

# Karakterizacija dvofaznog strujanja kapljevina-kapljevina u milireaktorima

---

Tašner, Hrvoje

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*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:149:172036>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Hrvoje Tašner**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, 2022.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Hrvoje Tašner**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 21. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Petar Kassal, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 26. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Tašner

KARAKTERIZACIJA DVOFAZNOG STRUJANJA KAPLJEVINA – KAPLJEVINA U  
MILIREAKTORIMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Vladimir Dananić, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Kristina Zagajski Kučan, dr. sc.

Petar Kassal, dr. sc.

Vladimir Dananić, izv. prof. dr. sc.

Zagreb, 2022.

## ZAHVALA

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananiću na mentorstvu i prenesenom znanju tijekom mog studiranja.

Posebno zahvaljujem dr.sc. Mariji Lukić, na ukazanom povjerenju, prenesenom znanju, vodstvu, velikom strpljenju i izdvojenom vremenu, bez koje izrada ovog rada ne bi bila moguća. Izrada ovog rada bilo je jedinstveno i nezaboravno iskustvo tijekom kojeg sam prikupio nebrojeno akademsko i životno znanje.

Zahvaljujem Marku Gačini i ostalim zaposlenicima odjela PVT-a, Petrokemije i Geofizike, na ustupljenom prostoru i opremi korištenju izradi rada gostoprimstvu u ugodnom radnom okruženju.

Zahvaljuje svim svojim prijateljima i obitelji koji su tijekom studiranja bili uz mene te zbog kojih ću uvijek sa smješkom pamtiti svoje studentske dane.

Zahvaljujem Studentskoj sekciji HDKI-ja na motivaciji i poticaju da proširujem svoje granice i prilikama steknem brojna nova znanja vještine i poznanstva i prijateljstva.

Konačno zahvaljujem, svim svojim profesorima, asistentima i ostalim zaposlenicima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

## SAŽETAK

Karakterizacija dvofaznog strujanja kapljevina – kapljevina u milireaktorima

U ovom radu provedena je karakterizacija dvofaznog strujanja kapljevina – kapljevina u milireaktorima izrađenim aditivnom proizvodnjom. Kao modelne kapljevine, koje predstavljaju nemješljive fluide u petrokemijskoj, farmaceutskoj i drugim industrijama, odabrane su redestilirana voda i dodekan. Određen je utjecaj promjera cijevi reaktora, vrste milimiješala, brzine protoka kapljevina te omjer protoka faza na vrstu strujanja. Provedeno je ukupno 84 pokusa u tri vrste milireaktora s različitim vrstama milimiješala (T i Y) i promjera cijevi (2,5 mm i 1,5 mm). Ispitane su vrste strujanja te bezdimenzijske značajke (Reynoldsov, kapilarni, Webberov i Bondov broj). Na temelju rezultata moguće je zaključiti sljedeće: oblik milimiješala nema značajan utjecaj na uspostavljanje režima strujanja kao kod mikroreaktora. Izračunom Bondove značajke za milireaktore s promjerom cijevi od 2,5 mm, uočen je utjecaj gravitacijske sile; dok kod promjera cijevi od 1,5 mm dominiraju sile međupovršinske napetosti i viskoznosti. Geometrija i prisustvo zavoja utječu na stabilnost i režim strujanja u milireaktorima. Aditivna proizvodnja rastaljenim filamentom pokazala se kao brza, jednostavna i jeftina metoda izrade milireaktora. Dobiveni rezultati predstavljaju doprinos upotrebi milireaktora za sustave nemješljivih kapljevina te na temelju kojih je moguće predvidjeti vrstu strujanja te optimirati kemijske procese (sinteza, ekstrakcija, separacija).

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, milireaktor, dvofazno strujanje, međupovršinska napetost

## **ABSTRACT**

Characterisation of two – phase liquid – liquid flow in millireactors

In this work, the characterization of the two-phase flow of liquid–liquid in millireactors made by additive manufacturing was carried out. Redistilled water and dodecane, which represent immiscible fluids in the petrochemical, pharmaceutical and other industries, were chosen as model liquids. The influence of reactor channel diameter, type of millimixer, liquid flow rate and phase flow ratio on the flow type was determined. A total of 84 experiments were conducted in three types of millireactors with different millimixers (T and Y) and channel diameters (2,5 mm and 1,5 mm). Flow types and dimensionless features were examined. Based on the results, it is possible to conclude the following: the shape of the millimixers does not have a significant influence on the establishment of the flow regime as it is in the case of microreactors. Flow types and dimensionless features (Reynolds, capillary, Webber and Bond numbers) were examined. By calculating the Bond number feature for millireactors with a tube diameter of 2.5 mm, the influence of the gravitational force was observed; while with a pipe diameter of 1.5 mm the forces of interfacial tension and viscosity dominate. Geometry and the presence of bends influence the stability and flow regime in millireactors. Fused filament fabrication, FFF, has proven to be a fast, simple and inexpensive method of manufacturing millireactors. The obtained results represent a contribution to the use of millireactors for systems of immiscible liquids , on the basis of which it is possible to predict the type of flow and optimize chemical processes (synthesis, extraction, separation).

Keywords: additive manufacturing, millireactor, two-phase flow, interfacial tension

# Sadržaj

<b>1.UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Aditivna proizvodnja .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom.....	3
<b>2.2. Cijevni reaktori malih promjera .....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Opće karakteristike cijevnih reaktora malog promjera.....	4
2.2.3. Izrada cijevnih reaktora malog promjera.....	5
2.2.3. Primjena cijevnih reaktora malog promjera .....	7
<b>2.3. Međupovršinska napetost.....</b>	<b>11</b>
2.3.1. Metoda viseće kapi (engl. <i>pendant drop</i> ) .....	13
<b>2.4. Strujanje u cijevima malog promjera .....</b>	<b>16</b>
2.4.1. Paralelno strujanje .....	21
2.4.2. Segmentirano strujanje .....	26
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Materijali, metode, softveri i 3D .....</b>	<b>28</b>
<b>3.2. Konstruiranje i izrada milireaktora .....</b>	<b>30</b>
3.2.1. Modeliranje milireaktora .....	30
3.2.2. Izrada milireaktora proizvodnjom rastaljenim filamentom.....	32
<b>3.3. Ispitivanje površinskih interakcija .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4. Umjeravanje klipnih pumpi .....</b>	<b>34</b>
<b>3.5. Snimanje uzoraka strujanja.....</b>	<b>35</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Umjeravanje klipnih pumpi .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2. Površinske interakcije.....</b>	<b>41</b>
4.2.1. Međupovršinska napetost .....	41
4.2.2. Kontaktni kut .....	42
<b>4.4. Dvofazno strujanje kapljevina-kapljevina.....</b>	<b>43</b>



4.4.1. Reaktor T-25-500 .....	43
4.4.2. Reaktor Y-25-500 .....	57
4.4.3. Reaktor Y-15-500 .....	66
4.4.4. Usporedba vrste strujanja ovisno o protoku i vrsti milireaktora .....	76
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>84</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>86</b>
<b>7. PRILOZI.....</b>	<b>90</b>

## 1.UVOD

Aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing* – AM) i računalno potpomognuto oblikovanje (engl. *computer aided design* – CAD) omogućava brzo prototipiranje te izradu milireaktora složenih geometrija od različitih materijala koji se mogu prilagođavati prema namjeni. Dvofazni sustavi kapljevina–kapljevina opsežno su opisani na makroskali, no ponašanje dvofaznih sustava kapljevina–kapljevina slabo je opisano na milimetarskoj skali. Fizikalna karakterizacija parametara osnovnih svojstava fluida poput međupovršinske napetosti i režima strujanja omogućava uporabu milireaktora kao jednostavnog, efikasnog i jeftinog uređaja za široku primjenu, od upotrebe u biološkim i medicinskim procesima do kemijske i farmaceutske industrije. Milireaktorski sustav određen je interakcijama između fluida koji njime protječu te fluida i tijela samog reaktora. Kao rezultat, javljaju se kapilarne i viskozne sile, te ovisno o njihovom utjecaju, i odgovarajuća vrsta strujanja. U ovom radu provedena je karakterizacija dvofaznog strujanja kapljevina – kapljevina u tri milireaktora s T i Y milimiješalima te promjerom cijevi od 1,5 i 2,5 mm. Odlike milireaktora i njegove izrade u okviru rada su sljedeće:

- Brzina i cijena izrade
- Vizualna kontrola (prozirnost)
- Lakoća promjene dimenzija i oblika protočnog dijela
- Izbor različitih materijala (otpornost na kemikalije)
- Neporoznost

Primjenjenom eksperimentalnom odredbom moguće je uvidjeti i ulogu materijala od koje je reaktor izrađen. Uz poznavanje vrijednosti protoka pojedinog fluida te prethodno spomenutih parametara, moguće je jasno karakterizirati milireaktorski sustav i odrediti dominantne sile koje u njemu prevladavaju.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Aditivna proizvodnja

Mikro- i milireaktori tradicionalne se proizvode metodama poput kemijskog jetkanja, reaktivnog ionskog jetkanja i povezivanja pri povišenim temperaturama te litografije (fotolitografija i meka litografija). Ovi postupci su tehnološki zahtjevni te se odvijaju u nekoliko koraka. S druge strane aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* – AM) se odvija jednim proizvodnim korakom što je čini atraktivnom za primjenu u izradi mikro- i milifluidičkih sustava. [1]

Aditivna proizvodnja, ili kolokvijalno 3D ispis, je skup metoda proizvodnje kojima se objekti proizvode na temelju geometrijskog prikaza dodavanjem materijala sloj po sloj. AM sastoji se najčešće od sljedećih koraka:

- Izrada CAD modela
- Pretvaranje CAD modela u STL datoteku
- Prijenos datoteke na pisač
- Podešavanje postavki na pisaču
- Izrada objekta
- Uklanjanje objekta
- Naknada obrada
- Uporaba

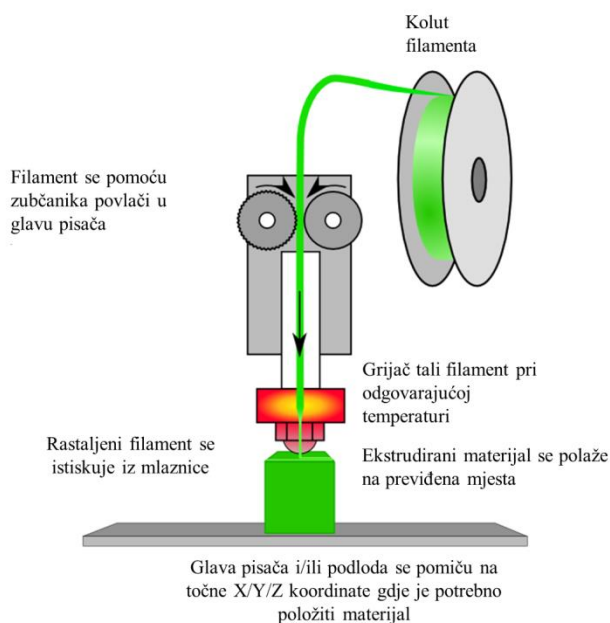
Postupke aditivne proizvodnje možemo podijeliti u tri grupe prema formi: postupci proizvodnje iz čvrstog materijala, postupci proizvodnje iz kapljevitih materijala te postupci proizvodnje iz praškastih materijala. Sami materijali mogu biti polimeri, metali ili keramike. [2]

Zajednička karakteristika tehnologija aditivne proizvodnje je izgradnja trodimenzionalnih predmeta koji se sastoje od mnogo slojeva (uglavnom) jednake debljine. Svaki sloj se oblikuje prema računalnom modelu te se nadograđuje na prethodno naneseeni sloj. [1]

Aditivnom proizvodnjom mogu se izraditi predmeti složene geometrije. Dodatna prednost izrade u slojevima je mogućnost izrade cijevi i šupljina unutar tijela predmeta. Nadalje, aditivnom proizvodnjom omogućeno je brzo protopiranje i razvoj gotovog proizvoda u manje iteracija i u kraćem vremenu.[1]

### 2.1.1. Proizvodnja rastaljenim filamentom

Milireaktori izrađeni su tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom, FFF (engl. *Fused Filament Fabrication* – FFF), vrstom AM-a kod koje materijal (najčešće termoplastični polimeri) u obliku niti grije i protiskuje kroz mlaznicu ekstrudera. Mlaznica se kreće u horizontalnoj ravnini te iz nje izlazi tanka nit rastaljenog materijala. Pomicanjem mlaznice materijal se deponira i skrućuje na predviđenim mjestima stvarajući sloj. Po završetku izrade jednog sloja mlaznica se diže ili se podloga spušta te kreće izrada novog sloja. Putanja mlaznice kontrolirana je računalno, a određuje se pomoću *slicera*, računalnog programa koji razdjeljuje 3D model u slojeve. Debljina slojeva, to jest rezolucija, većine stolnih pisača u rasponu je od 0,05 mm do 0,3 mm. Tanji slojevi rezultiraju predmetom finijih detalja, manje očitih prijelaza i glađe površine. Vrijeme ispisa raste s povećanjem rezolucije jer je za isti vertikalni pomak potrebno napraviti više slojeva. Najčešće korišteni filamenti su od polilaktida (PLA), akrilonitril/butadien/stirena (ABS), poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom (PETG), polikarbonata (PC) i poli(metil-metakrilata) (PMMA). Na slici 1 prikazana je shema rada FFF 3D pisača[1,3]



**Slika 1.** Shema rada FFF 3D pisača. [4]

## 2.2. Cijevni reaktori malih promjera

Zbog sve većih ekonomskih pritisaka i strožih ekoloških zahtjeva znanstvenici i inženjeri rade na intenzifikaciji kemijskih procesa čija je svrha smanjenje vremena proizvodnje, smanjenje utrošaka sirovina i proizvodnje nusproizvoda, te unaprjeđenje vođenja procesa. Jedan od načina intenzifikacije procesa je prelazak sa šaržnih na kontinuirane procese koji osiguravaju proizvodnju velike količine produkata stalne kvalitete. Kontinuirani procesi razvijeni su i uspostavljeni na industrijskoj makroskali za proizvodnju velike količine produkata. Posljednjih godina kontinuirani procesi se sve više primjenjuju i na laboratorijskoj skali. Grana kemije koja se bavi kontinuiranim procesima zove se protočna kemija (engl. *flow chemistry*), a s gledišta kemijskog reakcijskog inženjerstva govorimo o cijevnim reaktorima malog promjera. [1]

. Sustavi malog promjera cijevi ostvaruju velika poboljšanja u energetske učinkovitosti, brzini reakcije, iskorištenju, sigurnosti i pouzdanosti u odnosu na konvencionalne šaržne reaktore. Također, mikrofluidičke i milifluidičke platforme razmjerno se lako integriraju s računalnim i senzorskim sustavima za automatsko praćenje i vođenje procesa. Unaprjeđenja kemijskih procesa moguća su zbog lakog ostvarivanja konstantnih reakcijskih parametara, primjerice temperature, vremena zadržavanja, količine reaktanata i otapala, visoke učinkovitosti miješanja te prijenosa tvari i energije. Nadalje, nanofluidičke i mikrofluidičke podložne su začepljenju kada se radi s viskoznom kapljevina i suspenzijama. Milifluidički sustavi manje su podložni začepljenju. Nadalje, najčešći materijal za izradu mikroreaktora je staklo koje je vrlo lomljivo pa je ekonomičnost izrade mikroreaktora upitna, uzevši u obzir kratki vijek trajanja. No, razvojem područja mikro- i milifluidike pronalaze se materijali i tehnike proizvodnje koje rezultiraju izdržljivim reaktorima. [1,5,6,7]

### 2.2.1. Opće karakteristike cijevnih reaktora malog promjera

Mikrostrukturirani reaktor definira se kao uređaj koji se sastoji od određenog broja međusobno povezanih mikrokanala u kojem se male količine reaktanata miješaju pri čemu se odvijaju fizikalni procesi prijenosa tvari i energije te kemijske reakcije.[8]. Prema promjeru cijevi možemo iz podijeliti na: nano- (1 nm – 100 nm), mikro- (100 nm – 1 mm) i mili- (1 mm – 10 mm) reaktore. [1] Integrirani mikrostrukturirani fluidički uređaji koji se sastoje od cijevi, ventila, miješala i pumpi, a koje je moguće objedniti na pojedinačnu pločicu, inspirirani su

integriranim elektroničkim krugovima i mikro–elektromehaničkim sustavima, (engl. *Micro–electromechanical systems* – MEMS). Također, tehnike izrade razvijene za integrirane krugove primijenjene su i za razvoj mikrostrukturiranih reaktora. Integrirani fluidički uređaji omogućuju svestranu platformu za upravljanje kapljevina na različitim skalama. [9-11] Reaktorski sustavi mogu imati više ulazno/izlaznih procesnih tokova koji se međusobno mogu spajati u zajedničke tokove ili odvajati u zasebne tokove. Ovisno o primjeni mikrostrukturirani fluidički sustav može biti složen s velikim brojem kanala i spojeva te s vanjskim ili unutarnjim aktuatorima za izvođenje miješanja ili može biti jednostavan s 2–3 kanala s regijama za miješanje ili spajanje.[1]

Napredak milifluidike, mikrofluidike i nanofluidike potiče razvoj novih materijala te protočne kemije i drugih znanstvenih disciplina. Danas se mikrofluidički uređaji mogu naći u laboratorijima te primjenu nalaze u analitici i dijagnostici. Milifluidički uređaji od velikog su akademskog interesa te su još uvijek u istraživačkoj fazi razvoja, međutim, zbog velikog broja prednosti postaju sve popularniji u industrijskom kontekstu.[1,9–11]

### **2.2.3. Izrada cijevnih reaktora malog promjera**

Metode izrade cijevnih reaktora malog promjera dijele se u metode aditivne proizvodnje i metode neaditivne proizvodnje. Metode aditivne proizvodnje uključuju stereolitografiju, selektivno lasersko srašćivanje i proizvodnju rastaljenim filamentom. Neaditivne metode uključuju lasersku litografiju, meku litografiju te izradu staklenih kapilara. Prednosti i nedostaci navedenih metoda dani su u tablici 1. Milifluidički i mikrofluidički uređaji uobičajeno se dizajniraju pomoći softvera za 3D računalni dizajn (engl. *3D computer-aided design*) 3D CAD. Računalnim 3D dizajnom moguće je dizajnirati složene geometrije cijevi i drugih komponenata reaktora. [9,12,13]

**Tablica 1** Prednosti i nedostaci tehnika izrade cijevnih reaktora malog promjera [9]

<b>Tehnika</b>	<b>Rezolucija</b>	<b>Materijali</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
<b>Aditivna proizvodnja</b>				
<b>Stereolitografija</b>	25–300 $\mu\text{m}$	Fotoaktivirane smole	Laka obrada, fleksibilan dizajn	Mali volumen, ograničen izbor materijala
<b>Selektivno lasersko sinteriranje</b>	1–150 $\mu\text{m}$	Prah metala, keramike, polimera	Primjena metala i keramika	Lako začepljivanje, dugo vrijeme izrade
<b>Proizvodnja rastaljenim filamentom</b>	100–400 $\mu\text{m}$	Termoplastični polimeri	Laka obrada, fleksibilan dizajn, niska cijena	Mala rezolucija, manja mehanička čvrstoća
<b>Neaditivna proizvodnja</b>				
<b>Laserska litografija</b>	1 nm–1 $\mu\text{m}$	Staklo, polimeri	Velika rezolucija, fleksibilan dizajn	Lako začepljivanje, dugo vrijeme izrade
<b>Meka litografija</b>	100 nm–100 $\mu\text{m}$	poli(dimetil siloksan) (PDMS)	Fleksibilan dizajn, biokompatibilnost, plinopropusnost	2D kanali, loša kemijska otpornost, zahtjevena izrada
<b>Staklena kapilara</b>	10–100 $\mu\text{m}$	Staklena kapilara	Kemijska otpornost, niska cijena	Ograničen dizajn, krhkost

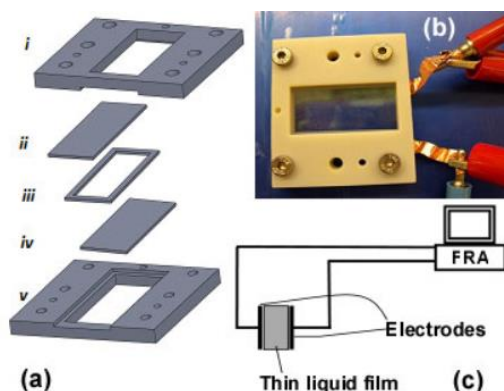
Kao i za svaki reaktor kemijska kompatibilnost i stabilnost ključan je faktor. Materijal od kojeg je izrađen reaktor ne smije reagirati s reaktantima, produktima i otapalima u niti jednom dijelu procesa. Osim kemijske stabilnosti, milireaktori moraju biti otporni na naprezanje, visok tlak i povišenu temperaturu. Također, otpornost na UV svjetlost važan je aspekt za dugotrajnost milireaktora, posebno za primjenu u fotokemiji. Uz sve ove zahtjeve materijali za izradu milireaktora moraju biti i dovoljno jeftini kako bi masovna primjena bila ekonomski isplativa. Cijena materijala i opreme za proizvodnju milireaktora važan su kriterij, stoga je razumljivo da aditivna proizvodnja popularan izbor za izradu milireaktora. Proces je jednostavan i jeftin te ostaje jako malo otpadnog materijala. Kod tradicionalnih metoda proizvodnje potrebno je duže vrijeme kako bi se promijenio dizajn i proizveo novi npr. kalup. S druge strane metodama AM-a i računalnim dizajnom lako se promjeni model te se novi protip može proizvesti u nekoliko sati.

[1]

### 2.2.3. Primjena cijevnih reaktora malog promjera

Mali promjer cijevi omogućava bolju kontrolu nad tokom fluida čime se ostvaruje veće iskorištenje u odnosu na šaržne procese. Međutim, mali promjer cijevi mikroreaktora ograničava prinos produkta i mikroreaktori su podložni začepeljivanju. Povećanje dimenzije cijevi s mikrometarske na milimetarsku skalu prevladava to ograničenje, ali nedostatak povećanja dimenzija je djelomično narušavanje miješanja u reaktoru. Milifluidički uređaji nude dobar kompromis između visokog iskorištenja reakcija te prinosa produkata. [1]

Zbog velikog potencijala za industrijsku primjenu, u razvoj i primjenu milireaktora ulaže sve se više sredstava. Milireaktori su fleksibilne platforme te ih je razmjerno lako prilagoditi za različite namjene te integrirati s uređajima i sustavima za on-line analizu te automatsko vođenje procesa. Primjerice, povezivanjem milireaktora sa UV/Vis spektroskopom kemijske reakcije prate se u stvarnom vremenu, time se omogućava brzo optimiranje procesa. U milifluidičkim platformama moguće je provoditi različite vrste reakcija, od sinteze nanočestica i polimernih materijala do sinteze lijekova. Osim spektroskopskih uređaja i videokamera, milireaktori se mogu povezivati s analitičkim uređajima i metodama koji zahtijevaju direktni fizički kontakt s ispitivanim sustavom, primjerice elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazanom na slici 2. Potpuni integrirani sustav milireaktora, uređaja za praćenje i vođenje procesa u jednoj pločici kojim se provodi sinteza i analiza naziva se laboratorij na čipu (engl. *Lab-on-a-chip*). Primjena integriranih milifluidičkih uređaja na industrijskom mjerilu omogućuje proizvodnju visoko vrijednih kemikalija složene strukture te visoko iskorištenje prilikom sinteze. [9,7,14,15]



**Slika 2** Milireaktor za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju kompleksnih kapljevina.  
(a) 3D računalni model milireaktorske impedancijske ćelije: i– gornji dio kućišta, ii–



gornja elektroda, iii– spacer, iv– donja elektroda, v– donji dio kućišta, (b) Fotografija pokusne ćelije, (c) Shematski prikaz aparature. [7]

Vrijeme reakcije u protočnoj kemiji određeno je vremenom zadržavanja koje je pak određeno volumenom reaktora te protokom fluida kroz reaktor. Stehiometrija kemijskih reakcija u protočnim reaktorima određena je koncentracijom i omjerom protoka reaktanata. Poželjno je postići potpunu konverziju u reaktoru uz najveći mogući protok reaktanata. Protok je u korelaciji s vremenom zadržavanja te ovi faktori određuju kolika količina produkta nastaje u određenom vremenu. Pri optimalnim uvjetima protočni reaktor može raditi kontinuirano dokle god je osiguran stabilan dotok reaktanata s klipnim pumpama. [5]

Kontrola protoka, a time i vremena zadržavanja ključna je za upravljanje s visokoreaktivnim kemikalijama te za rad s reakcijama u kojima nastaju visoko reaktivni intermedijeri. Zbog velikog prijenosa topline i tvari, u cijevima malih promjera moguće je izvoditi jako egzotermne reakcije na siguran način. Egzotermne reakcije se inače provode na niskim temperaturama ili sobnoj temperaturi uz čestu primjenu dodatnog vanjskog hlađenja. Reakcije flourinacije su klasični primjer reakcija koje su zahtjevne i opasne za provođenje tradicionalnim šaržnim pristupom, dok je primjenom cijevnih reaktora malog promjera opasnost uvelike smanjena.[5,16]

Prema Arrheniusovoj jednadžbi povećanjem temperature kemijska reakcija se ubrzava. Često je zagrijavanje reaktanata u šaržnim procesima ograničavajući faktor kod provođenja reakcija na povišenim temperaturama. Trenutnim *flash* zagrijavanjem reaktanata skraćuje se ukupno vrijeme reakcije. Kontrola temperature jednostavnija je nego što je to slučaj za šaržne procese. U milireaktoru otpornom na tlak moguće je postaviti reakcijsku temperaturu višu od temperature vrelišta otapala čak i do razine postizanja superkritičnih uvjeta čime se postiže vrlo kratko vrijeme reakcije. [5]

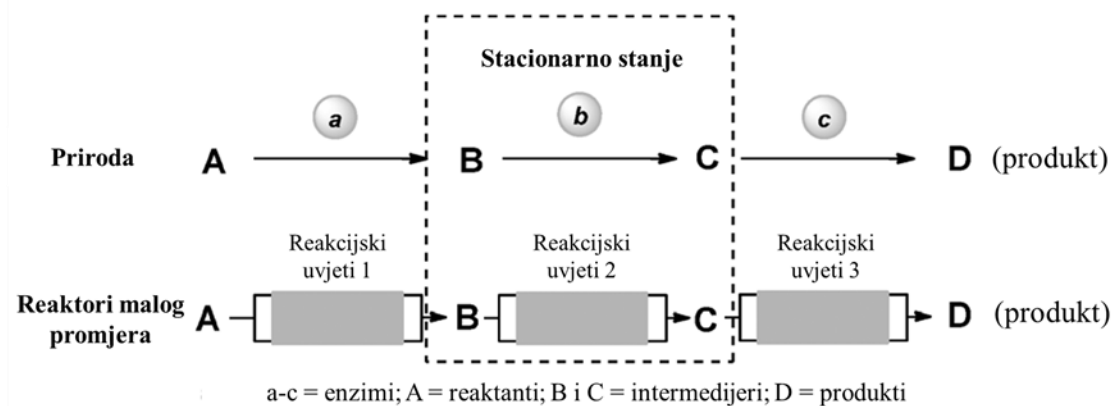
Prema ostvarivanju *flash* zagrijavanja prišlo se s nekoliko pristupa. Osim zagrijavanjem u pećima, crijevni reaktori malih promjera zagrijavani su i mikrovalnim zračenjem. Kombiniranje milireaktora i mikrovalne kemije praktičan je pristup unapređenju obje grane znanosti, a posebno mikrovalne kemije zbog velikih teškoća *scale-upa* šaržnih procesa koji se tradicionalno primjenjuju na polju mikrovalne kemije. Indukcijsko zagrijavanje inovativna je metoda zagrijavanja u cijevnim reaktorima malog promjera. Ceylan S i sur. fiksirali su superparamagnetične nanočestice u reaktoru i uz pomoć vanjskog magnetskog polja postignuto je

zagrijavanje. Mikrovalno i indukcijско zagrijavanje dvije su metode indirektnog zagrijavanja milireaktora. Prednost provođenja reakcija na povišenoj temperaturi u milireaktorima je to što nije potrebno zagrijavati spremnike s reaktantima. Zahvaljujući brzom prijenosu topline dovoljno je zagrijavati samo reaktor čime se ubrzavaju reakcije te se postižu velike uštede energije što milireaktore čini ekonomski i ekološki prihvatljivima. [5,17,18]

Unatoč prednostima fotokemijskih reakcija nad reakcijama koje se provode na povišenim temperaturama (prvenstveno zbog kontroliranog unosa energije u sustav) rijetko su primjenjivani na industrijskoj skali. Za učinkovitu provedbu fotokemijskih procesa svijetlo treba jednoliko obasjavati cijelu reakcijsku smjesu. Kako bi se postiglo što bolje osvjetljenje izvor svjetla postavlja se u sredinu reakcijske smjese. Dizajn i izrada reakcijskih posuda za industrijsku primjenu je složena i skupa. Također, zbog zagrijavanja rasvjetnih tijela potrebna je dodatna rashladna oprema. Mnogi od problema izvođenja fotokemijskih reakcija u šaržnim reaktorima mogu se riješiti prelaskom na protočne reakcije. Cijevni reaktori malog promjera mogu biti izrađeni od transparentnih materijala te su razmjerno tanki te su zbog ovih karakteristika idealni za fotokemijsku primjenu. Pošto svijetlo ne treba prodirati duboko u masu otopine intenzitet svjetla je manji čime se štedi energija. Ako se pak poveća intenzitet svjetla reakcija se intenzivira te se može povećati protok, a time i prinos. Također zbog malih dimenzija reaktora osvjetljenje je jednoliko stoga je moguće koristiti i koncentrirane otopine. Ove karakteristike kao i primjenom *numbering-up* koncepta čine milireaktore odličnim rješenjem za provođenje fotokemijskih reakcija na industrijskoj skali. [5,19,20]

Na stijenke milireaktora moguće je imobilizirati katalizatore te funkcionalizirati molekule polimera od kojih su izrađeni milireaktori. Pakiranje katalizatora u cijevi rezultira nepredvidivim tokom te nije poželjno, stoga se radi na imobilizaciji katalizatora na stijenkama cijevi. Imobilizacijom metalnih i organometalnih kompleksa na stijenkama reaktora. Zbog male dimenzije cijevi površina stijenke je velika. Primjenom imobiliziranih katalizatora dodatno se povećava iskorištenje. Povećanje iskorištenja posebno je bitno kod organskih sinteza i za farmaceutsku industriju koje stvaraju velike količine nusprodukata i otpadnih otapala. Milireaktori s imobiliziranim katalizatorom imaju potencijala smanjiti troškove sinteze organskih spojeva te uvelike umanjiti utjecaj farmaceutske industrije na okoliš. [5,21]

Primjena milireaktora nije ograničena samo na jednostupanjske i dvokomponentne reakcije. Milifluidički sustavi omogućuju miješanje i zagrijavanje nekoliko (čak tri ili više) reaktanata istovremeno ili u nizu te se brzo dobivaju produkti složene strukture. Provedba reakcija u protočnom reaktoru idealna je za izvođenje višestupanjskih reakcija. Kod šaržnih procesa svaki intermedijer višestupanjske reakcije potrebno je izolirati te ponovo postavljati aparaturu i pokretati novu reakciju. Ovaj pristup zahtjeva mnogo kemikalija, vremena i energije. Milireaktorski mogu oponašati višestupanjske reakcije koje se odvijaju u prirodi. U stanicama biosinteza se odvija nizom enzima te se produkt svake reakcije prenosi na sljedeći enzim u lancu te se cijeli proces odvija u sličnim uvjetima bez zaustavljanja. Milireaktorski uređaj s više uzastopnih ulaza reaktanata mogu izvoditi višekomponentne i višestupanjske reakcije. Također, povezivanjem više reaktora u niz, cijeli sijek reakcija može se kontinuirano provoditi, čak i ako su za izvođenje različitih reakcija potrebni različiti uvjeti. Usporedba biosinteze i višestupanjske reakcije provedene u nizu cijevnih reaktora malog promjera prikazana je na slici 3. [5,22]



**Slika 3** Usporedba biosintetskog višestupanjskog procesa i višestupanjskog procesa s reaktorima malog promjera. [5]

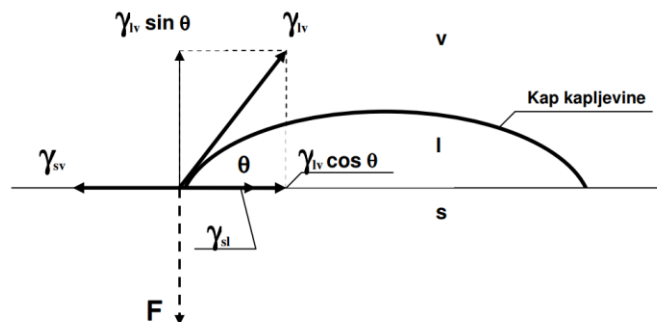
Uvećanje skale lako je izvedivo za protočne procese. Volumen protočnih reaktora je veoma malen u odnosu na skalu cijelog procesa. Stoga, reakcijski parametri poput temperature, koncentracije i sastava reaktanata uspostavljeni za protočne procese na maloj skali mogu se direktno prenijeti na veću skalu bez potrebe za značajnim izmjenama procesa. Za milifluidičke platforme umjesto *scale-upa* primjenjuju se koncepti *scale-out* i *numbering-up*. *Scale-out* podrazumijeva produljenje cijevi milireaktora, dok *numbering-up* podrazumijeva paralelni rad velikog broja milireaktora. Oba pristupa su valjane strategije za industrijalizaciju milireaktora.

Nedostatak *numbering-up* se očituje u velikom broju potencijalnih mjesta gdje može doći do zastoja u radu reaktora te zahtjeva paralelno praćenje svih jedinica [5,23]

### 2.3. Međupovršinska napetost

Međupovršinska napetost,  $\gamma$ , mjera je sila koje djeluju na granici dviju faza. Pojam površinska napetost odnosi se na sustave kapljevina-krutina te kapljevina-plin, dok se za sustave dviju nemješljivih kapljevina koristi općenitiji pojam međupovršinska napetost koja se definira kaosklonost kapljevine da maksimalno smanji svoju površinu. Međupovršinska nepetost uzrokovana je međumolekulskim silama na površini kapljevine te između dvije kapljevine ili između kapljevine i čvrste podloge. Što su međumolekulske interakcije jače time je veća površinska napetost. Zbog razmjerno jakih privlačnih sila između molekula, površinska napetost vode je velika ( $72,8 \text{ mN m}^{-1}$  pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) u usporedbi s mnogim drugim kapljevina. Međupovršinska napetost izražena je kao sila po duljini ( $\text{N m}^{-1}$ ) ili energija po površini ( $\text{J m}^{-2}$ ). Zbog lakše predodžbe reda veličine tipično se međupovršinska napetost izražava u  $\text{dyn cm}^{-1}$  odnosno  $\text{mN m}^{-1}$ . [1, 24]

Površinska napetost računa se iz Youngove jednadžbe (1), odnosno mjerenjem kontaktnog kuta,  $\theta$ , na mjestu gdje se sastaju tri faze (zrak – kapljevina – krutina ili kapljevina – kapljevina – krutina) i iz kojeg se povuče tangenta kako je opisano na slici 4. Kad je kontaktni kut (slika 5),  $\theta < 90^\circ$  smatra se da kapljevina dobro moči krutinu, a kad je  $\theta > 90^\circ$  kapljevina loše moči ili ne moči krutinu. [1]



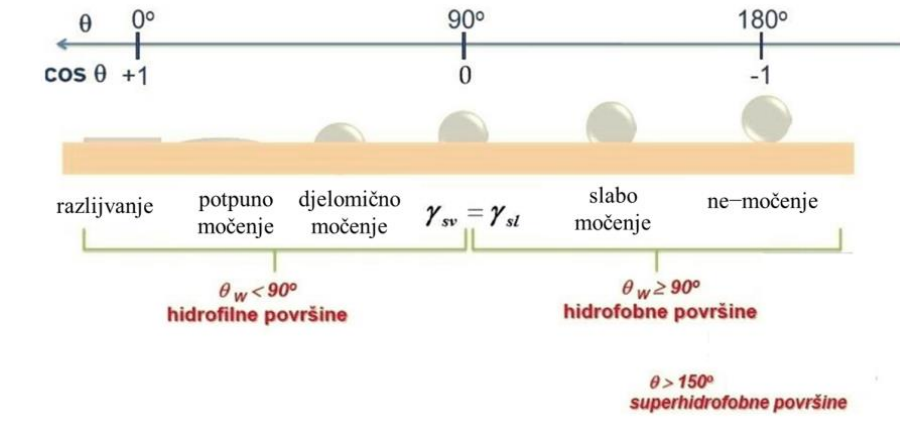
**Slika 4** Kontaktni kut i sile površinskih napetosti između faza: zrak, v, kapljevina, l, i krutina, s. [25]

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \times \cos\theta \quad (1)$$

$\gamma_{sv}$  –slobodna površina međupovršine krutina-plin

$\gamma_{sl}$  –slobodna površina međupovršine krutina-kapljevina

$\gamma_{lv}$  –slobodna površina međupovršine kapljevina-plin

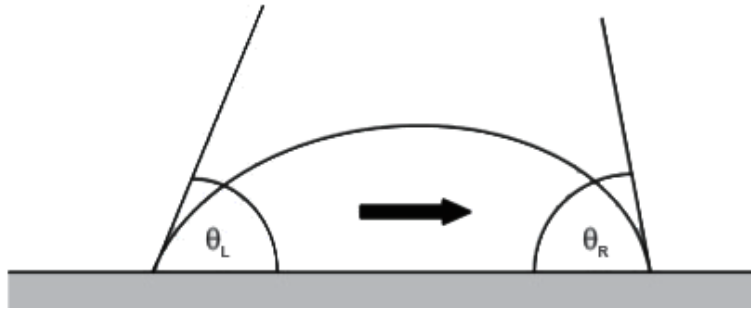


**Slika 5** Karakterizacija površine prema kontaktnom kutu  $\theta$  [26]

Površinska napetost organskih tvari istraživana je dugi niz godina. Površinska napetost većine nepolarnih organskih tvari je u malom rasponu vrijednosti ( $24\text{--}38 \text{ mN m}^{-1}$ ). Također nepolarne organske tvari pokazuju male međupovršinske napetosti u dodiru s vodom i vodenim otopinama. [25] Zbog malih razlika u međupovršinskoj napetosti nepolarnih organskih tvari i vode, odabrana nepolarna kapljevina dodekan promatra se kao modelna kapljevina pomoću koje se može dobro opisati ponašanje mnogih drugih nepolarnih ugljikovodika u dodiru s vodom.

Međupovršinska napetost važan je faktor pri odabiru materijala za izradu i primjenu milireaktora. Karakterizacija površinskih svojstava polimera (hidrofobnost, hidrofilnost i močivost kapljevina) korištenih za izradu milireaktora, omogućava lakše predviđanje vrste strujanja kapljevine u milireaktorima izrađenim aditivnom proizvodnjom. [1]

U dinamičkim sustavima dolazi do pomicanja kontaktne linije tj. širenja. Uočeno je se kontaktni kut pokretne kontaktne linije  $\theta_d$ , dinamičkog kontaktnog kuta, odstupa od vrijednosti statičkog kontaktnog kuta  $\theta_s$ . Na slici 6 prikazana je razlika kontaktnih kutova kapi koja klizi po krutoj površini. Teorijski se pojava širenja, kretanje kapljevine probijanjem preko čvrste površine, razmatra unutar Stokesova režima strujanja ( $Re < 1$ ). [1]



**Slika 6** Prikaz lijevog i desnog kontaktnog kuta za kap koja lagano klizi s lijeva na desno po krutoj površini [27]

### 2.3.1. Metoda viseće kapi (engl. *pendant drop*)

Kapi koje vise s vrha kapilare zbog površinske napetosti oblikuju se u sferu. U gravitacijskom polju, sfera se iskrivljuje u izduljeni oblik "kišne kapi". Iskrivljenje se povećava s povećanjem efektivne gustoće kapi, a smanjuje se s povećanjem površinske napetosti između dvaju fluida. Posljedično tome, moguće je izračunati površinsku napetost ako je poznata jakost gravitacije te gustoća kapljevine te ako je oblik kapi moguće precizno izmjeriti. [28]

Prednosti metode viseće kapi su sljedeće:

1. Površinska napetost može se izmjeriti s velikom preciznošću ( $\pm 0,15$  % ili manje)
2. Dostupan je potpun matematični opis odnosa površinske napetosti i oblika kapljice.  
Površinska napetost može se izračunati bez upotrebe empirijskih korekcijski faktora.
3. Mjerenja su brza
4. Na mjestu mjerenja fluidi od interesa nisu u kontaktu s drugim materijalima osim međusobno.
5. Mjerenja se mogu ponavljati bez uznemiravanja međufazne površine
6. Moguće je mjeriti širok raspon vrijednosti površinske napetosti
7. Fotografija kapi trajni je zapis eksperimenta
8. Potrebna je mala količina uzorka
9. Oblik kapi neovisan je o kontaktnom kutu kapljevine u i materijala kapilare s čijeg vrha kap visi.

Nedostaci metode su:

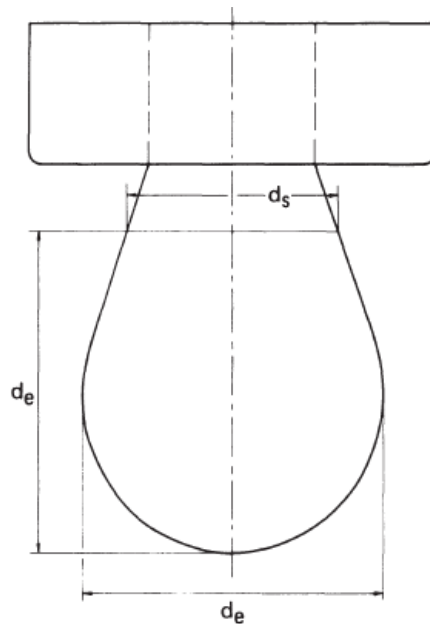
1. Vrijeme od početka formiranja međufazne površine do trenutka mjerenja ne može biti kraće od 5 sekundi
2. Precizno mjerenje zahtjeva veliku pažnju i preciznost eksperimentatora/analitičara [28]

### 2.3.1.1. Primjena metode viseće kapi

Metoda se koristi za izučavanje međupovršinske napetosti sustava plin – kapljevina i sustava kapljevina – kapljevina. Moguće ju je primjeniti na raznovrsne materijale primjerice za organska otapala, rastaljene metale i soli te za čista otapala ili koncentrirane otopine. Iako se mjerenja većinom provode pri uvjetima atmosferskog tlaka i sobne temperature uz modifikaciju aparature moguće je provoditi mjerenja i u vakuumu, pri visokim tlakovima i temperaturama. [28]

Usporedbom nekoliko metoda mjerenja površinske napetosti, Paddy je ustvrdio da se metodom viseće kapi ostvaruje ravnotežno stanje međufaznih površina. Paddy zaključuje da je metoda viseće kapi iznimno prigodna za ispitivanje površinske napetosti između dviju kapljevina. [29]

Za računanje međupovršinske napetosti koristi se analitički pristup koji uključuje primjenu metode odabrane ravine (engl. *method of selected plain*) (slika 7).



**Slika 7** Metoda odabrane ravnine za računanje međupovršinske napetosti [28]

Prema metodi odabrane ravnine površinska napetost računa se pomoću jednadžbe (2):

$$\gamma = \Delta\rho \times g \times d_e^2 \times \frac{1}{H} \quad (2)$$

$\gamma$  – međupovršinska napetost / N m<sup>-1</sup> (tj. mN m<sup>-1</sup>)

$\Delta\rho$  – razlika gustoća dvaju fluida / kg m<sup>-3</sup>

$g$  – akceleracija gravitacije / m s<sup>-2</sup>

$d_e$  – maksimalni (ekvatorijalni) promjer kapi / m

$1/H$  – recipročni faktor oblika kapi

Prvi korak je određivanje funkcije oblika kapi  $S$ , koja se računa prema jednadžbi (3):

$$S = \frac{d_s}{d_e} \quad (3)$$

$d_e$  – maksimalni (ekvatorijalni) promjer kapi

$d_s$  – promjer kapi u odabranoj ravnini na udaljenosti  $d_e$  od vrha kapi.

Promjeri  $d_e$  i  $d_s$  određuju se iz fotografije kapi.

Potom se računa faktor oblika kapi  $1/H$ , koji se dobiva pomoću funkcije oblika  $S$ . Za određenu vrijednosti  $S$  faktor  $1/H$  računa se prema jednoj od navedenih jednadžbi (4–8):

$$0,40 < S < 0,46 \quad \frac{1}{H} = \left( \frac{0,31522}{S^{2,62435}} \right) - 0,97553 \times S^2 + 0,84059 \times S - 0,18069 \quad (4)$$

$$0,46 < S < 0,59 \quad \frac{1}{H} = \left( \frac{0,31968}{S^{2,59725}} \right) - 0,46898 \times S^2 + 0,50059 \times S - 0,13261 \quad (5)$$

$$0,59 < S < 0,68 \quad \frac{1}{H} = \left( \frac{0,31522}{S^{2,62435}} \right) - 0,11714 \times S^2 + 0,15756 \times S - 0,05285 \quad (6)$$

$$0,68 < S < 0,90 \quad \frac{1}{H} = \left( \frac{0,31345}{S^{2,64267}} \right) - 0,09155 \times S^2 + 0,14701 \times S - 0,05877 \quad (7)$$

$$0,90 < S < 1,00 \quad \frac{1}{H} = \left( \frac{0,30715}{S^{2,84636}} \right) - 0,69116 \times S^3 + 1,08315 \times S^2 - 0,18341 \times S - 0,20970 \quad (8)$$

Konačno, iz poznatih podataka razlike gustoća, akceleracije gravitacije te izmjerenog promjera  $d_e$  i izračunatog faktora  $1/H$  pomoću jednadžbe (2) dobiva se vrijednost međupovršinske napetosti. Uvriježena mjerna jedinica za napetost površine je mN m<sup>-1</sup>. [30]



## 2.4. Strujanje u cijevima malog promjera

Dimenzije cijevi u milifluidičkim i mikrofluidičkim sustavima reda su veličine 1–10 mm, odnosno 100 nm – 1 mm, kao što je prikazano u tablici 2. Za razliku od makroskopskih sustava gdje se pojava turbulencije često susreće, u milifluidičkim i mikrofluidičkim sustavima strujanje je u pravilu laminarno. Također, reaktori malog promjera cijevi imaju veliku specifičnu površinu zbog koje se ostvaruje velik prijenos tvari i energije. Velikim prijenosom tvari i energije ostvaruju se homogeni uvjeti zbog kojih je vrijeme reakcije znatno kraće nego što je to slučaj u tradicionalnim šaržnim reaktorima. Zbog mnogih prednosti istraživanje milifluidike i mikrofluidike od velike je važnosti za fundamentalna saznanja o prirodi te za praktičnu primjenu. [9,31]

**Tablica 2** Dimenzije cijevi, tip strujanja te interakcije fluida u milifluidičkim i mikrofluidičkim uređajima. [9]

	<b>Milifluidika</b>	<b>Mikrofluidika</b>
<b>Promjer cijevi</b>	1 mm–10 mm	100 nm–1 mm
<b>Vrsta strujanja</b>	Laminarno ( $Re = 1–10^2$ )	Laminarno ( $Re = 10^{-6}–10$ )
<b>Interakcije</b>	Interakcija (jakost sile) Viskozni otpor ( $10^{-3}–10^2$ mN/m) Inercija ( $10^{-4}–10^2$ mN/m) Površinska napetost ( $1–10^2$ mN/m) Kapilarna sila ( $1–10^2$ mN/m)	

Strujanje dviju nemješljivih kapljevina pojavljuje se u velikom broju različitih procesa. Posebno je često u naftnoj industriji gdje se mješavine nafte i vode cijevima transportiraju na velike udaljenosti. Precizan opis i predviđanje strujanja ulje–voda važno je u brojnim inženjerskim primjenama. Međutim, unatoč važnosti i čestoj pojavi u stvarnim sustavima, strujanje kapljevina–kapljevina slabo je opisano za razliku od strujanja plin–kapljevina. Sustave plin–kapljevina karakterizira velik omjer gustoća fluida te velik omjer viskoznosti. U sustavima kapljevina–kapljevina, razlika gustoća dviju faza je razmjerno mala. Raspon razlika u viskoznosti dvije kapljevite faze kreće se od vrlo malih razlika do razlika viskoznosti od nekoliko redova veličine. Nadalje, nepolarne kapljevine poput ulja te emulzije ulja i vode pokazuju Newtonsko reološko ponašanje kao i ne–Newtonsko reološko ponašanje. [32]

Za kvantitativan opis strujanja u reaktorima s malim promjerom cijevi uobičajeno se koriste bezdimenzijske značajke kojima se smanjuje broj nezavisnih varijabli i poboljšava općenitost prikaza rezultata. Tok kapljevina u cijevima malog promjera određen je difuzijom, međupovršinskom napetosti te viskoznošću. Strujanje u cijevima malog promjera karakterizira se s četiri bezdimenzijska broja prikazanih u tablici 3. [1, 33]

**Tablica 3** Bezdimenzijske značajke koji opisuju strujanje u cijevima malog promjera. [1,33]

Bezdimenzijske značajke	Omjer sile	Jednadžba	Implikacije
<b>Reynolds</b>	$\frac{\text{inercijske sile}}{\text{viskozne sile}}$	$\frac{\rho v d}{\mu}$	$Re < 100 \rightarrow$ laminarno strujanje $Re > 100 \rightarrow$ turbulentno strujanje
<b>Kapilarni</b>	$\frac{\text{viskozne sile}}{\text{međufazna napetost kapljevina} - \text{kapljevina}}$	$\frac{\mu v}{\gamma}$	$Ca < 1 \rightarrow$ Smanjena međufazna površina $Ca > 1 \rightarrow$ Paralelno strujanje
<b>Weber</b>	$\frac{\text{inercijske sile}}{\text{međufazna napetost kapljevina} - \text{kapljevina}}$	$\frac{\rho v^2 d}{\gamma}$	$We < 1 \rightarrow$ stabilna međufazna površina $We > 1$ nestabilna međufazna površina
<b>Bond</b>	$\frac{\text{gravitacijska sila}}{\text{površinska napetost}}$	$\frac{\rho g d^2}{\gamma}$	$Bo < 1 \rightarrow$ gravitacija zanemariva

Tip strujanja u milireaktorima dobro je definiran te je najčešće laminaran i pravocrtan, čime se umanjuje mogućnost povratnog miješanja. Pri laminarnom režimu strujanja milireaktori rade kao idealni protočni reaktori. Idealno strujanje je idealizacija realnih sustava te kao takvo ne postoji u prirodi. Model aksijalne disperzije pretpostavlja idealno strujanje kroz reaktor, a na to se pridodaje strujanje disperzijom, koje je uzrokovano različitim procesima u aksijalnom smjeru te se može matematički predočiti difuzijom. Za karakterizaciju svih vrsti tokova važna je Reynoldsova značajka (jednadžba 9),  $Re$ , koja daje odnos inercijske sile i viskoznosti. Vrijednost  $Re$  u milireaktorskim sustavima kreće se između 1 i 100 što znači da je strujanje u milireaktorima laminarno. [1,33]

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

$\rho$  – gustoća / kg m<sup>-3</sup>

$d$  – promjer cijevi reaktora / m

$v$  – normalna brzina naspram stijenke / m s<sup>-1</sup>

$\mu$  – dinamička viskoznost fluida / Pa s

Postoje dvije vrste dvofaznog toka kapljevina–kapljevina koji mogu nastati pri radu s kapljevinama na mikro- i mili-fluidnim razinama: segmentirani i paralelni tok. Kapilarni broj,  $Ca$ , (jednadžba 10) je omjer utjecaja viskoznih sila i međupovršinske napetosti između dvije fluidne faze. Kapilarni broj manji od 1 pokazuje da sile međupovršinske napetosti dominiraju nad viskoznim silama, što rezultira smanjenjem međufazne površine. Ovisno o geometriji reaktora, smanjenje međufazne površine može rezultirati segmentiranim ili paralelnim strujanjem. Kapilarni broj veći od jedan rezultira paralelnim strujanjem uslijed otpora viskozne kapljevine na smicanje zbog čega se međufazna površina proširuje po duljini cijevi. [1,33]

$$Ca = \frac{\mu v}{\gamma} \quad (10)$$

$\mu$  – dinamička viskoznost fluida /Pa s

$v$  – normalna brzina naspram stijenke /m s<sup>-1</sup>

$\gamma$  – međupovršinska napetost /N m<sup>-1</sup>

Weberova značajka,  $We$ , često se primjenjuje u analizi višefaznih strujanja fluida gdje postoji granica u kontaktu između dva različita fluida. Weberova značajka je omjer inercije fluida u usporedbi s međupovršinskom napetosti (jednadžba 11). Korisna je u analizi strujanja tankih slojeva i formiranja kapljica i/ili mjehurića. Weberova značajka veća od jedna ukazuje na nestabilnost toka. [1,33]

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\gamma} \quad (11)$$

$\rho$  – gustoća / kg m<sup>-3</sup>

$d$  – promjer cijevi reaktora / m

$v$  – normalna brzina naspram stijenke / m s<sup>-1</sup>

$\gamma$  – međupovršinska napetost / N m<sup>-1</sup>

Dvofazno strujanje mili- i mikroreaktorima ne može se uspoređivati s klasičnim makroskopskim cijevnim reaktorima jer su viskozne i unutarfazne sile (obrnuto proporcionalne radijusu) značajnije od inercijske i gravitacijske sile. Bondovom značajkom,  $Bo$ , utvrđuje se utjecaj djelovanja gravitacijskih sila i površinske napetosti (jednadžba 12). Kod mikrokanala  $Bo$  je manja od 1 pa je djelovanje gravitacijskih sila zanemarivo. Kod cijevi na milimetarskoj razini gravitacijske sile mogu imati utjecaja. Eksperimentalno je pokazano kako do odstupanja dolazi pri promjeru cijevi  $d \approx 5$  mm u sustavima voda – zrak. [1,34]

$$Bo = \frac{\rho g d^2}{\gamma} \quad (12)$$

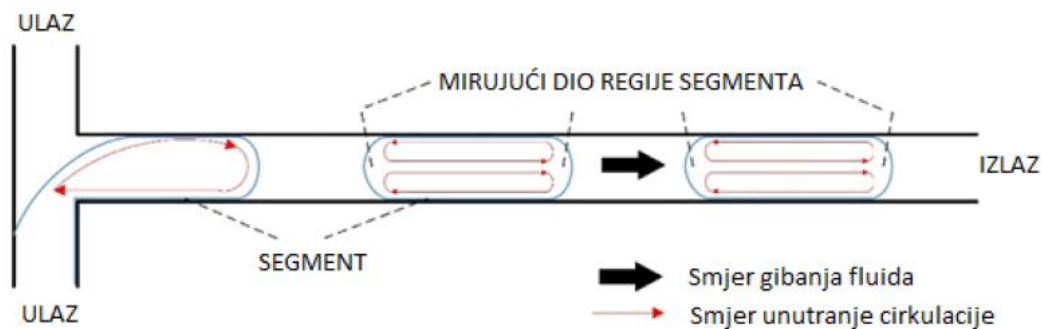
$\rho$  – gustoća / kg m<sup>-3</sup>

$g$  – akceleracija gravitacije / m s<sup>-2</sup>

$d$  – promjer cijevi reaktora / m

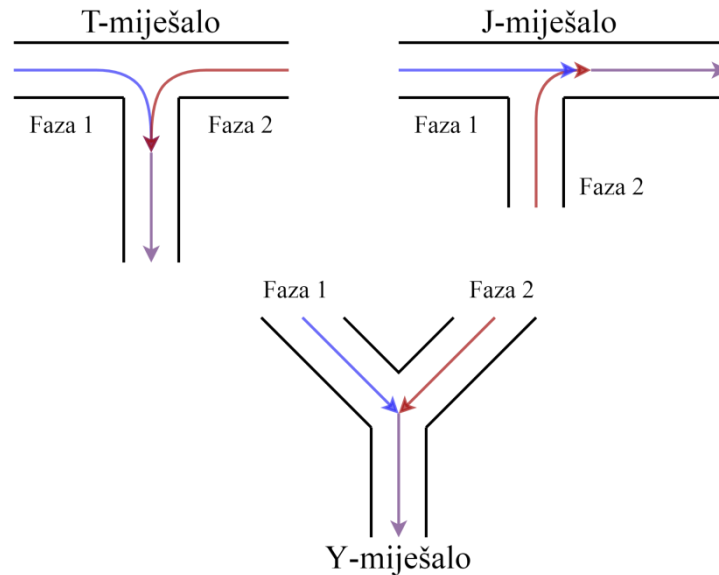
Kao što je prethodno spomenuto u sustavima kapljevina–kapljevina na milifluidičkoj i mikrofluidičkoj skali pojavljuju se dvije glavne vrste strujanja; segmentirano i paralelno. Uz njih pojavljuje se i prijelazno strujanje. Segmentirano ili Taylorovo strujanje tip je strujanja pri kojem se naizmjenično izmjenjuju dva segmenta, bilo da je riječ o strujanju plina/kapljevine ili kapljevine/kapljevine. Duljine segmenata određene su zadanim protokom te je moguće dobiti širok spektar duljina segmenata mijenjajući samo ulazne uvjete (protok pojedine faze i omjer protoka). Kod paralelnog strujanja dvije faze struje jedna uz drugu gotovo neovisno jedna o drugoj. U pravilu segmentirani tok je poželjniji za većinu primjena poput provođenja kemijskihreakcija i ekstrakcija. Pri segmentiranom režimu strujanja u segmentima dolazi do unutarnje cirkulacije (konvekcije) koja rezultira većim prijenosom tvari. Unutarnja cirkulacija se javlja zbog smicanja sporijeg dijela kapljevine uz stijenk u reaktora te kapljevine u središnjem dijelu segmenta, kao što je prikazano na slici 8.. Glavni nedostatak segmentiranog toka je

nastajanje emulzije koju je potrebno naknadno razdvojiti. S druge strane, pri paralelnom toku kapljevine ostaju razdvojene po cijeloj duljini reaktora. Prijenos tvari pri paralelnom strujanju je značajno manji u odnosu na segmentirano strujanje. Manji prijenos tvari može se kompenzirati prilagođavanjem geometrije reaktora povećavanjem omjera međufazne površine i volumena. [1,33,35]



**Slika 8** Prikaz unutarnje cirkulacije (konvekcije) segmenta uzduž reaktora malog promjera cijevi.[1]

Važno je napomenuti kako je slijed propuštanja faza kroz reaktor (primjerice prvo ulje protječe kroz reaktor te se zatim uvodi vodena faza, i obratno) važan faktor koji utječe na adheziju kapljevine na stijenke cijevi. Vrsta miješala kojim se dvije faze dovode u kontakt također je važan faktor koji utječe na vrstu uzorka strujanja u reaktoru. Nekoliko osnovnih tipova milimiješala prikazani su na slici 9, a uključuju T-, J- i Y-milimiješalo [32]

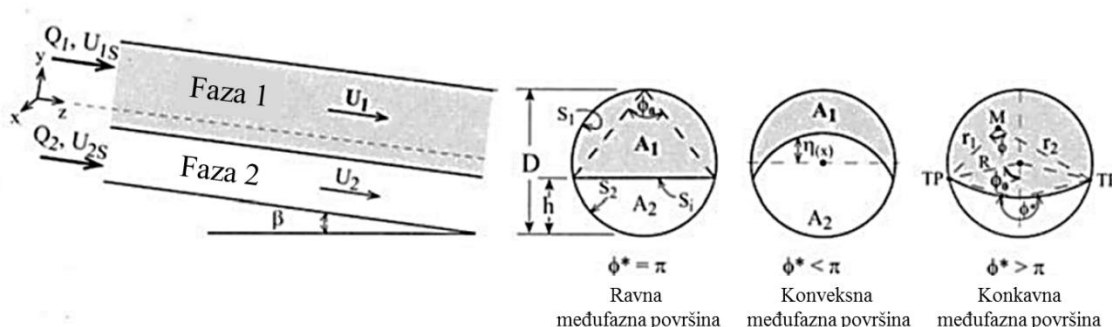


**Slika 9** Vrste milimiješala.

#### 2.4.1. Paralelno strujanje

U makroskopskim sustavima dvije nemješljive kapljevine koje teku kroz cijev razdvajaju se na temelju gustoće. Stratificirano odnosno paralelno strujanje osnovna je vrsta strujanja u horizontalnim i blago nagnutim cijevima u sustavima gdje je brzina strujanja razmjerno mala. Pojava paralelnog strujanja u milireaktorskim sustavima ukazuje da utjecaj gravitacije nije zanemarivo na strujanje u reaktoru kao kod mikroreaktora. [32]

Ovisno o međupovršinskoj napetosti kapljevina, kontaktnom kutu sa stijenkom cijevi te omjeru protoka dviju faza mijenja se oblik međufazne površine. Presjek međufazne površine može se promatrati kao krivuljaprikazano na slici 10. Oblik međufazne površine vezan je za položaj trojne točke, TP, (engl. *triple point*), odnosno za varijaciju kontaktnih površina između dviju kapljevina te između kapljevina i stijenke cijevi. Ovisno o promatranom sustavu, varijacije oblika međufazne površine mogu imati značajan utjecaj na pad tlaka i fenomen prijenosa. S druge strane, izvedivost dobivanja točnih rješenja za paralelna strujanja ograničena je na strujanja. Laminarno strujanje u obje faze često se susreće u sustavima kapljevina–kapljevina. [32]



**Slika 10** Shematski prikaz paralelnog toka: konfiguracije i parametri.[32]

S obzirom na položaj međufazne površine, 2-D profili brzine u stabilnom i potpuno razvijenom aksijalnom laminarnom strujanju paralelnih slojeva,  $u_1(x, y)$ ,  $u_2(x, y)$  dobivaju se putem analitičkih ili numeričkih rješenja sljedećih Stokesovih jednadžbi (13 i 14): [32]

$$\mu_1 \left( \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P_1}{\partial z} - \rho_1 g \sin \beta \quad (13)$$

$$\mu_2 \left( \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial P_2}{\partial z} - \rho_2 g \sin \beta \quad (14)$$

$u_{x, y}$  – komponenta brzine toka u smjeru x i y

$g$  – ubrzanje sile teže (vektorske veličine)

$\rho_{1,2}$  – gustoća kapljevina

$\mu_{1,2}$  – dinamička viskoznost

$P_{1,2}$  – tlak

$\beta$  – kut nagiba cijevi

$\delta$  – Kroneckerov simbol, za x i y komponente vektora

Traženi rubni uvjeti slijede iz postavke idealne cijevi (zanemaruje se hrvavost površine i trenje) te kontinuiteta brzina i tangencijalnih smičnih naprezanja na međufaznoj površini kapljevine. Za dani aksijalni pad tlaka, rješenje za  $u_1$  i  $u_2$  može se integrirati preko poprečnog presjeka cijevi da bi se dobile odgovarajuće volumetrijske brzine protoka  $Q_1$  i  $Q_2$ . U praksi obično se traži rješenje za pad tlaka i geometriju protoka (položaj međufazne površine) za zadane brzine protoka. Međutim, obrnuti problem je mnogo kompliciraniji, budući da je oblik međufazne površine kapljevine nepoznat. [32]

Položaj međufazne površine može se dobiti rješenjem Navier-Stokesovih jednačbi (15 i 16) u smjerovima x i y: [32]

$$\frac{\partial P_j}{\partial x} - \rho_j g \cos \beta; j = 1, 2 \quad (15)$$

$$\frac{\partial P_j}{\partial y} - \rho_j g \cos \beta; j = 1, 2 \quad (16)$$

Gradijent tlaka u aksijalnom smjeru isti je za dvije kapljevine ( $\partial P_1 / \partial z = \partial P_2 / \partial z = \partial P / \partial z$ ). Integracijom jednačbi 15 i 16 u y smjeru daje linearnu varijaciju tlaka u tom smjeru zbog hidrostatskog tlaka (17): [32]

$$P_{j,i} - \rho_j (y - \eta) g \cos \beta; j = 1, 2 \quad (17)$$

$P_{j,i}$  – lokalni tlak sa obje strane međufazne površine kapljevine, na  $y = \eta(x)$ .

Za aksijalno, potpuno razvijeno strujanje, hidrodinamička naprezanja okomita na granicu faza nestaju. U ovom slučaju, jednačba za položaj međufazne površine dobiva se iz uvjeta ravnoteže između razlike tlaka preko međufazne površine i površinske napetosti,  $\gamma$ , (jednačba 18):[32]

$$P_{1,i} - P_{2,i} = \frac{\gamma}{R_i} \quad (18)$$

$\gamma$  – međupovršinska napetost

$R_i$  – lokalni radijus međufazne površine



Lokalni lokalni radijus međufazne površine računa se prema jednadžbi (19): [32]

$$R_i = \left( \frac{d}{dx} \frac{d\eta/dx}{[1 + (d\eta/dx)^2]^{1/2}} \right)^{-1} \quad (19)$$

Međufazna zakrivljenost u aksijalnom smjeru je beskonačna. Jednadžba 17 je Laplaceova (1806.) formula koja se može prikazati u sljedećem obliku (20): [32]

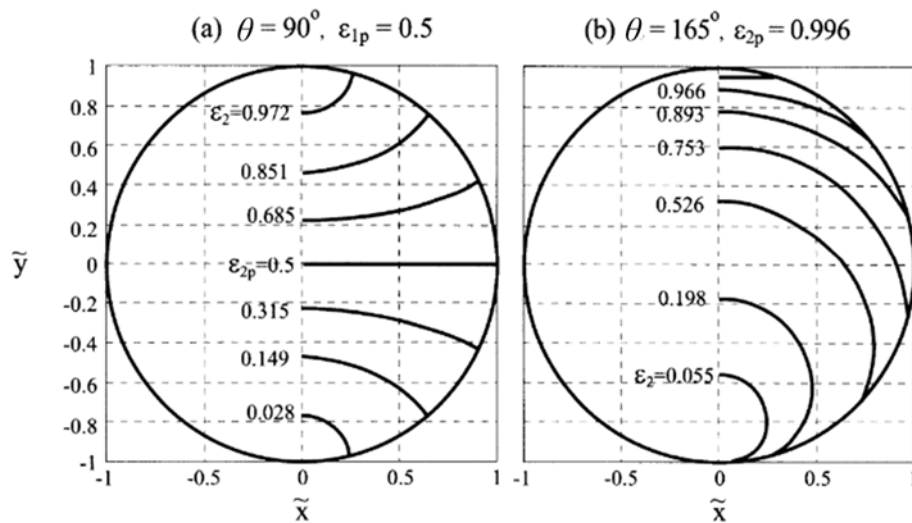
$$\gamma \frac{d}{dx} \left( \frac{d\eta/dx}{[1 + (d\eta/dx)^2]^{1/2}} \right) - (\rho_2 - \rho_1)\eta g \cos\beta = konst = \lambda \quad (20)$$

Jednadžba (20) je nelinearna diferencijalna jednadžba za  $\eta(x)$ . Rješenje za  $\eta(x)$  treba biti u skladu s uvjetom močivosti površine kapljevina na stijenci cijevi i simetrije u odnosu na os  $y$ . [32]

Ista diferencijalna jednadžba (20) može se također dobiti iz varijacijskog problema minimiziranja ukupne slobodne energije. Komponente slobodne energije, koje su podložne varijacijama s promjenama u obliku sučelja, su gravitacijska potencijalna energija i površinska energija (rezultat kontaktnog kuta kapljevine sa stijenkom cijevi i međufazne površine kapljevina– kapljevina). Činjenica da se ista diferencijalna jednadžba razvija sugerira da je formulacija varijacijskog problema koji minimizira potencijal sustava i površinske energije dosljedna s hidrodinamičkim jednadžbama za jednosmjerno i potpuno razvijeno aksijalno strujanje. Stoga, nikakve druge energije (poput kinetičke energije kapljevine) ne bi trebale biti uključene u analizu. Jednadžbu (20) numerički su riješili Bentwich (1976.), a analitički Gorelik i Brauner (1999.) pomoću eliptičkih integrala. Analitičko rješenje uključuje oblik međufazne površine,  $\eta(x)$  i bezdimenzionalni kapilarni tlak,  $A$ , dobiveni pomoću tri bezdimenzionalna parametra: Bondove značajke,  $Bo$ , kontaktnog kut kapljevine i stijenske,  $\alpha$ , i ispunjenosti cijevi kapljevnom. Funkcija  $\eta(x)$  određuje geometriju distribucije kapljevine u poprečnom presjeku cijevi i kontaktu sa stijenkom cijevi, dok je  $A$  potreban za proračun raspodjele tlaka. [32]

Oblik međufazne površine u cijevi varira ovisno o ispunjenosti cijevi kapljevnom. To je prikazano na slici 3 gdje su rješenja za  $\eta(x)$  dana za konstantnu Bondovu značajku i različitu ispunjenost cijevi kapljevnom. Slučaj  $\alpha = 90^\circ$  (slika 11a) odgovara jednakoj močivosti dviju kapljevina. U ovom slučaju, međufazna površina je konveksna za relativno nisku ispunjenost cijevi donjom,  $\varepsilon_2 < 0,5$  i konkavna za  $\varepsilon_2 > 0,5$ . Za poseban slučaj gdje je ispunjenost cijevi s obje faze jednaka,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2p} = 0,5$ , međufazna površina je ravna, jer ova konfiguracija zadovoljava uvjet

močivosti na čvrstoj stijenci. Kada je gornja faza više moči površinu stijenske ( $\theta > 90^\circ$ ),  $\varepsilon_2$  raste, kao što je prikazano na slici 11b (za  $\theta = 165^\circ$ ,  $\varepsilon_{2p} \sim 0,996$ ). Vrijednost  $\varepsilon_{1p} = 1 - \varepsilon_{2p}$  približava se 0 kada je  $\theta \rightarrow \pi$  (idealna močivost lakše faze), a međufazna površina je konveksnog oblika neovisno o ispunjenosti cijevi kapljevnikom. Slično, za  $\varepsilon_2 \rightarrow 0$  kada  $\alpha \rightarrow 0$  međufazna površina je uvijek konkavna. Međutim, za djelomičnu močivost ( $\theta \neq 0, \pi$ ), postoji određena ispunjenosti cijevi kapljevnikom,  $\varepsilon_{2p}$ , gdje su adhezijske sile uravnotežene samo u trojnoj točki i sustav se ponaša kao pseudo gravitacijski – međufazna površina ravnog oblika neovisno o  $Bo$ . Za  $\varepsilon_2 \neq \varepsilon_{2p}$  zakrivljenost međufazne površine povećava se sa smanjenjem  $Bo$ . [32]



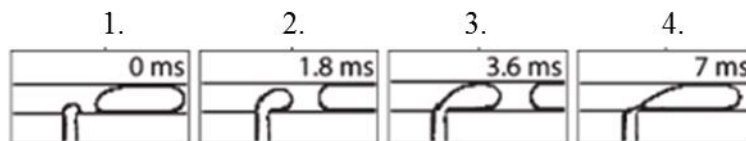
**Slika 11** Oblik međufazne površine za  $Bo \approx 1$ ; utjecaj ispunjenosti cijevi kapljevina za  $\theta = 90^\circ$  (a) i  $\theta = 165^\circ$  (b). [32]

### 2.4.2. Segmentirano strujanje

Milireaktorske sustave karakterizira mala vrijednost Bondove značajke ( $Bo \ll 1$ ). U takvim sustavima utjecaj gravitacije je zanemariv te se ponašaju slično sustavima u mikrogravitaciji. Mali promjer cijevi ne dozvoljava razdvajanje kapljevina u slojeve i razvoj paralelnog toka čak ni pri niskim protocima vodene i uljne faze. Također, nagib cijevi nema efekta na strujanje kao što je to slučaj u makroskopskim sustavima. Zbog male razlike u gustoći dvije kapljevine (u odnosu na razliku gustoće plina i kapljevine) te malog promjera cijevi uzorci strujanja rezultat su viskoznosti, međupovršinske napetosti kapljevina, kontaktnog kuta kapljevina i stijenke cijevi te slijeda propuštanja faza. U cijevima načinjenim od hidrofilnih materijala pri malom protoku ulja i velikom protoku vode, kapljice ulja raspršene su u vodenoj fazi. S povećanjem protoka ulja kapljice postaju veće te ispunjavaju cijeli promjer cijevi čime dolazi do potpunog formiranja segmenata. [32]

Formiranje segmenta u cijevnim reaktorima malog promjera opisali su Garstecki i suradnici. Ono se odvija u četiri koraka (slika 12) :

1. Diskontinuirana faza prodire u glavni kanal.
2. Rastuća kapljica obuhvaća cijeli presjek cijevi.
3. Kapljica se izdužuje u nizvodnom smjeru, a vrat koji je spaja s ulazom se stanjuje.
4. Vrat se lomi, kapljica teče nizvodno i vrh diskontinuirane faze uzmiče natrag prema ulazu.



**Slika 12** Formiranje segmenta [36]

Ovaj im procesom nastaju segmenti uniformne veličine. Veličina segmenata koji se formiraju ovisi o brzinama protoka kapljevina, viskoznosti kontinuirane kapljevine, viskoznosti diskontinuirane kapljevine, međupovršinskoj napetosti dviju faza i geometrijskim dimenzijama uređaja. Veličina segmenata u zadanom sustavu može se prilagoditi promjenom omjera protoka disperzne faze (diskontinuirane faze) i kapljevina nosača (kontinuirane faze). Duljina segmenta

povećava se s omjerom protoka disperzne faze i protoka kapljevina nosača. Garstecki i suradnici dali predložili su jednadžbu (21) za izračun duljine segmenata: [36,37]

$$\frac{L}{W_c} = 1 + \omega \frac{Q_d}{Q_c} \quad (21)$$

$L$  – duljina segmenta

$W_c$  – promjer miješala

$\omega$  – *fitting* faktor

$Q_d / Q_c$  – omjer protoka diskontinuirane i kontinuirane faze

Xu i suradnici modificirali su jednadžbu (21) s dodatnim *fitting* faktorom  $\varepsilon$  (jednadžba 22).

$$\frac{L}{W_c} = \varepsilon + \omega \frac{Q_d}{Q_c} \quad (22)$$

$L$  – duljina segmenta

$W_c$  – promjer miješala

$\omega$  – *fitting* faktor

$\varepsilon$  – *fitting* faktor

$Q_d / Q_c$  – omjer protoka diskontinuirane i kontinuirane faze

Oba *fitting* faktora ( $\omega$  i  $\varepsilon$ ) vezana su za geometriju cijevi reaktora. [38]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

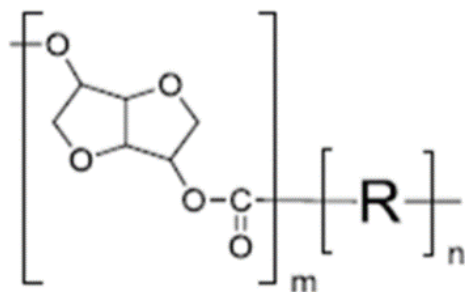
#### 3.1. Materijali, metode, softveri i 3D

##### Fluidi

Za proučavanje dvofaznog toka dviju nemješljivih kapljevine korištena je redestilirana voda i dodekanproizvođača Tokyo Chemical Industry Co., LTD., čistoće > 99.0 %. Obje kapljevine su bezbojne, stoga je voda obojena fluoresceinom kako bi se fluidi u milireктору lakše razlikovali.

##### Filament za proizvodnju rastaljenim filamentom (FFF)

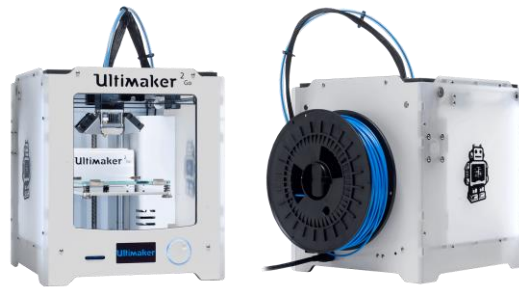
Za izradu milireaktora korišten je filament DURABIO™ proizvođača Mitsubishi Chemical Corporation. DURABIO™ je polikarbonatni polimer na bazi biljnog izosorbida. Osim kao materijal za proizvodnju rastaljenim filamentom DURABIO™ primjenjuje se u automobilske industriji za proizvodnju vanjskih i unutarnjih dijelova. DURABIO™ odabran je zbog kemijske otpornosti na veliki broj organskih otapala, mehaničke čvrstoće te velike prozirnosti ispisanih modela. Na slici 13 prikazana je molekulska struktura DURABIO™.



**Slika 13** Molekulska struktura DURABIO™.

### 3D pisač

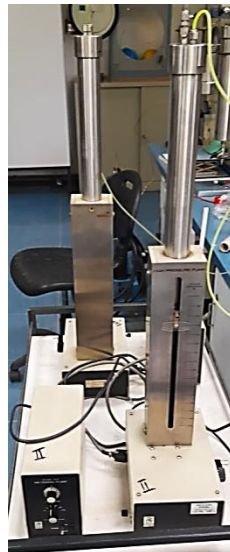
Milireaktori su izrađeni na 3D pisaču Ultimaker 2 Go, Ultimaker Ltd., Nizozemska. Rezoluciju slojeva moguće je odabrati u rasponu od 20  $\mu\text{m}$  do 200  $\mu\text{m}$ . Promjer korištenog polimernog materijala je 2,85 mm, a promjer sapnice na ekstruderu 0,4 mm. Na slici 14 prikazan je 3D pisač Ultimaker 2 Go, Ultimaker Ltd.



**Slika 14** 3D pisač Ultimaker 2 Go.

### Klipne pumpe

Za propuštanje kapljevina kroz milireaktore korištene su dvije precizne visokotlačne klipne pumpe Model 314 Metering Pump, ISCO Inc. Zapremina pumpi je 375 mL, a protok je moguće regulirati u području od 0,8–do200  $\text{mL h}^{-1}$ . Na slici 15 prikazan je eksperimentalni postav s dvije visokotlačne klipne pumpe.



**Slika 15** Visokotlačne klipne pumpe Model 314 Metering Pump, ISCO Inc.

## Softveri

Računalni 3D modeli milireaktora izrađeni su pomoću softverskog paketa AutoCAD 2019, Autodesk Inc., te su pripremljeni za pisač pomoću softverskog paketa Ultimaker Cura 4.13.1, Ultimaker Ltd. Za obradu snimaka i podataka korišteni su programski paketi Shotcut, ImageJ te MS Excel.

### 3.2. Konstruiranje i izrada milireaktora

Izrađena su tri reaktora s milimiješalima T i Y oblika promjera cijevi 1,5 mm i 2,5 mm. Duljina cijevi svih milireaktora od točke spajanja dvije ulazne struje do izlaza iz tijela reaktora iznosi 500 mm. U tablici 4 dane su identifikacijske oznake i ključne dimenzije reaktora (promjer  $\Phi$ , duljina  $l$ ) i volumen reakcijskog prostora,  $V$ . Debljina stijenke tijela milireaktora ispod i iznad cijevi iznosi 1,25 mm, a ukupna debljina tijela ovisi o promjeru kanala. Stijenka tijela dimenzionirana je tako da bude dovoljne debljine da izdrži mehaničko naprezanje i tlakove, no dovoljno tanka da zadrži zadovoljavajuću prozirnost koja je bitna radi promatranja tokova fluida. Visina reaktora iznosila je 18 mm. Materijal odabran za izradu milireaktora bio je DURABIO™.

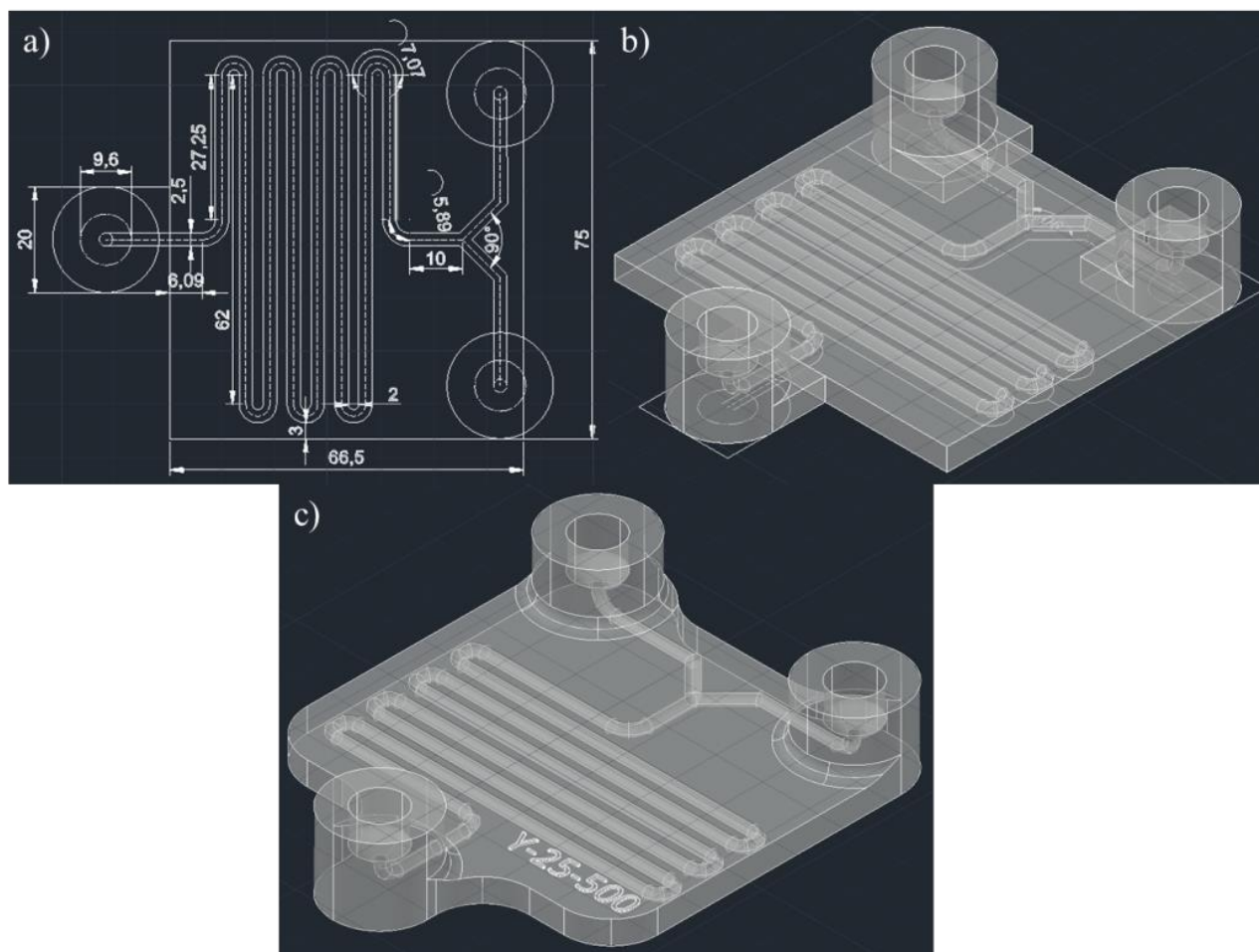
**Tablica 4.** Identifikacijske oznake te ključne karakteristike milireaktora: tip milimiješala, promjer cijevi ( $\Phi$ ), duljina cijevi ( $l$ ) te volumen reaktora ( $V$ ).

ID	Milimiješalo	$\Phi$ / mm	$l$ / mm	$V$ / mL
T-25-500	T	2.5	500	2.454
Y-25-500	Y	2.5	500	2.454
Y-15-500	Y	1.5	500	0.884

#### 3.2.1. Modeliranje milireaktora

Prvi korak u konstruiranju milireaktora bilo je utvrđivanje maksimalnih mogućih dimenzija reaktora. Maksimalne dimenzije svakog predmeta proizvedenog 3D ispisom ograničene zapreminom 3D pisača za izradu modela. Zapremina je određena veličinom podloge pisača te maksimalnim vertikalnim pomakom podloge u smjeru Z osi. Milireaktori su izrađeni na 3D pisaču Ultimaker 2 Go čiji zapremina dimenzija 120 x 120 x 115 mm. Uzimajući u obzir dimenzijsko ograničenje pisača, najprije su konstruirani testni tlocrti cjevovoda te milimiješala T i Y oblika. Prilikom konstruiranja cjevovoda u obzir se uzima debljina stijenke reaktora. Stijenka

reaktora mora biti dovoljno debela da izdrži tlak u cijevi te mora biti potpuno nepropusna. To je bilo posebno važno pri odabiru razmaka između pojedinih dijelova cijevi te radijusa zavoja. Zatim je konstruirano tijelo reaktora unutar kojeg se nalazi cjevovod te su konačno konstruirani ulazi kojima se reaktor spaja na klipne pumpe. Ulazi su posebno ojačani kako bi izdržali urezivanje navoja i zatezanje spojeva te kako ne bi dolazilo do curenja fluida na ulazima. Posljednji korak modeliranja reaktora bilo je centriranje i spajanje dijelova modela te konačna dorada 3D modela. Na slici 16 prikazan je postupak izrade 3D modela.

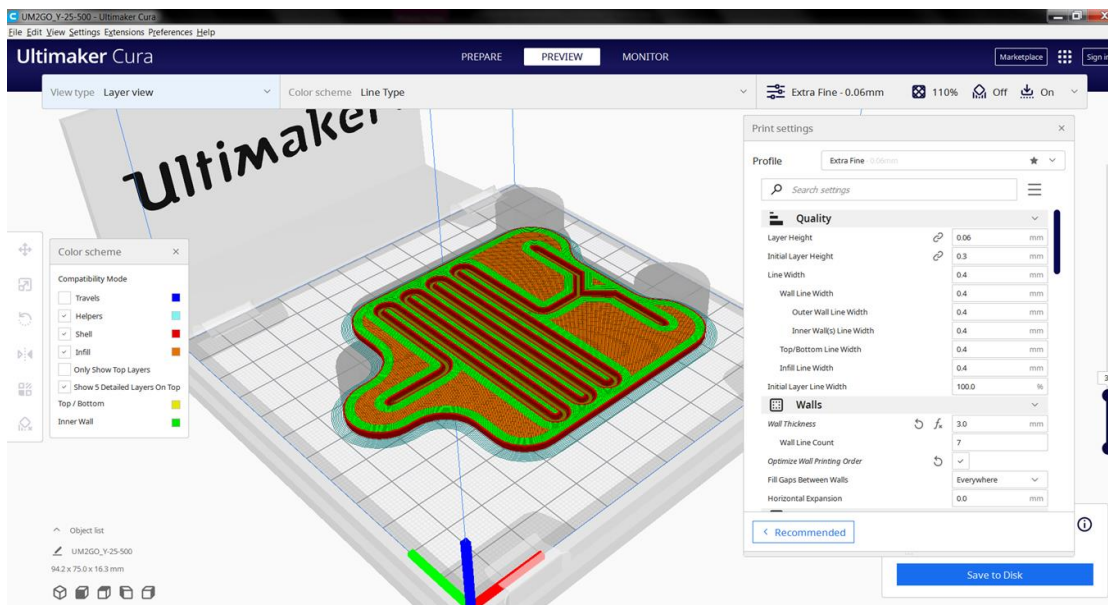


**Slika 16.** Koraci izrade 3D modela. a) pojednostavljeni tlocrt s kotama u mm, b) centrirani dijelovi modela prije spajanja i dorade, c) dovršeni 3D model s Y milimiješalom.



### 3.2.2. Izrada milireaktora proizvodnjom rastaljenim filamentom

Nakon konstruiranja 3D modela, gotov model pretvoren je u .stl datoteku. Zatim je stl datoteka pripremljena za ispis u *sliceru* kojipretvara 3D model u niz slojeva te je moguće odabrati debljinu sloja, putanju, brzinu kretanja i druge upute pisaču u obliku *gcode-a*. *Slicer* korišten za pripremu modela za ispis je Ultimaker Cura 4.13.1, Ultimaker Ltd. Na slici 17 prikazano je programsko sučelje *slicer-a* Cura 4.13.1.



**Slika 17.** Sloj milireaktora Y-25-500 u *sliceru* Cura 4.13.1. Crveno je prikazan vanjski zid, zeleno unutarnji zid, a narančasto ispuna.

Zahtjevi kvalitete ispisa su strogi u vidu da npr. reaktori trebaju posjedovati određenu mehaničku čvrstoću, prozirnost, kružni poprečni presjek cijevi i biti nepropusni (neporozni). Visoka kvaliteta ispisa ostvaruje se odabirom rezolucije ispisa 0,06 mm pri čemu se dobivaju tanki slojevi u smjeru Z osi što omogućava međusobno sljepljivanje novog sloja na prethodno izrađeni sloj. Za izradu modela koji zadovoljavaju prethodno navedene karakteristike potrebno je naći odgovarajuće postavke. Najveći izazov prilikom izrade milireaktora je ostvarivanje adekvatne prozirnosti radi lakše vizualne kontrole strujanja fluida. Također, orijentacija modela tijekom ispisa je važna zbog mehaničke čvrstoće. Glavni parametri koji utječu na kvalitetu ispisa su debljina sloja, temperatura mlaznice i podloge, brzina ispisa te orijentacija modela. U tablici 5 dani su najbitniji odnosno ključni parametri korišteni za izradu milireaktora premda je u samom *sliceru* moguće doraditi i druge postavke koji utječu na kvalitetu ispisa

**Tablica 5.** Ključni parametri korišteni za ispis milireaktora.

<b>Temperatura mlaznice / °C</b>	243
<b>Temperatura podloge / °C</b>	113
<b>Ispunjenost / %</b>	110
<b>Tok materijala / %</b>	110
<b>Orijentacija</b>	Horizontalna
<b>Visina sloja / mm</b>	0,06
<b>Brzina izrade / mm s<sup>-1</sup></b>	60

### 3.3. Ispitivanje površinskih interakcija

Na profil strujanja u cijevima malog promjera utječe jakost interakcije između fluida i stijenke cijevi, odnosno močljivost fluida koji struji. Močivost površine iskazuje se kontaktnim kutom. U sustavima s dvije nemješljive kapljevine na strujanje utječe i međupovršinska napetost između dviju kapljevina. Kontaktni kut i međupovršinska napetost mjere se goniometrom. Na slici 18 prikazana je aparatura za mjerenje kontaktnog kuta i međupovršinske napetosti.



**Slika 18.** Aparatura za mjerenje kontaktnog kuta i međupovršinske napetosti. 1 - izvor svjetla 2 - raspršivač svjetla, 3 - kvarcna kiveta 4 - šprica s kapilaram 5 - fotoaparat

### 3.4. Umjeravanje klipnih pumpi

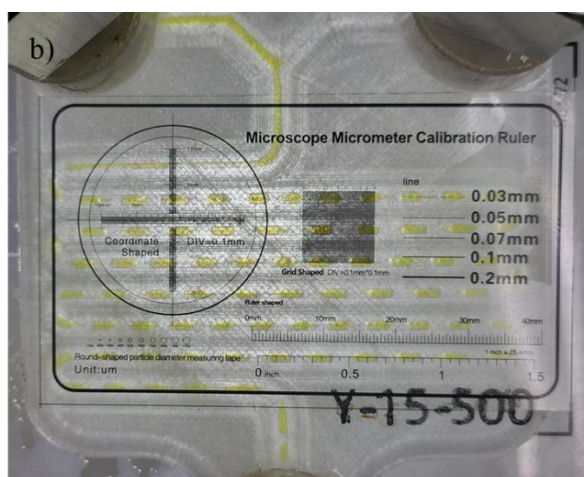
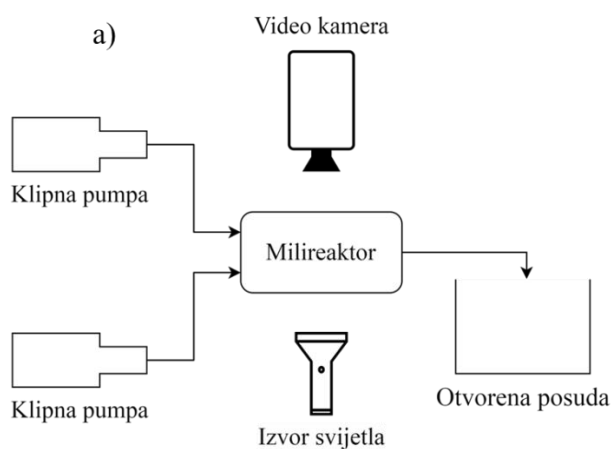
Za točnu i preciznu karakterizaciju strujanja, protok kapljevina mora biti stabilan te točno određene poznate vrijednosti. Stabilnost i preciznost klipnih pumpi određena je tako da se klipna pumpa se napuni poznatim volumenom redestilirane vode pri poznatoj temperaturi. Na vagu se postavi posuda u koju se prazni pumpa. Vaga je spojena na računalo koje periodično bilježi izmjerenu masu. Pumpa se postavi da istiskuje vodu zadanim protokom te se mjeri prinos mase u vremenu. Volumen redestilirane vode iznosio je 350 mL, aadani protok 200 mL h<sup>-1</sup>. Umjeravanje je provedeno pri temperaturi od 24 °C. Aparatura za umjeravanje pumpi prikazana je na slici 19.



**Slika 19.** Aparatura za umjeravanje klipnih pumpi. 1 - klipna pumpa 2 - vaga s akvizicijskom karticom za prikupljanje podataka 3 - računalo

### 3.5. Snimanje uzoraka strujanja

Uzorci strujanja snimljeni su pomoću shematskog prikaza na slici 20a. Milireaktor postavljen je na stakleno postroje ispod kojeg se nalazio izvor svjetla. Iznad milireaktora postavljena je videokamera. Jedan ulaz milireaktora povezan je s klipnom pumpom koja sadrži nepolarnu fazu (dodekan), a drugi ulaz povezan je s klipnom pumpom koja sadrži polarnu fazu (redestiliranu vodu). Voda i dodekan propuštani su različitim zadanim protocima kroz milireaktor. Nakon prolaska kroz milireaktor kapljevinna je odvođena u otvorenu posudu. Radi lakšeg raspoznavanja faza i vizualizacije fenomena redestilirana voda obojana je flouresceinom.



**Slika 20.** a) Shema aparature

Pojedinačni protoci polarne odnosno nepolarne faze proučavani su u rasponu od 0,8 do 200 mL h<sup>-1</sup>. pri čemu je ukupni protok u rasponu od 1,6 do 400 mL h<sup>-1</sup>. Polarna i nepolarna faza propuštane su kroz milireaktor u različitim omjerima protoka. Omjer protoka polarne naspram nepolarne faze iznosi između 0,04 i 25. Ispitivani su uzorci strujanja za reaktore s promjerom cijevi od 1,5 i 2,5 mm te s T i Y oblikom milimiješala. Duljina cijevi od mjesta spajanja faza do izlaza iz reaktora iznosi 500 mm. U svakom reaktoru provedeno je 28 pokusa. Numerirani plan pokusa dan je prilogu u tablicama 36–38. U tablici 6 dan je omjer protoka polarne i nepolarne faze te protoci, u mL h<sup>-1</sup>, polarne i nepolarne faze za dani omjer prema kojima su izvođeni pokusi.

Kako bi se precizno odredile duljine segmenta, sa svakim pokusom snimljena je i kalibracijska kartica s ravnalomn (slika 20b). Kalibracijska kartica korištena je za postavljanje skale prilikom obrade snimki u programu ImageJ.

**Tablica 6** Omjer protoka polarne i nepolarne faze, protoci pojedine faze te ukupni protok.

$Q_p / Q_{np}$	$Q_p / \text{mL h}^{-1}$	$Q_{np} / \text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
0.04	0.8	20	20.8
0.04	8	200	208
0.1	0.8	8	8.8
0.1	2	20	22
0.1	8	80	88
0.1	20	200	220
0.25	2	8	10
0.25	20	80	100
0.4	0.8	2	2.8
0.4	8	20	28
0.4	80	200	280
1	0.8	0.8	1.6
1	2	2	4
1	8	8	16
1	20	20	40
1	80	80	160
1	200	200	400
2.5	2	0.8	2.8
2.5	20	8	28
2.5	200	80	280
4	8	2	10
4	80	20	100
10	8	0.8	8.8
10	20	2	22
10	80	8	88
10	200	20	220
25	20	0.8	20.8
25	200	8	208

Reaktori su ispirani i sušeni sa zrakom nakon izvođenja svakog pokusa kako zaostala kapljevinu ne bi utjecala na rezultate sljedećeg pokusa. Snimanje vrsta strujanja provedeno je nakon uspostavljanja stacionarnog stanja (četiri vremena zadržavanja,  $\tau$ ) u miireaktoru. Snimanje pokusa trajalo je barem jedno vrijeme zadržavanja kako bi se dobila kompletna slika profila strujanja.

Zbog popuštanja spojeva ulaza milireaktora T-15-500 i klipnih pumpi pokusi rednih brojeva 29–56 nisu reprezentativni jer u njima nije uspostavljeno stacionarno stanje te nisu prikazani u rezultatima.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Umjeravanje klipnih pumpi

Izmjerena je i izračunata statička karakteristika (idealni pravac) te je rad pumpi uspoređivan prema statičkoj karakteristici. Idealni protok idealne pumpe jednak je zadanom protoku te je savršeno stabilan kroz vrijeme. U tablici 7 dani su parametri pokusa: temperatura i gustoća vode te zadani protok. U prilogu u tablici 39 dana je idealna ovisnost mase o vremenu za protok od 200 mL h<sup>-1</sup>. U prilogu u tablicama 40 i 41 dane su ovisnosti mase o vremenu za pumpe pI i pII. Iz izmjerenih podataka izračunat je trenutni prirast mase, trenutni protok te trenutna relativna pogreška u odnosu na idealnu pumpu. Iz trenutnih vrijednosti protoka i relativne pogreške izračunat je prosječni protok s mjernom nesigurnošću te prosječna relativna pogreška.

**Tablica 7** Parametri pokusa umjeravanja klipnih pumpi

$\rho(\text{H}_2\text{O}) / \text{g mL}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$Q / \text{mL h}^{-1}$	$Q / \text{mL min}^{-1}$
0.9973	24	200	3.333

Masa vode nakon  $i$  minuta izračunata je prema jednadžbi (23):

$$m_i = Q \times t_i \times \rho(\text{H}_2\text{O}) \quad (23)$$

$m_i$  – masa vode nakon  $i$  minuta / g

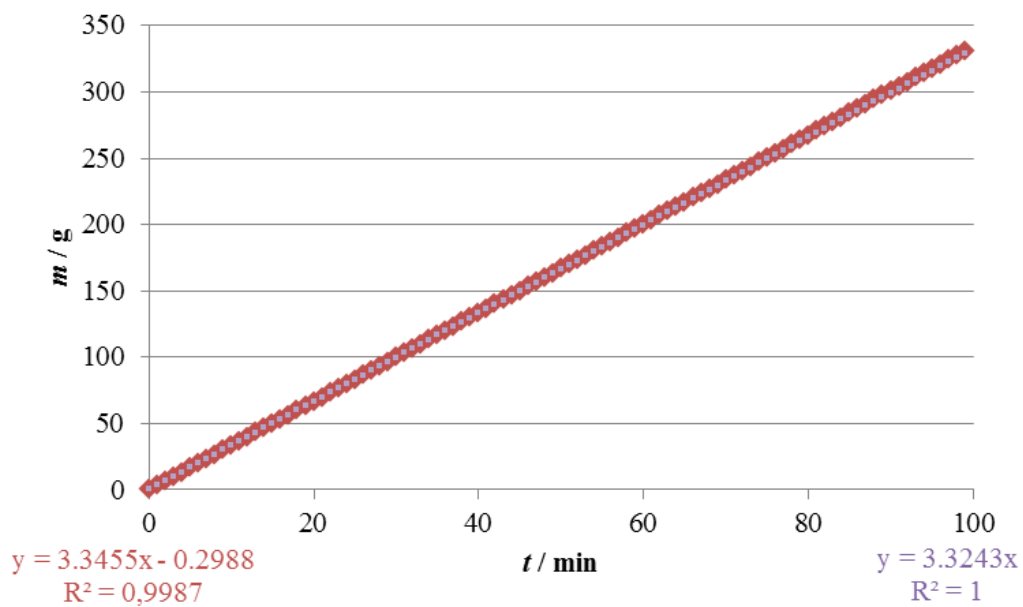
$Q$  – protok vode / mL min<sup>-1</sup>

$t_i$  – proteklo vrijeme / min

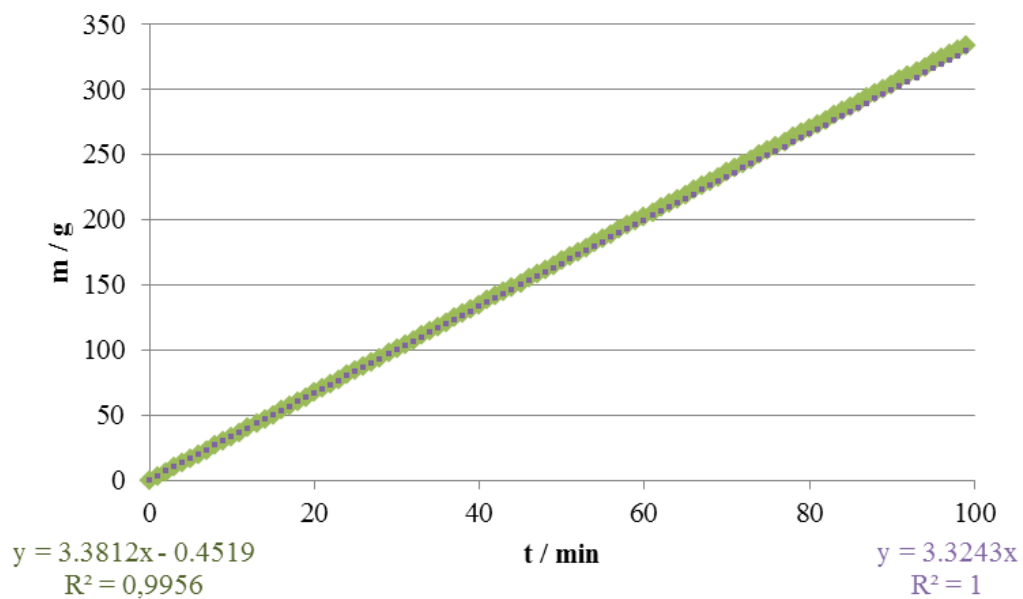
$\rho(\text{H}_2\text{O})$  – gustoća vode / g mL<sup>-1</sup>

Trenutni prirast izračunat je kao razlika mase u  $i$ -tom i  $i-1$ -om trenutku. Trenutni prirast idealne pumpe iznosi 3,324 g.

Na slikama 21 i 22 dani su kalibracijski pravci za pumpe pI i pII. Vidljivo je da su pumpe stabilne te malo odstupaju od idealne pumpe. Koeficijent nagiba odgovara prosječnom trenutnom prirastu mase. Vrijednost  $R^2$  bliska je 1 čime je potvrđena linearnost pumpi.



**Slika 21** Kalibracijski pravac pumpe pI (crveno) te kalibracijski pravac idealne pumpe (ljubičasto)



**Slika 22** Kalibracijski pravac pumpe pII (zeleno) te kalibracijski pravac idealne pumpe (ljubičasto)

Trenutni protok pumpi pI i pII izračunat je prema jednadžbi (24):

$$Q_i = \frac{m_i \times \rho(H_2O)}{t_i} \times 60 \text{ min h}^{-1} \quad (24)$$

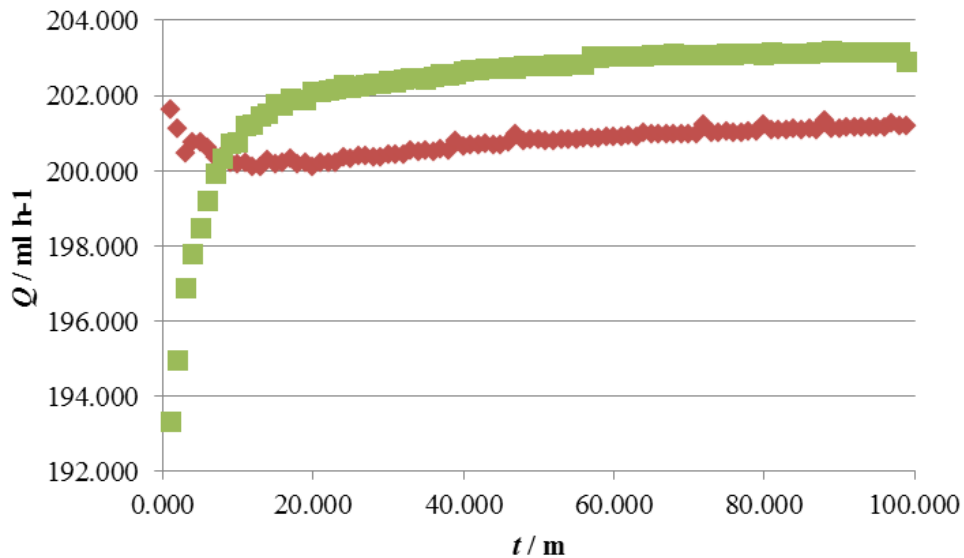
$Q_i$  – trenutni protok / mL h<sup>-1</sup>

$m_i$  – masa vode nakon  $i$  minuta / g

$\rho(H_2O)$  – gustoća vode / g mL<sup>-1</sup>

$t_i$  – proteklo vrijeme / min

Na slici 23 prikazana je ovisnost trenutnog protoka o vremenu.



**Slika 23** Protok pumpe pI (crveno) i pumpe pII (zeleno) u vremenu

Trenutna relativna postotna pogreška izračunata je prema jednadžbi (25):

$$\varepsilon\% = \frac{Q_i(\text{pumpa}) - Q_i(\text{idealna pumpa})}{Q_i(\text{idealna pumpa})} \quad (25)$$

$\varepsilon\%$  – relativna postotna pogreška

$Q_i$  (pumpa) – trenutni protok pumpe/ mL h<sup>-1</sup>

$Q_i$  (idealna pumpa) – trenutni protok idealne pumpe/ mL h<sup>-1</sup>

U prilogu u tablici 42 dani su trenutni protoci i trenutna relativna postotna pogreška pumpi pI i pII. Stvarni protok pumpi nešto je veći od zadanog. Protok pumpe pI iznosi



$200,752 \pm 1,519 \text{ mL h}^{-1}$ , dok za pumpu pII iznosi  $202,256 \pm 9,867 \text{ mL h}^{-1}$ . Razlog velike mjerne nesigurnosti pumpe pII je početno odstupanje koje se smanjuje i stabilizira nakon nekoliko minuta rada. Prosječna pogreška pumpe pI iznosi 0,376 %, a pumpe pII iznosi 1,128 %.

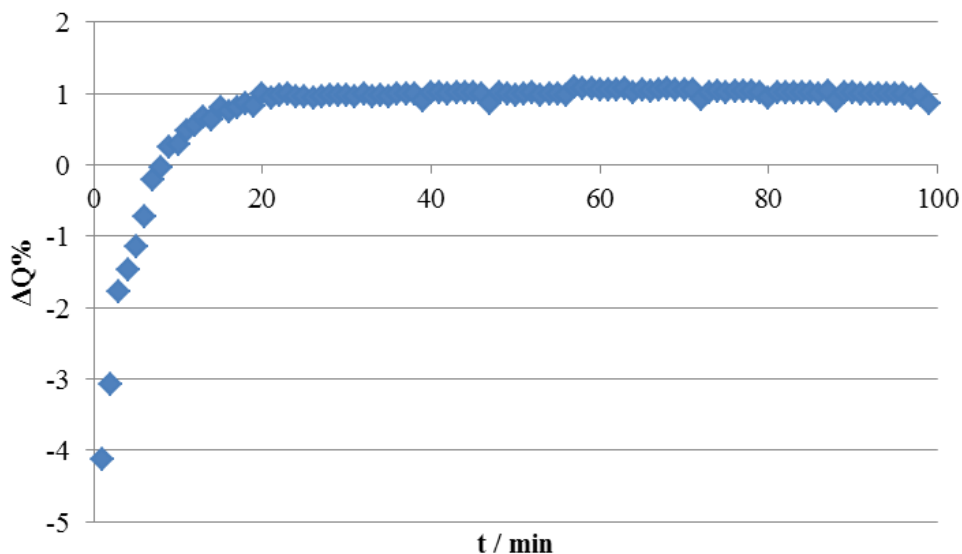
U prilogu u tablici 43 dana je ovisnost postotne razlike protoka,  $\Delta Q\%$  pumpi pI i pII u vremenu prikazana na slici 24. Razlika protoka stabilizira se nakon nekoliko minuta i približno iznosi 1 %. Prosječna postotna razlika iznosi 0,749 %. Postotna razlika protoka izračunata je prema jednadžbi (26):

$$\Delta Q\% = \frac{Q_i(pII) - Q_i(pI)}{Q_i(pI)} \times 100\% \quad (26)$$

$\Delta Q\%$  – postotna razlike protoka

$Q_i(pII)$  – trenutni protok pumpe pII /  $\text{mL h}^{-1}$

$Q_i(pI)$  – trenutni protok pumpe pI /  $\text{mL h}^{-1}$



**Slika 24** Ovisnost postotne razlike protoka pumpi pI i pII u vremenu.

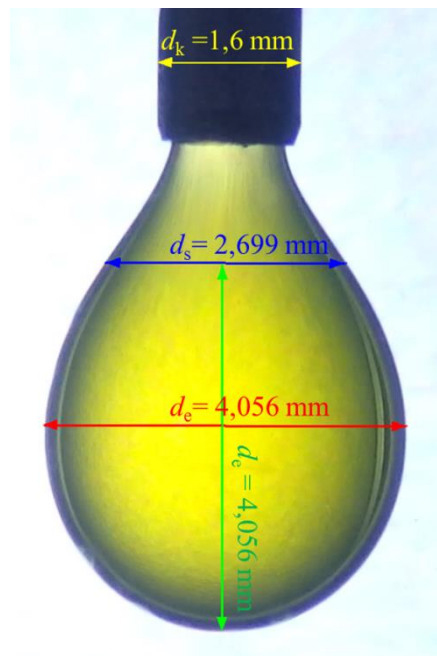
Iz priloženih podataka može se zaključiti da pumpe pokazuju stabilnost i linearnost. Odstupanje od zadanog protoka je malo te ne utječe na tip strujanja u milireктору. Također, razlika protoka između dviju pumpi je zanemariva.

## 4.2. Površinske interakcije

### 4.2.1. Međupovršinska napetost

Međupovršinska napetost između dodekana i vode određena je metodom viseće kapi (engl. *pendant drop*) odnosno analitičkom metodom odabrane ravnine (engl. *method of the selected plane*). Međupovršinska napetost određuje se pomoću maksimalnog (ekvatorijalnog) promjera,  $d_e$ , promjera odabrane ravnine,  $d_s$ , te razlike gustoća dvaju kapljevine,  $\Delta\rho$ .

Promjeri  $d_e$  i  $d_s$  određeni sa fotografije viseće kapi. Na slici 25 prikazana je fotografija viseće kapi redestilirane vode obojane fluoresceinom u dodekanu te su označeni promjeri  $d_e$  i  $d_s$ . Promjer  $d_e$  iznosi 4,056 mm, a promjer  $d_s$  iznosi 2,699 mm.

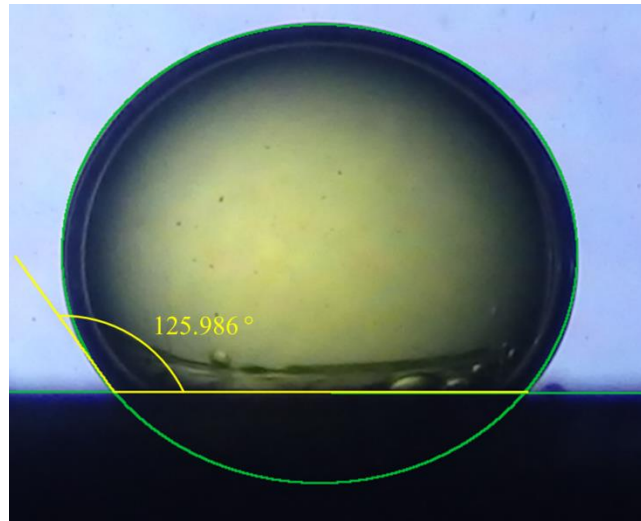


**Slika 25** Određivanje promjera  $d_e$  i  $d_s$ .

Iz promjera  $d_e$  i  $d_s$  izračunat je parametar  $S$  prema jednadžbi (3) te iznosi 0,665. Za  $0,59 < S < 0,68$  parametar  $1/H$  izračuna se prema jednadžbi (6). Vrijednost faktora  $1/H$  iznosi 0,918. Međupovršinska napetost zatim se računa prema jednadžbi (1). Vrijednost međupovršinske napetosti redestilirane vode obojane fluoresceinom i dodekana iznosi  $37,182 \text{ mN m}^{-1}$ . Izmjerena međupovršinska napetost u slaganju je s podacima drugih istraživača, Berreta i sur. 1997. [39] Zaključuje se da se dodekan može promatrati kao generalni primjer nehlapljivog ugljikovodika.

#### 4.2.2. Kontaktni kut

Kontaktni kut,  $\theta$ , određen je sa kapi fluoresceinom obojane redestilirane vode na površini polimernog materijala DURABIO<sup>TM</sup> u dodekanu. Na slici 26 prikazana je kap vode na površini polimera u dodekanu te određeni kontaktni kut.



**Slika 26** Određivanje kontaktnog kuta sustava DURABIO<sup>TM</sup>–dodekan–voda.

Većina polimernih materijala pokazuje pa tako i DURABIO<sup>TM</sup> pokazuju hidrofobna svojstva. Navedeno se vidi i iz kontaktnog kuta vode s polimernim materijalom u dodekanu koji iznosi 125,986 °. Na osnovi kontaktnog kuta zaključuje se da polarna vodena faza slabo moči površinu polimera DURABIO<sup>TM</sup>, odnosno da je dodekan močjiva faza. Površinske interakcije između fluida te površine reaktora važan su faktor koji utječe na tip strujanja.

#### **4.4. Dvofazno strujanje kapljevina-kapljevina**

U ovom dijelu rada predstavljeni su rezultati snimanja vrsta strujanja u milireaktorima. Snimanje vrsta strujanja provedeno je nakon uspostavljanja stacionarnog stanja (četiri vremena zadržavanja,  $\tau$ ) u miireктору. Snimanje pokusa trajalo je barem jedno vrijeme zadržavanja kako bi se dobila kompletna slika profila strujanja.

Kako bi svaki pokus u pojedinom milireктору bio reprezentativan, prije promjene procesnih uvjeta (protoka kapljevina) reaktor se praznio i dodatno ispuhao zrakom da se spriječilo potencijalno zaostajanje fluida na stijenkama.

Pošto se i voda i dodekan bezbojne tekućine, voda je obojena fluoresceinom da se može razlikovati vodena i organska faze te kako bi međufazna površina bila uočljivija.

##### **4.4.1. Reaktor T-25-500**

Reaktor T-25-500 karakterizira T vrsta milimiješala, promjer cijevi od 2,5 mm te duljina cijevi od 500 mm. Provedeno je 28 pokusa s omjerima protoka polarne i nepolarne faze između  $Q_p/Q_{np} = 0,04$  i  $Q_p/Q_{np} = 25$ . Pokusi su grupirani prema omjeru protoka polarne i nepolarne faze.

#### 4.4.1.1. Omjer protoka 0,04

**Tablica 8** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,04$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
15	0,8	20	20,8
25	8	200	208



**Slika 27** Fotografija strujanja za pokuse: a) 15 i b) 25.

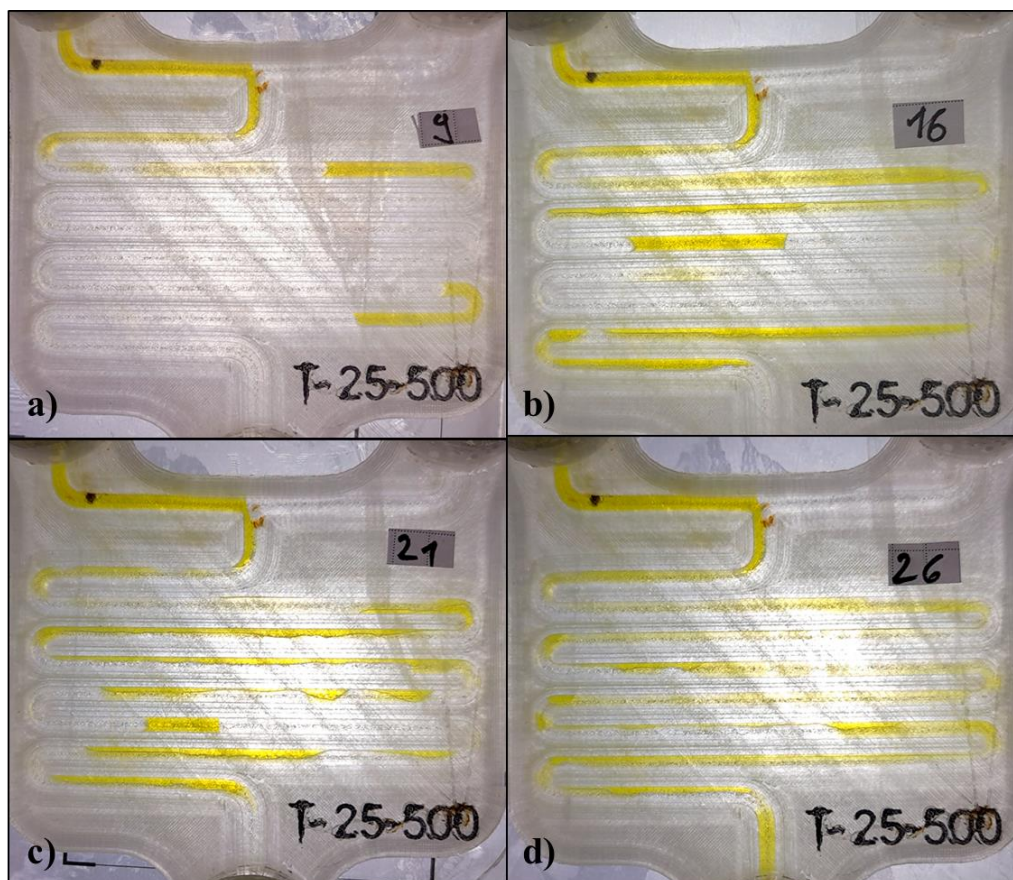
Na slici 27 prikazano je strujanje u pokusima 15 (slika 27a) i 25 (27b). U tablici 8 dani su protoci polarne i nepolarne faze za omjer protoka 0,04 u reaktoru T-25-500. U pokusu 15 strujanje je prijelazno. Strujanje je paralelno do prvog  $U$  zavoja. Iz toga prvog  $U$  zavoja dolazi do formiranja segmenata koji nisu stabilni te se prolaskom idućeg zavoja razlijevaju i zadržavaju na ravnom dijelu cijevi. Novi formirani segment vode pogura zaostali džep polarne faze pri čemu često dio novo formiranog segmenta zaostaje. Iza idućeg zavoja segment se ponovo razlijeva i zaostaje. Ovaj proces ponavlja se cijelom duljinom reaktora. Zbog razlijevanja i nepravilnosti segmenata nije moguće odrediti duljinu segmenta.

U pokusu 25 strujanje je paralelno cijelom duljinom reaktora. Debljina sloja vodene faze nije jednolika po cijeloj duljini reaktora. Vidljivo je kako se vodena faza zadržava na unutarnjoj strani zavoja bez obzira na smjer okretanja zavoja.

#### 4.4.1.2. Omjer protoka 0,1

**Tablica 9** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,1$  u reaktoru T-25-500

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
9	0,8	8	8,8
16	2	20	22
21	8	80	88
26	20	200	220



**Slika 28** Fotografija strujanja za pokuse: a) 9, b) 16, c) 21 i d) 26.

U tablici 9 dani su protoci za pokuse 9, 16, 21 i 26. Svim prethodno navedenim pokusima zajedničko je paralelno strujanje od mjesta spajanja fluida u T milimiješalu do prvog zavoja. Povećanjem protoka nije ostvareno formiranje jasnog profila strujanja. Odvija se stvaranje segmenata, no nastali segmenti su nestabilni te se razlijevaju.

U pokusu 9 (slika 28a) strujanje je segmentirano. Do prvog  $U$  kapljevine struje paralelno te iza zavoja dolazi do formiranja segmenata. Duljina segmenata određena je računalnim programom

ImageJ. Pomoću poznate duljine ravnala na kalibracijskoj kartici utvrđeno je koliko piksela na slici odgovara određenoj duljini u mm. Izmjerene duljine segmenata dane su u tablicama 47 – 49.

U pokusu 16 (slika 28b) strujanje je karakterizirano kao prijelazno pošto su segmenti stabilni samo između trećeg i petog  $U$  zavoja. U prvoj trećini reaktora strujanje je paralelno te segmenti nastaju na trećem  $U$  zavoju. Formirani segmenti putuju srednjim dijelom reaktora. Iza predzadnjeg  $U$  zavoja segmenti se razlijevaju.

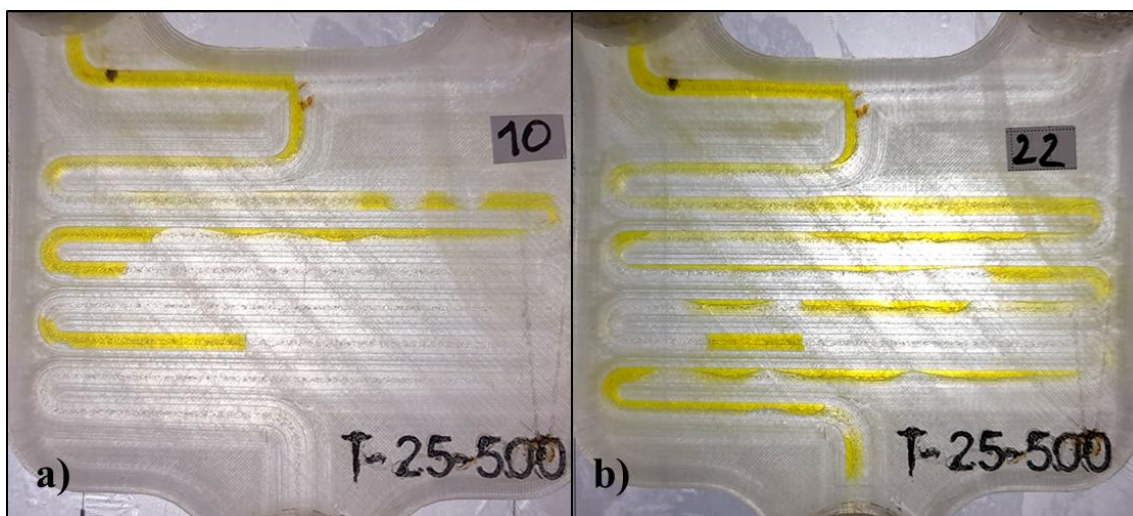
Pokus 21 (slika 28c) također je karakteriziran kao prijelazno strujanje. U usporedbi s pokusom 16 segmenti se kasnije formiraju. U pokusu 26 (slika 28d) strujanje je potpuno paralelno, film vodene faze razmjerno je uniformne debljine. Zbog ograničenja eksperimentalnog postava nije moguće izmjeriti debljinu filma. Reaktor je sniman odozgo te zbog toga nije moguće vidjeti profil strujanja u potpunom presjeku cijevi.



#### 4.4.1.3. Omjer protoka 0,25

Tablica 10 Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,25$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$
10	2	8	10
22	20	80	100



**Slika 29** Fotografija strujanja za pokuse: a) 10 i b) 22.

U tablici 10 dani su protoci za pokuse 10 i 22, a na slici 29 prikazano je strujanje u pokusima 10 (slika 29a) te 22 (slika 29b). U oba pokusa bilo je moguće odrediti duljine segmenata obje faze. Duljina segmenta vodene faze u pokusu 10 iznosi 27,6 mm, a duljina segmenta dodekana iznosi 258,8 mm. Duljine segmenata za reaktor T-25-500 dane su u prilogu u tablici 47.

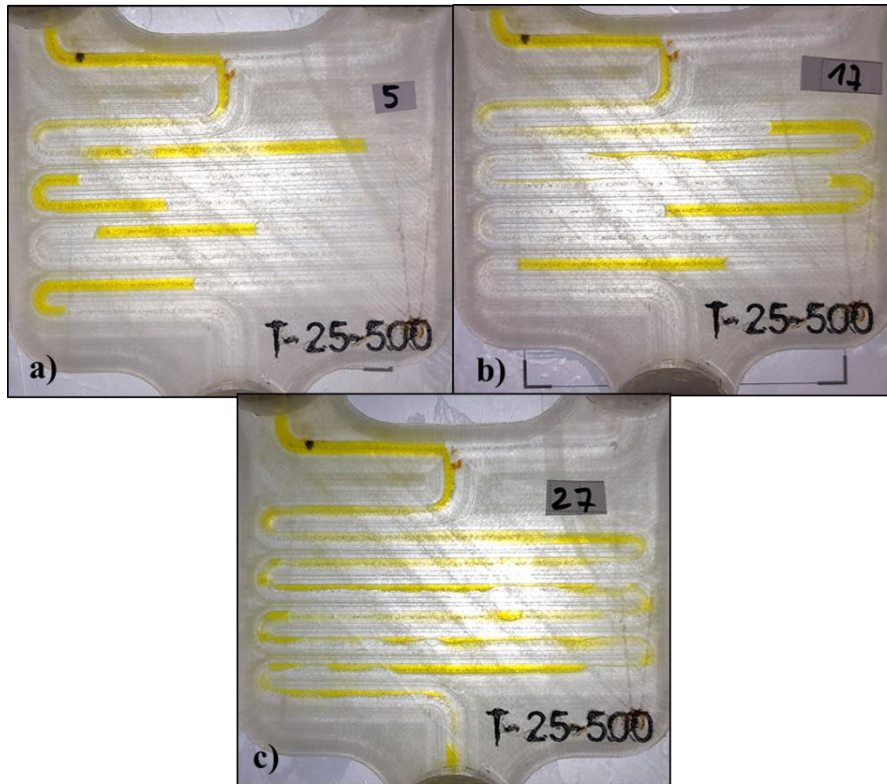
U pokusu 10 formiranje segmenata odvija se ispred trećeg  $U$  zavoja. Segmenti su stabilni te ne dolazi do razlijevanja. Povećanjem ukupnog protoka u pokusu 22 od 10 do 100  $\text{mL h}^{-1}$  strujanje postaje prijelazno te se segmenti formiraju tek iza četvrtog  $U$  zavoja. Segmenti se ubrzo razlijevaju te se iza predzadnjeg zavoja stvara stacionarni film vode.



#### 4.4.1.4. Omjer protoka 0,4

**Tablica 11** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,4$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
5	0,8	2	2,8
17	8	20	28
27	80	200	280



**Slika 30** Fotografija strujanja za pokuse: a) 5, b) 17 i c) 27.

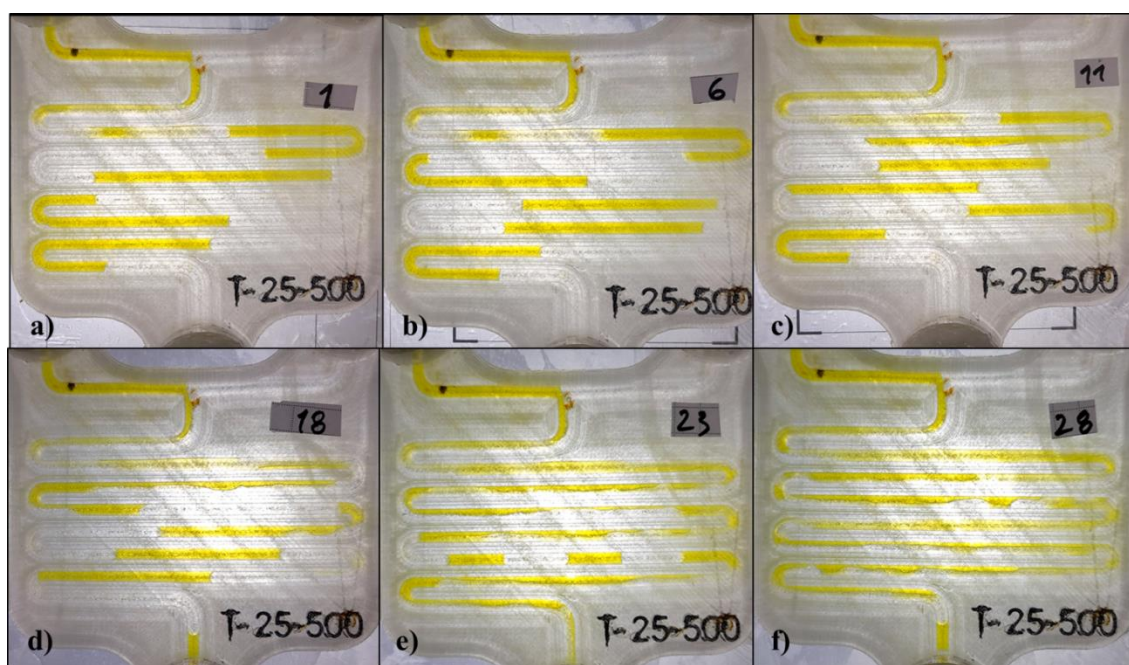
U tablici 10 dani su protoci za pokuse 5, 17 i 27, a na slici 30 prikazano je strujanje za navedene pokuse. Pri najmanjem protoku ( $2,8 \text{ mL h}^{-1}$ ) strujanje je segmentirano te se segmenti formiraju iza prvog  $U$  zavoja. Povećanje ukupnog protoka za 10 puta, sa  $2,8 \text{ mL h}^{-1}$  (pokus 5) na  $28 \text{ mL h}^{-1}$  (pokus 17) zadržava se segmentirano strujanje. U pokusu 17 segmenti se formiraju iza prvog  $U$  zavoja, no nisu stabilni te se ubrzo razlijevaju iza drugog  $U$  zavoja. Iza trećeg  $U$  zavoja dolazi do blagog razlijevanja što se vidi pojavom tankog blijedo obojenog filma vodene faze. Također jasno je vidljivo zadržavanje vodene faze na unutarnjem dijelu zavoja. Vidljiv je džep dodekana na vanjskoj stani zavoja koji ostaje i tijekom prolaska vodenog segmenta. Daljnjim povećanjem

protoka do  $280 \text{ mL h}^{-1}$  (pokus 27) dolazi do uspostave strujanja sličnog paralelnom strujanju. Debljina sloja vodene faze nije jednolika po cijeloj duljini reaktora te dolazi do pojave valovitog oblika međufazne površine

#### 4.4.1.5. Omjer protoka 1

**Tablica 12** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 1$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
1	0,8	0,8	1,6
6	2	2	4
11	8	8	16
18	20	20	40
23	80	80	160
28	200	200	400



**Slika 31** Fotografije strujanja za pokuse: a) 1, b) 6 i c) 11, d) 18, e) 23 i f) 28.

Na slici 31 prikazano je strujanje u pokusima 1, 6, 11, 18, 23 i 28, a u tablici 12 dani su protoci polarne i nepolarne faze za navedene pokuse. Na slici 31a – 31f vidljiv je prijelaz iz segmentiranog režima strujanja u režim strujanja nalik paralelnom s nepravilnim oblikom međufazne površine. U pokusima 1 (slika 31a), 6 (slika 31b), i 11 (slika 31c) strujanje je segmentirano. Strujanje je paralelno do prvog  $U$  zavoja gdje dolazi do sužavanja vodene faze na

unutarnjoj strani zavoja. Formiranje segmenta odvija se u ravnom dijelu cijevi iza prvog  $U$  zavoja. Formirani segmenti su pravilni, stabilni. U pokusima 1 i 6 ne dolazi do razlijevanja segmenata dok se u pokusu 11 segmenti razlijevaju iza drugog zavoja te ponovo formiraju prolaskom novog segmenta.. Pokus 18 pokazuje naznake prijelaznog, Nepravilni oblik međufazne površine zadržava se do trećeg  $U$  zavoja gdje se odvija formiranje segmenata. Protokom kroz reaktor segmenti se razlijevaju iza zavoja, no ne zaostaju *džepovi* vodene faze. Oblik strujanja koji nalikuje paralelnom, no međufaza površina je nepravilnog oblika te će se nadalje će se nazivati *paralelnim* zbog jednostavnosti.

Pri protoku od  $160 \text{ mL h}^{-1}$  (pokus 23) strujanje je prijelazno. Polarna i nepolarna faza struje usporedno jedna s drugom većim dijelom reaktora te do nastanka segmenata dolazi tek u ravnom dijelu cijevi između četvrtog i petog  $U$  zavoja. Međutim, segmenti se ubrzo razlijevaju te se je međufazna površina nepravilnog valovitog oblika.

Pri maksimalnom protoku od  $400 \text{ mL h}^{-1}$  (pokus 28) strujanje je *paralelno*. Tek na posljednjem  $L$  zavoju dolazi do razvijanja segmenata. Debljina filma polarne i nepolarne faze nije jednolika po cijeloj duljini reaktora i međufazna površina je nepravilnog valovitog oblika.

#### 4.4.1.6. Omjer protoka 2,5

Tablica 13 Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 2,5$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$
2	2	0,8	2,8
12	20	8	28
24	200	80	280



**Slika 32** Fotografija strujanja za pokuse: a) 2, b) 12 i c) 24.

U tablici 13 dani su protoci polarne i nepolarne faze za pokuse 2, 12 i 24. U pokusima 2 (slika 32a) i 12 (slika 32b) strujanje je segmentirano. U pokusu 2 ne dolazi do razlijevanja segmenata vode te se na vanjskoj strani zavoja pojavljuju mali džepovi dodekana. Povećanjem protoka za jedan red veličine, s  $2,8 \text{ ml h}^{-1}$  na  $28 \text{ ml h}^{-1}$  segment vodene faze se razlijeva iza drugog  $U$  zavoja. Razliveni segment poprima pravilan oblik prolaskom trećeg  $U$  zavoja te je stabilan do kraja reaktora.

Povećanjem protoka za još jedan red veličine, na  $280 \text{ ml h}^{-1}$  (slika 32c) paralelno strujanje zadržava se u prvoj trećini reaktora. Segmenti se formiraju na četvrtom  $U$  zavoju. Segmenti dodekana struje u tankom filmom vode. Na predzadnjem  $U$  zavoju segmenti se razlijevaju te se ponovo formiraju netom prije posljednjeg  $U$  zavoja.

Pri segmentiranom strujanju pojavljuju se *džepovi* nepolarne faze na vanjskoj strani zavoja. Polarna faza zadržava se na unutarnjoj strani zavoja i ne ispunjava cijeli presjek cijevi zbog čega na vanjskoj strani zavoja zaostaju *džepovi* nepolarne faze. Povećanjem protoka *džepovi* rastu te prodiru u ravni dio cijevi kao što se vidi na slici 32b. Daljnjim povećanjem protoka razlijevanje segmenta polarne faze i prodiranje nepolarne faze je značajnije.

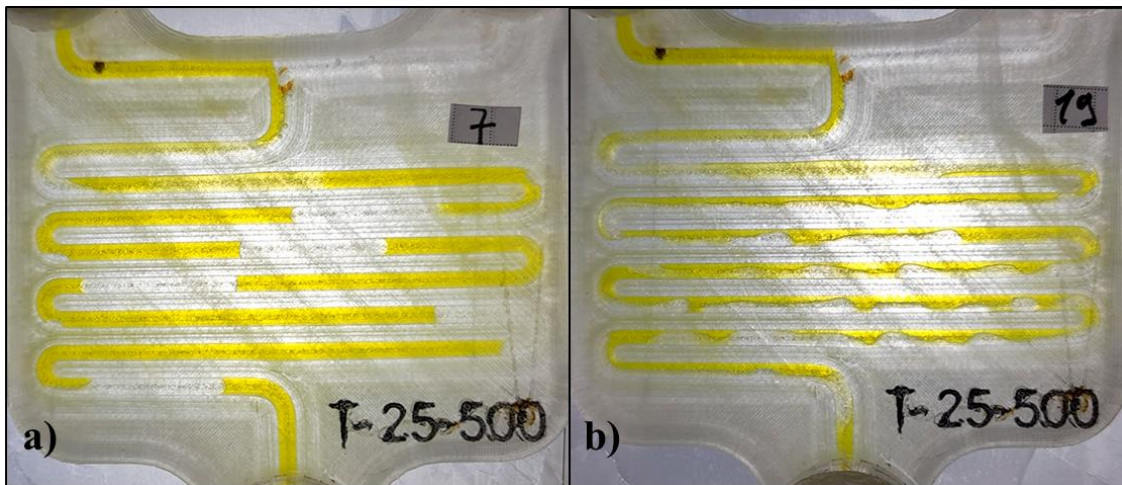
Usporedbom duljina segmenata u odnosu na protok zapaža se trend skraćivanja segmenta s povećanjem protoka. Duljine segmenata za pokuse 2,12 i 24 te odgovarajući protoci dani su u prilogu u tablici 47.



#### 4.4.1.7. Omjer protoka 4

**Tablica 14** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 4$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$
7	8	2	10
19	80	20	100



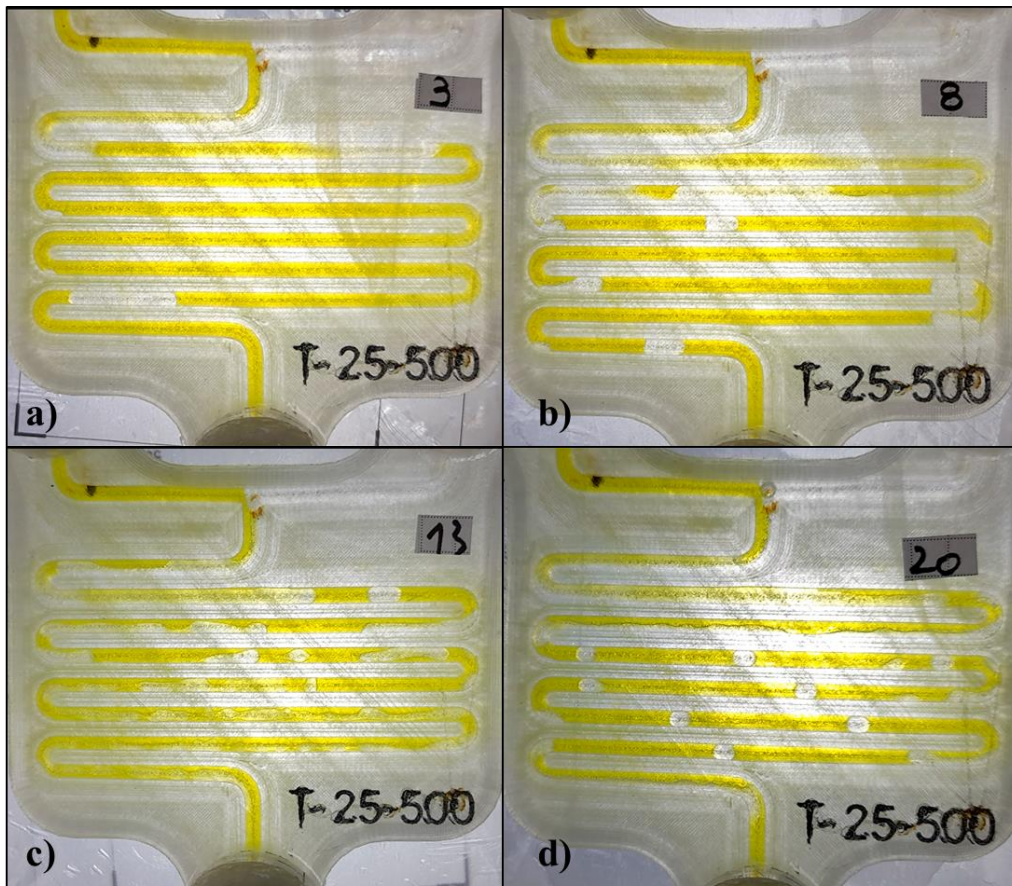
**Slika 33** Fotografija strujanja za pokuse: a) 7, b) 19.

Na slici 33 prikazano je strujanje u reaktoru T-25-500 pri omjeru protoka polarne i nepolarne faze  $Q_p/Q_{np} = 4$ . U tablici 14 dani su protoci dviju faza u pokusima 7 i 19. Pri protoku od  $10 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 33a) strujanje je segmentirano. Polarna faza zadržava se na unutarnjoj strani zavoja dok na vanjskoj strani zaostaje nepolarna faza. Segmenti se formiraju iza prvog U zavoja se blago razlijevaju iza drugog zavoja. U preostalom dijelu milireaktora segmenti su stabilni. Povećanjem protoka na  $100 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 33b) strujanje postaje *paralelno*. Međufazna površina nepravilna je i valovita. Vodena faza uvijek struji unutarnjom stranom zavoja.

#### 4.4.1.8. Omjer protoka 10

**Tablica 15** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 10$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
3	8	0,8	8,8
8	20	2	22
13	80	8	88
20	200	20	220



**Slika 34** Fotografija strujanja za pokuse: a) 3, b) 8, c) 13 i d) 20.

Za omjer protoka polarne i nepolarne faze  $Q_p/Q_{np} = 10$  u tablici 15 dani su protoci vode i dodekana. U pokusu 3 (slika 34a) segmenti su stabilne duljine te se formiraju iz prvog  $U$  zavoja. Oko segmenta dodekana formira se tanki film vode. Na zavojima zaostaju mali džepovi dodekana. Strujanje je stabilno i ne dolazi do razlijevanja segmenata.

U pokusu 8 protok je veći ( $22 \text{ mL h}^{-1}$ ) te se strujanje u filmu zadržava do drugog  $U$  zavoja gdje dolazi do formiranja nestabilnih segmenata. Na sljedećem  $U$  zavoju strujanje se stabilizira te se formiraju segmenti dodekana okruženi tankim filmom vode. Daljnjim strujanjem nastaju *džepovi* dodekana na vanjskoj strani zavoja.

Kod protoka od  $88 \text{ mL h}^{-1}$  strujanje je nestabilno. Formiraju se nestabilni segmenti koji se vrlo brzo razlijevaju. Međufazna površina je nepravilnog oblika i strujanje je valovito.

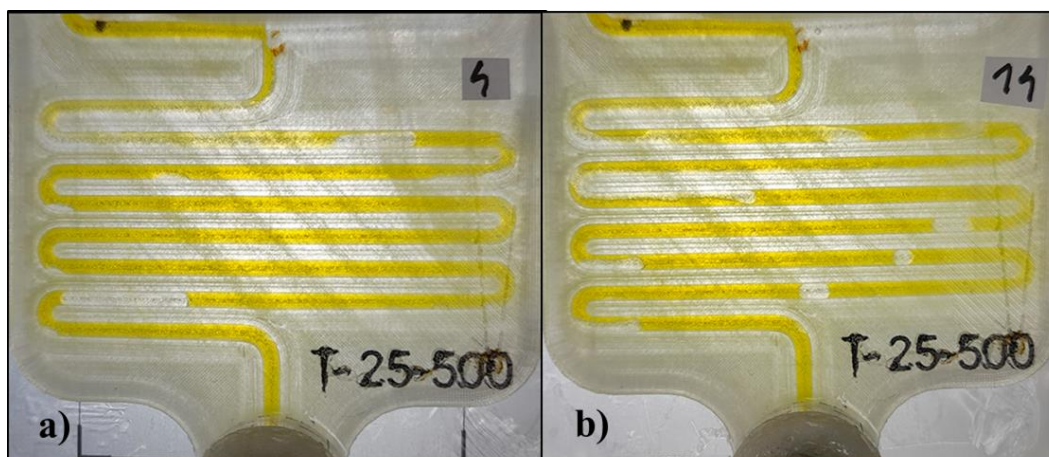
U pokusu 20 gdje je protok  $220 \text{ mL h}^{-1}$  formiraju se blago izduljene kapljice dodekana okružene filmom vode. Kapljice se formiraju na trećem  $U$  zavoju, a do tada voda i dodekan struje u filmu. Debljina filma je razmjerno jednolika iako se opaža blago valovit oblik međufazne površine. Iz pokusa 20 zaključuje se da je pri velikom omjeru protoka vode naspram dodekana te visokoj vrijednosti ukupnog protoka moguće je dobiti pravilne kapljice dodekana u kontinuiranoj vodenoj fazi.



#### 4.4.1.9. Omjer protoka 25

**Tablica 16** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 25$  u reaktoru T-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$
4	20	0,8	20,8
14	200	8	208



**Slika 35** Fotografija strujanja za pokuse: a) 4, b) 14.

U tablici 16 dani su protoci vode i dodekana za omjer protoka  $Q_p/Q_{np} = 25$ . u oba pokusa uspostavljeno je segmentirano strujanje u filmu kao što je vidljivo na slici 35. Mjesto formiranja segmenata pomiče se nizvodno s povećanjem protoka s  $20,8 \text{ mL h}^{-1}$  na  $208 \text{ mL h}^{-1}$ . U pokusu 4 (slika 35a) segmenti se formiraju u ravnom dijelu cijevi između prvog i drugog  $U$  zavoja, dok se u pokusu 14, iza trećeg  $U$  zavoja formiraju se kapljice dodekana okružene filmom vode. U oba pokusa. na vanjskoj strani zavoja zaostaje nepolarne faze.

U pokusu 4 duljine segmenata su stabilne te zaostali dodekan na zavoju ne utječe na duljinu segmenta. U pokusu 14 duljine segmenata nisu podjednake su svakom dijelu reaktora zbog utjecaja *džepova* nepolarne faze. Kada segment nepolarne faze dođe do zavoja spaja se postojećim *džepom*, no ne uspijeva se odvojiti te na zavoju tada zaostane veliki *džep* dodekana. Dolaskom novog segmenta dodekana dolazi do spajanja segmenta i *velikog džepa*. Sada je *džep* dodekana prevelik da bi se zadržao na zavoju te se odvaja segment dodekana i na zavoju zaostaje *mali džep* dodekana. Tako nastali segment otprilike je dvostruko dulji od segmenta koji se

formira uzvodno prelaskom iz paralelnog u segmentirano strujanje jer se sastoji od dva manja segmenta.

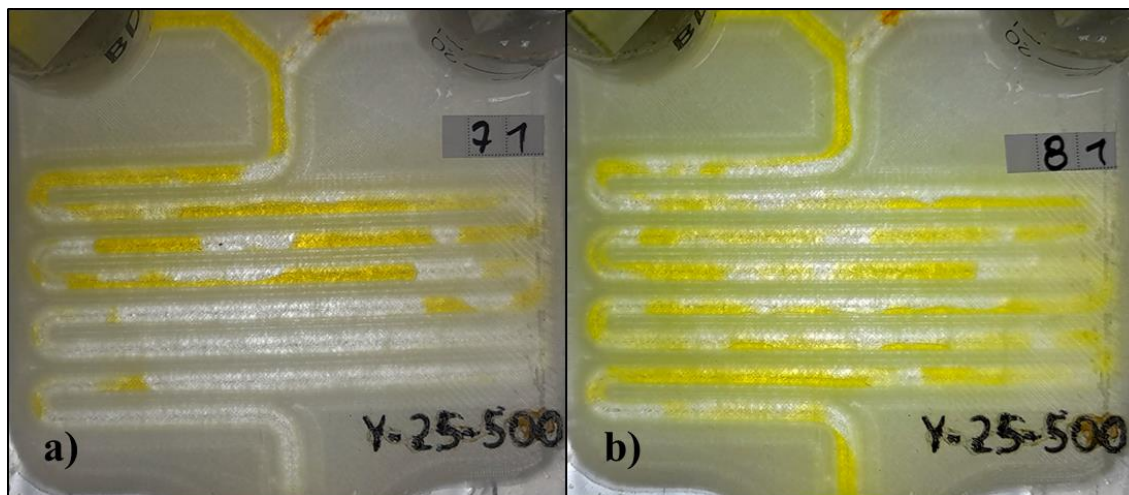
#### 4.4.2. Reaktor Y-25-500

Reaktor Y-25-500 karakterizira Y vrsta milimiješala, promjer cijevi od 2,5 mm te duljina cijevi od 500 mm. Provedeno je 28 pokusa s omjerima protoka polarne i nepolarne faze između  $Q_p/Q_{np} = 0,04$  i  $Q_p/Q_{np} = 25$ . Pokusi su grupirani prema omjeru protoka polarne i nepolarne faze.

##### 4.4.2.1. Omjer protoka 0,04

**Tablica 17** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,04$  u reaktoru Y -25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
71	0,8	20	20,8
81	8	200	208



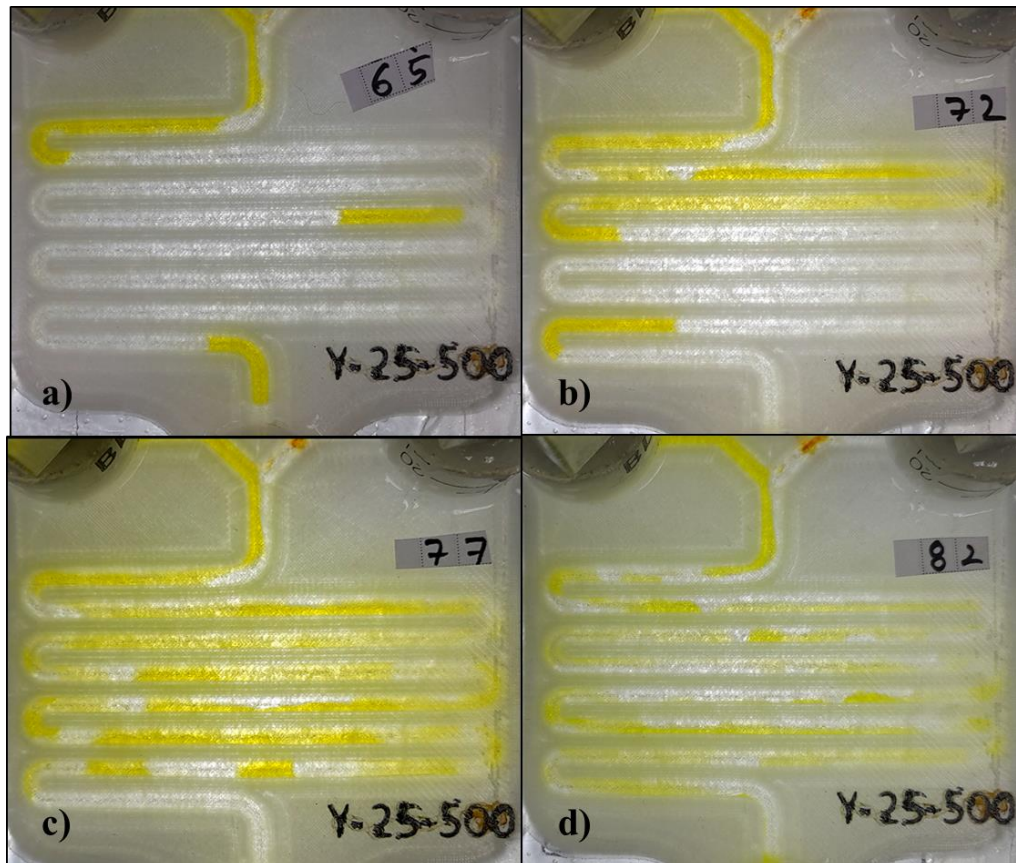
**Slika 36** Fotografija strujanja za pokuse: a) 71 i b) 81.

U tablici 17 dani su protoci vode i dodekana u pokusima 71 i 81. Strujanje za pokus 71 je prijelazno (slika 36a). Segmenti se formiraju na drugom  $U$  zavoju, no nestabilni su te zaostaju džepovi vodene faze. Međufazna površina nepravilnog je oblika. U pokusu 81 strujanje je *paralelno* (slika 36b). Zaostaju džepovi polarne faze te je debljina sloja polarne i nepolarne faze je nejednolika cijelom duljinom reaktora. te je međufazna površina valovita i nepravilna.

#### 4.4.2.2. Omjer protoka 0,1

**Tablica 18** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,1$  u reaktoru Y -25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
65	0,8	8	8,8
72	2	20	22
77	8	80	88
82	20	200	220



**Slika 37** Fotografija strujanja za pokuse: a) 65, b) 72, c) 77 i d) 82.

U tablici 18 dani si protoci vode i dodekana za  $Q_p/Q_{np} = 0,1$ . Usporedbom režima strujanja u odnosu na protok opaža se promjena režima strujanja iz segmentiranog ( $8,8 \text{ mL h}^{-1}$  i  $22 \text{ mL h}^{-1}$ ) prema prijelaznom i *paralelnom* režimu strujanja ( $88 \text{ mL h}^{-1}$  i  $220 \text{ mL h}^{-1}$ ). Trend promjene režima strujanja iz segmentiranog u paralelno s povećanjem protoka opaža se i za reaktor Y-25-500 kao što je to bio slučaj u reaktoru T-25-500.



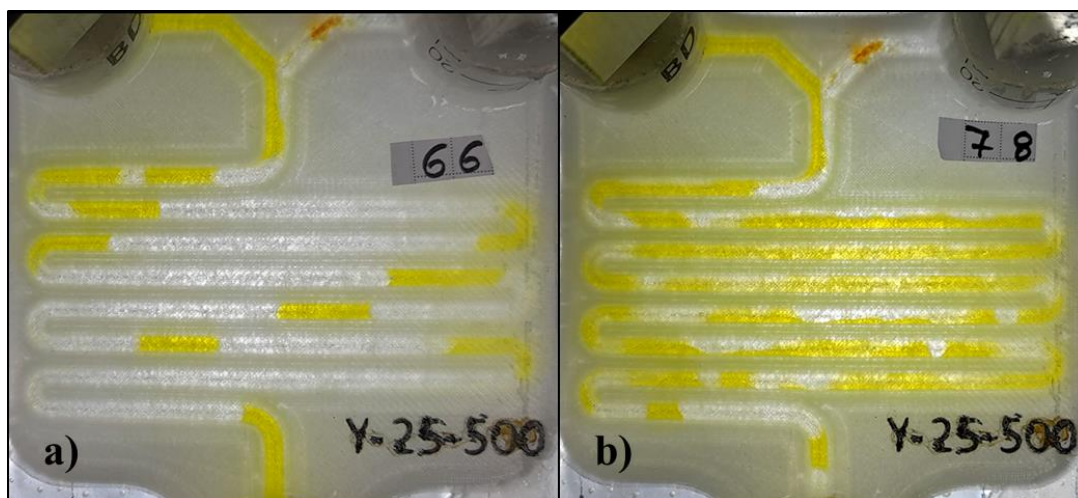
U pokusima 65 (slika 37a) i 72 (slika 37b) uspostavljen je segmentirani režim strujanja. Segmenti su stabilni i jednolikih duljina. Povećanjem protoka lokacija formiranja segmenata pomiče se nizvodno kao što je to bio slučaj i u reaktoru T 25-500.

U pokusu 77 (slika 37c) strujanje je prijelazno te do segmentacije dolazi tek u posljednjoj trećini reaktora. U pokusu 82 (slika 37d) strujanje je *paralelno*. Debljina sloja polarne i nepolarne faze nije jednolika cijeloj duljini reaktora, međufazna površina valovitog je oblika.

#### 4.4.2.3. Omjer protoka 0,25

**Tablica 19** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,25$  u reaktoru Y-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$
66	2	8	10
78	20	80	100



**Slika 38** Fotografija strujanja za pokuse: a) 66 i b) 78.

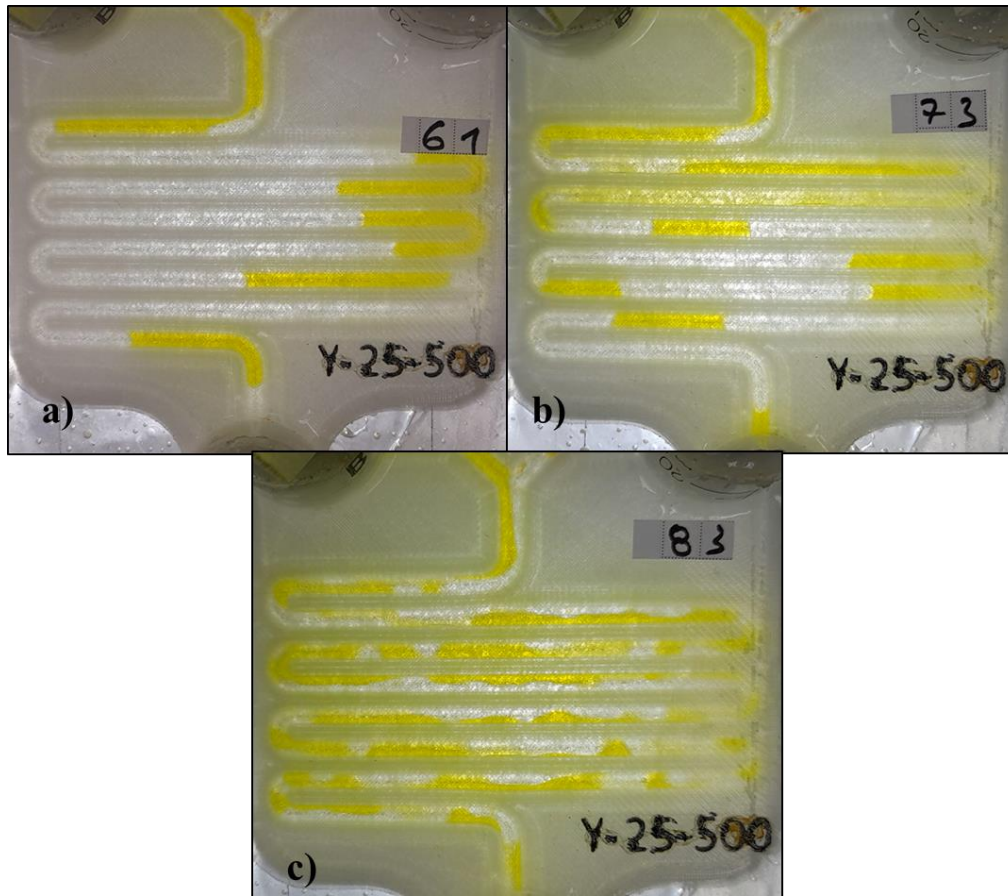
U tablici 19 dani su protoci vode i dodekana za  $Q_p/Q_{np} = 0,25$ . Pri potoku od  $10 \text{ mL h}^{-1}$  strujanje u reaktoru Y-25-500 je segmentirano (slika 38a). Segmenti su stabilni te ne zaostaju džepovi vodene faze. Ponašanje sustava analogno je ponašanju sustava reaktora T-25-500 pri istim uvjetima.

Povećanjem protoka na  $100 \text{ mL h}^{-1}$  strujanje je *paralelno* (slika 38b). Međufazna površina nepravilna je i valovita što ukazuje na to da Y miješalo bolje podržava paralelno strujanje od T miješala pošto je pri istim uvjetima u reaktoru T-25-500 strujanja bilo prijelaznog režima.

#### 4.4.2.4. Omjer protoka 0,4

**Tablica 20** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,4$  u reaktoru Y-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
61	0,8	2	2,8
73	8	20	28
83	80	200	280



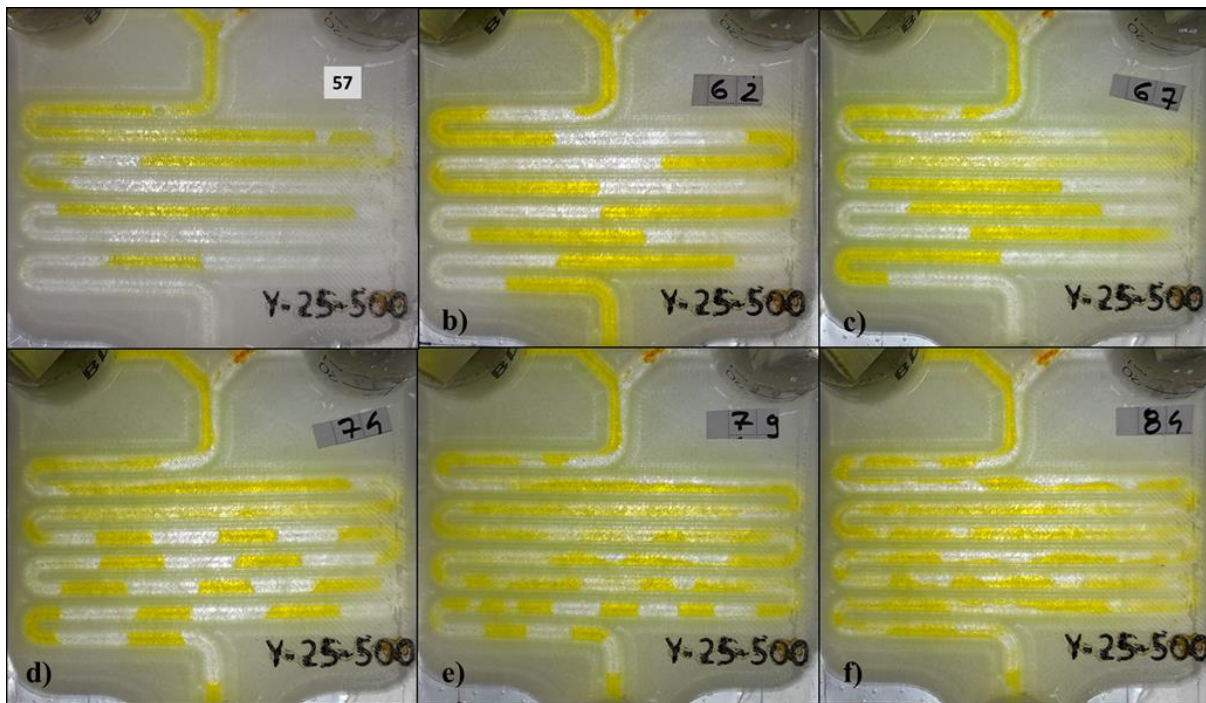
**Slika 39** Fotografija strujanja za pokuse: a) 61, b) 73 i c) 83.

U tablici 20 dani si protoci vode i dodekana za  $Q_p/Q_{np} = 0,4$ . Sa slike 39 vidi se kako povećanjem protoka s  $2,8 \text{ mL h}^{-1}$  do  $280 \text{ mL h}^{-1}$  strujanje prelazi iz segmentiranog u *paralelno*. U pokusu 61 formiranje segmenata odvija se na prvom *L* zavoju, dok se u pokusu 73 mjesto formiranja segmenata pomiče nizvodno te se odvija na trećem *U* zavoju. Pri *paralelnom* strujanju debljine slojeva polarne i nepolarne faze su nejednolike te je međufazna površina valovitog i nepravilnog oblika.

#### 4.4.2.5. Omjer protoka 1

**Tablica 21** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 1$  u reaktoru Y-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$
57	0,8	0,8	1,6
62	2	2	4
67	8	8	16
74	20	20	40
79	80	80	160
84	200	200	400



**Slika 40** Fotografije strujanja za pokuse: a) 57, b) 62, c) 67, d) 74, e) 79 i f) 84.

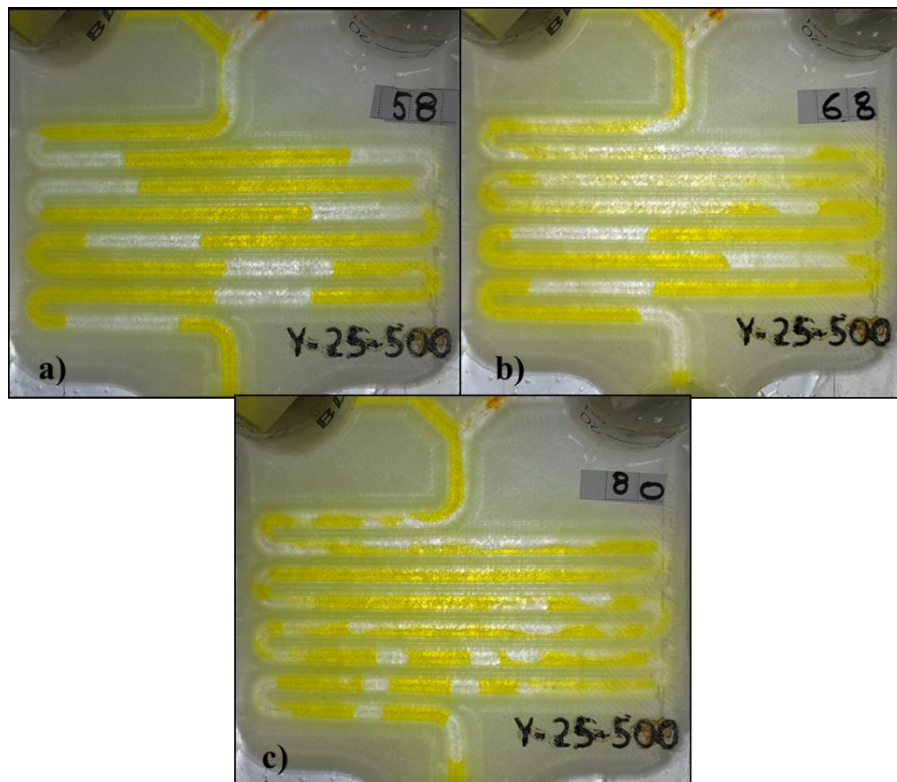
U tablici 20 dani su protoci vode i dodekana za  $Q_p/Q_{np} = 1$ . Pri omjeru protoka polarne i nepolarne faze  $Q_p/Q_{np} = 1$ , povećanje protoka režim strujanja mijenja se iz segmentiranog u paralelno. Također usporedbom duljina segmenata, prikazanih na slici 40, uočava se trend smanjivanja duljine segmenta s povećanjem protoka. Režim strujanja u reaktoru Y-25-500 pri omjeru protoka  $Q_p/Q_{np} = 1$  analogan je režimu strujanja u reaktoru T-25-500 pri istim uvjetima.



#### 4.4.2.6. Omjer protoka 2,5

**Tablica 22** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 2,5$  u reaktoru Y-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
58	2	0,8	2,8
68	20	8	28
80	200	80	280



**Slika 41** Fotografije strujanja za pokuse: a) 58, b) 68, i c) 80.

U tablici 20 dani su protoci vode i dodekana za  $Q_p/Q_{np} = 2,5$ . U pokusima 58 (slika 41a) i 68 (slika 41b) strujanje je segmentirano. Mjesto formiranja segmenta pomiče se nizvodno s povećanjem protoka. U pokusu 58 ( $2,8 \text{ mL h}^{-1}$ ) segmenti se formiraju na prvom zavoju.

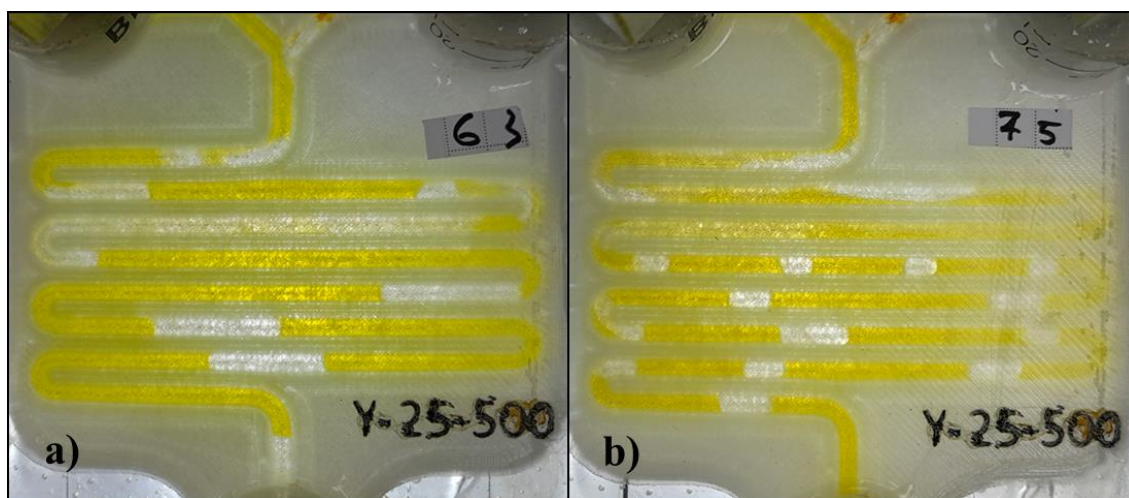
Povećanjem protoka na  $28 \text{ mL h}^{-1}$  (pokus 68) mjesto formiranja segmenata pomiče se iza prvog  $U$  zavoja. Nastali segmenti su nestabilni te se razlijevaju. Do stabilizacije segmenata dolazi u ravnom dijelu cijevi između trećeg i četvrtog  $U$  zavoja (slika 41b). Opaža se trend skraćivanja segmenata s povećanjem protoka. Duljine segmenata i odgovarajući protoci dani su u prilogu u tablici 48.

U pokusu 80 (slika 41c) strujanje je prijelazno. Segmenti su nestabilni te se razlijevaju. Međufazna površina je nestabilna i valovita, a do stabilizacije segmenta dolazi iza pretposljednog  $U$  zavoja..

#### 4.4.2.7. Omjer protoka 4

**Tablica 23** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 4$  u reaktoru Y-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
63	8	2	10
75	80	20	100



**Slika 42** Fotografije strujanja za pokuse: a) 63 i b) 75.

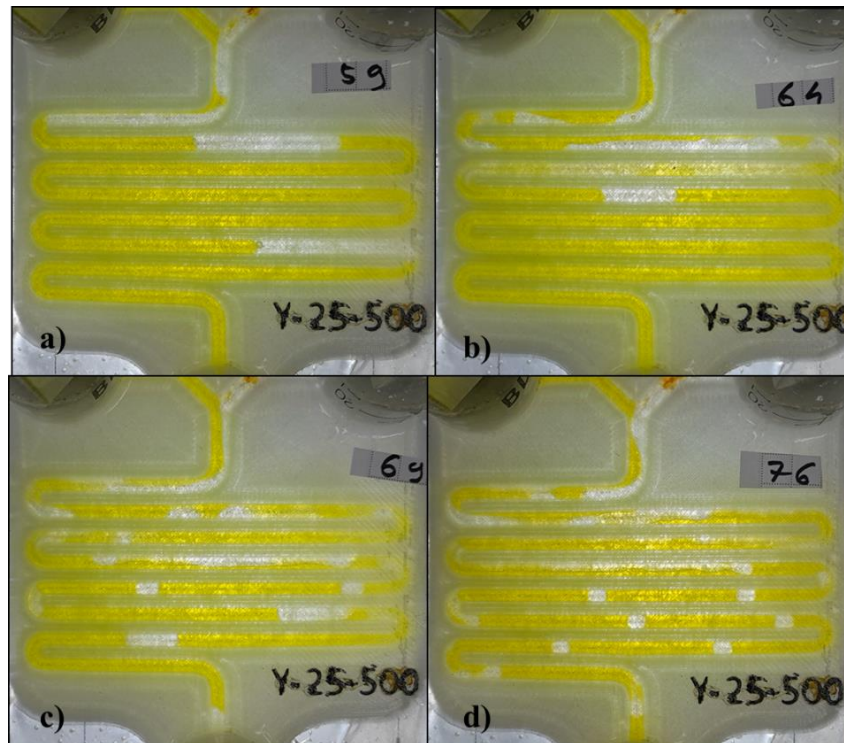
U oba pokusa prikazana na slici 42 strujanje je segmentirano te se formiranje segmenata odvija na trećem  $U$  zavoju. Strujanje kapljevina od mjesta spajanja u Y milimješalu do prvog zavoja je paralelno. Iza prvog zavoja do trećeg  $U$  zavoja strujanje je nestabilno te je međufazna površina nepravilnog i valovitog oblika. Opažaju se džepovi dodekana u prvoj trećini reaktora. Duljine segmenta smanjuju se s povećanjem protoka. Vrijednosti protoka za pokuse 63 i 75 dani su u tablici 23. U pokusu 75 zaostaju džepovi dodekana na  $U$  zavojevima zbog čega nakon četvrtog  $U$  zavoja duljine segmenta nisu jednolike.



#### 4.4.2.8. Omjer protoka 10

**Tablica 24** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 10$  u reaktoru Y-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
59	8	0,8	8,8
64	20	2	22
69	80	8	88
76	200	20	220



**Slika 43** Fotografije strujanja za pokuse: a) 59, b) 64, c) 69 i d) 76.

Za omjer  $Q_p/Q_{np} = 10$  strujanje je segmentirano kao što se vidi na slici 43. Duljine segmenta smanjuju se s povećanjem protoka. Protoci za pokuse 59, 64, 69 i 76 dani su u tablici 24. U pokusima 59 i 64 segmenti se formiraju na prvom odnosno drugom  $U$  zavoju. Segmenti su stabilni te se ne razlijevaju.

Duljina segmenta u pokusu 69 (slika 43c) je nestabilna, segmenti se razlijevaju. Na zavojima zaostaju džepovi dodekana. Nailaskom segmenta dodekana dolazi do spajanja segmenta i zaostalog džepa dodekana. Spajanjem jednog segmenta i džepa nastaje veliki džep koji ostaje zarobljen na zavoju. Tek kada do zavoja dođe novi segment dodekana džep postaje prevelik da bi

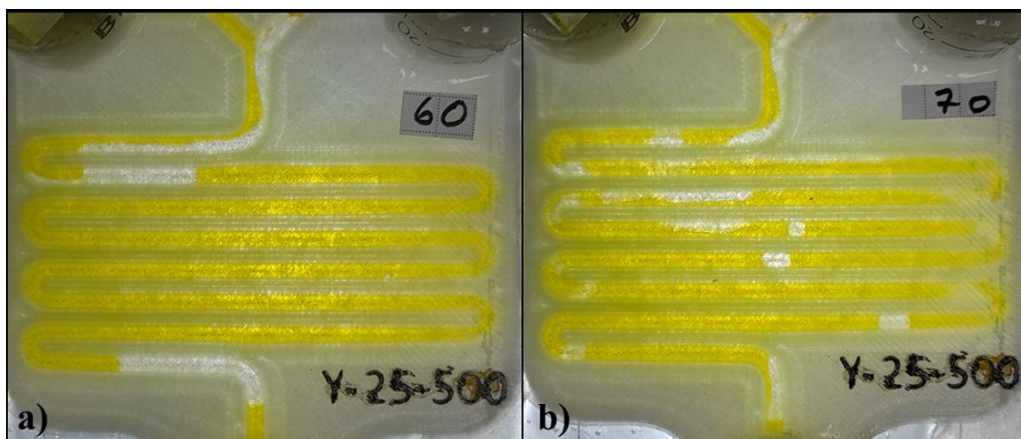
se zadržao te se iz džepa odvaja novi segment. Segmenti koji nastaju odvajanjem iz džepova otprilike su dvostruko dulji od segmenata koji se formiraju ranije u reaktoru.

U pokusu 76 formiraju mali segmenti odnosno kapljice dodekana koje struje okružene filmom vode (slika 43d)

#### 4.4.2.9. Omjer protoka 25

**Tablica 25.** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 10$  u reaktoru Y-25-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
60	20	0,8	20,8
70	200	8	208



**Slika 44** Fotografije strujanja za pokuse: a) 60 i b) 70.

U tablici 25 dani si protoci vode i dodekana za  $Q_p/Q_{np} = 25$ . Povećanjem protoka duljina segmenata se smanjuje te se mjesto formiranja segmenata pomiče nizvodno. Od mjesta spajanja segmenata do prvog zavoja voda i dodekan struje paralelno. U pokusu 60 (slika 44a) na prvom formiraju se segmenti. Vidljivo je kako se polarna faza zadržava na unutarnjoj strani zavoja dok na vanjskoj strani zaostaje nepolarna faza. U pokusu 70 (slika 44b) pri protoku od  $208 \text{ mL h}^{-1}$  na prvom zavoju strujanje postaje nestabilno te se formirani segmenti vrlo brzo razlijevaju. Do stabilizacije toka dolazi tek nakon trećeg  $U$  zavoja.

Duljina segmenta mijenja se s protokom. Kod protoka od  $20,8 \text{ mL h}^{-1}$  duljina segmenta vode iznosi  $404,4 \text{ mm}$ , a duljina segmenta dodekana  $16,37 \text{ mm}$ . Za protok od  $208 \text{ mL h}^{-1}$  duljina segmenta vode iznosi  $53,1 \text{ mm}$ , a duljina segmenta dodekana iznosi  $2,16 \text{ mm}$ .

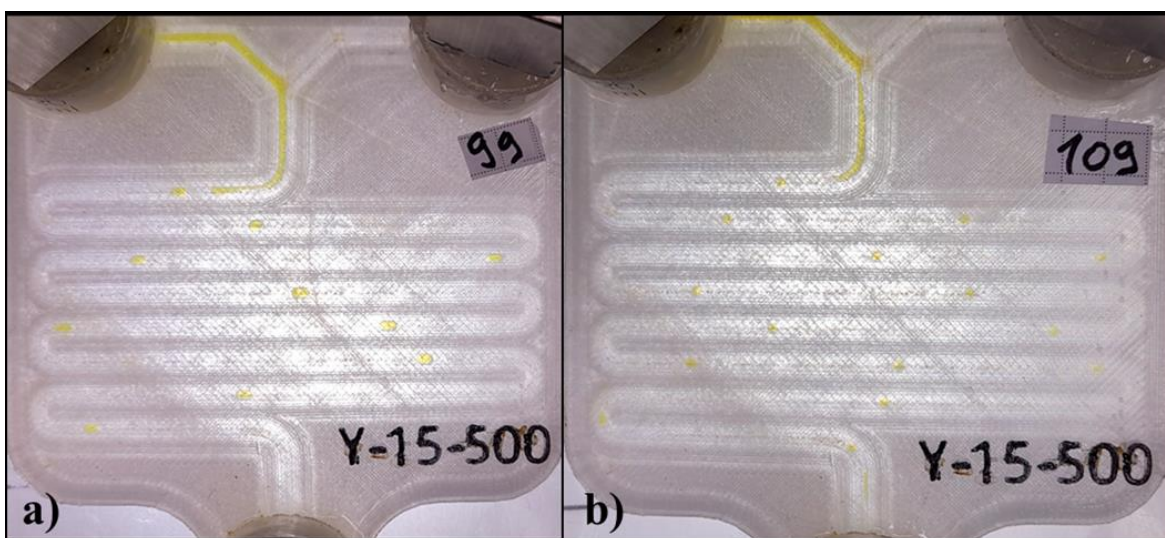
#### 4.4.3. Reaktor Y-15-500

Reaktor Y-25-500 karakterizira Y vrsta milimiješala, promjer cijevi od 1,5 mm te duljina cijevi od 500 mm. Provedeno je 28 pokusa s omjerima protoka polarne i nepolarne faze između  $Q_p/Q_{np} = 0,04$  i  $Q_p/Q_{np} = 25$ . Pokusi su grupirani prema omjeru protoka polarne i nepolarne faze

##### 4.4.3.1 .Omjer protoka 0,04

**Tablica 26** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,04$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
99	0,8	20	20,8
109	8	200	208



**Slika 45** Fotografije strujanja za pokuse: a) 99 i b) 109.

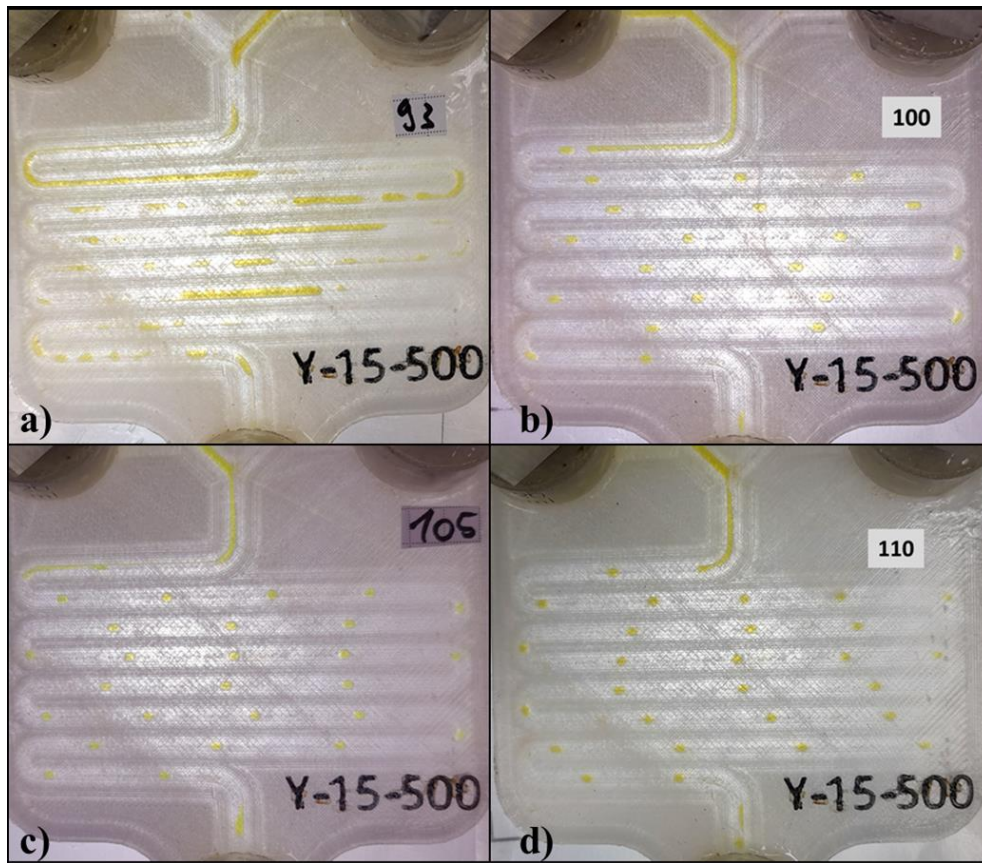
Vrijednosti protoka u pokusima 99 i 109 dani su u tablici 26. Na slici 45 prikazano je strujanje za pokuse 99 i 109. Za razliku od reaktora s promjerom cijevi od 2,5 mm, kod kojih se pri ovim uvjetima protoka pojavljuje prijelazno i *paralelno* strujanje, u reaktoru s promjerom cijevi od 1,5 mm strujanje je mjehurićasto. Nastaju kapljice polarne faze koju nepolarna faza nosi kroz reaktor. Kapljice vode okružene se filmom dodekana. Veličina kapljice smanjuje se s povećanjem protoka te pri protoku od  $20,8 \text{ mL h}^{-1}$  iznosi 2,10 mm, a pri protoku od  $208 \text{ mL h}^{-1}$  iznosi 1,01 mm. U pokusu 99 (slika 45a) kapljica vode blago je izduljena, dok je u pokusu 109 kapljica vode pravilnog okruglog oblika.



#### . 4.4.3.2. Omjer protoka 0,1

**Tablica 27** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,1$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
93	0,8	8	8,8
100	2	20	22
105	8	80	88
110	20	200	220



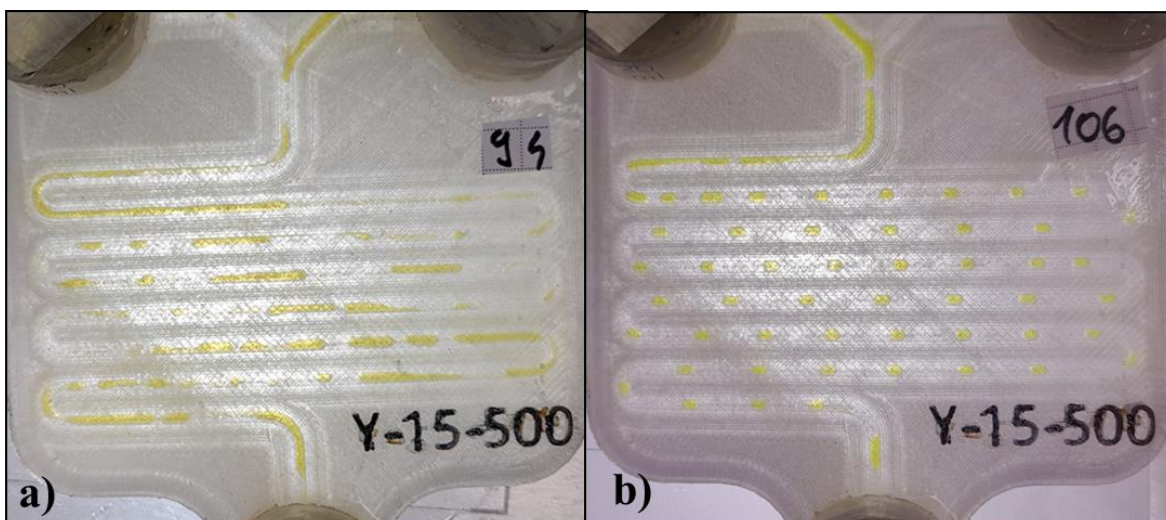
**Slika 46** Fotografije strujanja za pokuse: a) 93, b) 100, c) 105 i d) 110.

Na slici 46 prikazano je strujanje vode i dodekana u reaktoru Y-15-500 pri protocima danima u tablici 27. Pri protoku od  $8,8 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 46a) javlja se prijelazni režim strujanja, dok je pri većim protocima strujanje mjehurićasto. Kapljice polarne faze struje u filmu nepolarne faze. Veličina kapljica mijenja se s protokom. Pri većem protoku kapljice su manje. Za protok od  $22 \text{ mL h}^{-1}$  kapljica je izduljena te njena duljina iznosi  $2,21 \text{ mm}$ . (slika 46b). U pokusima 105 ( $88 \text{ mL h}^{-1}$ ) i 100 ( $220 \text{ mL h}^{-1}$ ) kapljice se dimenzija  $1,70$  i  $1,47 \text{ mm}$ .

#### . 4.4.3.3. Omjer protoka 0,25

**Tablica 28** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,25$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
94	2	8	10
106	20	80	100



**Slika 47** Fotografije strujanja za pokuse: a) 93 i b) 106

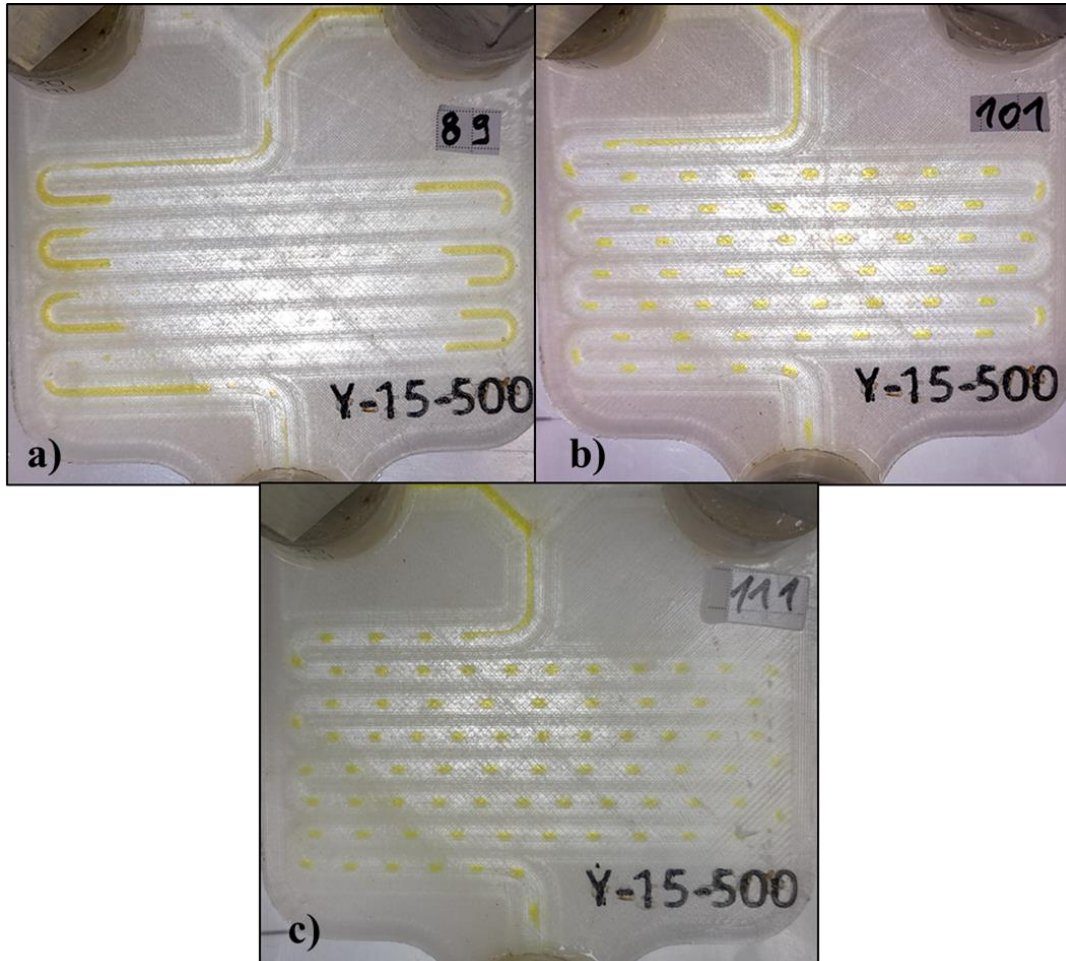
Na slici 47 prikazano je strujanje vode i dodekana kroz reaktor Y-15-500 za  $Q_p/Q_{np} = 0,25$  pri različitim protocima. Vrijednosti protoka dane su u tablici 28. Za nižu vrijednost protoka ( $10 \text{ mL h}^{-1}$ ) strujanja režim strujanja je prijelazan. Segmenti vode koji nastaju iza prvog  $U$  zavoja se razlijevaju te zaostaju džepovi vode oko koje u filmu struji dodekan. Novog vodeni segment spaja se i kupi džep vode te prolazi idući zavoj iza kojega ponovo dolazi do razlijevanja. Ovaj proces ponavlja se cijelom dužinom reaktora.

U pokusu 106 pri protoku  $100 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 47b) formiraju se okrugle kapljice vodene faze koje struje kroz reaktor okružene tankim filmom kontinuirane faze dodekana.

#### . 4.4.3.4. Omjer protoka 0,4

**Tablica 29** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 0,4$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
89	0,8	2	2,8
101	8	20	28
111	80	200	280



**Slika 48** Fotografije strujanja za pokuse: a) 89 i b) 101 i c) 111.

Vrijednosti protoka dane su tablici 29. U pokusu 89 pri protoku od  $2,8 \text{ mL h}^{-1}$  izduljeni segmenti vodene faze struje u filmu kontinuirane tankom filmu .organske faze (slika 48a). Povećanjem protoka na  $28 \text{ mL h}^{-1}$  segmenti vode se skraćuju te poprimaju oblik izduljene kapljice okružene filmom dodekana. (slika 48b). Pri  $280 \text{ mL h}^{-1}$  strujanje kapljice vode su pravilnog okruglog oblika te je strujanje mjehurićasto (slika 48c).

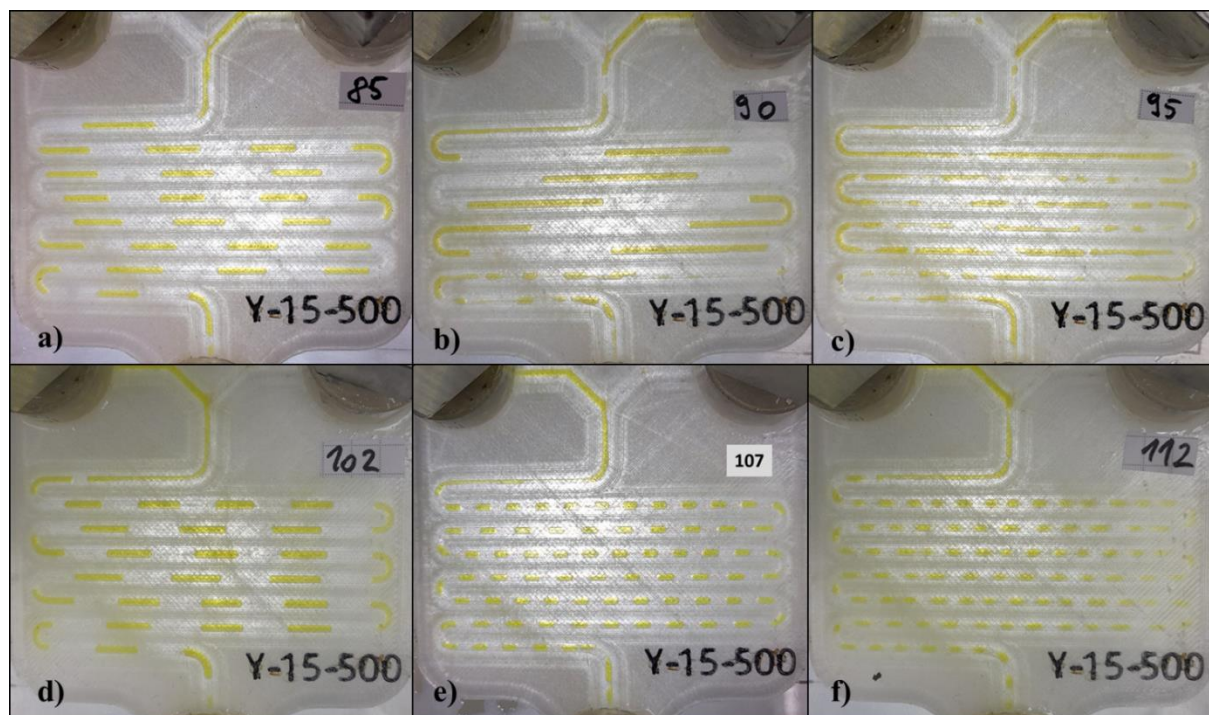


Za razliku od reaktora s promjerom cijevi od 2,5 mm, mjesto formiranja segmenta s povećanjem protoka pomiče se uzvodno. U pokusu 89 segmenti se formiraju na prvom *U* zavoju (slika 48a). Pri većem protoku u pokusu 101 do formiranja segmenata odnosno izduljenih kapljica dolazi na sredini ravnog dijela između *L* i *U* zavoja (slika 48b). Pri najvećem protoku za omjer  $Q_p/Q_{np} = 0,4$  kapljice vodene faze formiraju se netom iza *L* zavoja (slika 48c).

#### . 4.4.3.5. Omjer protoka 1

**Tablica 30** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 1$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
85	0,8	0,8	1,6
90	2	2	4
95	8	8	16
102	20	20	40
107	80	80	160
112	200	200	400



**Slika 49** Fotografije strujanja za pokuse: a) 85, b) 90 c) 95, d) 102, e) 107 i f) 112.

Na slici 49 prikazani su uzorci strujanja vode i dodekana za omjeru polarne i nepolarne faze  $Q_p/Q_{np} = 1$  pri različitim vrijednostima protoka (tablica 30). U pokusima 85, 90, 102 segmenti vodene faza struje u tankom filmu organske faze (slike 49a, 49b i 49d).

Strujanje je segmentirano osim kod protoka kod  $16 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 49c) gdje se pojavljuje prijelazan tip strujanja. Naznaka prijelaza u *paralelni* režim strujanja pojavljuju se i u pokusu 90 gdje dolazi do razlijevanja segmenata i pojave *džepova* iza predzadnjeg *U* zavoja. Do pojava prijelaznog strujanja u reaktoru Y-15-500 vjerojatno dolazi zbog hrapavosti površine stijenke reaktora uslijed nesavršenosti tijekom izrade.

Ovisnost duljine segmenta o protoku ne prati potpuno do sada zapaženi trend smanjivanja duljine segmenata s povećanjem protoka. Isprva se duljina segmenata povećava (slike 49a i 49b) zatim, dolazi do pojave prijelaznog režima strujanja (slika 49c). Povratkom u segmentirani režim strujanja vraća se pravilnost skraćivanja segmenata s povećanjem protoka (slike 49d–f).

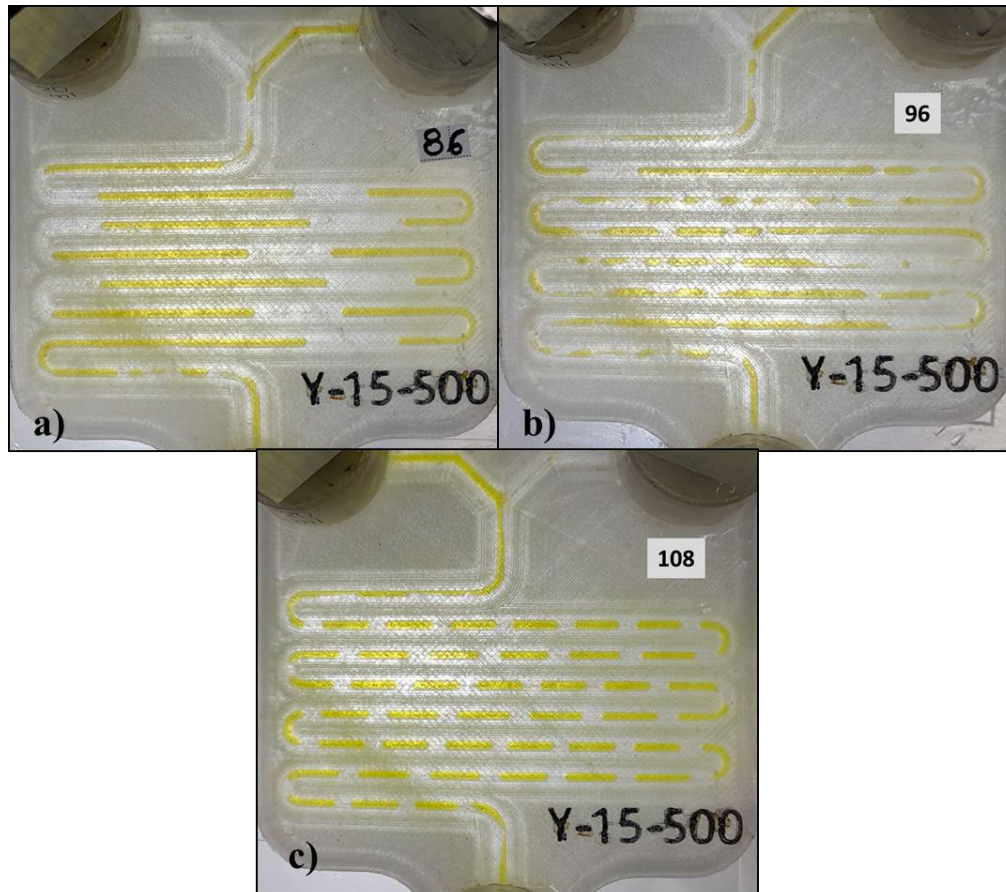
Kod velikih protoka  $160 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 49e) i  $400 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 49f) strujanje je segmentirano. Segmenti vode su kratki te nalikuju na kapljice. Duljina segmenta vode u pokusu 107 iznosi 3,22 mm, a u pokusu 112 duljina segmenta vode iznosi 2,64 mm. Duljine segmenata i pripadajući protoci dani su u prilogu u tablici 49.



#### . 4.4.3.6. Omjer protoka 2,5

**Tablica 31** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 2,5$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
86	2	0,8	2,8
96	20	8	28
108	200	80	280



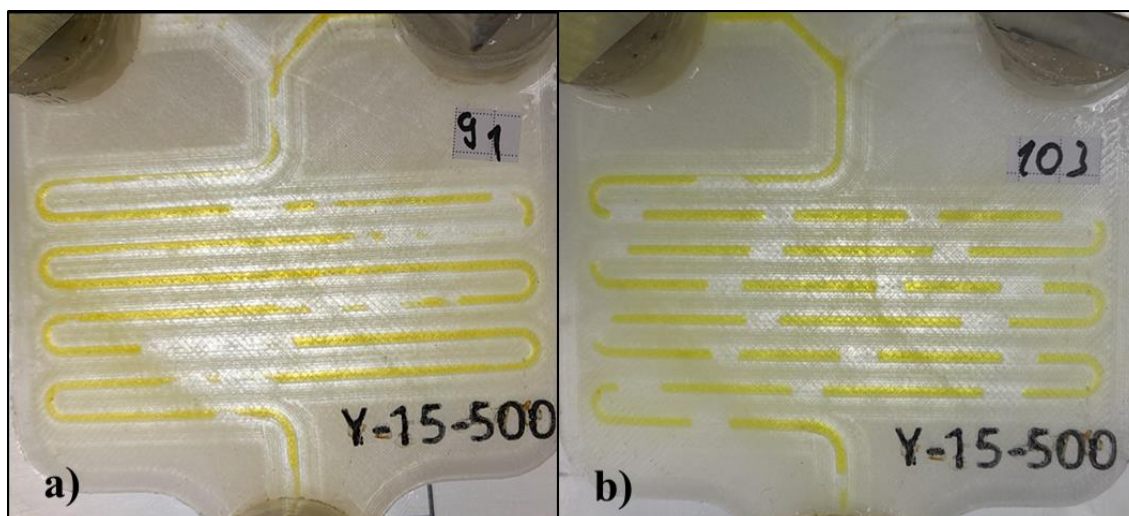
**Slika 50** Fotografije strujanja za pokuse: a) 86 b) 96 i c) 108

Na slici 50 prikazani su uzorci strujanja za pokuse 86, 96 i 108. U pokusima 86 i 96 uspostavljen je segmentirani režim strujanja. U pokusu 96 segmenti vode su nestabilni te se razlijevaju. Povećanjem protoka u pokusima 86 i 108 sa 2,8 do 280  $\text{mL h}^{-1}$  (tablica 31) skraćuju se duljine segmenata. Duljine segmenata i odgovarajući protoci dani su u tablici 49 u prilogu. Daljnjim povećanjem protoka ponovo se uspostavlja segmentirani režim strujanja. Duljine segmenata prate trend smanjivanja s povećanjem protoka. U tablici 31. dani su protoci.

#### . 4.4.3.7. Omjer protoka 4

**Tablica 32** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 4$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
91	8	2	10
103	80	20	100



**Slika 51** Fotografije strujanja za pokuse: a) 91 i b) 103.

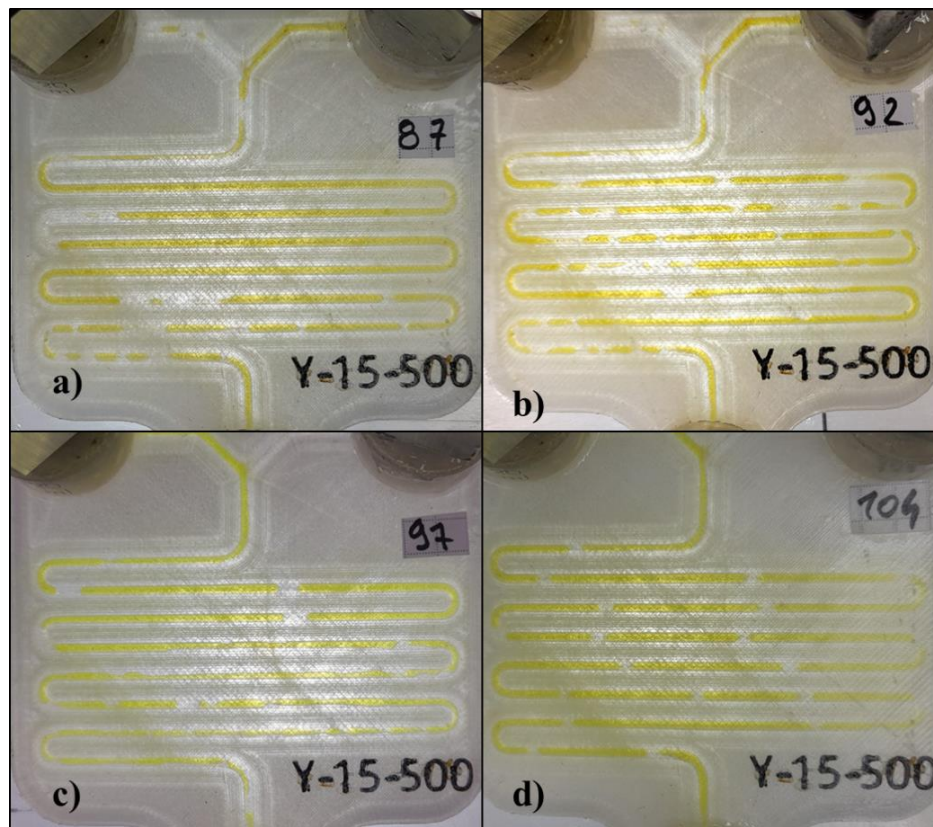
Na slici 51 prikazani su pokusi 91 i 103. Segmenti vodene faze struje u tankom filmu dodekana. U pokusu 91 dolazi do blagog razlijevanja segmenata (slika 51a). Povećanjem protoka s  $10 \text{ mL h}^{-1}$  na  $100 \text{ mL h}^{-1}$  dolazi do skraćivanja duljine segmenata te uzvodnog pomicanja mjesta formiranja segmenata. U pokusu 91 (slika 51a) segmenti se formiraju netom prije prvog  $U$  zavoja, dok se u pokusu 103 (slika 51b) segmenti formiraju u središnjem dijelu između  $L$  i  $U$  zavoja

U oba slučaja strujanje je segmentirano te prati trend skraćivanja segmenata s povećanjem protoka. U pokusu 91 opaža se razlijevanje segmenata. Protoci za pokuse 91 i 103 dani su u tablici 32.

#### . 4.4.3.8. Omjer protoka 10

**Tablica 33** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 10$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
87	8	0,8	8,8
92	20	2	22
97	80	8	88
104	200	20	220



**Slika 52** Fotografije strujanja za pokuse: a) 87, b) 103, c)97, d) 104

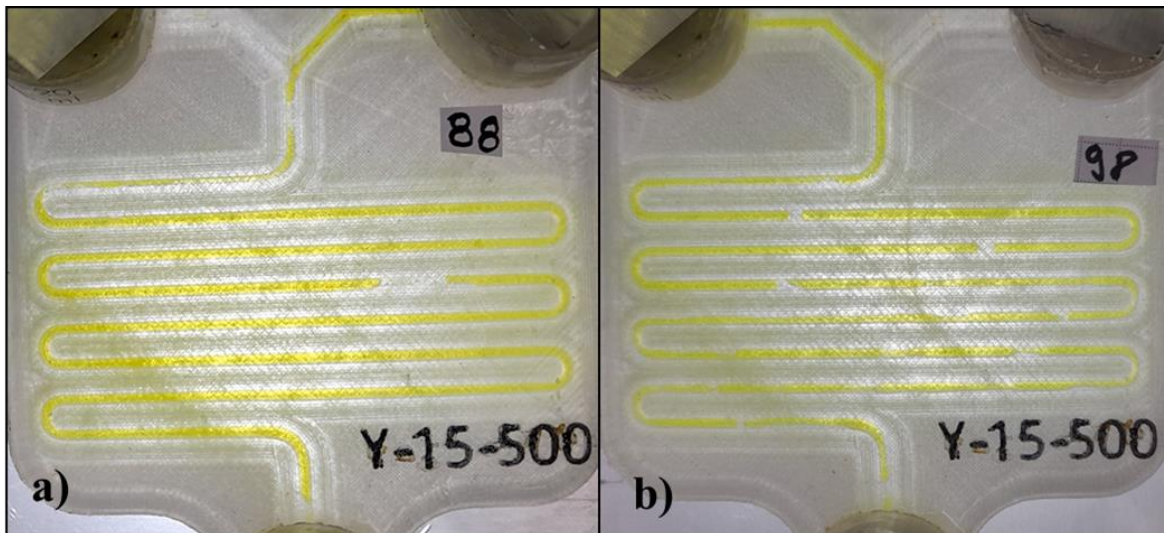
Na slici 52 prikazani su uzorci strujanja za pokuse 87,92,97 te 104, a u tablici 33 dani su protoci za navedene pokuse. U pokusu 87 (slika 52a) voda i dodekan struje segmentirano, do posljednje trećine reaktora gdje dolazi do razlijevanja segmenata. U pokusu 92 (slika 52b) razlijevanje je izgaženije te je tok nestabilniji. Međufazna površina okruglog je oblika te dodekan struju oko vode uz stijenku reaktora. U pokusu 97 (slika 52c) segmentirani tog se ranije narušava te zaostaju džepovi vodene faze. Dodekan struji u filmu oko vode. U pokusi 104 (slika 52d) uspostavljeno je segmentirano strujanje vode u filmu dodekana.



#### . 4.4.3.1. Omjer protoka 25

**Tablica 34** Protoci polarne (voda) i nepolarne (dodekan) faze za  $Q_p/Q_{np} = 10$  u reaktoru Y-15-500.

Pokus	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
88	20	0,8	20,8
98	200	8	208



**Slika 53** Fotografije strujanja za pokuse: a) 88 i b) 98

U pokusima 88 (slika 53a) i 98 (slika 53b) opaža se segmentirano strujanje. Formiranje segmenata odvija se na prvom zavoju. Duljine segmenata prate trend skraćivanja s povećanjem protoka. Protoci u pokusima 88 i 98 dani su u tablici 34. Duljine segmenata i ovisnost o protoku dane su u tablici 49. Pri protoku od  $20,8 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 53a) strujanje je stabilno. Povećanjem protoka za jedan red veličine na  $208 \text{ mL h}^{-1}$  (slika 28) dolazi do destabilizacije strujanja. U zadnjoj trećini reaktora dodekan moći stijenku cijevi milireaktora te segmenti polarne faze struje u filmu nepolarne faze.

#### 4.4.4. Usporedba vrste strujanja ovisno o protoku i vrsti milireaktora

Vrijeme zadržavanja,  $\tau$ , izračunato je prema jednadžbi (27):

$$\tau = V/Q_{uk} \times 60 \text{ min h}^{-1} \quad (27)$$

$\tau$  – vrijeme zadržavanja / min

$V$  – volumen reaktora / mL

$Q_{uk}$  – ukupni protok / mL h<sup>-1</sup>

Maksimalna vrijednost vremena zadržavanja je pri protoku od 0,16 mL h<sup>-1</sup> te za reaktore s promjerom cijevi od 2,5 mm iznosi 92,039 minuta, a za reaktor s promjerom cijevi iznosi 33,134 minuta. Minimalno vrijeme zadržavanja ostvaruje se pri protoku od 400 mL h<sup>-1</sup> te za reaktore s promjerom cijevi od 2,5 mm iznosi 0,368 minuta, a za reaktor s promjerom cijevi iznosi 0,133 minuta. U prilogu u tablici N dana su vremena zadržavanja za odgovarajuće protoke.

Brzine pojedine faze naspram stijenke reaktora izračunata je iz jednadžbe (28) te je ukupna brzina zbroj je brzina pojedinih faza.

$$v = Q/P \quad (28)$$

$v$  – brzina strujanja kapljevine naspram stijenke / m s<sup>-1</sup>

$Q$  – protok kapljevine / m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>

$P$  – površina poprečnog presjek cijevi reaktora / m<sup>2</sup>

Srednja gustoća kapljevina,  $\rho_s$ , te Srednja viskoznost kapljevina,  $\mu_s$ , izračunate su prema jednadžbama 29 i 30:

$$\rho_s = \rho_p \times \varphi_p + \rho_{np} \times \varphi_{np} \quad (29)$$

$\rho_s$  – srednja gustoća kapljevina / kg m<sup>-3</sup>

$\rho_{p/np}$  – gustoća polarne/nepolarne faze / kg m<sup>-3</sup>

$\varphi_{p/np}$  – volumni udio polarne/nepolarne faze

$$\mu_s = \mu_p \times \varphi_p + \mu_{np} \times \varphi_{np} \quad (30)$$

$\mu_s$  – srednja viskoznost kapljevina / Pa s

$\mu_{p/np}$  – viskoznost polarne/nepolarne faze / Pa

$\varphi_{p/np}$  – volumni udio polarne/nepolarne faze

Volumni udio izračunat je prema jednadžbi (31):

$$\varphi = \frac{Q}{Q_{uk}} \quad (31)$$

$\varphi$  – volumni udio faze

$Q$  – protok faze / mL h<sup>-1</sup>

$Q_{uk}$  – ukupni protok/ mL h<sup>-1</sup>

Bezdimenzijske značajke  $Re$ ,  $Ca$ ,  $We$  i  $Bo$  izračunate su prema jednadžbama (9-12). U tablici 35 dani su podaci za izračun hidrodinamičkih uvjeta.

**Tablica 35.** Parametri za izračun hidrodinamičkih uvjeta.

<b>Svojstva kapljevine</b>		
	$\mu / \text{Pa s}$	$\rho / \text{kg m}^{-3}$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,000911	997,3
<b>C<sub>12</sub>H<sub>26</sub></b>	0,001383	746,47
<b>Dimenzije reaktora</b>		
$d / \text{m}$	$V / \text{m}^3$	$P / \text{m}^2$
0,0025	$2,454 \cdot 10^{-6}$	$4,909 \cdot 10^{-6}$
0,0015	$8,836 \cdot 10^{-6}$	$1,767 \cdot 10^{-6}$
<b>Konstante</b>		
$g / \text{m s}^{-2}$	9,807	

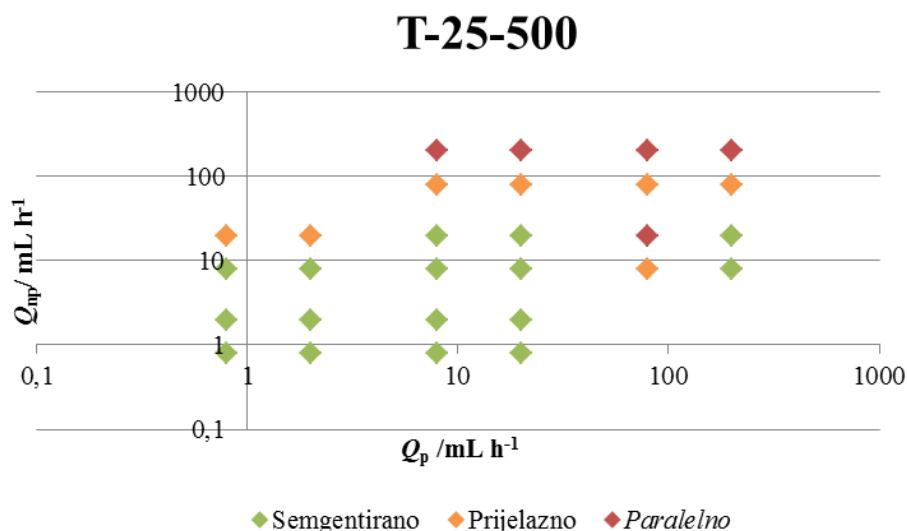
Rezultati analize hidrodinamičkih uvjeta za reaktore s promjerom cijevi 2,5 mm dani su u prilogu u tablici N, a za reaktor s promjerom cijevi 1,5 mm u tablici M. Vrijednosti  $Re$  za reaktore T-25-500 i Y-25-500 su između 0,172 i 43,016, za reaktor Y-15-500 između 0,287 i 71,693. Vrijednosti  $Ca$  se nalaze u rasponu  $3,049 \cdot 10^{-6} - 7,621 \cdot 10^{-4}$  za reaktore T-25-500 i Y-25-500 te  $8,468 \cdot 10^{-6} - 2,117 \cdot 10^{-3}$ . Vrijednosti  $We$  su u rasponu  $5,245 \cdot 10^{-7} - 3,278 \cdot 10^{-2}$  za reaktore s promjerom cijevi 2,5 mm te  $2,428 \cdot 10^{-6} - 1,518 \cdot 10^{-1}$  za reaktor s promjerom cijevi 1,5 mm. Vrijednosti  $Bo$  za reaktore T-25-500 i Y-25-500 su između 1,360 – 1,777 te 0,490 – 0,640 za reaktor Y-15-500.

Cijevi reaktora Y-15-500 uža je od cijevi ostala dva reaktora. Površinske interakcije više dolaze do izražaja zbog većeg omjera površine i volumena, a utjecaj gravitacije je manji. To je vidljivo i

iz vrijednosti bezdimenzijskih značajki  $Ca$ ,  $We$  i  $Bo$ . Duljina cijevi reaktora Y-15-500 jednaka je duljini cijevi reaktora s promjerom cijevi 2,5 mm pa je volumen reaktora Y-15-500 manji. Zbog manjeg volumena reaktora pri istom volumnom protoku kapljevine brzina kapljevine,  $v$ , je veća, vrijeme zadržavanja,  $\tau$ , je kraće. Zbog veće brzine strujanja kapljevine vrijednost  $Re$  je veća za reaktor Y-15-500 nego za reaktore T-25-500 i Y-25-500.

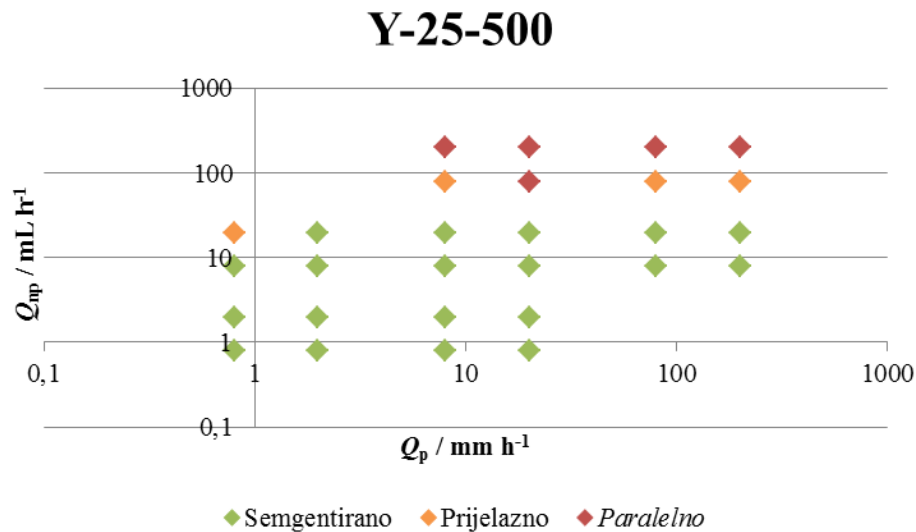
Na temelju vrijednosti bezdimenzijskih značajki zaključuje se kako je strujanje u svim reaktorima laminarno te da je međupovršinska napetost dominantna sila koja utječe vrstu strujanja. Za reaktor Y-15-500  $Bo > 1$  te je utjecaj gravitacije zanemariv. S druge strane za reaktore T-25-500 i Y-25-500, čiji je promjer cijevi 2,5 mm, gravitacija ima utjecaja. To je potvrđeno i opažajem pojave *paralelnog* strujanja u navedenim reaktorima.

Vizualnom analizom uočava se nekoliko trendova u tipu strujanja te duljini segmenta. Trendovi su povezani s protokom te omjerom protoka polarne i nepolarne faze. Povećanjem protoka strujanje prelazi iz segmentiranog u paralelno. Nadalje, povećanjem protoka duljina segmenata se smanjuje za isti omjer protoka polarne i nepolarne faze. Također, omjer duljina segmenata proporcionalan je s omjerom protoka faza. Vizualno uočeni trendovi matematički su kvantificirani. U prilogu u tablici N dane su duljine segmenata te omjer duljina segmenata u ovisnosti o protoku i omjeru protoka.



**Slika 54** Ovisnost vrste strujanja o protoku polarne i nepolarne faze za reaktor T-25-500.

Na slici 54 prikazana je ovisnost vrste strujanja o protoku polarne i nepolarne faze u reaktoru T-25-500. Protoci kod koji se javlja segmentirani tip strujanja označeni su zeleno, dok je prijelazno i paralelno strujanje označeno narančastom, odnosno crvenom bojom. Pri nižim vrijednostima protoka dominiraju sile međupovršinske napetosti te kapljevine teže smanjenju međufazne površine zbog čega je strujanje segmentirano. Povećanjem protoka raste vrijednost  $Ca$ ,  $Bo$  što ukazuje na povećanje utjecaja viskoznih sila i gravitacije te strujanje prelazi u paralelni režim. Segmentirano strujanje može se uspostaviti pri velikim protocima, no samo za velike omjere protoka polarne naspram nepolarne faze. *Outlayeri* ovog trenda su pokusi omjera protoka  $Q_p/Q_{np} = 80/8$  i  $Q_p/Q_{np} = 80/20$ . Kod ova dva pokusa strujanje je prijelazno, odnosno *paralelno*.



**Slika 55** Ovisnost vrste strujanja o protoku polarne i nepolarne faze za reaktor Y-25-500.

Na slici 55 prikazana je ovisnost vrste strujanja o protoku polarne i nepolarne faze u reaktoru Y-25-500. Ponašanje sustava slično je kao i u reaktoru T-25-500. Za niske i srednje protoke strujanje kod kojih su vrijednosti  $Ca$ ,  $We$  i  $Bo$  niže strujanje je segmentirano. Porastom protoka inercijski i gravitacijski utjecaji nadvladaju međufazne interakcije te strujanje prelazi iz segmentiranog u paralelno. Vizualnom analizom zapažen je velik utjecaj geometrije reaktora na tok. Do promjene režima strujanja niz reaktor dolazi na  $U$  zavojima. Zavoj predstavlja naglu promjenu smjera strujanja kapljevine, te je površina cijevi veća nego što je površina ravne cijevi iste duljine. Zbog promjene smjera strujanja i povećanja površine na zavoju mijenja se ravnoteža sila uspostavljena na ravnom dijelu cijevi reaktora. Rezultat je pojava *džepova* nepolarne faze na



vanjskom dijelu zavoja te razlijevanje polarnih segmenta iza zavoja kao što je prikazano na slici 56.



**Slika 56** Pojava razlijevanja segmenata (zaokruženo crveno) i stvaranja džepova (zaokruženo plavo)

U reaktoru, izrađenim od polimernog materijala te u kontaktu s nepolarnom kapljevnom, voda je u potpunosti hidrofobnom okruženju te ostvaruje slabe međumolekulske interakcije. Voda je polarna kapljevina te su molekule vode međusobno povezane jakim polarnim interakcijama i vodikovim vezama zbog čega je velika međufazna površinska napetost između vode ostatka sustava. Voda teži smanjenju međufazne površine s fluidom i stijenkama u sustavu. S druge strane dodekan je nepolaran te dobro moči površinu polimera. Međumolekulske interakcije molekula dodekana također su slabe. Zbog slabih interakcija, voda i dodekan pri laminarnom režimu strujanja mogu strujiti *paralelno* neovisno jedan o drugom, kao da struje u cijevi užeg promjera.

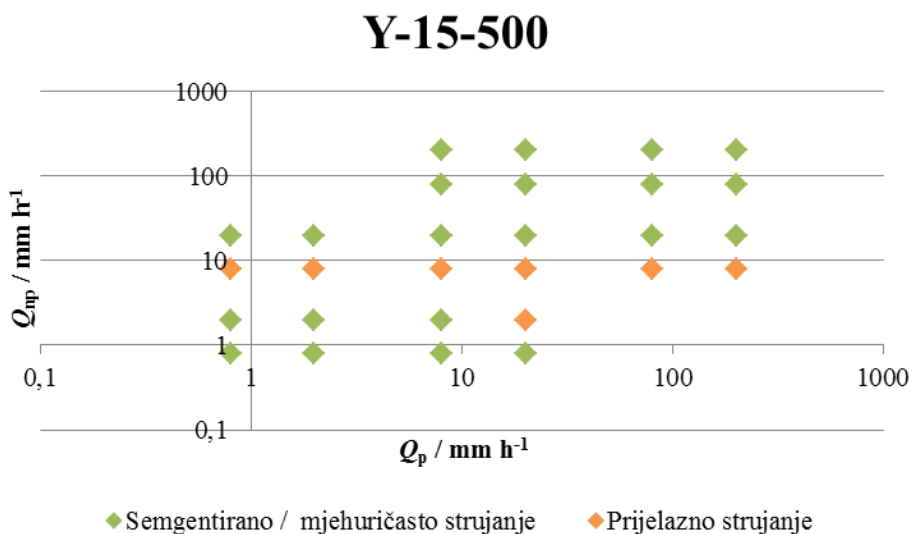
Rezultat slabih interakcija vode s dodekanom i polimerom, dobrog močenja površine polimera dodekanom te velike međupovršinske napetosti je pojava *džepova* nepolarne faze na zavojima te razlijevanja segmenata polarne faze. Naime, kako bi se smanjila dodirna površina vode i polimera, voda uvijek struji unutarnjom stranom zavoja čija je površina manja. Pošto voda struji na unutarnjoj strani zavoja dodekan ostaje na vanjskoj strani te moči površinu polimera. Zbog slabih interakcija vode i dodekana nailazeći segment vode ne može progurati dodekan na vanjskoj strani zavoja te zaostaje *džep* dodekana. Prolaskom vode po unutarnjoj strani zavoja dodirna površina vode i polimera je razmjerno mala. Kako bi vodena faza ponovo ispunila cijeli poprečni presjek cijevi mora se povećati dodirna površina što je nepovoljno. Stoga, kada se voda ponovo nađe u ravnom dijelu zadržava se na dijelu cijevi te ne ispunjava cijeli poprečni presjek

te time smanjuje međufaznu površinu. Zbog slabih interakcija, dodekan ne može "pogurati" vodu te struji uz nju. Na ovaj način dolazi do razlijevanja segmenta vode iza zavoja.

Pri malim protocima, brzina strujanja naspram stijenje je mala te viskozne i međumolekulske sile mogu održavati stabilnost vodenog segmenta. Povećanjem protoka, brzina strujanja naspram međumolekulske sile nisu dovoljno jake da održavaju stabilnost segmenta te se segment razlijeva. pri dovoljno velikim protocima razliveni segmenti ravnom dijelu cijevi međusobno se povezuju te nastupa valovito strujanje.

Navedenoj tezi u prilog idu grafovi ovisnosti režima strujanja o protoku na kojima se vidi da je strujanje pri niskim i srednjim vrijednostima protoka segmentirano, a pri visokim prijelazno i *paralelno*.

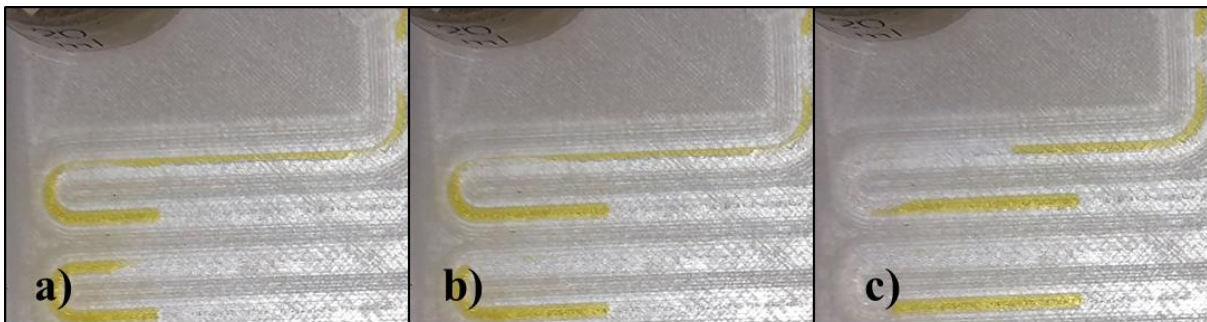
Pri konstrukciji milireaktora zavoji su postavljeni kako bi milireaktori bili što kompaktniji. Radijus  $U$  zavoja iznosi 1,25 mm te predstavlja naglu promjenu smjera strujanja kapljevina. Na temelju dosadašnjih opažanja i zaključaka ustvrđuje se kako je prisustvo i geometrija zavoja važan parametar koji utječe na vrstu i stabilnost strujanja u miliereaktorima, te je fenomene koji se javljaju na zavojima (formiranje segmenata, stvaranje *džepova* nepolarne faze i strujanje polarne faze s unutarnje strane zavoja) potrebno dodatno istražiti.



**Slika 57** Ovisnost vrste strujanja o protoku polarne i nepolarne faze za reaktor Y-15-500.

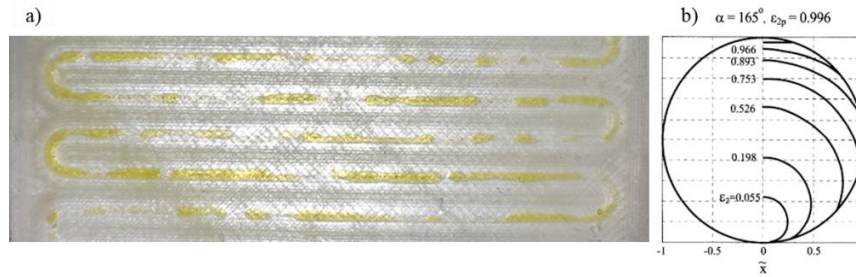
Na slici 55 prikazana je ovisnost vrste strujanja o protoku polarne i nepolarne faze u reaktoru Y-15-500. Strujanje je pretežito segmentirano osim u nekolicini pokusa gdje dolazi do pojave prijelaznog strujanja.

U reaktoru Y-15-500 tendencija vode da struji unutarnjom stranom zavoja manje je izražena. Pošto je cijev reaktora uža isti volumen kapljevine ispunjava veći udio poprečnog presjeka cijevi. Kada bi dolazilo do razlijevanja segmenata ispunjenost poprečnog presjeka bi se smanjila, a time i kontaktna površina, no razlijevanjem segment se produljuje. Povećanje kontaktne površine zbog produljenja segmenta razlijevanjem izražajnije je od smanjenja kontaktne površine uslijed smanjivanja ispunjenosti poprečnog presjeka ? pojasniti. Zbog toga se segmentirano strujanje održava i pri velikim protocima.



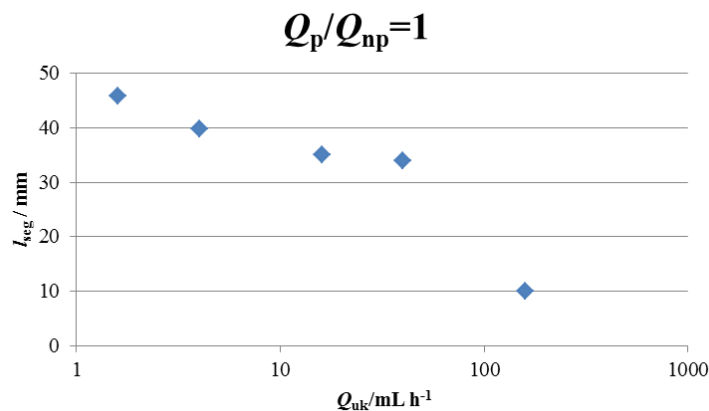
**Slika 58** Proces nastajanja segmenta: a) Stvaranje vrata , b) Stanjivanje vrata i stvaranje niti koja segment u nastajanju s kontinuiranim dijelom polarne faze, c) pucanje niti i uzvodni uzmak kontinuiranog dijela polarne faze.

Na slici 58 prikazan je proces nastajanja segmenta. Polarna faza prelazi na unutarnju stranu  $U$  zavoja te blokira prolaz nepolarnoj fazi. Nepolarna faza prodire u polarnu fazu te nastaje stanjene odnosno vrat. Nepolarna faza nastavlja ispunjavati sve veći dio poprečnog presjeka cijevi te stanjuje vrat polarne faze sve dok ne ostane tanka nit polarne faze koja povezuje kontinuirani dio polarne faze sa segmentnom u nastanku. Brzina strujanja polarne faze u niti vrlo je velika. Konačno dolazi do pucanja niti polarne faze te se fronta polarne faze povlači uzvodno. Nakon što se fronta polarne faze povukla ponovo počinje napredovati te se proces ponavlja. Proces formiranja segment vrlo je sličan procesu koji su opisali Garstecki i suradnici. [37]



**Slika 59 a)** Prikaz prijelaznog strujanja u reaktoru s cijevi promjer 1,5 mm b) oblik međufazne površine pri paralelnom strujanju za  $Bo \approx 1$  te veliki kontakti kut kapljevine s površinom. [33]

Na slici 59 prikazan je prijelazni tip strujanja u reaktoru Y-15-500 te teorijski izračunat oblik međufazne površine za  $Bo \approx 1$  te veliku vrijednost kontaktnog kuta između faza. Različiti segmenti prikazani na slici 59a zaobljenog su oblika te njihov poprečni presjek blizak je teorijski izračunatom obliku međufazne površine za slične uvjete.



**Slika 60** Ovisnost duljine segmenata polarne faze o protoku za reaktor T-25-500 krivi reaktor.

Duljine segmenta dane su u prilogu u tablicama 47 – 49. Iz danih podataka vidi se da je omjer duljine segmenta polarne faze,  $l_p$ , i duljine segmenta nepolarne faze,  $l_{np}$ , jednak omjeru protoka polarne i nepolarne faze,  $l_p/l_{np} = Q_p/Q_{np}$ . Opaža se i promjerna duljine segmenata s promjernom omjera protoka. Jednadžbu kojom se izračunava duljina segmenta pri određenom omjeru protoka faza dali su Garstecki i suradnici (jednadžba N) te su je Xu i suradnici modificirali (jednadžba M). [37,39] Osim omjera protoka polarne i nepolarne faze na duljinu segmenta utječe i ukupna vrijednost protoka. Pri konstantnom omjeru protoka faza, povećanje ukupnog protoka uzrokuje smanjenje duljine segmenata. Ovaj trend prikazan je na slici 60.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata vidljivo je da je aditivna proizvodnja jednostavan i brz način za proizvodnju milireaktora. Moguće je vrlo dobro kontrolirati proizvodne postavke čime se omogućava izrada precizne geometrije te po potrebi i istovjetnost ispisanih 3D modela. Takva kontrola nužna je kako bi se mogao i generirati odgovarajući tip strujanja što se postiže dizajnom reaktora u smislu njegovih protočnih dimenzija, geometrije i tipom ulaznog milimiješala.

Za predstavljene modelne fluide, korišteni polimerni materijal Durabio TM pokazao je zadovoljavajuća mehanička i kemijska svojstva. Otporan je na većinu organskih otapala te ugljikovodike. Osim toga, hidrofoban je što je dokazano ispitivanjem kontaktnog kuta u sustavu reaktor-dodekan-voda. Reaktori ispisani Durabio materijalom su uslojeni no između slojeva nije ostvarena hidraulička komunikacija čime je postignuta nepropusnost reaktora.

U pogledu određivanja tipa strujanja u sustavu reaktor-kapljevina-kapljevina, glavna značajka je dominacija pojedine sile (inercijska, kapilarna, viskozna, međupovršinska). Utjecaj spomenutih sila određen je eksperimentalno u slučaju međupovršinske napetosti, dok su ostale sile određene posredno preko geometrijskih značajki cijevi i zavoja reaktora. Prevladavanjem određenih sila u sustavu, moguće je postići odgovarajući tip strujanja. Također, određeno je kako u slučaju cijevi reaktora promjera manjeg od 2,5 mm, gravitacija nema utjecaja, što je potvrđeno i Bondovom značajkom. Kod takvih promjera cijevi, dominiraju kapilarne sile te je gravitaciju moguće zanemariti. Osim toga, vidljivo je i da smanjenje promjera cijevi pogoduje uspostavi segmentiranog strujanja.

U slučaju *paralelnog* strujanja, pokazano je kako povećanje brzine strujanja pogoduje stvaranju paralelizacije toka. Nadalje, promjenom volumnih omjera pojedine faze te ukupnim protokom kapljevina, dolazi i do promjene duljine i oblika segmenata. Na taj način, moguće je kontrolirati njihovu brzinu te dimenzije.

Uz prethodnu eksperimentalnu karakterizaciju korištenih fluida u milireaktoru moguće je predvidjeti ili zadati željenu vrstu strujanja što je vrlo bitno kod kemijskih procesa. To je vidljivo kod npr. prijelaznog režima strujanja koji osigurava veću međufaznu površinu fluida u kontaktu, što pogoduje bržem odvijanju kemijskih reakcija. Također, segmentirano strujanje javlja se kao

posljedica separacije nakon razbijanja emulzije. Uz dobru kontrolu procesa u smislu definiranja dimenzija segmenata i njihovog vremena zadržavanja, moguće je i zasebno prikupljanje pojedine faze.

## 6. LITERATURA

1. Lukić M., Optimiranje polimernih milireaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom, Doktorska disertacija, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska (2021), str. 2–48.
2. Pilipović A., Osnovni pojmovi, definicije i podjela postupaka aditivne proizvodnje i prototipova, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, Hrvatska (2013)
3. Alabdullah F., Fused Deposition Modeling (FDM) Mechanism, *Int. j. res. sci. eng.*, **7**, (2016) 41–43.
4. Scoggin, J.L., Engineering Tools to Further Neuroscientific Investigation, Doctoral Dissertation, Louisiana Tech University, USA (2018)
5. Wegner J., Ceylan S., Kirschning A., Ten key issues in modern flow chemistry, *ChemComm*, **47** (2011) 4583–4592.
6. Ehrfeld W., Hessel V., Löve H., *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, (2005) 1–69.
7. Shahidi S., Koch C., Bhattacharjee S., A milli-fluidic device for electrical impedance spectroscopy of complex liquids, *International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, San Diego, California, USA (2013) 1–6.
8. Colyer C., Tang T., Chiem N., Harrison D. J., Clinical potential of microchip capillary electrophoresis systems, *Electrophoresis*, **18** (1997) 1733–1741.
9. Chen L., Yang C., Xiao Y et al., Millifluidics, microfluidics, and nanofluidics: manipulating fluids at varying length scales, *Mater.Today Nano*, **16** (2021) 100–112.
10. Ren K., Dai W., Zhou J., Su J., Wu H., Whole-Teflon microfluidic chips, *Proc.Natl. Acad. Sci.* **108** (2011) 8162–8166.
11. Unger M.A., Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer softlithography, *Science*, **288** (2000) 113–116.
12. Tsuda S., Jaffery H., Doran D., Hezwani M., Robbins P.J., Yoshida M., Cronin L., Customizable 3D printed “Plug and Play” millifluidic devices for programmable fluidics, *PloS One*, **10** (2015) 40–53.
13. Fuad N.M., Carve M., Kaslin J., Wlodkowic D., Characterization of 3D-printed moulds for soft lithography of millifluidic devices, *Micromachines*, **9** (2018) 116–127.

14. Okafor O., Weilhard A., Fernandes J.A., Karjalainen E., Goodridge R., Sans V., Advanced reactor engineering with 3D printing for the continuous-flow synthesis of silver nanoparticles, *React. Chem. Eng.*, **2** (2017) 129–136.
15. Volpatti, L. R.; Yetisen, A. K. "Commercialization of microfluidic devices". *Trends Biotechnol.*, **32** (2014) 347–350.
16. Baumann M., Baxendale I. R., Laetitia J. Martin L. J., Steven V., Development of fluorination methods using continuous-flow microreactors, *Tetrahedron* **65** (2009) 6611–6625.
17. Kunz, U., Turek, T., Flow through reactors for organic chemistry: directly electrically heated tubular mini reactors as an enabling technology for organic synthesis. *Beilstein J. Org. Chem.*, **5** (2009) 70–77
18. Ceylan S., Friese C., Lammel C., Mazac K., Kirschning A., Inductive Heating for Organic Synthesis by Using Functionalized Magnetic Nanoparticles Inside Microreactors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8950–8953 (2008).
19. Knowles J. P., Elliott L. D., Booker-Milburn K. I., Flow photochemistry: Old light through new windows *Beilstein J. Org. Chem.*, **8** (2012) 2025–2052.
20. Oelgemöller, M., Shvydkiv O., Recent Advances in Microflow Photochemistry, *Molecules*, **16** (2011) 7522–7550.
21. Kirschning A., Solodenko W., Mennecke K., Combining Enabling Techniques in Organic Synthesis: Continuous Flow Processes with Heterogenized Catalysts, *Eur. J. Chem.*, **12** (2006) 5972–5990.
22. Petersen T. P., Ritzén, A., Ulven T., A Multistep Continuous-Flow System for Rapid On-Demand Synthesis of Receptor Ligands, *Org. Lett.*, **11** (2009) 5134–5137.
23. V. Hessel, Process windows – gate to maximizing process intensification via flow chemistry, *Chem. Eng. Technol.* **32** (2009) 1655-1681.
24. Speight J. G., Properties of Organic Compounds, *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, (2017) str. 203–261.
25. Vrsaljko D., Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama, Doktorska disertacija, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska (2008)



26. Leskovac M., predavanje Karakterizacija površine, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala, FKIT (2016)
27. Hessel V., Hardt S., Löwe H., Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions. Weinheim, Ger.: Wiley. 712 pp.
28. Ambwani D. S., Fort, Jr, T., , Pendant Drop Technique for Measuring Liquid Boundary Tensions, u: Good, R. J., Stromberg, R., Surface and colloid science, Springer (1979) 93–119.
29. Neumann A. V., Techniques of Measuring Contact Angles, Surface and Colloid Science, u: Good, R. J., Stromberg, R., Springer (1979) 31-91
30. Andreas J. M., Hauser E. A., Tucker W. B., Boundary tension by pendant drops, J. Phys. Chem. **42** (1938) 1001-1019.
31. Whitesides, G. M. The origins and the future of microfluidics. Nature, **442** (2006) 368–373.
32. Brauner N., Liquid–Liquid Two–Phase Flow Systems, u: V. Bertola, Modelling and Experimentation in Two-Phase Flow, Springer (2003) 221-279.
33. Tesfai J., Continuous, Passive Liquid-Liquid Extraction and Emulsion Separation Within Microfluidic and Millifluidic Devices, Master’s Theses, Bucknell University, Lewisburg, United States (2011)
34. Kreutzer M. T., Kapteijn F., Moulijn J. A., Heiszwolf J. J., Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, Chem. Eng. Sci. **60** (2005) 5895–5916.
35. Burns J. R., Ramshaw C., The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries, Lab Chip, **1** (2001) 10–15
36. Garstecki P., Fuerstman M. J., Stone H. A Whitesides G. M., Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up, Lab Chip, **6** (2006) 437–446.
37. Li Y., Yamane D., Li S et al., Geometric optimization of liquid-liquid slug flow in a flow-focusing millifluidic device for synthesis of nanomaterials, J. Chem. Eng., , **217** (2013) 447–459.

38. Xu J.H., Li S.W, Tan J., Luo G.S., Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping, *Microfluid. Nanofluid.* 5 (2008) 711–717.
39. Beretta A., Ferrari P., Galbiati L., P.A. Andreini, Horizontal Oil-Water Flow in Horizontal Small Diameter Tubes. *Flow Patterns, Int. Comm. Heat Mass Transfer*, **24** (1997) 223-229.

## 7. PRILOZI

Tablica 36 Plan pokusa za reaktor T-25-500.

reaktor T-25-500			
br	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_p/Q_{np}$
1	0,8	0,8	1
2	2	0,8	2,5
3	8	0,8	10
4	20	0,8	25
5	0,8	2	0,4
6	2	2	1
7	8	2	4
8	20	2	10
9	0,8	8	0,1
10	2	8	0,25
11	8	8	1
12	20	8	2,5
13	80	8	10
14	200	8	25
15	0,8	20	0,04
16	2	20	0,1
17	8	20	0,4
18	20	20	1
19	80	20	4
20	200	20	10
21	8	80	0,1
22	20	80	0,25
23	80	80	1
24	200	80	2,5
25	8	200	0,04
26	20	200	0,1
27	80	200	0,4
28	200	200	1

**Tablica 37** Plan pokusa za reaktor Y-25-500.

reaktor		Y-25-500	
br	$Q_p/\text{mL h}^{-1}$	$Q_{np}/\text{mL h}^{-1}$	$Q_p/Q_{np}$
57	0,8	0,8	1
58	2	0,8	2,5
59	8	0,8	10
60	20	0,8	25
61	0,8	2	0,4
62	2	2	1
63	8	2	4
64	20	2	10
65	0,8	8	0,1
66	2	8	0,25
67	8	8	1
68	20	8	2,5
69	80	8	10
70	200	8	25
71	0,8	20	0,04
72	2	20	0,1
73	8	20	0,4
74	20	20	1
75	80	20	4
76	200	20	10
77	8	80	0,1
78	20	80	0,25
79	80	80	1
80	200	80	2,5
81	8	200	0,04
82	20	200	0,1
83	80	200	0,4
84	200	200	1

**Tablica 38** Plan pokusa za reaktor Y-15-500

<b>reaktor Y-15-500</b>			
<b>br</b>	<b><math>Q_p/\text{mL h}^{-1}</math></b>	<b><math>Q_{np}/\text{mL h}^{-1}</math></b>	<b><math>Q_p/Q_{np}</math></b>
85	0.8	0.8	1
86	2	0.8	2.5
87	8	0,8	10
88	20	0,8	25
89	0,8	2	0,4
90	2	2	1
91	8	2	4
92	20	2	10
93	0,8	8	0,1
94	2	8	0,25
95	8	8	1
96	20	8	2,5
97	80	8	10
98	200	8	25
99	0,8	20	0,04
100	2	20	0,1
101	8	20	0,4
102	20	20	1
103	80	20	4
104	200	20	10
105	8	80	0,1
106	20	80	0,25
107	80	80	1
108	200	80	2,5
109	8	200	0,04
110	20	200	0,1
111	80	200	0,4
112	200	200	1

**Tablica 39** Ovisnost volumena i mase o vremenu za idealnu pumpu

<b>Idealna pumpa</b>					
<i>t</i> / min	<i>V</i> / mL	<i>m</i> / g			
0	0,000	0.000	41	136,667	136,298
1	3,333	3.324	42	140,000	139,622
2	6,667	6.649	43	143,333	142,946
3	10,000	9.973	44	146,667	146,271
4	13,333	13.297	45	150,000	149,595
5	16,667	16.622	46	153,333	152,919
6	20,000	19.946	47	156,667	156,244
7	23,333	23.270	48	160,000	159,568
8	26,667	26.595	49	163,333	162,892
9	30,000	29.919	50	166,667	166,217
10	33,333	33.243	51	170,000	169,541
11	36,667	36.568	52	173,333	172,865
12	40,000	39.892	53	176,667	176,190
13	43,333	43.216	54	180,000	179,514
14	46,667	46.541	55	183,333	182,838
15	50,000	49.865	56	186,667	186,163
16	53,333	53.189	57	190,000	189,487
17	56,667	56.514	58	193,333	192,811
18	60,000	59.838	59	196,667	196,136
19	63,333	63.162	60	200,000	199,460
20	66,667	66.487	61	203,333	202,784
21	70,000	69.811	62	206,667	206,109
22	73,333	73.135	63	210,000	209,433
23	76,667	76.460	64	213,333	212,757
24	80,000	79.784	65	216,667	216,082
25	83,333	83,108	66	220,000	219,406
26	86,667	86,433	67	223,333	222,730
27	90,000	89,757	68	226,667	226,055
28	93,333	93,081	69	230,000	229,379
29	96,667	96,406	70	233,333	232,703
30	100,000	99,730	71	236,667	236,028
31	103,333	103,054	72	240,000	239,352
32	106,667	106,379	73	243,333	242,676
33	110,000	109,703	74	246,667	246,001
34	113,333	113,027	75	250,000	249,325
35	116,667	116,352	76	253,333	252,649
36	120,000	119,676	77	256,667	255,974
37	123,333	123,000	78	260,000	259,298
38	126,667	126,325	79	263,333	262,622
39	130,000	129,649	80	266,667	265,947
40	133,333	132,973	81	270,000	269,271
			82	273,333	272,595
			83	276,667	275,920

<b>84</b>	280,000	279,244
<b>85</b>	283,333	282,568
<b>86</b>	286,667	285,893
<b>87</b>	290,000	289,217
<b>88</b>	293,333	292,541
<b>89</b>	296,667	295,866
<b>90</b>	300,000	299,190
<b>91</b>	303,333	302,514

<b>92</b>	306,667	305,839
<b>93</b>	310,000	309,163
<b>94</b>	313,333	312,487
<b>95</b>	316,667	315,812
<b>96</b>	320,000	319,136
<b>97</b>	323,333	322,460
<b>98</b>	326,667	325,785
<b>99</b>	330,000	329,109



**Tablica 40** Ovisnost mase i trenutnog prirasta mase o vremenu za pumpu pI.

<b>Pumpa pI</b>		
<b><i>t</i> / min</b>	<b><i>m</i> / g</b>	<b><math>\Delta m</math> / g</b>
<b>0</b>	0,000	3,351
<b>1</b>	3,351	3,335
<b>2</b>	6,686	3,309
<b>3</b>	9,995	3,352
<b>4</b>	13,347	3,336
<b>5</b>	16,683	3,324
<b>6</b>	20,007	3,303
<b>7</b>	23,310	3,337
<b>8</b>	26,647	3,304
<b>9</b>	29,951	3,318
<b>10</b>	33,269	3,337
<b>11</b>	36,606	3,308
<b>12</b>	39,914	3,322
<b>13</b>	43,236	3,369
<b>14</b>	46,605	3,300
<b>15</b>	49,905	3,343
<b>16</b>	53,248	3,350
<b>17</b>	56,598	3,287
<b>18</b>	59,885	3,344
<b>19</b>	63,229	3,286
<b>20</b>	66,515	3,365
<b>21</b>	69,880	3,328
<b>22</b>	73,208	3,330
<b>23</b>	76,538	3,383
<b>24</b>	79,921	3,314
<b>25</b>	83,235	3,360
<b>26</b>	86,595	3,335
<b>27</b>	89,930	3,321
<b>28</b>	93,251	3,325
<b>29</b>	96,576	3,365
<b>30</b>	99,941	3,335
<b>31</b>	103,276	3,325
<b>32</b>	106,601	3,388
<b>33</b>	109,989	3,321
<b>34</b>	113,310	3,350
<b>35</b>	116,660	3,312
<b>36</b>	119,972	3,378
<b>37</b>	123,350	3,308
<b>38</b>	126,658	3,498
<b>39</b>	130,156	3,237
<b>40</b>	133,393	3,357
<b>41</b>	136,750	3,343
<b>42</b>	140,093	3,352
<b>43</b>	143,445	3,329
<b>44</b>	146,774	3,337
<b>45</b>	150,111	3,390
<b>46</b>	153,501	3,508
<b>47</b>	157,009	3,173
<b>48</b>	160,182	3,368
<b>49</b>	163,550	3,336
<b>50</b>	166,886	3,321
<b>51</b>	170,207	3,336
<b>52</b>	173,543	3,370
<b>53</b>	176,913	3,332
<b>54</b>	180,245	3,345
<b>55</b>	183,590	3,375
<b>56</b>	186,965	3,346
<b>57</b>	190,311	3,333
<b>58</b>	193,644	3,380
<b>59</b>	197,024	3,343
<b>60</b>	200,367	3,327
<b>61</b>	203,694	3,365
<b>62</b>	207,059	3,313
<b>63</b>	210,372	3,469
<b>64</b>	213,841	3,284
<b>65</b>	217,125	3,354
<b>66</b>	220,479	3,320
<b>67</b>	223,799	3,329
<b>68</b>	227,128	3,343
<b>69</b>	230,471	3,353
<b>70</b>	233,824	3,335
<b>71</b>	237,159	3,635
<b>72</b>	240,794	3,114
<b>73</b>	243,908	3,329
<b>74</b>	247,237	3,386
<b>75</b>	250,623	3,306
<b>76</b>	253,929	3,347
<b>77</b>	257,276	3,359
<b>78</b>	260,635	3,359
<b>79</b>	263,994	3,563
<b>80</b>	267,557	3,165
<b>81</b>	270,722	3,348
<b>82</b>	274,070	3,333
<b>83</b>	277,403	3,380

<b>84</b>	280,783	3,320
<b>85</b>	284,103	3,371
<b>86</b>	287,474	3,316
<b>87</b>	290,790	3,688
<b>88</b>	294,478	3,051
<b>89</b>	297,529	3,334
<b>90</b>	300,863	3,378
<b>91</b>	304,241	3,339

<b>92</b>	307,580	3,369
<b>93</b>	310,949	3,343
<b>94</b>	314,292	3,346
<b>95</b>	317,638	3,333
<b>96</b>	320,971	3,500
<b>97</b>	324,471	3,244
<b>98</b>	327,715	3,346
<b>99</b>	331,061	

**Tablica 41** Ovisnost mase i trenutnog prirasta mase o vremenu za pumpu pI

<b>Pumpa pII</b>					
<i>t</i> / min	<i>m</i> / g	$\Delta m$ / g			
0	0,000	3,023	41	138,127	3,373
1	3,023	3,377	42	141,500	3,389
2	6,400	3,346	43	144,889	3,374
3	9,746	3,404	44	148,263	3,357
4	13,150	3,343	45	151,620	3,396
5	16,493	3,371	46	155,016	3,344
6	19,864	3,397	47	158,360	3,437
7	23,261	3,374	48	161,797	3,367
8	26,635	3,392	49	165,164	3,355
9	30,027	3,339	50	168,519	3,393
10	33,366	3,419	51	171,912	3,380
11	36,785	3,351	52	175,292	3,351
12	40,136	3,388	53	178,643	3,390
13	43,524	3,372	54	182,033	3,370
14	46,896	3,410	55	185,403	3,387
15	50,306	3,343	56	188,790	3,579
16	53,649	3,403	57	192,369	3,337
17	57,052	3,345	58	195,706	3,417
18	60,397	3,358	59	199,123	3,362
19	63,755	3,422	60	202,485	3,372
20	67,177	3,362	61	205,857	3,381
21	70,539	3,378	62	209,238	3,384
22	73,917	3,377	63	212,622	3,381
23	77,294	3,394	64	216,003	3,402
24	80,688	3,337	65	219,405	3,371
25	84,025	3,379	66	222,776	3,369
26	87,404	3,380	67	226,145	3,415
27	90,784	3,376	68	229,560	3,350
28	94,160	3,353	69	232,910	3,375
29	97,513	3,408	70	236,285	3,370
30	100,921	3,345	71	239,655	3,352
31	104,266	3,395	72	243,007	3,390
32	107,661	3,386	73	246,397	3,393
33	111,047	3,369	74	249,790	3,396
34	114,416	3,352	75	253,186	3,364
35	117,768	3,405	76	256,550	3,380
36	121,173	3,394	77	259,930	3,404
37	124,567	3,353	78	263,334	3,354
38	127,920	3,399	79	266,688	3,354
39	131,319	3,417	80	270,042	3,438
40	134,736	3,391	81	273,480	3,347
			82	276,827	3,394
			83	280,221	3,385

<b>84</b>	283,606	3,372
<b>85</b>	286,978	3,383
<b>86</b>	290,361	3,409
<b>87</b>	293,770	3,374
<b>88</b>	297,144	3,409
<b>89</b>	300,553	3,348
<b>90</b>	303,901	3,378
<b>91</b>	307,279	3,391

<b>92</b>	310,670	3,359
<b>93</b>	314,029	3,398
<b>94</b>	317,427	3,367
<b>95</b>	320,794	3,351
<b>96</b>	324,145	3,383
<b>97</b>	327,528	3,377
<b>98</b>	330,905	2,983
<b>99</b>	333,888	-

**Tablica 42** Trenutni protoci i relativne postotne pogreške pumpi pI i pII.

Pumpa pI		Pumpa pII	
$Q_{pI}/\text{mL h}^{-1}$	$\varepsilon\%$	$Q_{pII}/\text{mL h}^{-1}$	$\varepsilon\%$
-	-	-	-
201,604	0,802	193,302	-3,350
201,123	0,562	194,951	-2,525
200,441	0,221	196,879	-1,561
200,747	0,374	197,784	-1,108
200,738	0,369	198,452	-0,774
200,612	0,306	199,178	-0,411
200,341	0,170	199,920	-0,0401
200,394	0,197	200,303	0,152
200,214	0,107	200,722	0,361
200,154	0,077	200,738	0,369
200,210	0,105	201,189	0,595
200,110	0,055	201,223	0,612
200,091	0,046	201,424	0,712
200,276	0,138	201,527	0,763
200,160	0,080	201,769	0,884
200,221	0,110	201,728	0,864
200,298	0,149	201,905	0,953
200,157	0,079	201,868	0,934
200,211	0,106	201,877	0,938
200,085	0,043	202,767	1,038
200,198	0,099	202,086	1,043
200,199	0,099	202,138	1,069
200,205	0,102	202,182	1,091
200,343	0,172	202,266	1,133
200,305	0,152	202,206	1,103
200,376	0,188	202,248	1,123
200,385	0,193	202,288	1,144
200,365	0,182	202,318	1,159
200,353	0,177	202,297	1,149
200,423	0,212	202,388	1,194
200,430	0,215	202,352	1,176
200,418	0,209	202,411	1,205
200,521	0,261	202,450	1,225
200,500	0,250	202,457	1,229
200,530	0,265	202,435	1,217
200,495	0,247	202,502	1,251
200,569	0,284	202,547	1,274
200,528	0,264	202,526	1,263
200,782	0,391	202,576	1,288

200,631	0,316	202,651	1,326
200,664	0,332	202,684	1,342
200,675	0,337	202,690	1,345
200,698	0,349	202,718	1,359
200,688	0,344	202,724	1,362
200,690	0,345	202,707	1,354
200,761	0,380	202,742	1,371
200,980	0,490	202,709	1,355
200,770	0,385	202,794	1,397
200,807	0,404	202,789	1,395
200,805	0,403	202,770	1,385
200,786	0,393	202,797	1,398
200,784	0,392	202,808	1,403
200,821	0,411	202,785	1,392
200,814	0,407	202,807	1,403
200,822	0,411	202,805	1,403
200,862	0,431	202,823	1,411
200,870	0,435	203,042	1,521
200,864	0,432	203,003	1,501
200,906	0,453	203,046	1,523
200,909	0,455	203,033	1,517
200,897	0,449	203,031	1,515
200,922	0,461	203,037	1,518
200,897	0,448	203,045	1,523
201,019	0,509	203,051	1,526
200,966	0,483	203,076	1,538
200,978	0,489	203,072	1,536
200,960	0,480	203,066	1,533
200,950	0,475	203,101	1,551
200,952	0,476	203,079	1,539
200,963	0,482	203,078	1,539
200,959	0,479	203,074	1,537
201,205	0,602	203,054	1,527
201,015	0,508	203,066	1,533
201,005	0,503	203,081	1,540
201,041	0,521	203,097	1,549
201,013	0,506	203,088	1,544
201,018	0,509	203,091	1,546
201,031	0,516	203,113	1,557
201,045	0,522	203,096	1,548
201,211	0,606	203,080	1,540
201,078	0,539	203,126	1,563

<b>201,082</b>	0,541	203,105	1,552
<b>201,075</b>	0,538	203,118	1,559
<b>201,102</b>	0,551	203,124	1,562
<b>201,086</b>	0,543	203,121	1,561
<b>201,106</b>	0,553	203,126	1,563
<b>201,088</b>	0,544	203,149	1,574
<b>201,324</b>	0,662	203,147	1,573
<b>201,124</b>	0,562	203,167	1,584
<b>201,118</b>	0,559	203,149	1,575

<b>201,142</b>	0,571	203,150	1,575
<b>201,139</b>	0,569	203,159	1,580
<b>201,155</b>	0,578	203,148	1,574
<b>201,155</b>	0,578	203,162	1,581
<b>201,157</b>	0,578	203,155	1,578
<b>201,150</b>	0,575	203,139	1,570
<b>201,247</b>	0,624	203,143	1,572
<b>201,185</b>	0,593	203,143	1,572
<b>201,186</b>	0,593	202,904	1,452

**Tablica 43** Postotna razlika protoka pumpi pI i pII u vremenu.

$t / \text{min}$	$\Delta Q\%$				
0	-	42	1,004	85	1,012
1	-4,118	43	1,007	86	1,004
2	-3,069	44	1,014	87	1,025
3	-1,777	45	1,005	88	0,905
4	-1,476	46	0,987	89	1,016
5	-1,139	47	0,860	90	1,010
6	-0,715	48	1,008	91	0,999
7	-0,210	49	0,987	92	1,005
8	-0,045	50	0,979	93	0,991
9	0,254	51	1,002	94	0,997
10	0,292	52	1,008	95	0,994
11	0,489	53	0,978	96	0,989
12	0,556	54	0,992	97	0,942
13	0,666	55	0,988	98	0,973
14	0,624	56	0,976	99	0,854
15	0,804	57	1,081		
16	0,753	58	1,065		
17	0,802	59	1,065		
18	0,855	60	1,057		
19	0,832	61	1,062		
20	0,995	62	1,052		
21	0,943	63	1,070		
22	0,968	64	1,011		
23	0,988	65	1,050		
24	0,960	66	1,042		
25	0,949	67	1,048		
26	0,934	68	1,071		
27	0,950	69	1,058		
28	0,975	70	1,053		
29	0,970	71	1,052		
30	0,981	72	0,919		
31	0,959	73	1,020		
32	0,994	74	1,033		
33	0,962	75	1,023		
34	0,976	76	1,032		
35	0,950	77	1,032		
36	1,001	78	1,036		
37	0,987	79	1,020		
38	0,996	80	0,929		
39	0,894	81	1,019		
40	1,007	82	1,006		
41	1,007	83	1,016		
		84	1,005		



**Tablica 44** Protok te odgovarajuća vremena zadržavanja za reaktore s promjerom cijevi 2,5 mm ( $\tau_{2,5}$ ) te reaktor s promjerom cijevi 1,5 mm ( $\tau_{1,5}$ ).

$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$	$\tau / \text{min}$	$\tau / \text{min}$
<b>1,6</b>	92,039	33,134
<b>2,8</b>	52,594	18,934
<b>4</b>	36,816	13,254
<b>8,8</b>	16,734	6,024
<b>10</b>	14,726	5,301
<b>16</b>	9,204	3,313
<b>20,8</b>	7,080	2,549
<b>22</b>	6,694	2,410
<b>28</b>	5,259	1,893
<b>40</b>	3,682	1,325
<b>88</b>	1,673	0,602
<b>100</b>	1,473	0,530
<b>160</b>	0,920	0,331
<b>208</b>	0,708	0,255
<b>220</b>	0,669	0,241
<b>280</b>	0,526	0,189
<b>400</b>	0,368	0,133

**Tablica 45** Rezultati analize hidrodinamičkih uvjeta u milireaktorima promjera cijevi 2,5 mm (T-25-500 i Y-25-500).

$Q_{uk}/\text{mL h}^{-1}$	$v_{uk}/\text{m s}^{-1}$	$Re$	$Ca$	$We$	$Bo$
20,8	$1,177 \cdot 10^{-3}$	1,630	$4,72 \cdot 10^{-5}$	$7,688 \cdot 10^{-5}$	1,360
208	$1,177 \cdot 10^{-2}$	16,299	0,000472	$7,688 \cdot 10^{-3}$	1,360
8,8	$4,980 \cdot 10^{-4}$	0,715	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$1,400 \cdot 10^{-5}$	1,384
22	$1,245 \cdot 10^{-3}$	1,786	$4, \cdot 10^{-5}$	$8,750 \cdot 10^{-5}$	1,384
88	$4,980 \cdot 10^{-3}$	7,145	0,000196	$1,400 \cdot 10^{-3}$	1,384
220	$1,245 \cdot 10^{-2}$	17,863	0,00049	$8,750 \cdot 10^{-3}$	1,384
10	$5,659 \cdot 10^{-4}$	0,874	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,872 \cdot 10^{-5}$	1,433
100	$5,659 \cdot 10^{-3}$	8,745	0,000214	$1,872 \cdot 10^{-3}$	1,433
2,8	$1,584 \cdot 10^{-4}$	0,260	$5,81 \cdot 10^{-6}$	$1,507 \cdot 10^{-6}$	1,472
28	$1,584 \cdot 10^{-3}$	2,596	$5,81 \cdot 10^{-5}$	$1,507 \cdot 10^{-4}$	1,472
280	$1,584 \cdot 10^{-2}$	25,962	0,000581	$1,507 \cdot 10^{-2}$	1,472
1,6	$9,054 \cdot 10^{-5}$	0,172	$3,05 \cdot 10^{-6}$	$5,245 \cdot 10^{-7}$	1,569
4	$2,264 \cdot 10^{-4}$	0,430	$7,62 \cdot 10^{-6}$	$3,278 \cdot 10^{-6}$	1,569
16	$9,054 \cdot 10^{-4}$	1,721	$3,05 \cdot 10^{-5}$	$5,245 \cdot 10^{-5}$	1,569
40	$2,264 \cdot 10^{-3}$	4,302	$7,62 \cdot 10^{-5}$	$3,278 \cdot 10^{-4}$	1,569
160	$9,054 \cdot 10^{-3}$	17,206	0,000305	$5,245 \cdot 10^{-3}$	1,569
400	$2,264 \cdot 10^{-2}$	43,016	0,000762	$3,278 \cdot 10^{-2}$	1,569
2,8	$1,584 \cdot 10^{-4}$	0,351	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$1,705 \cdot 10^{-6}$	1,665
28	$1,584 \cdot 10^{-3}$	3,506	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$1,705 \cdot 10^{-4}$	1,665
280	$1,584 \cdot 10^{-2}$	35,063	0,000486	$1,705 \cdot 10^{-2}$	1,665
10	$5,659 \cdot 10^{-4}$	1,333	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,226 \cdot 10^{-5}$	1,704
100	$5,659 \cdot 10^{-3}$	13,330	0,000167	$2,226 \cdot 10^{-3}$	1,704
8,8	$4,980 \cdot 10^{-4}$	1,272	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$1,773 \cdot 10^{-5}$	1,753
22	$1,245 \cdot 10^{-3}$	3,180	$3,49 \cdot 10^{-5}$	$1,108 \cdot 10^{-4}$	1,753
88	$4,980 \cdot 10^{-3}$	12,722	0,000139	$1,773 \cdot 10^{-3}$	1,753
220	$1,240 \cdot 10^{-2}$	31,804	0,000349	$1,108 \cdot 10^{-2}$	1,753
20,8	$1,177 \cdot 10^{-3}$	3,129	$3,21 \cdot 10^{-5}$	$1,004 \cdot 10^{-4}$	1,777
208	$1,177 \cdot 10^{-2}$	31,289	0,000321	$1,004 \cdot 10^{-2}$	1,777

**Tablica 46** Rezultati analize hidrodinamičkih uvjeta u milireктору promjera cijevi 1,5 mm (Y-15-500).

$Q_p/Q_{np}$	$Q_{uk}/mL\ h^{-1}$	$v_{uk}/m\ s^{-1}$	$Re$	$Ca$	$We$	$Bo$
<b>0,04</b>	20,8	$3,270 \cdot 10^{-3}$	2,716	$1,310 \cdot 10^{-4}$	$3,559 \cdot 10^{-4}$	0,490
<b>0,04</b>	208	$3,270 \cdot 10^{-2}$	27,164	$1,310 \cdot 10^{-3}$	$3,559 \cdot 10^{-2}$	0,490
<b>0,1</b>	8,8	$1,383 \cdot 10^{-3}$	1,191	$5,443 \cdot 10^{-5}$	$6,481 \cdot 10^{-5}$	0,498
<b>0,1</b>	22	$3,458 \cdot 10^{-3}$	2,977	$1,361 \cdot 10^{-4}$	$4,051 \cdot 10^{-4}$	0,498
<b>0,1</b>	88	$1,383 \cdot 10^{-2}$	11,909	$5,443 \cdot 10^{-4}$	$6,481 \cdot 10^{-3}$	0,498
<b>0,1</b>	220	$3,458 \cdot 10^{-2}$	29,772	$1,361 \cdot 10^{-3}$	$4,051 \cdot 10^{-2}$	0,498
<b>0,25</b>	10	$1,572 \cdot 10^{-3}$	1,457	$5,947 \cdot 10^{-5}$	$8,667 \cdot 10^{-5}$	0,516
<b>0,25</b>	100	$1,572 \cdot 10^{-2}$	14,575	$5,947 \cdot 10^{-4}$	$8,667 \cdot 10^{-3}$	0,516
<b>0,4</b>	2,8	$4,401 \cdot 10^{-4}$	0,433	$1,613 \cdot 10^{-5}$	$6,979 \cdot 10^{-6}$	0,530
<b>0,4</b>	28	$4,401 \cdot 10^{-3}$	4,327	$1,613 \cdot 10^{-4}$	$6,979 \cdot 10^{-4}$	0,530
<b>0,4</b>	280	$4,401 \cdot 10^{-3}$	43,271	$1,613 \cdot 10^{-3}$	$6,979 \cdot 10^{-2}$	0,530
<b>1</b>	1,6	$2,515 \cdot 10^{-4}$	0,287	$8,468 \cdot 10^{-6}$	$2,428 \cdot 10^{-6}$	0,565
<b>1</b>	4	$6,288 \cdot 10^{-4}$	0,717	$2,117 \cdot 10^{-5}$	$1,518 \cdot 10^{-5}$	0,565
<b>1</b>	16	$2,515 \cdot 10^{-3}$	2,868	$8,468 \cdot 10^{-5}$	$2,428 \cdot 10^{-4}$	0,565
<b>1</b>	40	$6,288 \cdot 10^{-3}$	7,169	$2,117 \cdot 10^{-4}$	$1,518 \cdot 10^{-3}$	0,565
<b>1</b>	160	$2,515 \cdot 10^{-2}$	28,677	$8,468 \cdot 10^{-4}$	$2,428 \cdot 10^{-2}$	0,565
<b>1</b>	400	$6,288 \cdot 10^{-2}$	71,693	$2,117 \cdot 10^{-3}$	$1,518 \cdot 10^{-1}$	0,565
<b>2,5</b>	2,8	$4,401 \cdot 10^{-4}$	0,584	$1,351 \cdot 10^{-5}$	$7,895 \cdot 10^{-6}$	0,600
<b>2,5</b>	28	$4,401 \cdot 10^{-3}$	5,844	$1,351 \cdot 10^{-4}$	$7,895 \cdot 10^{-4}$	0,600
<b>2,5</b>	280	$4,401 \cdot 10^{-2}$	58,439	$1,351 \cdot 10^{-3}$	$7,895 \cdot 10^{-2}$	0,600
<b>4</b>	10	$1,572 \cdot 10^{-3}$	2,222	$4,638 \cdot 10^{-5}$	$1,030 \cdot 10^{-4}$	0,613
<b>4</b>	100	$1,572 \cdot 10^{-2}$	22,216	$4,638 \cdot 10^{-4}$	$1,030 \cdot 10^{-2}$	0,613
<b>10</b>	8,8	$1,383 \cdot 10^{-3}$	2,120	$3,872 \cdot 10^{-5}$	$8,210 \cdot 10^{-5}$	0,631
<b>10</b>	22	$3,458 \cdot 10^{-3}$	5,301	$9,681 \cdot 10^{-5}$	$5,132 \cdot 10^{-4}$	0,631
<b>10</b>	88	$1,383 \cdot 10^{-3}$	21,203	$3,872 \cdot 10^{-4}$	$8,210 \cdot 10^{-3}$	0,631
<b>10</b>	220	$3,458 \cdot 10^{-3}$	53,007	$9,681 \cdot 10^{-4}$	$5,132 \cdot 10^{-2}$	0,631
<b>25</b>	20,8	$3,270 \cdot 10^{-3}$	5,215	$8,915 \cdot 10^{-5}$	$4,649 \cdot 10^{-4}$	0,640
<b>25</b>	208	$3,270 \cdot 10^{-2}$	52,148	$8,915 \cdot 10^{-4}$	$4,649 \cdot 10^{-2}$	0,640

**Tablica 47** Ovisnost duljine segmenta o omjeru protoka i ukupnom protoku za reaktor T-25-500.

reaktor			T-25-500		
br	$l_p / \text{mm}$	$l_{np} / \text{mm}$	$l_p / l_{np}$	$Q_p / Q_{np}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
15	20,479	-	-	0,04	20,8
25	-	-	-	0,04	208
9	24,850	258,761	0,096	0,1	8,8
16	22,126	-	-	0,1	22
21	11,493	-	-	0,1	88
26				0,1	220
10	27,557	207,210	0,133	0,25	10
22	11,747	-	-	0,25	100
5	29,154	120,165	0,243	0,4	2,8
17	42,184	123,670	0,341	0,4	28
27	-	-	-	0,4	280
1	45,897	46,113	0,995	1	1,6
6	39,741	37,449	1,061	1	4
11	35,113	39,736	0,884	1	16
18	33,923	46,231	0,734	1	40
23	9,967	12,111	0,823	1	160
28	-	-	-	1	400
2	104,282	48,142	2,166	2,5	2,8
12	47,903	20,908	2,291	2,5	28
24	10,240	4,8513	2,111	2,5	280
7	62,833	18,291	3,435	4	10
19	-	-	-	4	100
3	211,576	16,909	12,513	10	8,8
8	47,264	4,860	9,725	10	22
13	28,838	6,931	4,161	10	88
20	18,613	2,780	6,694	10	220
4	372,600	14,920	24,973	25	20,8
14	57,597	2,646	21,768	25	208

**Tablica 48** Ovisnost duljine segmenta o omjeru protoka i ukupnom protoku za reaktor Y-25-500.

reaktor			Y-25-500		
br	$l_p / \text{mm}$	$l_{np} / \text{mm}$	$l_p / l_{np}$	$Q_p / Q_{np}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
71	15,410	44,949	0,343	0,04	20,8
81	-	-	-	0,04	208
65	20,743	239,299	0,0867	0,1	8,8
72	24,021	248,649	0,0966	0,1	22
77	8,156	-	-	0,1	88
82	-	-	-	0,1	220
66	11,568	32,885	0,352	0,25	10
78	4,456	20,801	0,214	0,25	100
61	31,116	84,254	0,369	0,4	2,8
73	12,001	33,413	0,359	0,4	28
83	-	-	-	0,4	280
57	-	-	-	1	1,6
62	34,426	36,858	0,934	1	4
67	38,875	41,327	0,941	1	16
74	10,131	11,052	0,9167	1	40
79	5,612	6,176	0,909	1	160
84	-	-	-	1	400
58	47,350	20,046	2,362	2,5	2,8
68	47,033	19,397	2,425	2,5	28
80	9,724	4,463	2,179	2,5	280
63	63,01	16,152	3,901	4	10
75	17,151	4,396	3,902	4	100
59	269,918	28,787	9,377	10	8,8
64	254,543	25,167	10,114	10	22
69	33,138	4,006	8,273	10	88
76	23,674	2,513	9,420	10	220
60	404,369	16,370	24,701	25	20,8
70	53,102	2,158	24,613	25	208

**Tablica 49** Ovisnost duljine segmenta o omjeru protoka i ukupnom protoku za reaktor Y-15-500.

reaktor			Y-15-500		
br	$l_p / \text{mm}$	$l_{np} / \text{mm}$	$l_p / l_{np}$	$Q_p / Q_{np}$	$Q_{uk} / \text{mL h}^{-1}$
99	2,097	50,117	0,0419	0,04	20,8
109	1,011	29,277	0,0345	0,04	208
93	-	-	-	0,1	8,8
100	2,209	19,560	0,113	0,1	22
105	1,701	14,593	0,117	0,1	88
110	1,469	13,289	0,111	0,1	220
94	-	-	-	0,25	10
106	1,948	6,782	0,287	0,25	100
89	17,300	47,465	0,364	0,4	2,8
101	2,818	6,2178	0,453	0,4	28
111	1,682	3,985	0,422	0,4	280
85	9,379	9,907	0,947	1	1,6
90	25,379	25,023	1,014	1	4
95	-	-	-	1	16
102	7,848	7,822	1,003	1	40
107	3,224	2,564	1,258	1	160
112	2,639	2,702	0,977	1	400
86	28,489	11,720	2,431	2,5	2,8
96	-	-	-	2,5	28
108	7,137	2,664	2,679	2,5	280
91	201,669	20,423	9,875	4	10
103	18,074	4,272	4,231	4	100
87	152,610	15,831	0,104	10	8,8
92	-	-	-	10	22
97	43,805	4,470	9,800	10	88
104	17,753	1,731	10,258	10	220
88	190,403	8,497	22,408	25	200,8
98	35,275	1,755	20,010	25	208