

# Proizvodnja milireaktorskih sustava stereolitografijom

---

**Petrić, Valentino**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:382459>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentino Petrić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentino Petrić

ZAVRŠNI RAD

Proizvodnja milireaktorskih sustava stereolitografijom

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

doc. dr. sc. Petar Kassal

*Prije svega zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na poticajno radnoj atmosferi, konstruktivnim savjetima i znanju koje mi je prenio.*

*Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci i razumijevanju pruženom tijekom cjelokupnog školovanja. Hvala vam što ste sa mnom izdržali ovo vrijeme na fakultetu u dobrim i lošim trenucima.*

# Sažetak

## Proizvodnja milireaktorskih sustava stereolitografijom

Cilj ovog rada bilo je proizvesti milireaktor koristeći tehnologiju aditivne proizvodnje. Milireaktor je dimenzioniran po uzoru na Corning Advanced Flow reaktore koji se sastoje od srocolikih statičkih miksera. Dimenzije statičkih miksera iznosile su  $10 \times 10 \times 2,5 \text{ mm}^3$ , a promjer cjevovoda iznosio je 2,5 mm.

Milireaktor je proizveden stereolitografijom, jednom od najpreciznijih metoda aditivne proizvodnje, a materijal korišten u procesu proizvodnje je polimerna smola „Clear V2“ tvrtke Formlabs. Ova metoda proizvodnje pokazala se zadovoljavajućom i dobiven je milireaktor zadanih dimenzija.

Materijal korišten u proizvodnji pokazao je nekoliko nedostataka kod provedbe reakcije, što je rezultiralo odvajanja dijelova milireaktora. Najveći problem je stvarala visoka temperatura potrebna za provedbu reakcije. Međutim milireaktor je izdržao nekoliko uzastopnih reakcija pa je i samim time dokazano da je ova metoda proizvodnje zadovoljavajuća za proizvodnju prototipa reaktora.

Kako bi se utvrdila upotrebljivost reaktora provedena je reakcija proizvodnje biodizela. Proizvodnja se odvijala u dvije konfiguracije sustava, u prvoj je ulje ulazilo na ulaz broj 1, a metanol na ulaz broj 2. Nakon što su provedene reakcije s takvom konfiguracijom zamijenili su se ulazi i ponovno je provedena reakcija. Uspješnost reakcije promatrana je analizom konverzije ulja, analiza se provodila pomoću FTIR metode koja se pokazala vrlo učinkovitim i brzom.

Nastajanje biodizela promatrano je za četiri različita vremena zadržavanja od 1 min, 2 min, 5 min i 10 min, najbolji rezultati dobiveni su za vrijeme zadržavanja od 5 minuta što je bilo pomalo neočekivano jer se najbolja konverzija očekivala za najveće vrijeme zadržavanja.

Ključne riječi: milireaktor, aditivna proizvodnja, stereolitografija, 3D-ispis, sinteza biodizela, FTIR analiza

# Summary

## Production of millireactor systems by stereolithography

The main goal of this study was to produce a millireactor using additive manufacturing technology. Millireactor was designed after Corning Advanced Flow reactors, which have static mixers built in. The dimensions of static mixers were  $10 \times 10 \times 2.5 \text{ mm}^3$  and the channel diameter was 2.5 mm.

Millireactor was produced using stereolithography, one of the most precise methods of additive manufacturing. The material used in the production is Clear V2 polymer resin from Formlabs. This method of production showed good results and produced a millireactor that had given dimensions.

The material used in production showed some weakness when it came to the reaction. Little pieces of millireactor started detaching from the main structure. The biggest problem was the temperature needed for a successful reaction. However, the millireactor was successful in the production of biodiesel and with that, it is proved that millireactors produced by additive manufacturing can be used as prototypes.

To determine the usability of the reactor, production of biodiesel was performed. Two system configurations were used for the production, in the first oil went to inlet number 1 and methanol to inlet number 2 after that two inlets were switched. The success of the reaction was observed by oil conversion analysis, the analysis was carried out using the FTIR method which proved to be very efficient and fast.

Biodiesel production was performed for four different retention times of 1 min, 2 min, 5 min and 10 min, the best results were obtained during a retention time of 5 minutes which was somewhat unexpected as the best conversion was expected for the longest retention time.

Keywords: millireactor, additive manufacturing, stereolithography, 3D printing, biodiesel synthesis, FTIR analysis

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski uvod .....	2
2.1 Aditivna proizvodnja.....	2
2.1.1 Stereolitografija.....	3
2.1.2 Post obrada modela .....	4
2.2 Milireaktori .....	5
2.2.1 Svojstva i struktura milireaktora .....	6
2.2.2 Strujanje kapljevine u milireaktorskim sustavima .....	7
2.3 Statički mikseri.....	8
2.4 Biodizela.....	9
2.4.1 Dobivanje biodizela .....	9
3. Eksperimentalni dio .....	10
3.1 Materijali, kemikalije i ostala oprema.....	10
3.2 Pisač i programski paketi .....	10
3.3 Proizvodnja milireaktora .....	11
3.3.1 Post obrada milireaktora .....	14
3.3.2 Određivanje reakcijskog volumena milireaktora .....	16
3.4 Reakcija nastanka biodizela .....	18
3.5 FTIR analiza.....	21
4. Rezultati .....	23
4.1 Aditivna proizvodnja mikroreaktora .....	23
4.1.1 Milireaktor V1.....	23
4.1.2 Milireaktor V2.....	24
4.1.3 Milireaktor V3.....	25
4.1.4 Milireaktor R1 .....	26
4.2 Provedba reakcije .....	27
4.3 FTIR analiza.....	28
5. Zaključak.....	32
6. Simboli .....	33
7. Literatura .....	34
8. Životopis .....	36

# 1. UVOD

U današnjoj industriji jedna od najskupljih faza proizvodnje je prijenos iz mikro u makro mjerila. Iz tog razloga u svakidašnju primjenu sve više ulaze milireaktori koji uvelike umanjuju troškove optimiranja i prijenosa procesa u veće mjerilo.

Milireaktorski spadaju u skupinu reaktorskih sustava u kojima se barem jedna od dimenzija mjeri u milimetrima i nije veća od 1 cm. Ukupna veličina reaktora je od 1 mm do nekoliko cm. Mnoge su prednosti milireaktora kao što su velika specifična površina i male količine reaktanata koji sudjeluju u reakciji. Naravno ova vrsta reaktora posjeduje i niz mana kao npr. može doći do začepjenja kanala i postoji ograničen broj materijala koji se koriste u izradi.

Milireaktori se mogu proizvoditi na nekoliko načina, industrijski najpouzdaniji način je uz pomoć CNC strojeva. Ovakvom tradicionalnom proizvodnjom kanali i pore se urezuju u plastične ili metalne ploče. Prednosti korištenja ove metode su brza i precizna izrada reaktora te korištenje velikog broja materijala. Jedini nedostatak ovakvog načina proizvodnje reaktora je u tome što su sami strojevi i alati korišteni u ovom procesu proizvodnje izrazito skupi.

Cilj ovog rada bio je proizvesti milireaktor sa srolikim statičkim mikserima po uzor na reaktore tvrtke Corning. Metoda izrade korištena za izradu milireaktora je stereolitografija, jedna od najpreciznijih metoda aditivne proizvodnje. Model milireaktora izrađen je u programskom paketu Fusion 360 i 3D-ispisan na Formlabsovom Form 2 3D-pisaču. Kako bi se dokazala funkcionalnost proizvedenog reaktora, proizvedeni milireaktor se koristio za proizvodnju biodizela. Analiza produkata provedene reakcije rađena je korištenjem FTIR metode. Ova metoda je odabrana zbog svoje brzine i jednostavnosti te se pokazala izrazito pouzdanom.



## 2. TEORIJSKI UVOD

### 2.1 Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja poznatija i pod nazivom 3D-ispis koristi se već dugi niz godina, njezino korištenje i razvoj krenuo je prije više od 30 godina. Aditivna proizvodnja se za razliku od mnogih konvencionalnih metoda, danas korištenih, razlikuje po tome što ona proizvodi trodimenzionalne dijelove direktno iz računalnog CAD (engl. *Computer Aided Design*) modela. Predmeti proizvedeni aditivnom metodom nastaju tako što se materijal nanosi u tankim slojevima, sloj po sloj. Materijali koji se koriste u proizvodnji ovise o tehnologiji koju primjenjujemo, a mogu biti u krutom, tekućem i praškastom stanju [1].

Mnoge su prednosti u korištenju aditivne proizvodnje nasuprot korištenja tradicionalnih metoda, jedna od najvažnijih je svakako mogućnosti relativno brze proizvodnje kompleksnih 3D strukturu. Korištenjem aditivnih tehnologija potrebno je poznavati materijale koje koristimo, dimenzije sustava te kako će se pojedine tvari ponašati u tim sustavima. Kod konvencionalnih načina proizvodnje, kao što je npr. CNC glodanje, potrebna je pažljiva analiza geometrije sustava. Analiza geometrije je bitna zbog toga da znamo kojim će redom ići proizvodnja modela. Uz geometriju isto su nam tako važni i alati koje ćemo koristiti kao i procesi [2].

U današnje vrijeme aditivna proizvodnja je vrlo rasprostranjena u industriji, najviše se koristi u zrakoplovstvu, automobilskoj industriji i biomedicini. Ova metoda pronalazi primjenu u proizvodnji alata i kalupa koji se koriste u daljnjoj proizvodnji, koristi se i za proizvodnju prototipova pomoću kojih se ispituju razna svojstva materijala. Nekada se ova vrsta proizvodnje koristi i za proizvodnju malih količina krajnjeg produkta. Proizvodnja funkcionalnog krajnjeg produkta je danas glavna zadaća aditivne proizvodnje.

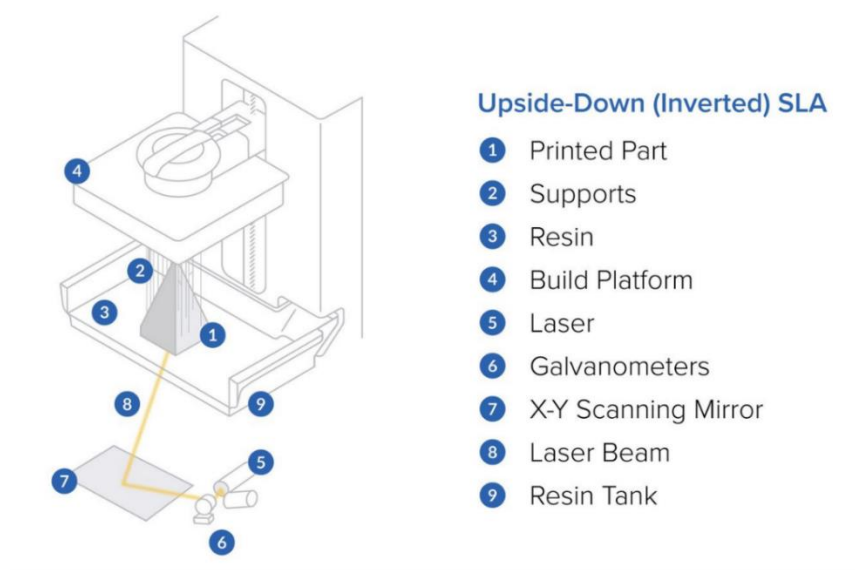
Kao i svaka od modernih metoda proizvodnje i aditivna proizvodnja ima nekoliko nedostataka. Nedostaci metode su: ograničen broj materijala koji se mogu koristiti, relativno slaba preciznost zbog pojave „stepeničastog“ efekta, slaba ponovljivosti te nedostatak standarda za samu proizvodnju [1].

Danas je mnogo tehnologija koje primjenjuju načela aditivne proizvodnje kao npr. stereolitografija, trodimenzionalni ispis, PolyJet, proizvodnja rastaljenim filamentom, proizvodnja laminiranih objekata, selektivno lasersko sinteriranje i izravno taloženje materijala. Svaka od ovih metoda primjenjuje se za proizvodnju predmeta različite preciznosti i primjene [2].

### 2.1.1 Stereolitografija

Stereolitografija (SLA) je prvi komercijalno dostupan proces aditivne proizvodnje i spada u fotopolimerizacijske načine proizvodnje. Iako je SLA razvijena u 80-tim godinama prošlog stoljeća bio je ograničen samo na industrijsku proizvodnju, danas je SLA metoda dostupna svima. Način proizvodnje temelji se na očvršćivanju slojeva fotoosjetljive smole uz pomoć zraka lasera [3].

Na početku rada s uređajem koji koristi tehnologiju stereolitografije potrebno je napuniti posudicu na dnu uređaja smolom. Zatim se platforma uređaja spušta do površine smole i uranja ostavljajući samo tanak sloj smole između dna posude i platforme. Galvanometri na dnu uređaja usmjeravaju UV zračenje lasera kroz prozirno dno posude u kojoj se nalazi smola i očvršćuju smolu u obliku željenog 3D modela. Svaki izrađeni 3D model sastoji se od uzastopnih slojeva od koji je svaki manji od 100  $\mu\text{m}$ . Nakon što je svaki sloj gotov uređaj podiže platformu i uz pomoć miješala dovodi se nova smola i priprema se za slijedeći sloj.



Slika 1. Princip rada SLA pisac

Materijali koji se koriste u proizvodnji ovise o namjeni, neke vrste polimernih smola mogu izdržati visoke temperature, a neke se koriste kada nam je potrebno da je model elastičan. S druge strane postoje materijali uz pomoću kojih se mogu ispisati iznimno čvrsti modeli. Primjena 3D modela dobivena ovom tehnologijom je veoma raširena, SLA modeli koriste se u dentalnoj medicini, za proizvodnju nakita. Korištenjem SLA metode moguća je i proizvodnja elementa od keramike [3].

Stereolitografija kao i ostale metode aditivne proizvodnje ima mnogo prednosti i nedostataka. Prednosti stereolitografije su: vrlo precizna izrada 3D modela, ispisana površina vrlo je glatka i može se koristiti za modele koji imaju vrlo složenu geometriju. Nedostaci stereolitografije su: mogućnost savijanja i promjene veličine nakon naknadne obrade modela, potrebne su izrade pomoćnih struktura koje drže model na platformi i potrebna je duga obrada materijala nakon ispisa.

### 2.1.2 Post obrada modela:

Kako bi poboljšali strukturu i svojstva 3D modela nakon ispisa potrebno je modele naknadno dodatno obraditi. Proces polimerizacije, koji nam omogućuje i samo 3D modeliranje, neće završiti odmah nakon što je model koji je nastao aditivnom proizvodnjom postigao svoju konačnu formu. Proces polimerizacije zaustavlja se na isti način na koji poboljšavamo fizikalna svojstva, pomoću svjetla ili topline. Unutar svake smole koja se koristi nalazi se više različitih vrsta polimera (monomeri i polimera) koji se trebaju povezati kako bi završio proces polimerizacije[1].

Jedan od načina naknadne obrade modela je pomoću topline, povišenjem temperature raste energija, a time i mobilnost polimerne mreže. Viša temperatura povećava vjerojatnost da se aktivni dijelovi polimernih struktura povežu [4].

Drugi način naknadne obrade je pomoću svjetlosti. Fotoni UV svjetlosti aktiviraju foto-inicijatore koji stvaraju radikale. Radikali stvaraju veze između aktivnih grupa koji se nalaze oko njih i stvaraju mrežu. Nedostatak ove obrade je taj što se dio materijala usred djelovanja UV svjetlosti smanjuje, međutim većina sustava uračunava ovu vrstu smanjenja. [4]

Kako bi pravilno odabrali koju metodu obrade ćemo koristiti moramo uzeti u obzir [4]:

- Koji materijal smo koristili
- Za što će se koristiti model
- Veličina i složenost dijelova
- Brzina obrade

## 2.2 Milireaktori

Milireaktore čini mreža kanala veličine nekoliko milimetara urezanih u čvrste pločice (staklo, silikon, polimere). Milireaktori se smatraju dimenzijskih proširenjem mikroreaktora. Za razliku od mikroreaktora, milireaktori su napravljeni za veće protoke i zbog toga su manje sklони kvaru, kao što je začepljenje, ali su zato i manje učinkovitosti [6]. Mali kanali milireaktora osiguravaju laminaran tok kroz cijeli reaktora i veliki omjer međufazne površine i volumena reaktora. U ovakvoj vrsti reaktor prijenos tvari i topline je znatno veći nego kod makroreaktora, a količina otpada koja nastaje u procesu izrazito je malena [7].

Primjena ovakvih sustava omogućuje nam preciznu kontrolu procesa, uporabu malih količina reaktanata i katalizatora. Također su pogodni i za sustave u kojima se koriste eksplozivne i opasne kemikalije. Prenosjenje sustava iz laboratorijskog mjerila na industrijsko (*scale-up*) je pojednostavljeno, uklonjeni su veliki troškovi projektiranja i skraćeno je vrijeme prenošenja [5].

Milireaktorski sustavi su i multifunkcionalni jer je unutar jedne ćelije moguće provoditi procese separacije i analize što nekada nije moguće u velikim reaktorima koji se koriste u industriji. Njihova je najveća primjena u medicini i farmaceutskoj industriji [7].

Kao što je rečeno milireaktori imaju mnoge prednosti, ali imaju i nedostatke. Glavni nedostatak milireaktorskih sustava je u tome što ne mogu biti zamjena za postojeće sustave koji su već stavljeni u veća mjerila. U milireaktorskim sustavima zbog malih promjera može doći do začepjenja kanala. Volumen samih milireaktora je i dalje prevelik da bi imao utjecaj na ponašanje procesa na molekularnoj razini i da se uz pomoću njih promatra ponašanje sustava na molekularnoj razini.

Usporedba milireaktora s makroreaktorima [7]:

- Tok fluida u milireaktorima je laminaran za razliku od makroreaktora
- Put prijenosa tvari i topline je kratak
- Za milireaktore, omjer površine i volumena u rasponu je veličina od  $10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$  do  $10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , dok je ta vrijednost za makroskopske reaktore oko  $10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Stijenka milireaktora ima veći utjecaj na strujanje fluida nego kod makroreaktora

Dvije su skupine milireaktora prisutne i njihova se podjela temelji na vrsti procesa koji se odvija u njima. Mogu biti kemijske i biokemijske reakcije koje se provode u mikro sustavima.

### 2.2.1. Svojstva i struktura milireaktora

Mikrokanal je osnovna strukturna jedinica milireaktora, a može biti pravokutnog ili kružnog oblika. Površina poprečnog presjeka je od nekoliko  $\mu\text{m}^2$  do nekoliko  $\text{mm}^2$ . Unutar samih milireaktora elementi mogu biti izvedeni s nekoliko ulaznih ili izlaznih procesnih tokova koji se spajaju i/ili razdvajaju u tokove pomoću „Y“ ili „T“ spojnica [7].

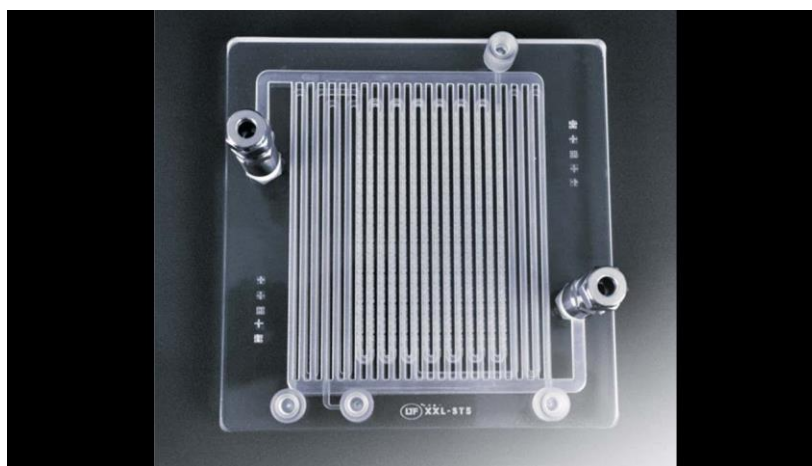
Elementi milireaktora ugrađeni su u kućišta koje zovemo milireaktorski čipovi. Milireaktorski čipovi su opremljeni otvorima pomoću kojih se spajaju na pumpe za dovod fluida i detektore. Ovakvom izvedbom sustava omogućeno nam je spajanje više milireaktora u serijske ili paralelne spojeve. S ciljem postizanja veće učinkovitosti i protoka, više milireaktorskih čipova se može povezati u ćelije. Izvedbom sustava u ovom obliku u svakom pojedinom čipu je moguće povoditi drugi proces (npr. separacija, kemijska reakcija, koncentriranje itd.) [7].

Procesi se nakon analize u mikro mjerilima moraju prebaciti u makro mjerila. Dva su načina na koja se provodi *scale-up*, a to su vanjski i unutarnje povezivanje strukturnih jedinica. Vanjsko povezivanje se odnosi na povezivanje čipova u paralelni spoj dok je kod unutarnjih prisutno spajanje u serijski spoj. Nedostaci unutarnjeg povezivanja su pad tlaka, a vanjskog veliki procesni troškovi i zauzimanje velikog prostora [8].

## 2.2.2. Strujanje kapljevine u milireaktorskim sustavima

Zbog male brzine strujanja kapljevine, malog poprečnog presjeka i viskoznosti u milireaktorima dolazi do pojave laminarnog toka. Ova vrsta toka se znatno razlikuje od turbulentnog toka u kojem veliku ulogu imaju inercijske sile unutar fluida. Kako bi odredili o kojoj vrsti strujanja se radi koristimo bezdimenzijsku Reynoldsovu značajku  $Re = (\rho u d)/\mu$ , gdje je  $\rho$  gustoća kapljevine,  $\mu$  viskoznost,  $u$  brzina strujanja kapljevine kroz cijev i  $d$  promjer cijevi. Vrijednost Reynoldsova broja za laminarni tok je manja od 2300 [9].

Miješanje unutar laminarnog toka se odvija procesom difuzije koji je izrazito spor, ali se miješanje može znatno poboljšati. Bolje miješanje se postiže uporabom aktivnih metoda: oscilacijski tok i upotreba statičkih miksera. Miješanje se može poboljšati i pasivno korištenjem raznih prepreka, kanala i ureza, odvajanjem glavne struje fluida i ponovnim sjedinjenjem iste.



Slika 2. Primjer milireaktora

### 2.3. Statički mikseri

Kako bi ostvarili dobru separaciju u višefaznim sustavima kapljevina-kapljevina bitno nam je omogućiti dobro miješanje i difuziju između faza. Iz toga razloga u milireaktorske sustave se sve više ugrađuju statički mikseri. Osim postizanja bolje separacije statički mikseri se ugrađuju zbog prijelaza proizvodnje iz šaržne u kontinuiranu [9].

Statički mikseri se mogu podijeliti u dvije skupine: aktivni i pasivni. Razlika između aktivnih i pasivnih miksera je ta što za rad aktivnih je potrebno uložiti energiju. Iako aktivni mikseri pružaju bolje uvjete miješanja zbog negativnih strana koje posjeduju preporuča se korištenje pasivnih. Pasivni za svoj rad ne troše energiju i smanjuju troškove proizvodnje. [10]

Aktivni mikseri koriste ultrazvuk, zvučne vibracije, periodičke promjene brzine strujanja fluida dok pasivne miješalice koriste samo strujanje fluida za miješanje. Miješanje se postiže protustrujnim tokom u kojem se fluidi uvode na različitim stranama, može se provoditi i pomoću proreza te pomoću paralelnog toka pri čemu se tok odvoji i ponovno sjedini u jednu struju. Kod svih navedenih pasivnih procesa miješanje se ponavlja nekoliko puta zbog što veće efikasnosti. Miješanje se može postići i sudarom mlazova koji protječu velikim brzinama pa nastaje malo turbulentno područje unutar cijevi. [10]



Slika 3. Industrijski statički mikser

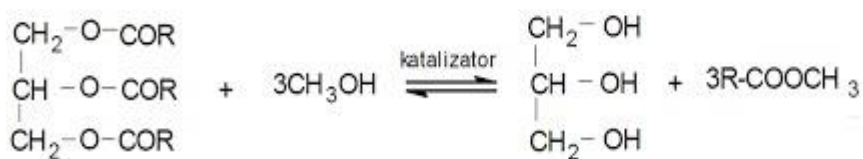
## 2.4 Biodizel

Biodizel je gorivo dobiveno iz bioloških izvora koje se koristi umjesto plinskog ulja u dizelskim motorima. Prema kemijskom sastavu biodizel je metil-ester, a nastaje reakcijom transesterifikacije. Biodizel se miješa s običnim dizelskim gorivom, najčešća mješavina sastoji se od 20 % biodizela i 80 % normalnog dizela. B20 mješavina može se koristiti na postojećim dizelskim motorima bez ikakvih preinaka, ali se one ipak preporučuju. Svojstva biodizela su: tekuće nemineralno gorivo, neotrovno i biorazgradivo [12].

Prednosti biodizela: bolja mazivost od ostalih goriva, smanjuje onečišćenje okoliša, ne sadrži sumpor i teške metale, pretvara  $\text{NO}_x$  u  $\text{N}_2$ , može se proizvesti kod kuće, obnovljiv je izvor energije, viša točka zapaljivosti u odnosu na ostala fosilna goriva itd. Uz mnoge prednosti biodizel ima i nekoliko nedostataka kao npr. neugodan miris, mogućnost začepjenja motora, velika viskoznost, niža energetska vrijednosti od ostalih fosilnih goriva, skuplji je od ostalih goriva itd.

### 2.4.1 Dobivanje biodizela

Kao što je već ranije navedeno biodizel se najčešće proizvodi procesom transesterifikacije biljnog ulja ili životinjske masti, s metanolom ili etanolom, uz prisustvo katalizatora.



Slika 4. Reakcija transesterifikacije

Na slici 6. vidljiva je reakcija transesterifikacije. Reaktanti u ovoj reakciji su jedna molekula triglicerida i tri molekule metanola uz prisutnost katalizatora. Kao produkt nastaju tri odgovarajuće molekule estera masne kiseline (biodizel) i jedna molekula glicerola. Nastali esteri i glicerol se međusobno ne miješaju što je bitno kod odvajanja produkata. Reakcija se ne odvija u jednom stupnju kako je to ovdje prikazano već je ovo prikaz sumarne reakcije. U stvarnosti se reakcija odvija u tri stupnja pri čemu će prvo nastati monoglicerid i diglicerid [12].



## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1 Materijali i kemikalije

Materijal koji je korišten u proizvodnji milireaktora aditivnom metodom je bio Formlabsov Clear Resin V2. To je fotoosjetljiva smola najčešće primjenjivana u proizvodnji stereolitografijom.

Izopropanol se koristio za potrebe naknadnog ispiranja i čišćenja reaktora nakon što je završio ispis.

Za potrebe provedene reakcije nastanka biodizela koristilo se:

- Suncokretovo ulje, Zvijezda, Hrvatska
- Klorovodična kiselina, 36,5%
- Kalijev hidroksid,  $w(\text{KOH}) = 0,835$
- Metanol

### 3.2 Pisač, programski paketi i ostala oprema

U ovom radu korišten je 3D-pisač tvrtke Formlabs, Form 2



Slika 5. Formlabsov 3D-pisač Form 2

Programski paketi korišteni u radu:

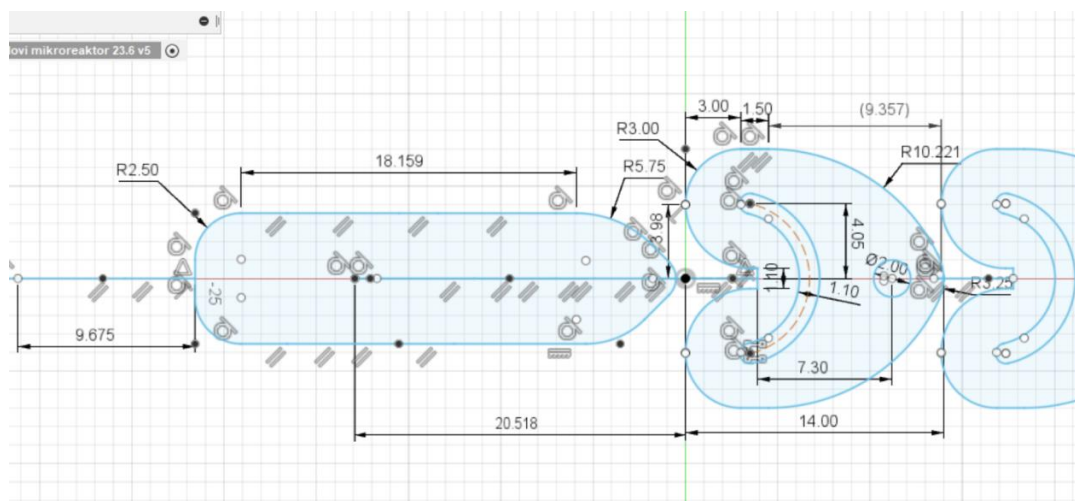
- Fusion 360
- PreForm
- SpectraGryph 1.2 – spectroscopy software
- Microsoft Office Excell

Ostala oprema:

- Magnetska miješalica s grijačem
- Analitička vaga
- Infracrveni spektroskop s Fourierovim transformacijama signala - FTIR, Perkin Elmer Spectrum One
- Komora za starenje
- Pumpe: PHD 4400 Syringe Pump Harvard Apparatus
- Šprica BD s Luer Lok konektorom

### 3.3. Proizvodnja milireaktora

Proces proizvodnje milireaktora započeo je u računalnom programu Fusion 360. Fusion 360 je programski paket tvrtke Autodesk. Fusion 360 koristi se za modeliranje i animiranje modela na računalu. Milireaktor proizveden aditivnom tehnologijom modeliran je po uzoru na „G1 Reactor“ tvrtke Corning. G1 Reactor primjer je AFR-a (*Advanced-flow reactor*) sa scrolikim statičkim mikserima. Izgled izrađenih scrolikih miksera dan je na Slici 6., a dimenzije su dane u tablici 1. [9]

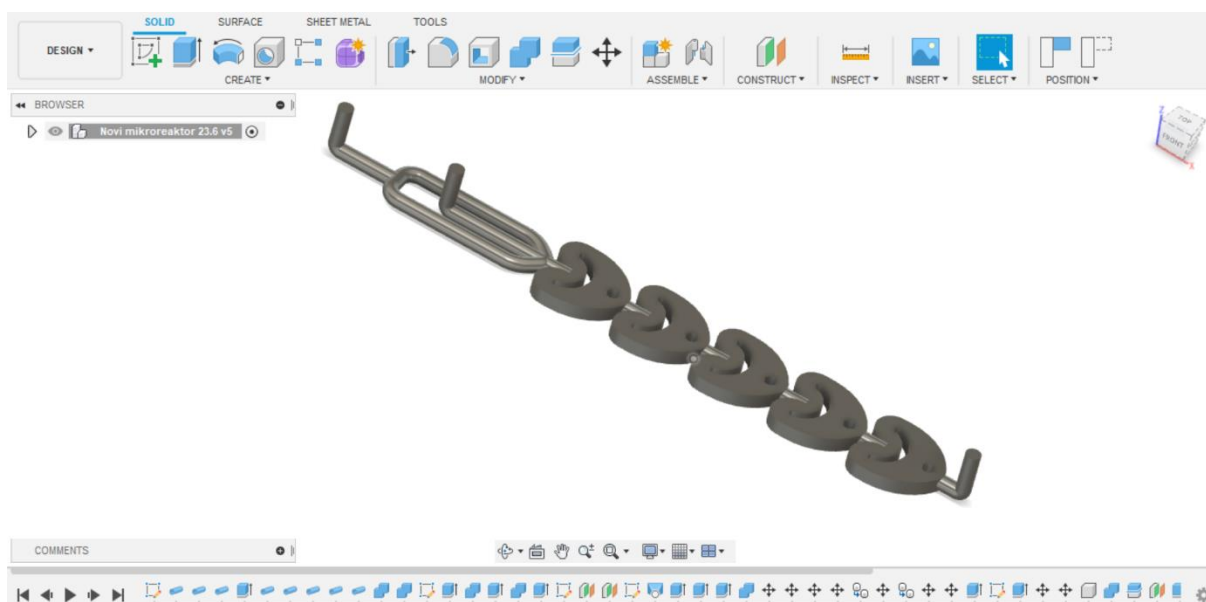


Slika 6. Nacrt scrolikih miksera i cjevovoda

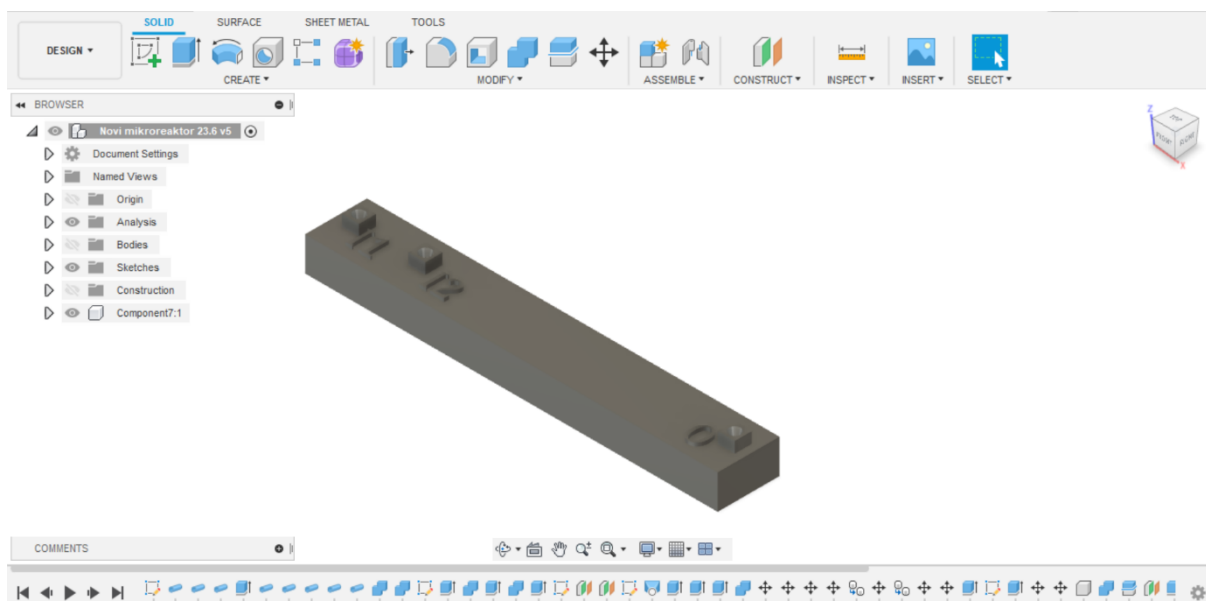
Tablica 1. Dimenzije Milireaktora R1

Dio		Dimenzije / mm
Statički mikser	Širina	14
	Dužina	14
Cijev	Promjer	2,5
Milireaktor	Širina	18
	Dužina	120
	Visina	10

Izgled unutrašnjosti i vanjski izgled milireaktora dane su na slikama 7. i 8.



Slika 7. Unutrašnjost milireaktora u programu Fusion 360

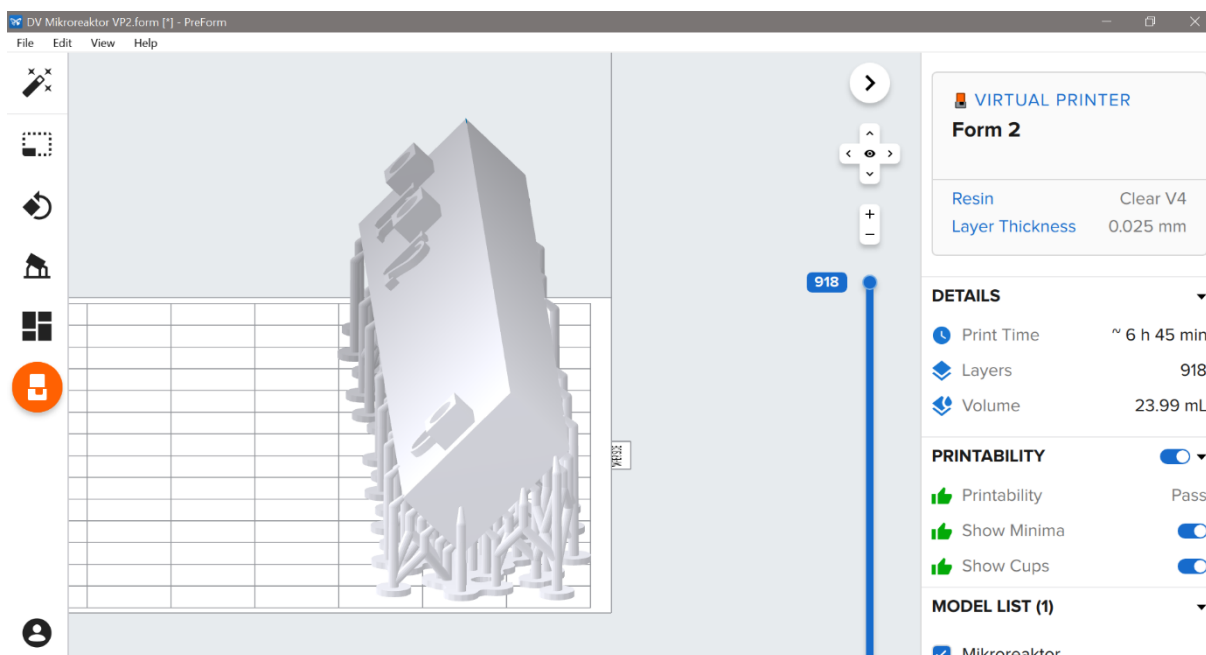


Slika 8. Vanjski izgled Milireaktora u programu Fusion 360

Nakon što je završeno modeliranje u Fusionu, model se treba pripremiti za ispisivanje. Za pripremu modela koristi se program PreForm. PreForm je program tvrtke Formlabs, koji omogućuje jednostavnu i brzu pripremu modela. Prvo što je potrebno kod pripreme modela je orijentacija. Prilikom orijentacije modela potrebno je osigurati da ne postoje mjesta na kojima bi se mogla sakupljati smola jer na taj način dolazi do začepjenja. Nakon što je odabrana povoljna orijentacija potrebno je izraditi potpore koji će držati model spojen s platformom. Program automatski postavlja potpore, bitno je samo postaviti koja će biti gustoća potpora. Program na kraju izračunava koja će biti uspješnost ispisa [10].

Prije početka ispisa bitno je i odrediti koja će biti debljina slojeva. Što je debljina slojeva manja ispis će trajati dulje, ali će biti veća rezolucija.

Na slici 9. prikazana je orijentacija modela i potporni stupovi.



Slika 9. Prikaz milireaktora u programu PreForm

Za potrebe ovog rada korištena je smola Clear V2 od koje je načinjen cijeli milireaktor. Milireaktor je ispisan na Formlabsovom pisaču Form 2, nakon što je završen proces ispisivanja milireaktor je ispran u čistom izopropanolu. Izopropanol uklanja smolu zaostalu u kanalima i zaustavlja proces polimerizacije. Uklanjanje smole iz kanala sprječava reakciju smole i začepljenje kanala.

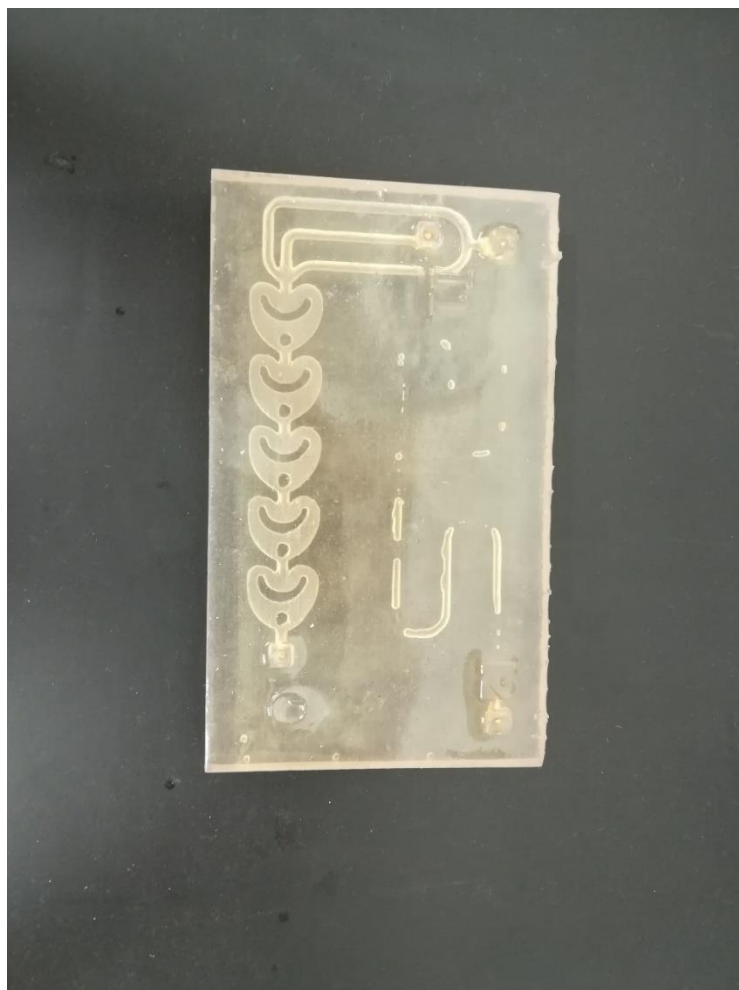
Uz korištenje izopropanola korišten je i komprimirani zrak koji je u potpunosti ispuhao sve nečistoće i zaostali izopropanol te pripremio milireaktor za reakciju.

### 3.3.1 Post obrada milireaktora

Post obrada modela u ovom radu provedena je na dva načina. Prvi način je proveden korištenjem komore za starenje. Prije samog procesa očvršćivanja gornja strana milireaktora premazana je slojem smole koja je korištena u procesu. Prilikom određivanja potrebne debljine smole uočeno je da se najbolji rezultati dobivaju kod debljine sloja od nekoliko mm (od 2 do 4 mm). Smola na gornjoj površini stvara prozirnu površinu koja nam osigurava bolju kontrolu reakcije

nastanka biodizela. Milireaktor u komori za starenje ostavlja se nekoliko minuta u ovom slučaju milireaktor je u komori za starenje bio 5 minuta [4].

Drugi način očvršćivanja proveden je uz pomoć svjetlosti Sunca. Kao i kod prvog načina površina je bila premazana slojem smole iste debljine kao i kod komore za starenje. Uočeno je da su rezultati post obrade u oba slučaja vrlo zadovoljavajući pa je i time dokazano da nam za očvršćivanje milireaktora nije potrebna komora za starenje već samo Sunčeva svjetlost. Također je bitno za napomenuti kako prilikom korištenja Sunčeve svjetlosti nije poželjna pojava vjetra. Vjetar može nanijeti sitne čestice nečistoće i tako onečistiti milireaktor [4].



Slika 10. Izgled Milireaktora V1 nakon starenja u komori za starenje



Slika 11. Izgled Milireaktora R1 nakon izlaganja Sunčevoj svjetlosti

### 3.3.2 Određivanje reakcijskog volumena milireaktora

Kod provedbe reakcije nastanka biodizela bitno nam je odrediti protoke kojima će ulje i metanol ulaziti u milireaktor i miješati se. Prije nego što se odrede protoci bitno nam je poznavati reakcijski volumen milireaktora.

U ovom radu reakcijski volumen se odredio teorijski i eksperimentalno. Teorijsko određivanje reakcijskog volumena provedeno je u programu Fusion 360. Program je izračunao ukupni volumen kanala milireaktora, međutim taj se podatak nije mogao koristiti jer se kao reakcijski prostor uzima volumen u kojem dva reaktanta ne dolaze u kontakt. U ovom slučaju reaktanti se dovode u kontakt u statičkim mikserima, zbog toga je potrebno izračunati volumen kanala ispred samih statičkih miksera (slika 8.) i oduzeti ga od ukupnog volumena. U tablici 2. prikazani su volumeni Milireaktora R1.

Tablica 2. Volumen Milireaktora R1

	Volumen / $\mu\text{L}$
Ukupni	2277,01
Reakcijskog prostora	1785,76
Kanala	491,24

U volumen reakcijskog prostora potrebno je uzeti i volumen cijevi na izlazi koja će služiti za sakupljanje uzorka. Volumen cijevi će se računati na način da se poprečni presjek cijevi pomnoži s njezinom duljinom. Volumen cijevi iznosi 127,17  $\mu\text{L}$ , kada se to pribroji na volumen reakcijskog prostora dobiva se vrijednosti teorijskog volumena od 1912,93  $\mu\text{L}$ .

Kako bi se utvrdilo je li teorijski volumen jednak i stvarnom reakcijskog volumenu potrebno ga je eksperimentalno potvrditi. Eksperimentalni volumen određivati će se u pomoć analitičke vage Shimadzu AUW 120. Prvo je potrebno odrediti masu praznog Milireaktora R1. Masa milireaktora R1 iznosi 24,1817 g. Nakon određivanja mase praznog milireaktora potrebno je odrediti unutrašnji volumen. U tablici 3. prikazane su vrijednosti mase milireaktora ispunjenog vodom.

Tablica 3. Masa Milireaktora R1 ispunjenog vodom

Broj mjerenja	Masa mikroreaktora ispunjenog vodom / g
1	25,5517
2	25,3868
3	25,5023
4	25,5426
5	25,5327

Poslije provedenih mjerenja uzeta je srednja vrijednost mase milireaktora od 25,5324 g od čega je masa vode 1,3507 g. Kako bi se iz mase vode došlo do volumena vode poslužila je jednadžba  $\rho=m/V$ . Uzeta je gustoća vode od 0,997 g/mL i dobivena je vrijednost volumena vode od 1,4137 mL. Međutim nije cijeli volumen koji ispunjava voda jednak volumenu reakcijskog prostora, kako bi se odredila točna vrijednost poslužila je teorijski izračunata vrijednost volumena. Stvarna vrijednost reakcijskog volumena dobivena je tako da se podijelila vrijednost teorijskog reakcijskog prostora s vrijednošću ukupnog teorijskog volumena milireaktora. Dobila se vrijednost od 0,7842. Tada je stvarna vrijednost volumena vode pomnožena je sa vrijednošću od 0,7842 i dobivena je vrijednost reakcijskog prostora od 1108,6  $\mu\text{L}$ . Vrijednosti od 1108,6  $\mu\text{L}$  pribrojana je vrijednost od



127,17  $\mu\text{L}$  što je volumen cijevi za sakupljanje uzoraka. Stvarna ukupna vrijednost reakcijskog prostora Milireaktora R1 iznosi 1235,8  $\mu\text{L}$ .

Postoji razlika između stvarne i teorijske vrijednosti reakcijskog volumena od približno 35 %. Ovakva razlika proizlazi iz načina na koji je proizveden milireaktor. U procesu proizvodnje došlo je do zaostatka smole u kanalima i kanali nisu bili pravilnog kružnog oblika. Promjer cijevi nije na svim mjestima bio 2,5 mm što je vidljivo na nekim mjestima u unutrašnjosti milireaktora.

### 3.4 Reakcija dobivanja biodizela

Nastanak biodizela u ovom radu dobiva se uz pomoć reakcije ulja i metanola uz lužinu kao katalizator. Kako bi se provela reakcija u proizvedenom milireaktoru potrebno je odrediti volumne protoke reaktante. Količina metanola dvostruko je veća od potrebne kako bi bili sigurni da je ulje u potpunosti reagiralo. Molani omjer metanola i ulja stoga iznosi 6:1, ovaj broj je približno određen jer se za molarnu masu ulja uzeta vrijednost od 876 g/mol [14]. Bez obzira na ukupan protok volumni omjer metanola i ulja držan je konstantnim i iznosi 1:4.

Prvo je potrebno odrediti omjer ukupnog volumena reakcijskog prostora i vremena zadržavanja.

$$\frac{V_{uk}}{\tau} = \frac{(1235,77)}{1} = 1235,77 \mu\text{L}/\text{min}$$

Zatim se dobiveni volumen množi kako bi dobili volumene ulja i metanola

$$Q_{ulja} = \frac{4}{5} \cdot 1235,77 \mu\text{L}/\text{min} = 988,6 \mu\text{L}/\text{min}$$

$$Q_{\text{MeOH}} = \frac{1}{5} \cdot 1235,77 \mu\text{L}/\text{min} = 247,2 \mu\text{L}/\text{min}$$

U ovom radu odabrano je nekoliko vremena zadržavanja kako bi se usporedile vrijednosti konverzija. Uzete su vrijednosti vremena zadržavanja od 1 min, 2 min, 5 min i 10 min.

U tablici 4. prikazano je vrijeme zadržavanja i volumeni protoci ulja i metanola

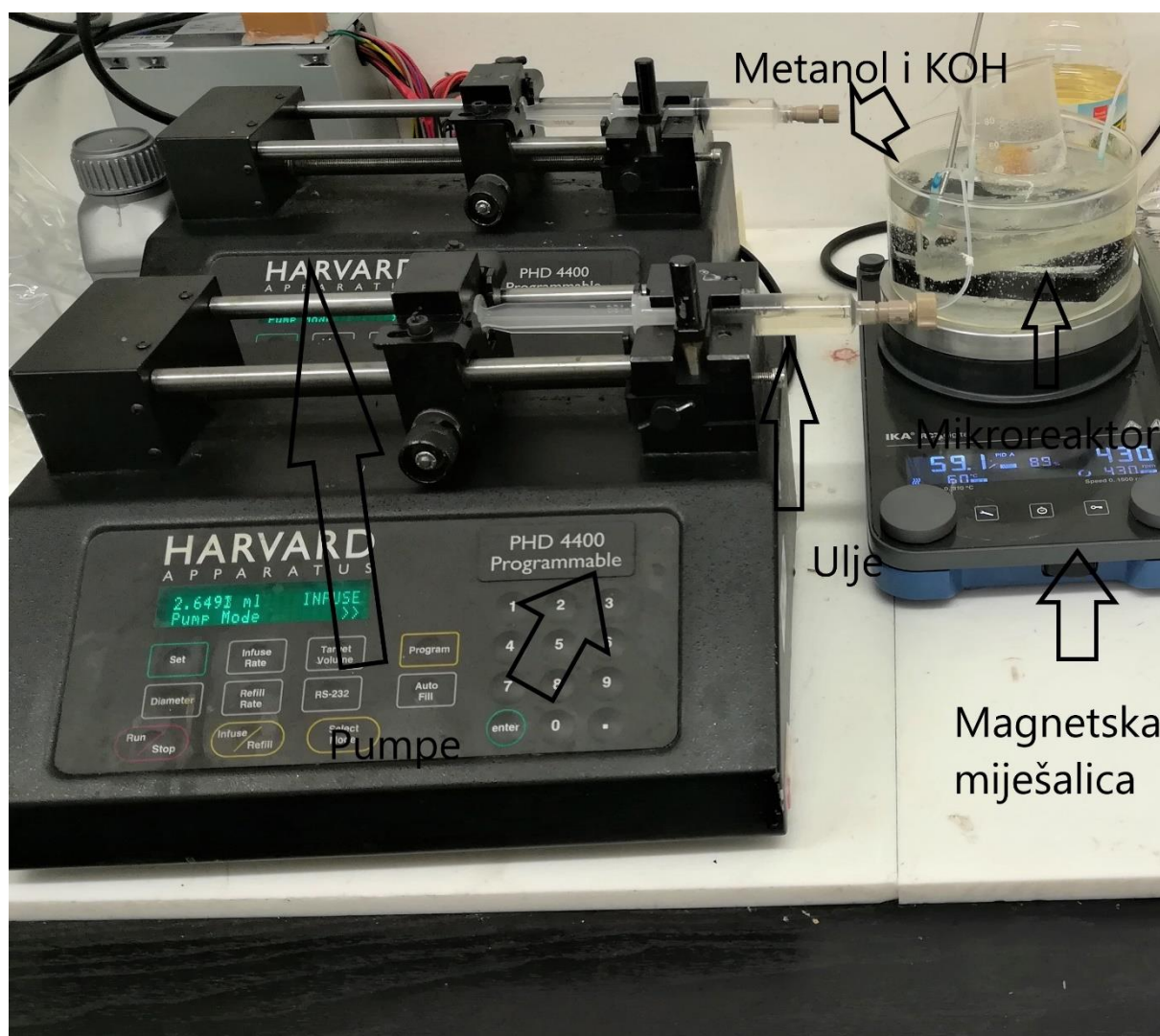
Tablica 4. Volumni protoci ulja i metanola

Vrijeme zadržavanja / min	Protok ulja / $\mu\text{L}/\text{min}$	Protok metanola / $\mu\text{L}/\text{min}$	Ukupni protok / $\mu\text{L}/\text{min}$
1	988,6	247,2	1235,8
2	494,3	123,6	617,9
3	329,5	82,4	411,9
4	247,2	61,8	308,9
5	197,7	49,4	247,2
6	164,8	41,2	206,0
7	141,2	35,3	176,5
8	123,6	30,9	154,5
9	109,8	27,5	137,3
10	98,9	24,7	123,6

Kao što je ranije rečeno za reakciju nam je potreban i katalizator, u ovom slučaju se kao katalizator koristio KOH koji je pomiješan s metanolom. Koncentracija KOH u metanolu korištena u reakciji jednaka je 1% katalizatora u odnosu na ulje. Tražena koncentracija KOH u metanolu iznosila je  $\gamma_{\text{KOH}}=36,12 \text{ g/mL}$  i pripremljena je sviježa za potrebe reakcije. Količina KOH koja se trebala otopiti u metanolu da se dobije zadovoljavajuća koncentracija izračunata je iz izraza:

$$\begin{aligned}
 m(\text{KOH}) &= \frac{V \cdot \gamma(\text{KOH})}{w(\text{KOH})} = \\
 &= \frac{20 \text{ mL} \cdot 36,12 \text{ g/L} \cdot 0,001}{0,835} = \\
 &= 0,8651 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Kada se 0,8651 g KOH pomiješa sa 20 mL metanola dobivena je tražena koncentracija. Reakcija se prekida u vijali tako da se u nju ulije klorovodična kiselina, koncentracije  $c(\text{HCL})= 0,5 \text{ M}$ . Kiselina i hidroksid reagiraju te dolazi do neutralizacije i reakcija prestaje jer više nije prisutan katalizator.



Slika 12. Oprema koja se koristila za provedbu reakcije

Reakcije se provodi pri 60 °C stoga je bilo potrebno držati milireaktor u vodeno kupelji to se postiglo primjenom magnetske miješalice koja je radila na 430 okretaja u minuti. Kao što je ranije rečeno reakcije se provodila s različitim vremenima zadržavanja reaktanata u milireaktoru. Kako bi se sa sigurnošću utvrdilo da je došlo do prolaska reaktanata kroz milireaktor i da su uvjeti stacionarni, prije nego što je uzet uzorak reaktanti su prolazili četiri puta duže kroz milireaktor nego što iznosi vrijeme zadržavanja.

Nakon prolaska reaktanta kroz reaktor i uspostave stacionarnih uvjeta , uzorak je uzet uz pomoću vijala od 1,5 mL u kojima se nalazila prethodno napravljena otopina klorovodične kiseline, koja je zaustavljala reakciju.

### 3.5. FTIR analiza

Kako bi utvrdili uspješnost reakcije provedena je analiza konverzije reaktanata. Analiza se provodi uz pomoć infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama signala (FTIR). Uređaju koji se koristio je PerkinElmerov Spectrum One.



Slika 13. PerkinElmer Spectrum One korišten za analizu

FTIR analiza temelji se na tome koliko svjetlosti prolazi kroz uzorak, a koliko se apsorbira. Na uzorak se usmjerava zračenje koje sadrži zračenja raznih valnih duljina i promatra se koliko je svjetlosti apsorbirano. Kako bi se točno odredilo pri kojim je vrijednosti valne duljine došlo do apsorpcije svjetlosti koriste se Fourierove matematičke transformacije. Nakon što je računalo izvršilo sve proračune dobiven je graf koji prikazuje kod kojih je valnih duljina ili valnih brojeva došlo do apsorpcije svjetlosti [13].

Iako se ova metoda dosta stara i dan danas nalazi svoju primjenu, nekoliko je prednosti ove metode kao što su brz odziv i velika ponovljivost koja uklanja nastali šum. Kod primjene ove metode nije potrebna prethodna priprema uzorka kao kod nekih drugih metoda

U tablici 5. navedene su karakteristične skupine koje uzrokuju razlike u spektrima između biodizela i ulja

Tablica 5. Karakteristične skupine za ulje i biodizel [13].

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

Mjerenje je provedeno tako što se uzorak iz vijale pomoću staklenog štapića prenio na kristal. Uzorci su snimani u području od  $4000 \text{ cm}^{-1}$  do  $600 \text{ cm}^{-1}$  s rezolucijom od  $4 \text{ cm}^{-1}$  kako bi se uklonio šum uzorci su snimljeni 4 puta i uzeta je njihova srednja vrijednost. Uz uzorak snimljeni su i spektri ulja i biodizela koji će se koristiti kao referencija

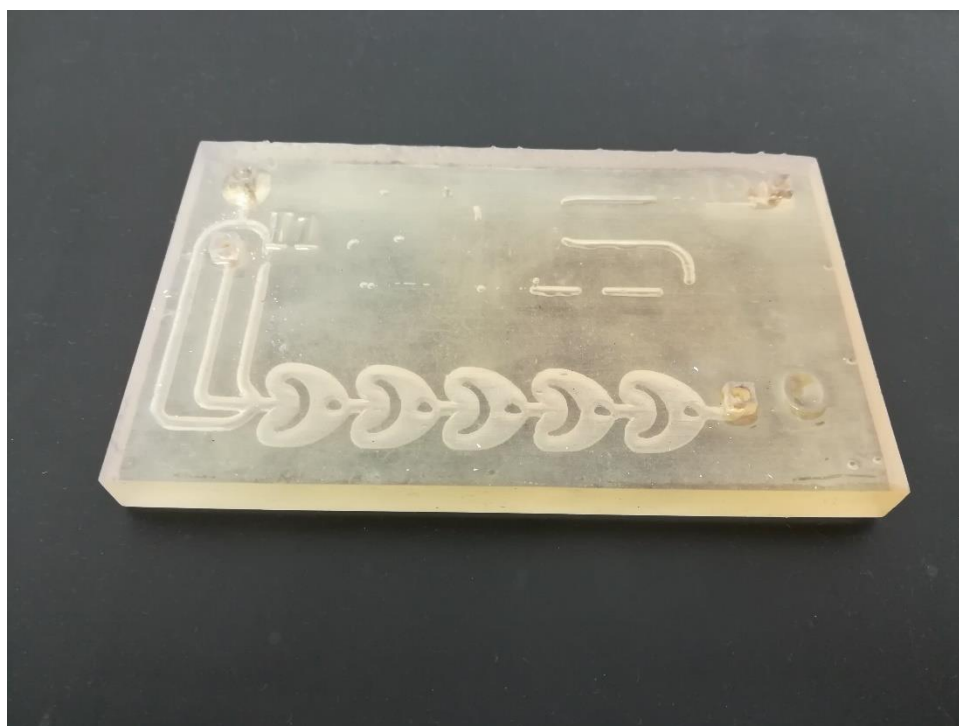
Za analizu spektra zračenja korišten je program SpectraGryph 1.2.

## 4. REZULTATI

### 4.1 Aditivna proizvodnja milireaktora

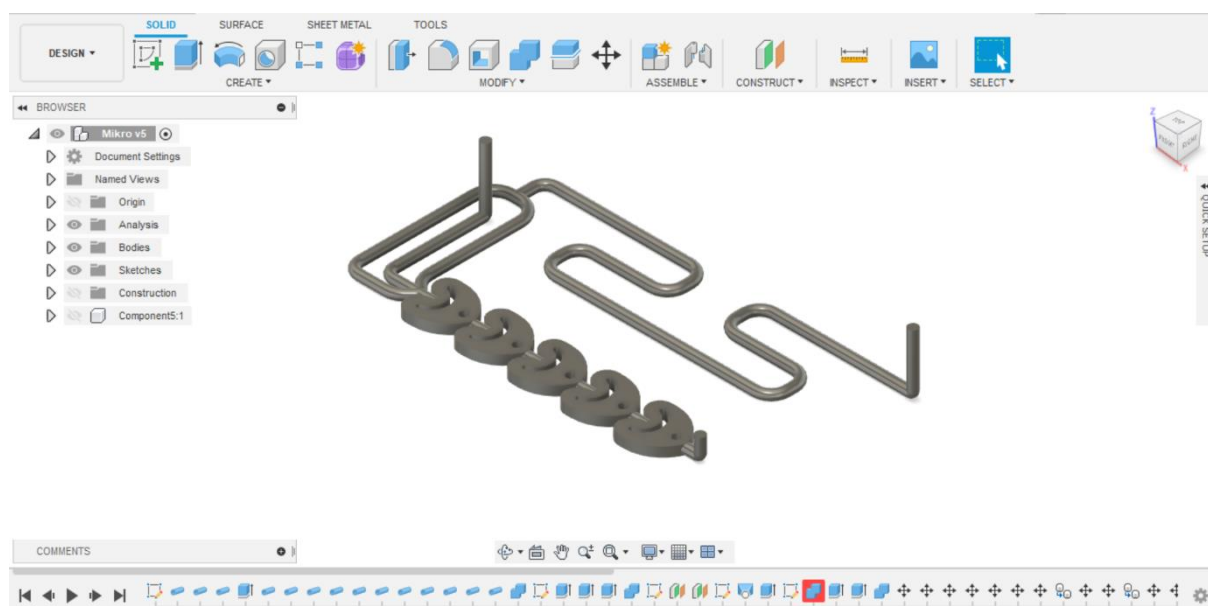
#### 4.1.1 Milireaktor V1

Zbog loše orijentacija i odabira prevelike debljine slojeva došlo je do problema kod Milireaktora V1. Milireaktor V1 ispisan je sa debljinom sloja od 50  $\mu\text{m}$ . Zbog odabira ovakve debljine slojeva došlo je do zadržavanja smole u kanalima i začepljenja istih. Na slici 14. prikazan je milireaktor sa začepljenim kanalima.



Slika 14. Milireaktor V1

Milireaktor V1 imao je drugačiju unutrašnjost od ostalih modela, jer se zbog toga što nije uspio ispis odustalo od složenog cjevovoda prikazanog na slici 15. Stereolitografija se pokazala nepovoljnom kod ispisa složenog cjevovoda sa veličinom kanala od 2,5 mm



Slika 15. Unutrašnjost Milireaktora V1

#### 4.1.2. Milireaktor V2

Kod drugog reaktora promijenjen je dizajn, izbačen je dio cjevovoda koji se u prijašnjem pokušaju nije ispisao. Milireaktor V2 također je ispisan sa debljinom sloja od 50  $\mu\text{m}$ . Kod ovog pokušaja došlo je do zadržavanja smole u statičkim mikserima i dva od pet srca bila su u potpunosti neprohodna. Kod ovog milireaktora također je bio problem orijentacija prilikom ispisa.

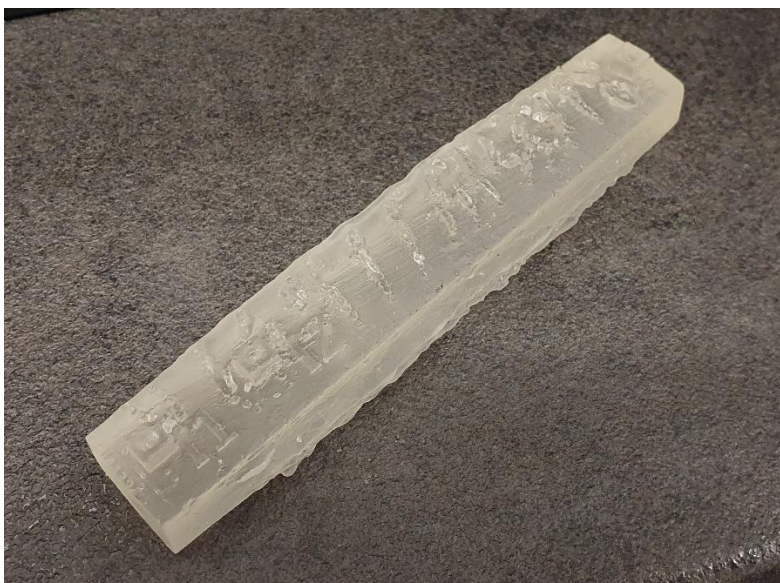


Slika 16. Milireaktor V2 s potpornim stupovima

#### 4.1.3. Milireaktor V3

Treći Milireaktor V3 ispisan je sa debljinom sloja od 100  $\mu\text{m}$ . Ovo se pokazalo kao najlošiji način 3D-ispisa iako je bio najbrži. Površina je bila u potpunosti neravna i unutrašnjost je bila začepljena. Ovakvi rezultati mogli su se i očekivati jer je povećanjem debljine slojeva došlo do zaostajanja veće količine smole u kanalima. Smola je ostala u kanalima i spojila se sa stjenkom čime je došlo do začepjenja. Na slici 17. prikazan je Milireaktor V3.





Slika 17. Milireaktor V3

#### 4.1.4. Milireaktor R1

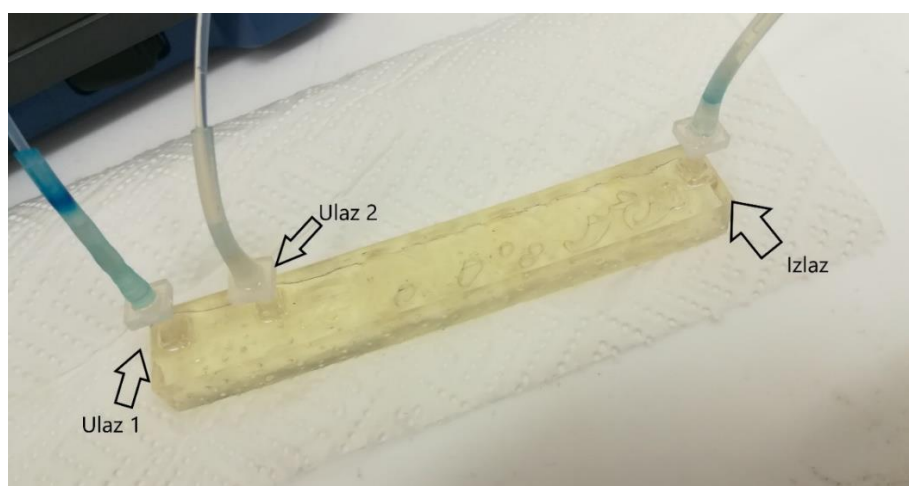
Najbolji rezultat 3D-ispisa dobiven je odabirom debljine sloja od 25  $\mu\text{m}$ . Svi kanali su bili prohodni i moglo se preći na naknadnu obradu modela. Na slici 18. prikazan je Milireaktor R1 koji se i koristio u provedbi reakcije.



Slika 18. Milireaktor R1

## 4.2. Provedba reakcije

Reakcije je provedena za nekoliko vremena zadržavanja (1 min, 2 min, 5 min i 10 min) s time da je reakcije prvo bila provedena tako da je ulje ulazilo na ulaz 1, a metanol na ulaz 2. Nakon što su ispitane reakcije s ovakvom konfiguracijom zamijenili su se ulazi jer se htjelo provjeriti utječe li ta razlika u miješanju, zbog različitog smjera nastrujavanja, na kvalitetu izmiješanosti pa posljedično i na konverziju.



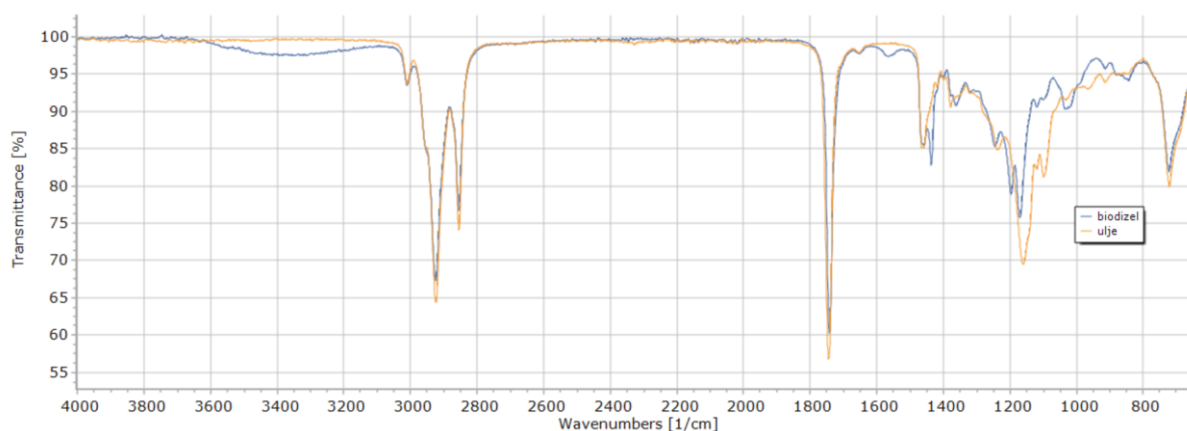
Slika 19. Izgled milireaktor prije stavljanja u vodenu kupelj

Konektori su spajani na milireaktore pomoću smole korištene u procesu 3D-ispisa. Spajanje je provedeno tako da je na konektor nanescena mala količina smole pomoću igle. Smola je očvrsla pomoću 405 nm lasera. Prilikom procesa sinteze biodizela, zbog visoke temperature, došlo je do popuštanja spoja i curenja metanola i ulja u vodenu kupelj. Milireaktor se zbog ovog problema morao izvaditi iz kupelji nakon svake reakcije kako bi se ponovno spojili konektori.

Nekoliko je razloga zbog kojih je došlo do popuštanja spoja između konektora i milireaktora. Prvi i najveći problem je temperatura koja je pretvorila smolu u vrlo lomljiv i krhki materijal, kod provedbe zadnje reakcije od 10 minuta došlo je do odvajanja i dijelova samog reaktora. Drugi problem je ulje, ulje je zbog toga što je dobro mazivo sprječavalo da se smola poveže sa konektorom. Ulje je tijekom cijelog procesa uspjelo pronaći put kroz spoj i onečišćivalo vodenu kupelj. Onečišćenje vodene kupelji moglo se osjetiti po neugodnom mirisu, miris je nastao uslijed isparavanja ulja iz vodene kupelji.

### 4.3 FTIR analiza

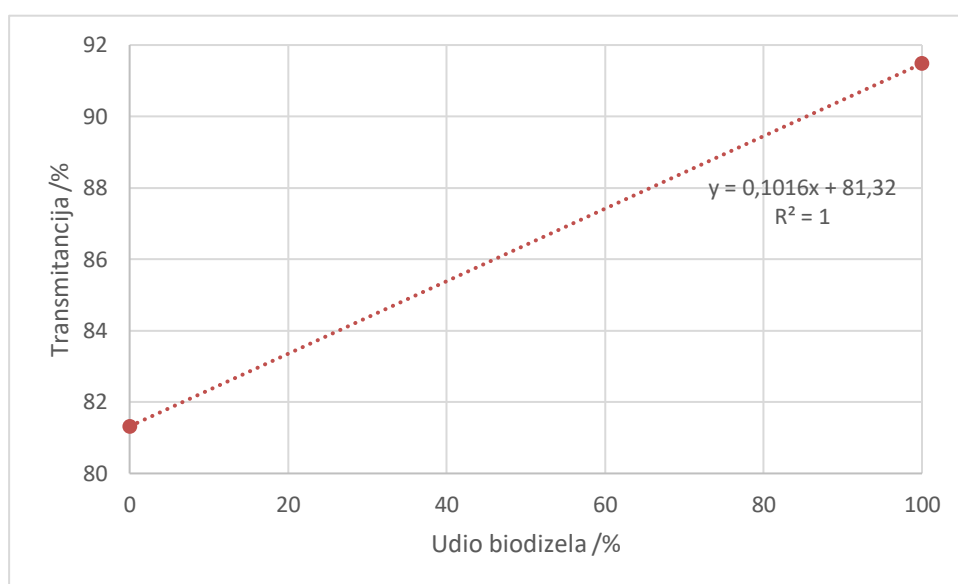
Uspješnost provedene reakcije određivana je pomoću konverzije ulja. To se postiglo tako što su prvo snimljeni spektri čistog ulja i biodizela. Spektri ulja i biodizela prikazani su na slici 20., na osi x prikazan je valni broj, a na osi y transmitancija.



Slika 20. Infracrveni spektri ulja i biodizela ( u programu SpectraGryph 1.2)

Kako bi se utvrdila konverzija ulja potrebno je uočiti mjesta na kojima se infracrveni spektri ulja i biodizela najviše razlikuju. Postoji nekoliko odstupanja vidljivih na grafu, odstupanja su okarakterizirana različitim visinama vrhova. Valni brojevi na kojima su odstupanja najvidljivija su:  $1436\text{ cm}^{-1}$ ,  $1196\text{ cm}^{-1}$ ,  $1099\text{ cm}^{-1}$ . Područje oko  $1099\text{ cm}^{-1}$  odgovara vezi  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$  koja odgovara ulju te zbog toga porastom udjela biodizela dolazi do povećanja transmitancije u tom području. Vidljiva razlika između spektara je i u području oko  $1196\text{ cm}^{-1}$  što odgovara vibraciji  $\text{O}-\text{CH}_3$  skupine. Skupina je karakteristična za biodizel te porastom biodizela u smjesi dolazi do pada transmisije. Zadnje područje na kojem je vidljiva razlika u spektrima biodizela i ulja je oko  $1436\text{ cm}^{-1}$  što odgovara savijanju metilne skupine.

Nakon što su se odredili vrhovi po kojima se razlikuju spektri biodizela i ulja potrebno je odrediti koje je područje najpogodnije. To se provodi tako da se pripreve smjese biodizela i ulja točno određenih omjera. Snimaju se infracrveni spektri priređenih smjesa i promatraju se transmitancije. Baždarne krivulje korištene u ovom radu uzete su iz rada T. Rahelića [14]. Optimiranje polimernih milireaktora. U radu je dokazana izrazita linearnosti u području oko 1099  $\text{cm}^{-1}$  i uočeno je da je potrebno samo snimiti čiste spektre ulja i biodizela. Transmitancije biodizela i ulja za zadani valni broj iznose 81,32 i 91,48 %. Na slici 21. prikazan je graf ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela.



Slika 21. Graf ovisnosti transmitancije pri 1099  $\text{cm}^{-1}$  o udjelu biodizela

Reakcija je provedena za vrijeme zadržavanja od 1 min, 2 min, 5 min i 10 min te su se nakon toga zamijenili ulazi. Po završetku reakcije snimljeni su spektri za svaku od reakcija. U tablici 7. dane su vrijednosti transmitancija i konverzije kada je ulje bilo spojeno na ulaz broj 1, a metanol na ulaz broj 2.

Tablica 7. Rezultati reakcije nastanka biodizela

Vrijeme zadržavanja / min	Transmitancija / %	Konverzija / %
1	82,2	9,2
2	81,8	5,5
5	84,2	28,6
10	82,7	13,8

Konverzija kod vremena zadržavanja od 1 i 2 minute ispala je izrazito mala. Ovakva konverzija rezultat je brzog strujanja ulja i metanola kroz milireaktor. Zbog strujanja došlo je do lošeg miješanja između reaktanata i reakcija se nije odvijala u cijelom reaktorskom prostoru. Kod vremena zadržavanja od 5 minuta ostvarena je najveća konverzija od 28,6 %. Ovakva konverzija rezultat je dobrog nastrujavanja reaktanta na statičke miksere i miješanja. Vrijeme zadržavanja od 10 minuta također se pokazalo razočaravajućim, zbog malih volumnih protoka došlo je do formiranja područja u kojima je došlo do nakupljanja reaktanta te posljedično lošijeg miješanja.

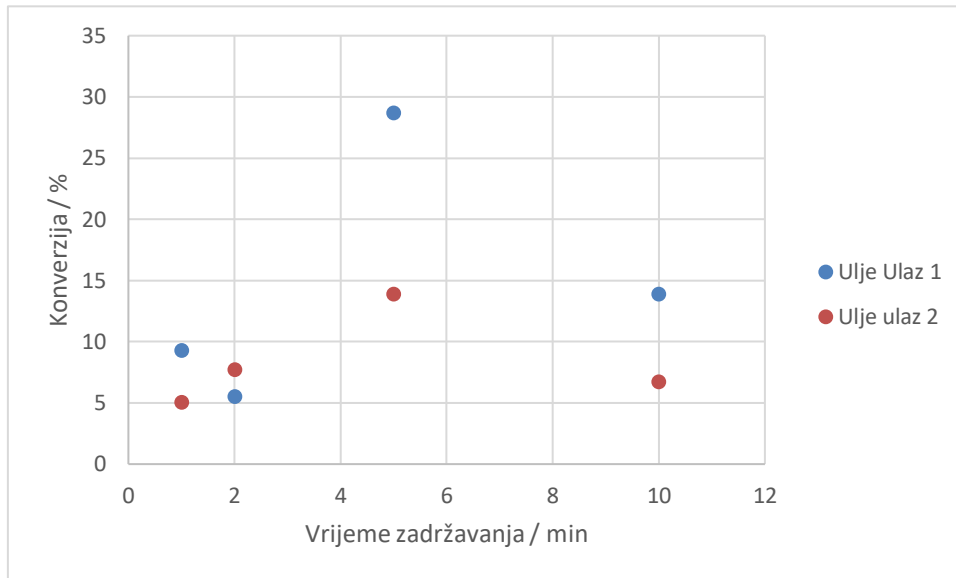
U tablici 8. navedene su vrijednosti transmisije i konverzije za uvijete u kojima je ulje ulazilo na ulaz 2, a metanol na ulaz 1.

Tablica 8. Rezultati reakcije nastanka biodizela

Vrijeme zadržavanja / min	Transmitancija /%	Konverzija / %
1	81,8	5,0
2	82,1	7,6
5	82,7	13,8
10	82	6,6

U drugoj konfiguraciji, sa uljem na ulazu 2, dobiveni su slični rezultati. Vrijeme zadržavanja od 1 i 2 minute također je pokazalo loše rezultate zbog istog razloga kao i kod prve konfiguracije. Najveća konverzija dobivena je za vrijeme zadržavanja od 5 minute.

Kada se usporede obje konfiguracije vidljivo je da su znatno bolji rezultati dobiveni kada ulje ulazi na ulaz broj 1. To je vidljivo kod najbolje konverzije u oba slučaja, konverzija je u prvom slučaju dvostruko veća nego u drugom slučaju. Rezultat ovoga proizlazi iz načina na koji se reaktanti dovode u kontakt. U prvom slučaju ulje dolazi sa dvije strane i miješa se s metanolom koje ulazi na ulaz 2. Ulje ima veći volumni protok od metanola i kada dođu u kontakt na spojištu ostvaraju se veća dodirna površina nego kada ulje ulazi na ulaz broj 2.



Slika 22. Graf ovisnost konverzije ulja u vremenu zadržavanja

Na slici 22. prikazana je grafička ovisnost konverzije o vremenu zadržavanja, na grafu je vidljivo kako konverzija linearno raste kada ulje ulazi na ulaz broj 2, kod vremena zadržavanja od 2 minute, kada ulje ulazi na ulaz 1, došlo je do eksperimentalne pogreške i odstupanja od linearnog rasta. Povećanjem vremena nakon 5 minuta dolazi do pada konverzije.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu korištenjem aditivne proizvodnje proizveden je milireaktor sa statičkim mikserima u kojima je uspješno proizveden biodizel. Stereolitografija se pokazala kao dobra tehnologija za proizvodnju ovakve vrste reaktora. Najbolji rezultati su dobiveni kada je korištena debljina sloja od 25  $\mu\text{m}$ , kod većih debljina došlo je do problema jer kanali nisu bili dobro izrađeni ili je došlo do začepljena kanal. Iako je 3D-ispis sa slojem debljine 25  $\mu\text{m}$  pokazao najbolje rezultate oni nisu bili idealni jer je dobiveni reakcijski volumen bio 35 % manji od teorijskog reakcijskog volumena zadnog modelom.

Korištena smola Clear pokazala se djelomično učinkovitom jer je zbog zahtjevnih uvjeta provedbe reakcije došlo do odvajanja dijelova milireaktora uslijed ponavljanja reakcije, a pri tom je najveći problem stvarala visoka temperatura. Rješenje ovog problema moglo bi se pronaći u korištenju nekog drugog materijala npr. High Temp Resin koji može bolje podnijeti visoke temperature.

Za reakciju proizvodnje biodizela korišten je Milireaktor R1 koji je jedini imao sve prohodne kanale i u kojem nije postojalo nikakvih začepjenja.

U Milireaktor R1 uspješno je provedena reakciju nastanka biodizela. U procesu proizvodnje biodizela korišteno je različito vrijeme zadržavanja reaktanata. Milireaktor je imao dva ulaza kroz koje su se uvodili reaktanti, bolji rezultati konverzije ulja dobiveni su kada je ulje ulazilo na ulaz 1, a metanol s KOH na ulaz 2.

Najbolji rezultati konverzije ulja dobiveni su za  $\tau = 5$  min, kod tog vremena došlo je do ostvarivanja najveće dodirne površine i najboljeg miješanja. Kod manjih vremena reaktanti su prebrzo prošli kroz reaktor i nije došlo do zadovoljavajućeg miješanja. Iako se očekivalo da će najveće vrijeme zadržavanja pružiti najbolje rezultate to se pokazalo pogrešnim te je došlo do pada konverzije ulja. Problem najvećeg vremena zadržavanja reaktant je u tome što nastaju mjesta u kojima se koncentrira jedan od reaktanta pa ne dolazi do njihovog miješanja.

## 6. SIMBOLI

$V_{uk}$  – ukupni volumen milireaktora

$\tau$  – vrijeme zadržavanja

$Q_{ulje}$  – volumni protok ulja

$Q_{MeOH}$  – volumni protok metanola

$\gamma(KOH)$  – masena koncentracija kalijeve hidroksida

$m(KOH)$  – masa kalijeve hidroksida

$V$  – volumen

$w(KOH)$  – maseni udio kalijeve hidroksida

$c(HCl)$  – koncentracija klorovodične kiseline



## 7. LITERATURA

- [1] Ian Gibson, David Rosen and Brent Stucker, Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, Johnson Matthey Technol. Rev., 2015, 59, (3), 193–198
- [2] Nannan GUO, Ming C. LEU, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, Front. Mech. Eng. 2013, 8(3): 215–243
- [3] Johathan S. Colton and Yann Lebaut, Thermal Effects on Stereolithography Injection Mold Inserts, School of Mechanical Engineering & Rapid Prototyping and Manufxtunng Institute Georgia Institute of Technology Atlanta GA 30332-040
- [4] N. N. Kumbhar, A. V. Mulay, Post Processing Methods used to Improve Surface Finish of Products which are Manufactured by Additive Manufacturing Technologies: A Review, J. Inst. Eng. India Ser. C (August 2018) 99(4):481–487
- [5] Susan D. Allen, Teng Ma, Pat Davis, Joseph B. Schlenoff, Method of Manufacturing and Design of Microreactors, Including Microanalytical and Separation Devices, Pub. No.: US 2004/0022691A1
- [6] Hessel V., Kralisch D. , Kockmann N., Novel Process Windows: Innovative Gates to Intensified and Sustainable Chemical Processes, From Green Chemistry to Green Engineering – Fostered by Novel Process Windows Explored in Micro-Process Engineering/Flow, Chemistry, First Edition, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2015.
- [7] A. Šalić, A. Tušek, Ž. Kurtanjek i B. Zelić, Mikroreaktori, Kem. Ind. 59 (5) 227–248 (2010)
- [8] Cooper Paul Thome, Use of Stereolithographic 3D Printing for Fabrication of Micro and Millifluidic Devices for Undergraduate Engineering Studies, University of Tennessee at Chattanooga
- [9] Nicole Pamme, Continuous flow separations in microfluidic devices
- [10] A. Woitalka, S. Kuhn, K.F. Jensen, Scalability of mass transfer in liquid–liquid flow, Chemical Engineering Science

- [11] Ke-Jun Wu, Valentina Nappo, Simon Kuhn, Hydrodynamic Study of Single- and Two-Phase Flow in an Advanced-Flow Reactor, Department of Chemical Engineering, University College London, London, 2017.
- [12] Halavaši Filip, Proizvodnja biodizela iz biljnih ulja, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek 2014.
- [13] Mahamuni, N.M., Adewuyi, Y., Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil, Energy Fuels, **23** (2009) 3773-3782.
- [14] Rahelić T., Optimiranje polimernih mikroreaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom, Fakultet kemijsko inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.

## 8. ŽIVOTOPIS

Valentino Petrić [REDACTED] Pohađao je osnovnu školu Milan Lang u Bregani. Nakon završetka osnovne škole upisuje Gimnaziju Antun Gustav Matoš u Samoboru gdje je maturirao 2017. godine. Upisuje studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.