2** (2013) 137-146.
- [26] Mahamuni, N.M., Adewuyi, Y., Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil, *Energy Fuels*, **23** (2009) 3773-3782.
- [27] Yuan, T., Akochi-Koble, E., Pinchuk, D., van de Voort, F., FTIR On-line Monitoring of Biodiesel Transesterification, *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, **2014** (2014) 1-13.
- [28] <http://www.forefrontfilament.co.uk/forefront-43-tough/> (pristup 10. rujna 2017.)
- [29] Sánchez, A., Maceiras, R., Cancela, A., Rodríguez, M., Influence of *n*-Hexane on *in Situ* Transesterification of Marine Macroalgae, *Energies*, **5** (2012) 243-257.
- [30] Esteban, B., Riba, J.R., Baquero, G., Rius, A., Puig, R., Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils, *Biomass Bioenerg.*, **42** (2012) 164-171.
- [31] Rusanov A.I., Levichev S.A., Composition and Surface Layer Thickness of Hexan-Alcohols Solutions. *Vestn.Leningr.Univ.*, (1967) 124-130.
- [32] [http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/2\\_2/2\\_3.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_2/2_3.html) (pristup 13. rujna 2017.)

[33] Weibel, D. B., DiLuzio, W.R., Whitesides, G.M., Microfabrication meets microbiology, Nat. Rev. Microbiol., 5 (2007) 209-218.

## 8. PRILOZI

**Prilog 1.** Jednadžbe korištene za izračun Reynoldsovog broja prilikom dvofaznog strujanja

$$\text{Re}_s = \frac{D_H \cdot u_s \cdot \rho_s}{\mu_s}$$

$$D_H = \frac{4 \cdot A}{2 \cdot (h + w)}$$

$$U_s = \frac{q_{\text{ulje}} + q_{\text{MeOH}}}{A}$$

$$\rho_s = \left( \frac{\varphi_{\text{ulje}}}{\rho_{\text{ulje}}} + \frac{1 - \varphi_{\text{ulje}}}{\rho_{\text{MeOH}}} \right)^{-1}$$

$$\mu_s = \left( \frac{\varphi_{\text{ulje}}}{\mu_{\text{ulje}}} + \frac{1 - \varphi_{\text{ulje}}}{\mu_{\text{MeOH}}} \right)^{-1}$$

$$\varphi_{\text{ulje}} = \frac{q_{\text{ulje}}}{q_{\text{ulje}} + q_{\text{MeOH}}}$$

## ŽIVOTOPIS

Tin Rahelić [REDACTED] Nakon završene osnovne škole upisao je Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer prirodoslovna gimnazija u Zagrebu. Na državnom natjecanju iz kemije 2011. godine u kategoriji samostalnih radova s temom „Izrada i primjena mikroreaktora“ osvaja prvo mjesto. Upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2012. Završni rad je izradio na temu „Biotransformacija fenola lakazom u sustavima voda-organsko otapalo u mikroreaktoru“ Na istom Fakultetu 2015. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo. Sudjeluje na IX. susretu mladih kemijskih inženjera 2015 godine s temom „Konstrukcija i testiranje superkondenzatora na bazi ugljika“. Radio je na Fakultetu kao demonstrator na kolegijima, Primjena i programiranje računala, Osnove elektrotehnike te Kemijsko inženjerska termodinamika.