

Milireaktori za proizvodnju FAME

Rajkovača, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:080600>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Rajkovača

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Rajkovača

MILIREAKTORI ZA PROIZVODNJU FAME

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2019.

Sažetak

Milireaktori za proizvodnju FAME

Jedan od postupaka izrade milireaktora je aditivna proizvodnja koja omogućuje brzu izradu prototipova. Glavni cilj završnog rada bio je izraditi milireaktore različitih promjera mikrokanala aditivnom proizvodnjom, te provjerom njihove prohodnosti ispitati funkcionalnost samih milireaktora. Izrađeni su milireaktori s kružnim poprečnim presjekom od transparentnog filameta radi lakše uočljivosti mikrokanala. Neke od prednosti provođenja reakcija u milireaktorima je sigurnost prilikom provođenja procesa te učinkovitiji prijenos tvari i topline, a kao glavni nedostatak smatra se njihov mali volumen.

U ovom radu za izradu milireaktora koristio se postupak proizvodnje rastaljenim filamentom koji spada u postupke aditivne proizvodnje. Ovom metodom pokušalo se dobiti različite promjere mikrokanala: 0,3 mm, 0,5 mm, 0,8 mm, 1,0 mm, 1,2 mm i 1,5 mm koji će se kasnije u nastavku istraživanja koristiti za proizvodnju metilnog estera masne kiseline (eng. *fatty acid methyl esters*, FAME) .

Ključne riječi: milireaktor, aditivna proizvodnja, proizvodnja rastaljenim filamentom

Summary

Millireactors for the production of FAME

One of the processes for making millireactors is additive manufacturing that allows rapid prototyping. The main aim of the final work was to produce millireactors of different microchannel diameters by additive manufacturing, and to check their the functionality. Millireactors with circular cross section of the channel were created. One of the advantages of reaction in the millireactors is the safety during the process and the more efficient heat and mass transfer, and the main disadvantage is their small volume.

In this paper, for production of millireactors a fused filament fabrication process was used. This method tried to obtain different microchannel diameters: 0,3 mm, 0,5 mm, 0,8 mm, 1,0 mm, 1,2 mm, and 1,5 mm, which will later be used to produce the fatty acid methyl ester.

Key words: millireactor, additive manufacturing, fused filament fabrication

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
Mikroreaktori.....	3
Općenito o mikroreaktorima.....	3
Izvedba mikroreaktora.....	4
Primjena mikroreaktora.....	6
Aditivna proizvodnja.....	9
Razvoj aditivne proizvodnje... ..	9
Značajke aditivne proizvodnje.....	10
Postupak aditivne proizvodnje	11
Stereolitografija... ..	16
Proizvodnja rastaljenim filamentom.....	16
Primjena.....	19
3.2 Proizvodnja FAME	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
Materijali	22
3. 1.1 Materijali korišteni za aditivnu proizvodnju.....	22
3. 1.2 Pisači, ostala oprema i programski paketi.....	22
Aditivna proizvodnja mikroreaktora.....	22
3. 2.1 Izrada mikroreaktora FFF postupkom.....	22
Određivanje svojstava proizvedenih mikroreaktora	26
3. 3.1 Određivanje širine dobivenih mikrokanala	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
5. ZAKLJUČAK.....	40
6. LITERATURA	41

1. UVOD

U pojedinim literaturama se može pronaći da su mikrostrukturirani reaktori sustavi koji uključuju strukture za prijenos ili zadržavanje plinova i/ili kapljevina tj. njihove karakteristične dimenzije su puno manje od onih koji se upotrebljavaju u laboratorijske svrhe[1]. U ovu skupinu ubrajaju se nanoreaktori, mikroreaktori i milireaktori [2].

Mikroreaktori imaju prednosti u odnosu na klasične makroreaktorske sustave jer izvedeni u mikroskopskom mjerilu imaju veliku međufaznu površinu [3]. Kemijske i biokemijske reakcije provode se u nanoreaktoru ili milireaktoru, a zajednički naziv koji je našao čestu primjenu u literaturi je mikroreaktor. Pojam mikroreaktora se odnosi na male dimenzije njegove osnovne strukturne jedinice tj. mikrokanala čije su dimenzije najčešće u rasponu od 10 mikrometara do 500 mikrometara. Odabir materijala za izradu mikroreaktora ovisi o mnogo faktora kao što su vrsta kemijske reakcije koja se provodi u sustavu, kompatibilnosti otapala i materijala, mehaničkim zahtjevima, cijeni i dostupnosti na tržištu [3]. Najčešći materijali od kojih se izrađuju su različite vrste stakla, keramike, metali te polimerni materijali. Kada se govori o postupcima izrade tu se ubraja jetkanje, litografija, pjeskarenje, strojna obrada, injekcijsko prešanje te aditivni postupci izrade. Neke od glavnih prednosti mikrokanala su što se vrijeme zadržavanja može svesti na minimum, može se regulirati temperatura te omogućiti brzo miješanje [3].

U posljednjih nekoliko godina zabilježen je veliki napredak u razvoju mikroproizvodnih sustava za uporabu u kemijskim i biološkim znanostima. Velik dio ovog razvoja bio je potaknut potrebom za obavljanjem analitičkih mjerenja na malim volumenima uzorka. Smanjenje fizičke veličine mjernog sustava daje prednosti kao što su poboljšana učinkovitost u odnosu na veličinu uzorka, vrijeme odziva, trošak po analizi, eksperimentalnu propusnost i automatizaciju. Međutim, na još primarnoj razini, interes za minijature analitičke sustave potaknut je činjenicom da znanstvenici mogu lakše kontrolirati fizičke procese (kao što su kemijske reakcije i molekularne separacije).

Sada se općenito priznaje da primjena mikroreaktora na području kemijske sinteze može pokazati određene prednosti u odnosu na postojeću tehnologiju. Visoke brzine prijenosa topline i tvari u mikrokanalima omogućuju da se reakcije provode pod agresivnijim uvjetima nego što se može postići s konvencionalnim reaktorima. To često može dovesti do poboljšanja iskorištenja reakcije ili konverzije reaktanta. Također, kemijski postupci mogu se brzo prekinuti na kontrolirani način, što dovodi do veće selektivnosti reakcije i na taj način do proizvoda veće čistoće.

U mikroreaktorima se postiže učinkovitiji prijenosi tvari i topline, zahtijevaju se manje količine reaktanata i katalizatora, pa su pogodni za opasnije reakcije koje su eksplozivne ili zahtijevaju upotrebu otrovnih tvari. Kako bi ih se uvećalo, čak do nekoliko tisuća jedinica povezuje se u serijski ili paralelan spoj. Jedan od glavnih nedostataka mikroreaktora je taj da se još uvijek ne mogu primijeniti kao zamjena za sve postojeće

sustave. Problemi se mogu javiti i pri radu s viskoznim i čvrstim sustavima pri čemu, zbog njihovog malog promjera, može doći do začepljenja mikrokanala.

Mikroreaktorska tehnologija je interdisciplinarno područje koje kombinira znanost i inženjerstvo. Ovaj novi koncept u proizvodnji, analizi i istraživanju pronalazi sve veću primjenu u različitim područjima. Prednosti ove nove tehnologije predstavljaju važan utjecaj na kemijsku industriju, biotehnologiju, farmaceutsku industriju i medicinu, znanost o životu, kliničku i ekološku dijagnostiku.

Do danas su razvijeni mikroreaktori u kojima je moguće provođenje nekoliko istovremenih reakcija, separacija i analiza komponenata sustava u jednom mikrokanalu. Upravo zbog malih dimenzija, kapacitet i volumen mikroreaktora je mali što predstavlja glavni problem prilikom procesa proizvodnje. Iz tog razloga se ova vrsta reaktora upotrebljava najviše u eksperimentalne i laboratorijske svrhe, dok se na prilagođavanju za industrijske potrebe još uvijek radi i istražuje.

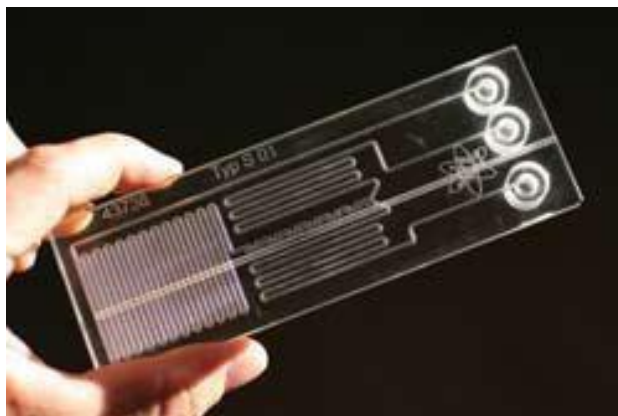
U ovom radu koristio se postupak aditivne proizvodnje za izradu milireaktora tj. postupak proizvodnje rastaljenim filamentom. Glavni cilj je izraditi milireaktore različitih promjera kanala i utvrditi njihove točne promjere digitalnim mikroskopom. Izrađeni milireaktori koriste se za proizvodnju metilnih estera masnih kiselina (eng. *fatty acid methyl esters*, FAME).

2. TEORIJSKI UVOD

Mikroreaktori

Općenito o mikroreaktorima

Mikroreaktori (slika 1.) su reaktorski sustavi izvedeni u mikroskopskom mjerilu koji su, u cijelosti ili barem djelomično, proizvedeni korištenjem metodologije mikrotehnologije i mikroinženjerstva [4]. Male dimenzije mikrokanala omogućavaju upotrebu malih količina reaktanata te strogu kontrolu procesnih uvjeta povećavajući na taj način ukupnu sigurnost procesa. Osim toga, učinkovit prijenos tvari i energije, kratko vrijeme zadržavanja, male količine katalizatora i otpadnih procesnih struja, kompaktnost i jednostavnost dizajna, laminarni tok, učinkovito miješanje, kratak difuzijski put molekula te smanjena potrošnja energije samo su neke od prednosti. Male dimenzije mikroreaktora (tipične dimenzije mikrokanala su u području 10 μm do 500 μm) osiguravaju višestruke prednosti u odnosu na klasične makroreaktorske sustave [4].

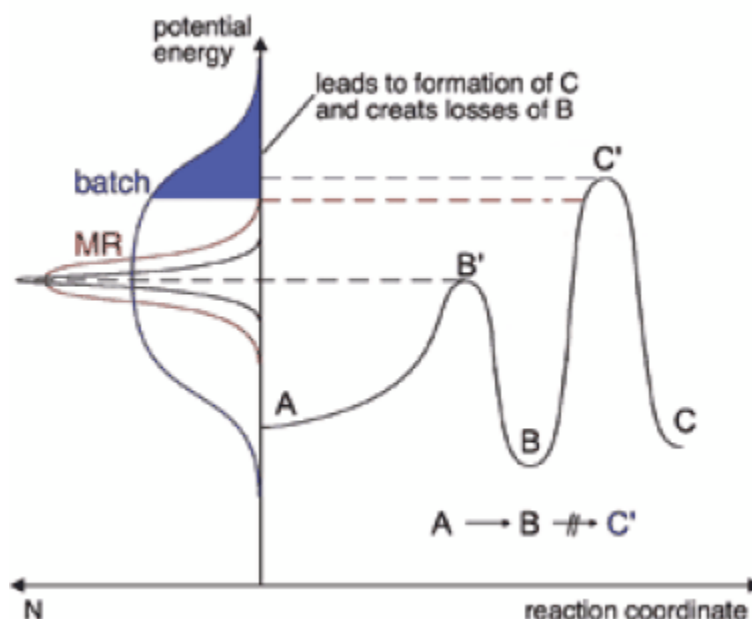


Slika 1. Mikroreaktor[5]

Karakteristične značajke koje proizlaze iz male veličine mikroreaktora:

1. Brzo miješanje: mnoge kemijske reakcije se odvijaju s dva ili više reaktanata pa je zbog toga važno postići homogenost u otopini koja se postiže miješanjem. Miješanje se događa zbog molekularne difuzije [5]. Vrijeme potrebno za molekularnu difuziju, prema teoriji molekularne difuzije, proporcionalno je kvadratu duljine difuzijskog puta. Skraćivanje puta difuzije u mikroreaktoru za posljedicu ima brže miješanje koje se ne može dobiti u makroreaktoru [5].
2. Regulacija temperature: prema teoriji prijenosa topline, toplina se prenosi između unutarnje i vanjske strane reaktora preko površine reaktora. Ključni faktor za

prijenos topline je površina po jedinici volumena reaktora [5]. Prijenos topline brže će se odvijati u mikroreaktoru jer mikroreaktori imaju veću površinu po jedinici volumena od makroreaktora, tj. može se omogućiti brzo hlađenje/zagrijavanje te precizna kontrola temperature [5]. Stvaranje vrućih točaka može pogodovati neželjenim sporednim reakcijama ili fragmentaciji. Precizna kontrola temperature omogućuje suzbijanje neželjenih nusproizvoda [6].

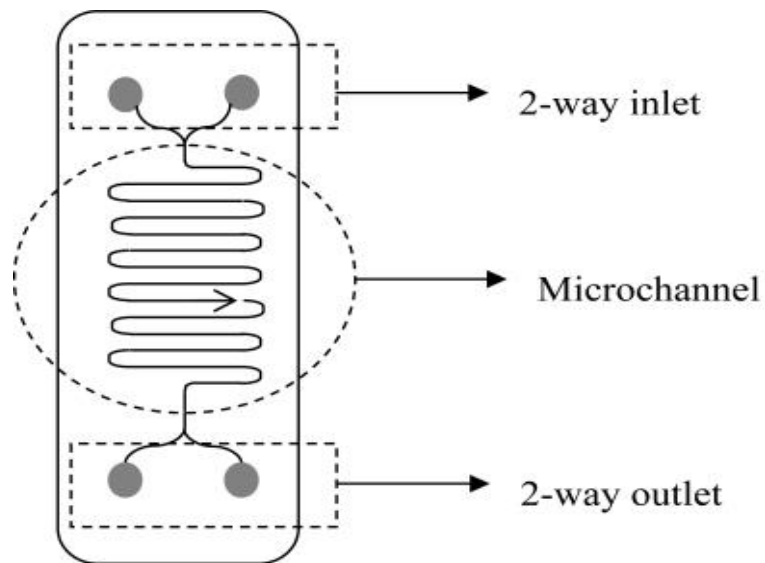


Slika 2. Precizna kontrola temperature u mikroreaktorima poboljšava kvalitetu proizvoda suzbijanjem sporednih reakcija [6]

3. Kontrola vremena zadržavanja: vrijeme koje otopina provede unutar reaktora naziva se vrijeme zadržavanja. Vrijeme zadržavanja, u protočnim reaktorima, raste s duljinom kanala i smanjuje se s brzinom protoka [7]. U mikroreaktorima vrijeme zadržavanja može se uvelike smanjiti skraćivanjem duljine mikrokanala. Ova značajka mikroreaktora je korisna u kontroli reakcija koje uključuju nestabilne kratkotrajne reaktivne intermedijere [7].

Izvedba mikroreaktora

Na jednom mikroreaktorskom čipu mogu se integrirati različite tehnike pripreme i detekcije uzoraka prije same reakcije. Paralelnim ili serijskim spajanjem pojedinih mikroreaktorskih čipova (*numbering-up*) riješeno je pitanje izgradnje kompaktnih prenosivih dijelova te uvećanje mjerila [4]. Element mikroreaktora može imati nekoliko ulaznih i izlaznih procesnih tokova, najčešće u obliku slova Y. Element mikroreaktora se ugrađuje u metalno kućište koje omogućuje spajanje više elemenata te spajanje elemenata na pumpe, najčešće klipne [8].



Slika 3. Osnovni dijelovi mikroreaktora [9]

Za proizvodnju mikroreaktora koriste se različite tehnike izrade, a neke od njih su fotolitografija, pjeskarenje, injekcijsko prešanje, ultrazvučne tehnologije te lasersko mikrooblikovanje. LIGA (eng. *Lithographie, Galvanoformung und Abformung*), kombinacija litografije, galvanizacije i modeliranja, uspješno je korištena za proizvodnju mikroreaktora [10]. Obično se provodi u nekoliko koraka: ozračivanje, razvijanje, galvansko preoblikovanje i kalupljenje. Postupak je pogodan za velikoserijsku proizvodnju predmeta manjih od 1 μm uz zadovoljavajuću točnost i preciznost [11].

Veliki utjecaj na protok u mikrokanalu ima izbor tehnike izrade pri čemu gruba površina može imati nepovoljan učinak na protjecanje tekućine tj. na stabilnost protoka, pa je potrebno odabrati odgovarajuću tehniku proizvodnje [10].

Kod odabira materijala za proizvodnju mikroreaktora treba voditi računa o slijedećim parametrima: vrsti reakcije koja se provodi, tj. o kemijskoj kompatibilnosti s otapalom i reagensom, o korozijskoj otpornosti materijala u slučaju rada u korozivnoj okolini ili korozivnom reakcijskom sustavu, vrsti mikroreaktora, ali i o mehaničkim zahtjevima za traženu čvrstoću pri odabranoj temperaturi i tlaku, cijeni, dostupnosti na tržištu, jednostavnosti proizvodnje i o kvaliteti budućeg održavanja [1].

Materijali moraju:

1. biti kemijski inertni
2. imati odgovarajuća toplinska i električna svojstva
3. biti kompatibilni s otopinama, reagensima, bazama i kiselinama
4. imati određeni stupanje svjetlosne transparentnosti ako se u njemu provodi reakcija
5. biti kompatibilni s protokolom izrade [1].

Materijali pogodni za izradu mikroreaktora su: staklo, keramika, metali, tj. njihove legure, polimerni materijali npr. poli(metil-metakrilat) (PMMA), polikarbonat (PC), poli(dimetil-siloksan) (PDMS), polipropilen (PP), poli(tetrafluoroetilen) (PTFE), poli(eter-eterketon) (PEEK) [12]. Polimerni materijali imaju prednosti u odnosu na ostale materijale jer imaju bolju biokompatibilnost i bioaktivnost, fleksibilniju su te cijenom prihvatljiviji, a glavni nedostatak im je niska toplinska stabilnost i električna provodnost. Najčešće korišteni materijal za izradu mikroreaktora je staklo jer je kemijski inertno i prozirno. Metali se u izradi mikroreaktora upotrebljavaju zbog izvanrednih mehaničkih, fizikalnih te toplinskih i kemijskih svojstava. Keramika se primjenjuje zbog svoje visoke kemijske kompatibilnosti i mehaničke otpornosti. Polimeri su prirodne ili sintetske makromolekule koje se sastoje od više osnovnih jedinica (monomera). Najpoznatiji sintetski polimeri su polietilen, polipropilen, polistiren i poli(vinil-klorid). Polimeri su skloni bubrenju i otapanju u doticaju s organskim otapalima pa stoga treba voditi računa o reakcijama koje se provode u mikroreaktorima [12].

Primjena mikroreaktora

Karakteristično strujanje fluida, toplinsko i kemijsko ponašanje, uočeno u mikroreaktorima, kao i njihova veličina i energetska svojstva, pridonose njihovoj širokoj primjeni uključujući [13]:

1. visoko egzotermne reakcije
2. praćenje reakcija s potencijalnim katalizatorima
3. precizna proizvodnja čestica
4. sinteza visoko propusnih materijala
5. emulgiranje i mikrokapsuliranje
6. konstrukcija gorivnih članaka

Novi horizonti primjene omogućeni su slijedećim prednostima: smanjenje veličine pomoću mikroproizvodnje; smanjene difuzijske udaljenosti; povećane brzine prijenosa topline i tvari; smanjenog volumena; kontrolirani zatvoreni sustavi u kojima je izbjegnuto onečišćenje; korištenje otapala pri povišenim tlakovima i temperaturama; smanjene potrošnje kemikalija; i postrojenje za kontinuiranu sintezu [13].

Mikroreaktorska istraživanja i razvoj posebno su promovirana za sintezu produkata visokih propusnosti u farmaceutskoj industriji, gdje se treba generirati veliki broj potencijalnih farmaceutski korisnih spojeva, u početku, u malim količinama, kao komponenta postupka otkrivanja lijeka [14].

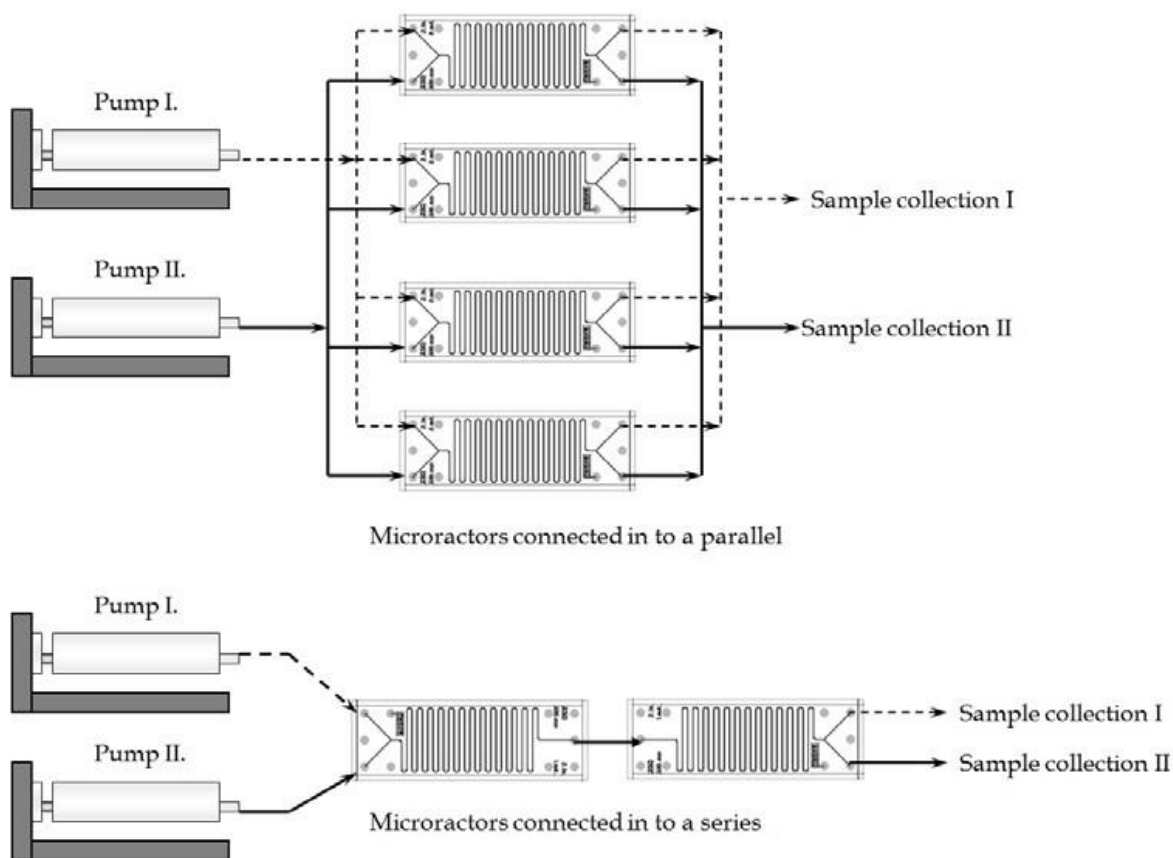
Mikroreaktori mogu omogućiti bolja kinetička istraživanja jer se temperatura vrućih točaka te trajanje visoke temperature uslijed egzoternosti značajno smanjuje, odnosno lokalni gradijenti temperature koji utječu na brzinu kemijske reakcije su mnogo manji nego u šaržnoj posudi [15]. Kao rezultat bržeg prijenosa topline, grijanje i hlađenje u mikroreaktoru je brže te reakcijske temperature mogu biti veće nego u konvencionalnim šaržnim reaktorima, a isto tako i mnoge niskotemperaturne reakcije u organo-metalnoj kemiji mogu se izvesti u mikroreaktorima na temperaturama od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, a ne od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, kao u standardnoj laboratorijskoj opremi [15].

Mikroreaktori se mogu koristiti učinkovitije nego što to dopuštaju trenutne tehnike. Mikroreaktori se primjenjuju u kombinaciji s fotokemijom, elektrosintezom, višekomponentnim reakcijama i polimerizacijom (npr. butil-akrilata) [16]. Može uključivati sustave tekućina-tekućina, ali također i kruto-tekuće sustave s, na primjer, zidovima kanala obloženim s heterogenim katalizatorom. Slijedeći principe zelene kemije, mikroreaktori se mogu koristiti za sintezu i pročišćavanje ekstremno reaktivnih organometalnih spojeva, uz poboljšanu sigurnost u radu i proizvode veće čistoće [16].

Glavna prednost proizvodnje mikrostrukturiranih reaktora je njego mogućnost uvećanja. Na industrijskoj razini, uporaba mikrostrukturiranih reaktora stvara mnogo više poteškoća jer zahtijevaju ekstrapolaciju mikroprocesa pomoću sastavljanja velikog broja mikrokanalnih uređaja [17]. Uvećanje mikroreaktora može rezultirati velikom raspodjelom protoka, a raspodjela protoka između kanala treba biti ujednačena kako bi se izbjeglo odstupanje u mjerenju.

Funkcija veličine reaktora je odnos površine i volumena. Veliki reaktori imaju manji omjer površine i volumena. Potrebno je dugotrajno istraživanje kako bi se sinteza koja dobro djeluje u maloj staklenoj tikvici mogla izravno prenijeti na veću posudu u kilolaboratoriju ili pilot-postrojenju [17].

Učinkovit prijenos topline također je važan razlog za sigurnost. U šaržnim reaktorima visoko egzotermne reakcije zahtijevaju produženo vrijeme doziranja. Uvijek postoji mogućnost da bi takva reakcija mogla biti neuspješna u šaržnom reaktoru. Mali unutarnji volumen mikroreaktora u kombinaciji s brзом izmjenom topline osigurava sigurnu i stabilnu provedbu visoko egzotermnih reakcija tijekom nekoliko sati. Čak se i reakcije s eksplozivnim reaktantima mogu sigurno odvijati u mikroreaktoru [17].



Slika 4. Pojednostavljena metodologija serijskog i paralelnog *numbering-up-a* [10]

Postoje dva načina uvećanja: vanjski i unutarnji [18]. Vanjsko uvećanje je paralelno povezivanje više uređaja. Prednost paralelnog uvećanja je mogućnost korištenja standardne opreme za kontrolu procesa, a neki od nedostataka su visoki troškovi proizvodnje i materijala, ali onda se kao alternativa koristi unutarnje uvećanje. Unutarnje uvećanje označava paralelnu ili serijsku vezu samo funkcionalnih elemenata, a ne dovršenih uređaja (slika 4). Ti elementi najčešće su pakirani u kućište koje sadrži jednu cjevčicu. Ovisno o reakciji koja se provodi u mikroreaktoru odabire se jedan ili drugi princip [18].

Mikrokanali su sklони začepljenju. Ono predstavlja najveću prepreku za mikroreaktore koji su široko prihvaćeni kao korisna alternativa serijskim reaktorima [19]. Korozija nameće veći problem u mikroreaktorima jer je omjer površine prema volumenu visok. Razgradnja od nekoliko μm prolazi nezapaženo u konvencionalnim posudama. Kako su tipične unutarnje dimenzije kanala u istom redu veličine, karakteristike se mogu značajno promijeniti.

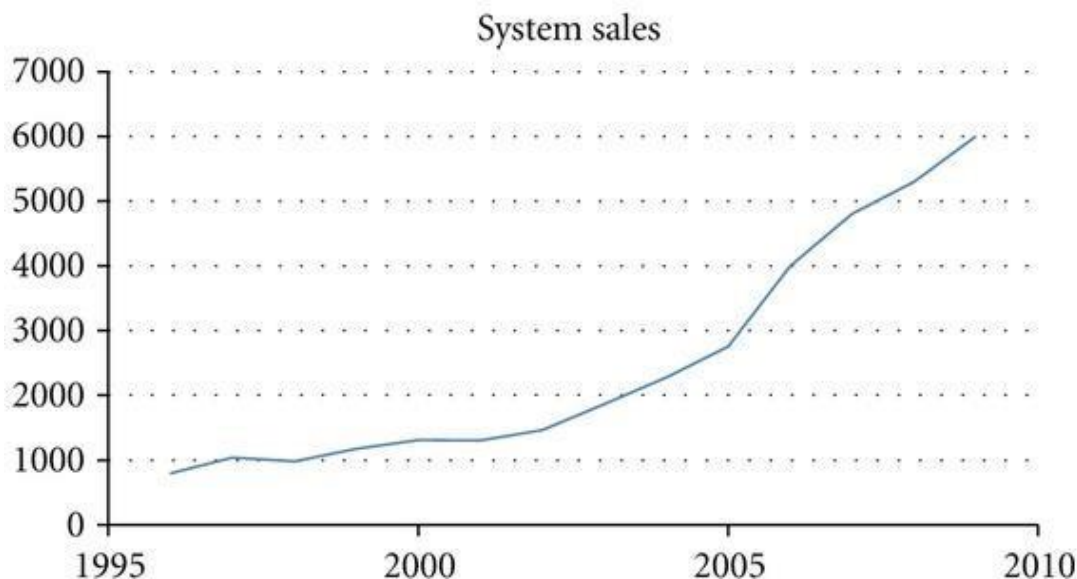
Aditivna proizvodnja

Razvoj aditivne proizvodnje

Aditivna proizvodnja (eng. *additive manufacturing*, AM) je niz tehnologija koje su sposobne prevesti virtualne podatke modela u fizičke modele. Podaci se raščlanjuju u niz 2D presjeka konačne debljine. Ovi poprečni presjeci se unose u strojeve za aditivnu proizvodnju tako da se mogu kombinirati, dodajući ih zajedno u slojevitoj sekvenci za formiranje fizičkog dijela [20].

Aditivna proizvodnja razvijena je 1980-ih godina za izradu modela i dijelova prototipa. To je bio prvi oblik stvaranja trodimenzionalnog predmeta sloj po sloj pomoću računalnog dizajna (eng. *computer-aided design*, CAD). Aditivna proizvodnja, stvorena kako bi pomogla realizaciji onoga što inženjeri imaju na umu, omogućuje stvaranje modela. Glavna prednost je u smanjenju troškova i vremena izrade [21] te mogućnost stvaranja gotovo bilo kojeg predmeta koji je vrlo teško izraditi drugim postupcima. Postupak aditivne proizvodnje usvojen je u proizvodnom sektoru, a koriste ga znanstvenici, liječnici, studenti i profesori, istraživači tržišta i umjetnici [22].

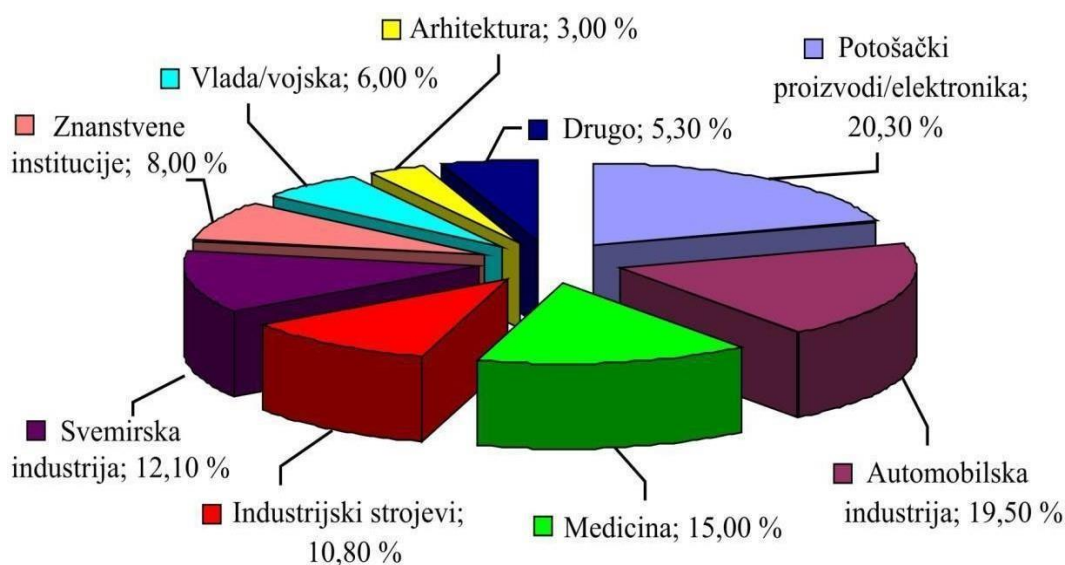
U današnje vrijeme tehnologija brze izrade prototipova ima drugi naziv kao što je 3D-ispis. Neka istraživanja utvrdila su da je stopa rasta za 2010. godinu iznosila 24,1 %, dok je složena godišnja stopa rasta za povijest industrije iznosila 26,2 % [23]. Rast je prikazan na slici 5 [24].



Slika 5. Rast prodaje sustava

Značajke aditivne proizvodnje

Aditivnom proizvodnjom može se izraditi trodimenzionalni model korištenjem CAD-sofтвера. Njome se omogućuje pojednostavljenje procesa proizvodnje složenih 3D predmeta izravno iz CAD sustava za razliku od drugih procesa proizvodnje koji zahtijevaju detaljnu analizu geometrije dijelova kako bi se odredio redoslijed u kojem se mogu izraditi različite značajke. Isto tako potrebno je poznavati koji alati i procesi se moraju koristiti te dodatne jedinice koje mogu biti značajne za dovršenje dijela [20]. Predmeti izrađeni klasičnim postupcima (npr. injekcijskim prešanjem ili ekstrudiranjem) proizvodnje razlikuju se od predmeta proizvedenih aditivnom proizvodnjom, prvenstveno u mehaničkim svojstvima, stabilnosti, izgledu površine, itd. [25].



Slika 6. Područja primjene aditivne proizvodnje [25]

Glavne prednosti aditivne proizvodnje su minimalni gubitak materijala i nepostojanje uređaja za pričvršćivanje, brzo vrijeme izrade i niska cijena [26]. Brza proizvodnja (eng. *rapid manufacturing*, RM) je tehnika u kojoj se automatizirana izrada dijelova može provesti izravno kao gotovi proizvodi ili komponente iz CAD podataka. Najčešće upotrebljavani procesi su stereolitografija (SLA), proizvodnja rastaljenim filamentom (u literaturi se koriste dva termina: eng. *fused deposition modeling*, FDM ili eng. *fused filament fabrication*, FFF), 3D-ispis (3DP) i višeslojna proizvodnja objekata (eng. *laminated object manufacturing* (LOM)) [26].

Postupak aditivne proizvodnje

U postupcima aditivne proizvodnje mogu se koristiti čvrsti materijal, kapljeviti materijali te prah [25]. Čvrsti materijal koriste postupci proizvodnje rastaljenim filamentom i višeslojna proizvodnja objekata (eng. *laminated object manufacturing*, LOM), dok je stereolitografija (eng. *stereolithography*, SLA) postupak u kojem se upotrebljavaju kapljeviti materijali. Taljenje pomoću snopa elektrona (eng. *electron beam melting*, EBM), selektivno lasersko sinteriranje (eng. *selective laser sintering*, SLS) i 3D-ispis (eng. *3D Printing*, 3DP) su postupci koji u proizvodnji koriste prah [25].

Postupak aditivne proizvodnje odvija se u nekoliko koraka počevši od virtualnog CAD dizajna pa sve do izrade samog modela. U ranim fazama razvoja proizvoda predviđaju se samo grubi dijelovi, a u kasnijim fazama postupka izrade uključeno je čišćenje i naknadna obrada kao što je brušenje, priprema površine i bojanje [20]. Aditivna proizvodnja uključuje slijedeće korake:

KORAK 1: KONSTRUKCIJA ILI DIZAJN PROIZVODA U CAD PROGRAMSKOM PAKETU

Aditivna proizvodnja počinje korištenjem CAD softvera kojim se definira geometrija tijela. Softver za 3D CAD modeliranje u prošlosti je imao nedostatak kod izrade potpuno zatvorenih čvrstih modela koji su se promatraču činili zatvorenim, ali zapravo nisu bili matematički zatvoreni [20]. To može imati za posljedicu nepredvidljivi izlaz iz uređaja za aditivnu proizvodnju. U današnje vrijeme omogućeno je stvaranje predmeta bez praznina uz pomoć modernih CAD alata za modeliranje. Najčešće se CAD model može izraditi bez poteškoća, ali još uvijek su u upotrebi stariji i slabo razvijeni 3D CAD softveri koji kao izlaz mogu dati predmete koji nisu u potpunosti zatvoreni što za posljedicu ima neuspješno izrađen predmet. Ovi problemi se najčešće otkrivaju nakon pretvorbe CAD modela u STL datoteku [20].

CAD programi

CAD programi se dijele na više vrsta, a najčešća podjela je na *open source* i *closed source* programe. Najčešće se koriste programi za 3D modeliranje i 3D računalne grafike. *Open source* su programi koji su besplatni i dostupni svima, a *closed source* su profesionalni programi koje razvijaju tvrtke za svoje potrebe i prodaju.

Open source CAD programi

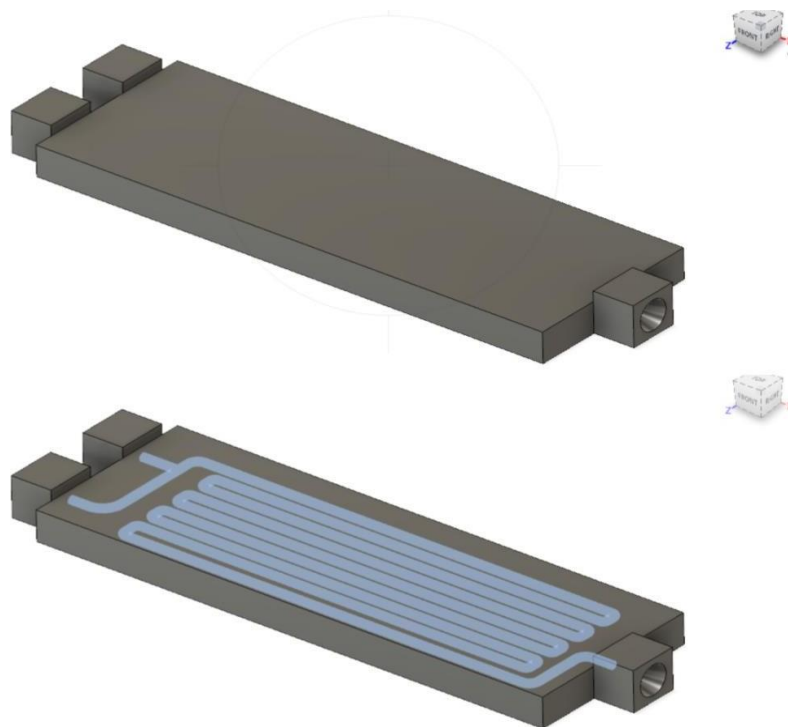
Jednostavniji programi:

- [Google SketchUp](#)
- [FreeCAD](#)
- [Autodesk 123D](#)
- [Blender](#)

Closed source CAD programi

Imaju složenije grafičko sučelje i puno više mogućnosti od *open source* programa:

- [AutoCAD](#)
- [Autodesk](#)
- [CATIA](#)
- [SolidWorks](#)
- [GstarCad](#)
- [Progecad](#) [27]



Slika 7. Mikroreaktor u programu Fusion 360

KORAK 2: PRETVORBA U STL

U današnje vrijeme svaki CAD sustav može stvoriti STL format datoteke koji je postao standard i prihvaća ga gotovo svaki stroj za aditivnu proizvodnju. STL datoteka čini osnovu za izračun rezova opisujući vanjske zatvorene površine izvornog CAD modela [20]. STL uklanja sve konstrukcijske podatke, povijest modeliranja i aproksimira površine modela s nizom trokutastih dijelova, što ga čini jednostavnim za opisivanje CAD modela u smislu njegove geometrije. Unutar CAD programa može se postaviti minimalna količina trokuta s ciljem da se osigura da kreirani model ne pokazuje očite trokute na površini. Veličina trokuta je izračunata u smislu minimalne udaljenosti između ravnine prikazane trokutom i površine koju bi trebala predstavljati [20]. Potrebno je osigurati da je minimalni trokutni odmak manji od rezolucije stroja za aditivnu proizvodnju. Odgovarajući trokuti u datotekama moraju biti usmjereni u pravom smjeru. Potrebno je napomenuti da složena i visoko diskontinuirana geometrija za posljedicu može imati trokutaste vrhove koji se ne poravnavaju ispravno što može dovesti do pojave praznina u predmetima. Postoje strojevi koji mogu obraditi STL podatke na način da praznine budu premoštene. Razvijeno je nekoliko softverskih alata za otkrivanje pogrešaka i njihovo ispravljanje ako je to moguće jer kod pretvorbe u STL postoji mogućnost da dođe do greške, ali u većini slučajeva pretvaranje u STL je automatski proces [20].

KORAK 3: PRIJENOS U UREĐAJ ZA ADITIVNU PROIZVODNJU

STL datoteka mora se prenijeti na uređaj za aditivnu proizvodnju što se najčešće provodi pritiskom gumba za ispis te stroj odmah počinje s izradom predmeta. Ako to nije slučaj, potrebno je provjeriti je li model ispravan [20]. Alati za vizualizaciju korisniku omogućuju pregled i upravljanje modelom, pa je tako moguće premjestiti ili rotirati model kako bi se osiguralo da bude izrađen na odgovarajućem mjestu unutar stroja. U stroju za aditivnu proizvodnju moguće je izraditi više dijelova istovremeno, a to mogu biti višekratnici istog dijela ili potpuno različite STL datoteke [20].

KORAK 4: PRIPREMA UREĐAJA ZA ISPIS

Stroj za aditivnu proizvodnju prije procesa izrade mora biti pravilno postavljen. Postavke se odnose na parametre izrade kao što su ograničenja materijala, izvor energije, debljina sloja, vremenski rasporedi itd [20]. Pojedini strojevi namijenjeni su samo za nekoliko specifičnih materijala i imaju tek nekoliko mogućnosti u postavkama kao što su promjena debljine sloja ili drugi parametri vezani za izradu predmeta. Ostali

strojevi namijenjeni su za različite materijale i imaju više postavki kao što su promjena parametara koji zahtijevaju optimiziranje koje će odgovarati dijelu koji će se izraditi te parametri koji će omogućiti da predmeti budu izrađeni brže. Uobičajeno je imati zadane postavke ili spremite datoteke iz prethodno definiranih postavki kako bi se ubrzao proces postavljanja stroja i spriječile pogreške. Strojevi moraju imati brojne opcije podešavanja na raspolaganju [20].

Prije upotrebe korisnik mora provjeriti ima li dovoljno materijala za izradu predmeta, a za strojeve koji koriste prah, prašak se mora prosijavati i naknadno staviti u stroj kao dio podešavanja. Ploča se mora umetnuti i izravnati s obzirom na x i y osi, a neki od tih postupaka su automatizirani kao dio pokretanja same izrade [20].

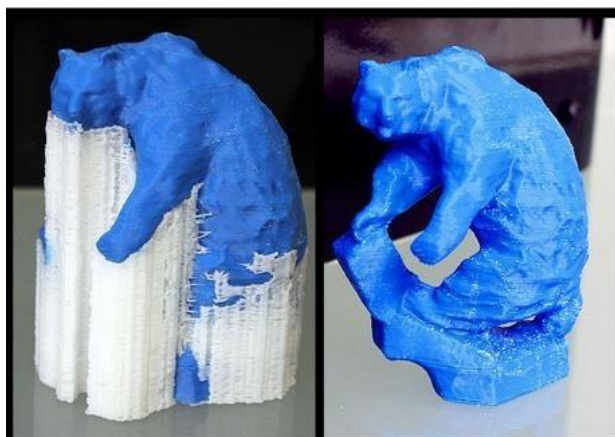
KORAK 5: ISPIS MODELA U SLOJEVIMA

Sama izrada predmeta je automatizirani proces te je potrebno samo povremeno praćenje stroja kako bi se osiguralo da nije došlo do pogreške tijekom izrade. Najčešće pogreške u ovom koraku su nestanak materijala, napajanja itd [20].

U ovom koraku strojevi uglavnom imaju sličan slijed nanošenja slojeva, uključujući podešivu visinu platforme, mehanizme odlaganja / rasipanja materijala i formiranje poprečnog presjeka sloja [20].

KORAK 6: UKLANJANJE I ČIŠĆENJE

Nakon izrade predmeta stroj se gasi, a predmeti se moraju ukloniti. Pojedini strojevi imaju sigurnosne blokade kako bi se osiguralo da je radna temperatura dovoljno niska ili da nema aktivno pokretnih dijelova. Potrebno je ukloniti predmet s platforme ili ukloniti višak materijala koji okružuje sami predmet. Neki strojevi za aditivnu proizvodnju imaju sekundarni pomoćni materijal tj. dodatni materijal osim onog glavnog koji se koristi za izradu [20]. U ovom koraku potreban je ručni rad da bi se uklonila potpora, ali u današnje vrijeme su razvijeni procesi kojima se proizvode potpore koje se lako uklanjaju (slika 8).



Slika 8. Predmet izrađen aditivnom proizvodnjom; a) sa potporom; b) bez potpore [28].

Pogrešno rukovanje i loša tehnika uklanjanja može rezultirati oštećenjem predmeta pa je stoga za uklanjanje potrebna vještina korisnika. Proizvodi izrađeni aditivnom proizvodnjom imaju različite zahtjeve za čišćenje, a stupanj čišćenja predstavlja početak naknadne obrade [20].

KORAK 7: NAKNADNA OBRADA

Prije uporabe izrađenog predmeta potreban je određeni stupanj dodatnog čišćenja. Predmeti mogu biti slabi u ovoj fazi te je potrebno više vremena i pažnje te iskusno ručno obrađivanje. Naknadna obrada podrazumijeva ručne faze dorade dijelova prije njihove primjene. To uključuje abrazivnu završnu obradu, kao što je poliranje ili nanošenje premaza [20]. Neki predmeti zahtijevaju minimalnu naknadnu obradu, dok ostali mogu zahtijevati pažljivo rukovanje kako bi se održala preciznost i završna obrada. Ponekad naknadna obrada uključuje kemijsku ili toplinsku obradu predmeta zbog postizanja konačnih svojstava izrađenih predmeta. Također, u postupku naknadne obrade mogu se koristiti infiltracijski i/ili površinski premazi za jačanje konačnog dijela [20].

KORAK 8: PRIMJENA

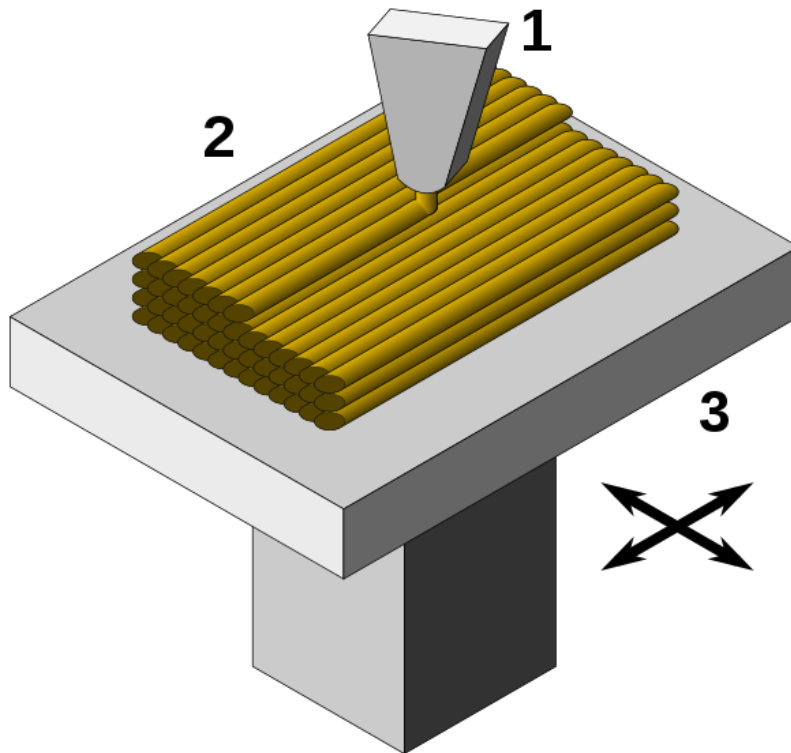
Nakon procesa obrade, predmeti se mogu upotrebljavati. Pojedini strojevi stvaraju male šupljine unutar predmeta koje mogu uzrokovati kvarove pod utjecajem mehaničkog naprezanja. Isto tako, postoje postupci koji uzrokuju razgradnju materijala i vezanje ili kristaliziranje materijala na neočekivani način. Stoga se može zaključiti da primjenom aditivne proizvodnje ne dobivamo nužno predmete jednakih svojstava kao one izrađene konvencionalnim postupcima [20].

Stereolitografija

Najčešće upotrebljavani proces brze izrade prototipova je stereolitografija (SLA), a temelji se na očvršćivanju fotoosjetljivog polimera kada smola i ultraljubičasti laser dođu u kontakt. Postupak stereolitografije polazi od izrade modela u CAD softveru te pretvorba u STL datoteku koja sadrži informacije vezane za svaki sloj. Ovisno o opremi koja se upotrebljava postoje razlike u debljine slojeva i razlučivost. Također, postoji platforma koja služi za pričvršćivanje predmeta i podupiranje nadograđenih konstrukcija. Postupak izrade predmeta zasniva se na djelovanju lasera na smolu i učvršćuje svaki sloj, a kada se sloj završi platforma se spušta. Izradom posljednjeg sloja višak se prazni i može se ponovno upotrijebiti [29]. Novija verzija ovog procesa razvijena je s većom razlučivošću i naziva se mikrostereolitografija. Taj proces ima debljinu sloja manju od 10 μm [30]. Stereolitografija je proces u kojem se tekući monomer ili polimer pretvara u čvrsti polimer pod utjecajem svjetla [31]. Tijekom procesa stereolitografije može doći do pogreški kao što je prekomjerna obrada, koja se javlja na dijelovima koji se nadvijaju, jer nema spajanja s donjim slojem. Procesom višestruke stereolitografije omogućeno je korištenje različitih materijala pri izradi predmeta [32].

Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

Proizvodnja rastaljenim filamentom (eng. *fused filament fabrication*, FFF) je postupak koji se temelji na spajanju rastaljenih filamenata što za posljedicu ima proizvodnju krutog predmeta. Stroj za izradu sastoji se od mlaznice koja ispušta materijal i nanosi ga na ploču. Prije izrade potrebno je napraviti model u CAD programu. S tom informacijom mlaznica se kreće po odgovarajućim koordinatama pri čemu dolazi do zagrijavanja filameta u samoj mlaznici, filament se tali, a prilikom nanošenjem na podlogu stroja dolazi do stvrdnjavanja [33].



Slika 9. Jednostavni FFF pisač [34]

Koraci:

1. Filament se stavlja u pisač, pričekava se dok temperatura mlaznice dostigne željenu vrijednost, a zatim se filament stavlja u ekstruzijsku glavu u kojoj dolazi do taljenja filameta.
2. Ekstruzijska glava može se pomicati u 3 koordinatne osi, X, Y i Z. Kada se filament rastalio nanosi se sloj po sloj na točno određeno mjesto na ploči stroja, hladi se i stvrdnjava. Postoje uređaji koji imaju ventilatore kako bi se ubrzao proces hlađenja. Ventilatori su pričvršćeni na ekstruzijsku glavu.
3. Po završetku procesa izrade jednog sloja, platforma se pomiče prema dolje ili se ekstruzijska glava pomiče prema gore i nanosi se novi sloj. Postupak se ponavlja sve do konačne izrade predmeta [35].

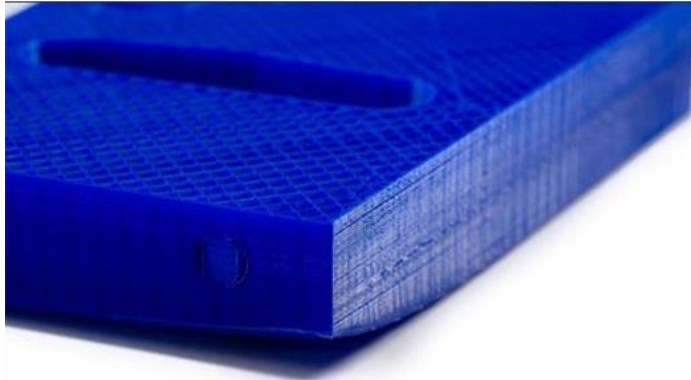
Najčešći nedostatak postupka proizvodnje rastaljenim filamentom je iskrivljavanje tijekom ili nakon izrade. Do promjene dimenzija, točnije smanjenja dimenzija, može doći kada se predmet hladi različitim brzinama te kada se ekstrudirani materijal ohladi tijekom stvrdnjavanja [35].

Potencijalni uzroci savijanja:

- Velike ravne površine su sklone savijanju i treba ih izbjegavati kada je to moguće.
- Tanke izbočene značajke također su sklone savijanju, a mogu se spriječiti

dodavanjem dodatnog materijala na rub tankog elementa. Na taj način se povećava površina kojom se dodiruje platforma za izradu.

- Oštri kutovi se češće savijaju nego zaobljeni, pa je dodavanje zaobljenja od velikog značaja.



Slika 10. Savijanje na rubovima [35]

- Različiti materijali su podložniji savijanju: ABS je osjetljiviji na savijanje u odnosu na PLA ili PETG zbog relativno visokog koeficijenta toplinskog širenja [35].

Glava pisača je odgovorna za taljenje materijala [36]. Ona se pomiče i ispušta materijal kako bi se nacrtao određeni predmet. Model prethodno mora biti obrađen u softveru kako bi se odredili slojevi koje pisač mora izraditi. Filament se mehaničkim pritiskom uvodi u glavu pisača u kojoj se tali i zatim ispušta na platformu. U ovom dijelu najveća važnost se pridodaje zagrijavanju i ponašanju rastaljenog filameta. Sila istiskivanja rastaljenog filameta mora savladati pad tlak u sustavu koji ovisi o viskoznosti samog filameta te o protoku. Temperatura se u uređaj dovodi preko električnih grijaača u obliku zavojnice [37].

Ključne prednosti i nedostaci tehnologije:

- + FFF je najisplativiji način proizvodnje prototipova.
- + Kratko vrijeme izrade.
- + Na tržištu je dostupan širok raspon materijala pogodnih za izradu
- FFF, u usporedbi s drugim tehnologijama, nije pogodan za izradu dijelova sa složenijim detaljima jer FFF ima najnižu dimenzijsku točnost i rezoluciju.
- Predmeti izrađeni FFF imaju grubu površinu pa je potrebna naknadna obrada da bi se dobila glatka površina [35].

Primjena

1. Jednostavni dijelovi za strojeve.

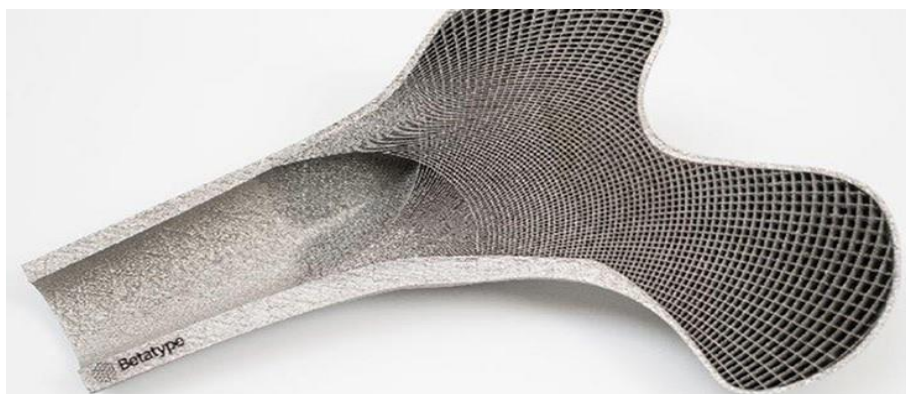
Aditivnom proizvodnjom moguće je izraditi pojedine dijelove za strojeve npr. u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji gdje je glavni cilj napraviti lagane dijelove koji će istovremeno biti i sigurni. Aditivna proizvodnja je pogodna za izradu predmeta koje sadrže šupljine i izreze koji smanjuju odnos težine i snage [38].

2. Arhitektonsko modeliranje.

Arhitekti za stvaranje složenijeg arhitektonskog modela mogu imati poteškoće kod izrade fizičkog modela. Aditivna proizvodnja je puno jednostavnije rješenje jer na taj način mogu brže stvoriti fizički model bez obzira na složenost osmišljenog dizajna. Osim toga aditivnom proizvodnjom se postiže bolja rezolucija za razliku od drugih procesa koji se primjenjuju u arhitekturi. Za arhitektonsko modeliranje vrlo je pogodna stereolitografija [39].

3. Medicinska primjena.

Aditivna proizvodnja ima široku primjenu u medicini. Omogućuje izradu brzih prototipova, transplantata kostiju i modela kostiju. Također, aditivna proizvodnja se koristi i kod skeniranja i izgradnje fizičkog modela neispravnih kostiju od pacijenata. Nadalje, izradom predmeta aditivnom proizvodnjom liječnici imaju bolju ideju kako dalje planirati postupak liječenja i što očekivati, što ujedno smanjuje troškove i vrijeme, a glavno od svega je da daje bolje rezultate od ostalih postupaka [40].



Slika 11. Aditivno proizvedena ortopedska pomagala [41]

Liječnici imaju mogućnost stvaranja poroznih predmeta te metalnih transplantata identičnih originalnoj kosti koju je potrebno zamijeniti. Važni parametri na koje treba obratiti pažnju su gustoća, oblik i veličina pora te povezanost pora jer oni utječu na

urastanje u tkiva te na svojstva implantata. Prednost aditivne proizvodnje očituje se u mehaničkoj čvrstoći koja je tri do pet puta veća od onih izrađenih drugim postupcima proizvodnje [42].

4. Poboljšanje proizvodnje gorivnih članaka.

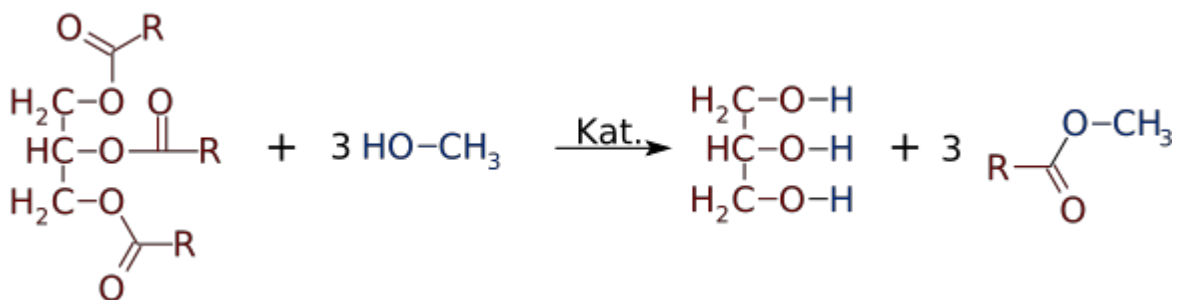
Procesi koji zahtijevaju tanki film određenog materijala mogu se izraditi postupcima aditivne proizvodnje, npr. kod proizvodnje polimernih elektrolitnih membranskih gorivnih članaka. U tom procesu potrebno je precizno stavljati tanki sloj platine koji je potreban zbog odvijanja redoks reakcije. Primjenom aditivne proizvodnje omogućeno je pohranjivanje sloja platine [43].

5. Stomatologija.

Aditivna proizvodnja koristi se i u stomatologiji gdje omogućuje izradu modela gipsa pacijentove čeljusti te se koristi u zamjeni zuba. Od postupaka se primjenjuju stereolitografija, selektivno lasersko sinteriranje i topljenje elektronskim snopom [44].

3.2 Proizvodnja FAME

Metilni ester masne kiseline (eng. *fatty acid methyl esters*, FAME) se proizvodi transesterifikacijom iz biljnih ulja ili životinjskih masti. Reakcija glicerida s alkoholom u prisutnosti katalizatora naziva se transesterifikacija, a kao produkt se dobiva smjesa estera masnih kiselina i alkohola. Kao katalizator koriste se jaka baza ili jaka kiselina, a u industriji se najčešće koristi natrijev metanoat [45].



Slika 12. Shematski prikaz reakcije [46]

Jedna molekula triglicerida reagira s tri molekule alkohola pri čemu nastaju tri molekule biodizela i jedna molekula glicerola. Najčešće sirovine za proizvodnju biodizela su suncokretovo ulje, palmino ulje i životinjska mast. Metanol ima prednost u postupku transesterifikacije zbog toga što se nastali glicerol može istovremeno odvojiti tijekom procesa transesterifikacije [45]. Kada se koristi etanol, on mora biti bez vode, a ulje

mora imati mali udio vode kako bi se postiglo lako odvajanje glicerola. Konačni produkt transesterifikacije su sirovi biodizel i sirovi glicerol. Nakon čišćenja dobiva se biodizel, a pročišćeni glicerol se primjenjuje u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji [45]. Biodizel se koristi u motorima s kompresijskim izgaranjem, kao što su oni koji se koriste u poljoprivrednoj opremi i osobnim vozilima. Biodizel je bolje mazivo sredstvo od dizelskog goriva te sagorijeva potpunije i omogućava duži vijek trajanja motora [47].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Materijali

3.1.1 Materijali korišteni za aditivnu proizvodnju

U ovom radu korišteni su navedeni materijali (filamenti);

- Z-Glass, Zortrax, Poljska
- ABS-T, Filament PM, Češka
- PLA, Filament PM, Češka
- PETG-transparent, Devil Design, Poljska
- F43 Tough, Forefront PM, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Glassbend, Barrus

Svi filamenti su transparentni i imaju promjer 1,75 mm.

3. 1.2 Pisači, ostala oprema i programski paketi

Pisači :

- Zortrax M200, Zortax, Poljska

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

- Z-Suite, Zortrax
- Fusion 360 CAD/CAM softver

Ostala oprema:

- Digitalni mikroskop

Aditivna proizvodnja mikroreaktora

3. 2.1 Izrada mikroreaktora FFF postupkom

Za izradu mikroreaktora primijenjen je postupak proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF). Za izradu mikroreaktora korišten je pisač Zortrax M200 (slika 13).



Slika 13. Zortrax M200

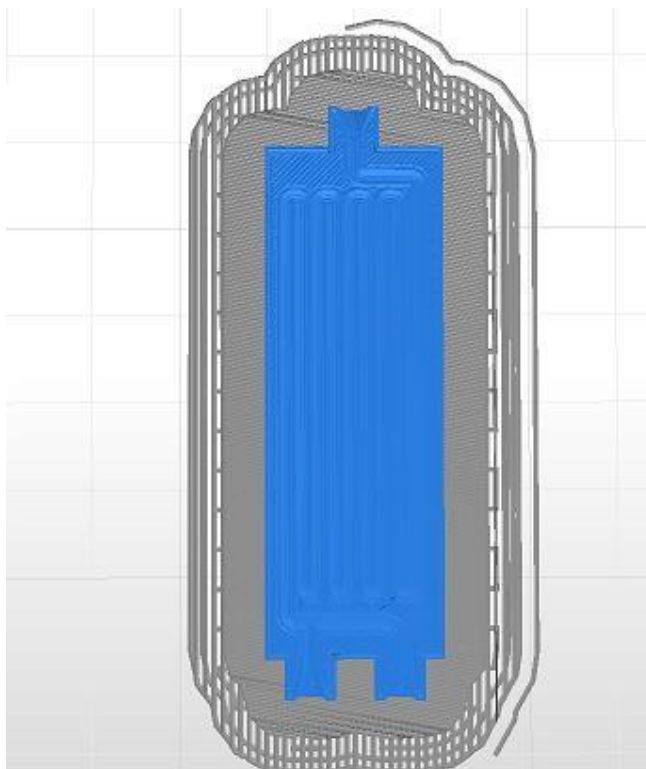
Pisač Zortrax M200

Korišten je softver Z-Suite (slika 14.) za pripremu računalnog modela. Model se u radnom prostoru može rotirati opcijom "Rotiraj objekt" u sva tri smjera.

Postavke za Zortrax materijale:

- Debljina sloja: ponuđene visine jednog sloja: 0,09 mm / 0,14 mm / 0,19 mm / 0,29 mm / 0,39 mm. Odabire se ovisno o materijalu koji se koristi, pri tome tanji slojevi osiguravaju bolju kvalitetu ispisa, a nedostatak je što izrada traje dulje vrijeme te se troši više materijala.
- Kvaliteta: HIGH / NORMAL. Visoka kvaliteta daje kvalitetnije ispise, ali povećava vrijeme ispisa.
- Ispuna: MAXIMUM / HIGH / MEDIUM / LOW. Odabirom maksimalne ispune dobiva se predmet s najvišom razinom čvrstoće. S povećanjem ispune također se troši više materijala te je produženo vrijeme ispisa.

- Support (potpora) – 20° je zadana opcija, ali može se odabrati bilo koji kut pod kojim će se stvarati potpora.



Slika 14. Mikroreaktor u *sliceru* (uočljivi mikrokanali)

Potavke za ne-Zortrax materijale:

Najprije se mora odabrati osnovni materijal koji će se koristiti - vrsta materijala.

- Temperatura:

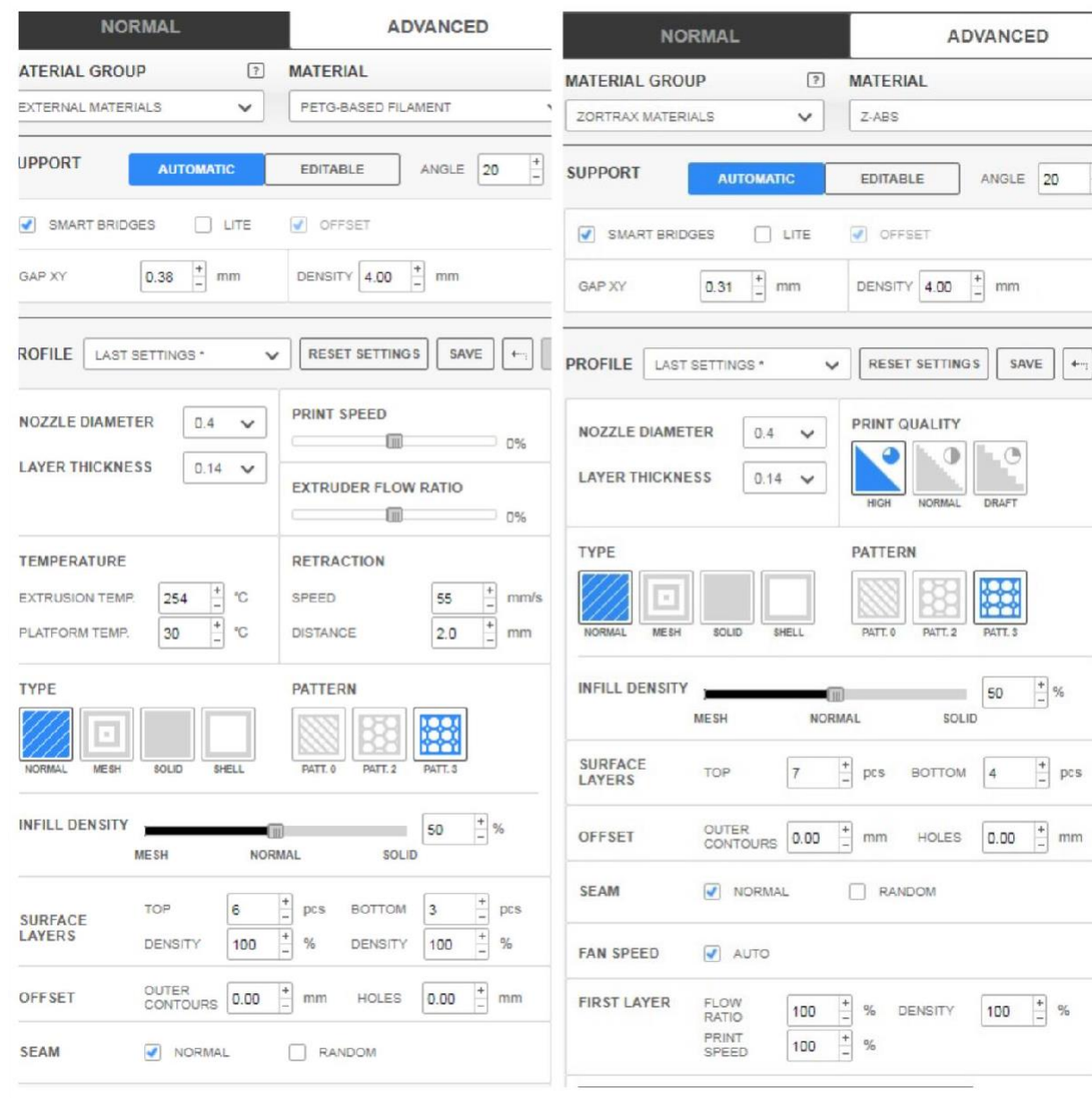
Ovisno o materijalu koji se koristi odabire se temperatura pri kojoj će materijal izlaziti iz mlaznice i temperatura platforme.

-Temperatura platforme [30 °C do 105 °C]- važna je jer predmet prilikom izrade mora dobro prijanjati uz podlogu

- Top & Bottom ispuna –zadana opcija je 100 % i govori o postotku ispunjavanja slojeva.

- Ispunjavanje gornjeg sloja - vrijednost ispunjavanja gornjeg sloja [50 % do 150 %].
- Ispunjavanje donjeg sloja - vrijednost ispunje donjeg sloja [50 % do 150 %].

- Udaljenost – odnosi se na količinu materijala koju će glava pisača uvući prije pokreta tj. prije nego što krene s ispisom [0,0 mm do 2,0 mm].
- Speed - brzina kojom će se materijal uvlačiti prije pokreta glave pisača [20 mm/s do 50 mm/s].
- Brzina ispisa - postotak kojim će se povećati brzina ispisa [-50 % do 50 %].
- Omjer protoka - postotak kojim se povećava brzina ispuštanja rastaljenog materijala iz mlaznice [-50 % do 50 %].



Slika 15. Različite vrste postavki u sliceru za Zortrax (desno) i ne- Zortrax materijale (lijevo)

3.3 Određivanje svojstava izrađenih mikroreaktora

3.3.1 Određivanje širine izrađenih mikrokanala

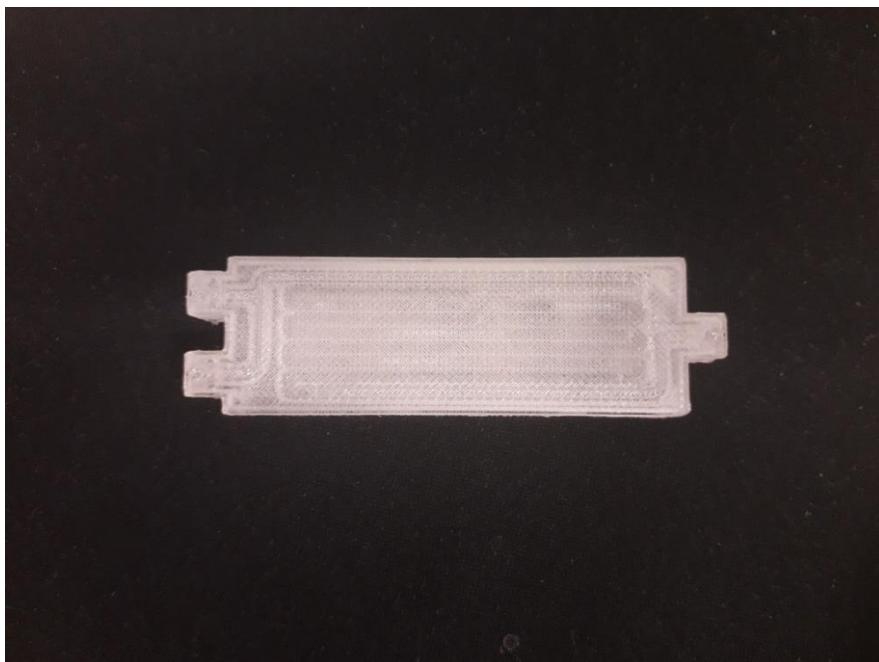
Širina mikrokanala određuje se digitalnim mikroskopom na način da se fotografiraju kanali i referentne linije na foliji (dodatak digitalnom mikroskopu) koje se zatim stavljaju u odnos. Slika se projicira na zaslonu računala pomoću softvera koji dolazi s mikroskopom. Kanali mikroreaktora su zbog bolje uočljivosti ispunjeni plavo obojenom vodom.



Slika 16. Digitalni mikroskop za određivanje širine mikrokanala

4. REZULTATI I RASPRAVA

Za izradu mikroreaktora koristio se postupak proizvodnje rastaljenim filamentom, a mikroreaktori su izrađeni na pisaču Zortrax M200. Izrađeni su mikroreaktori s promjerima mikrokanala: 0,3 mm, 0,5 mm, 0,8 mm, 1,0 mm, 1,2 mm i 1,5 mm. Na slici 17. prikazan je uspješno izrađen mikroreaktor promjera 1,5 mm od materijala Glassbend.



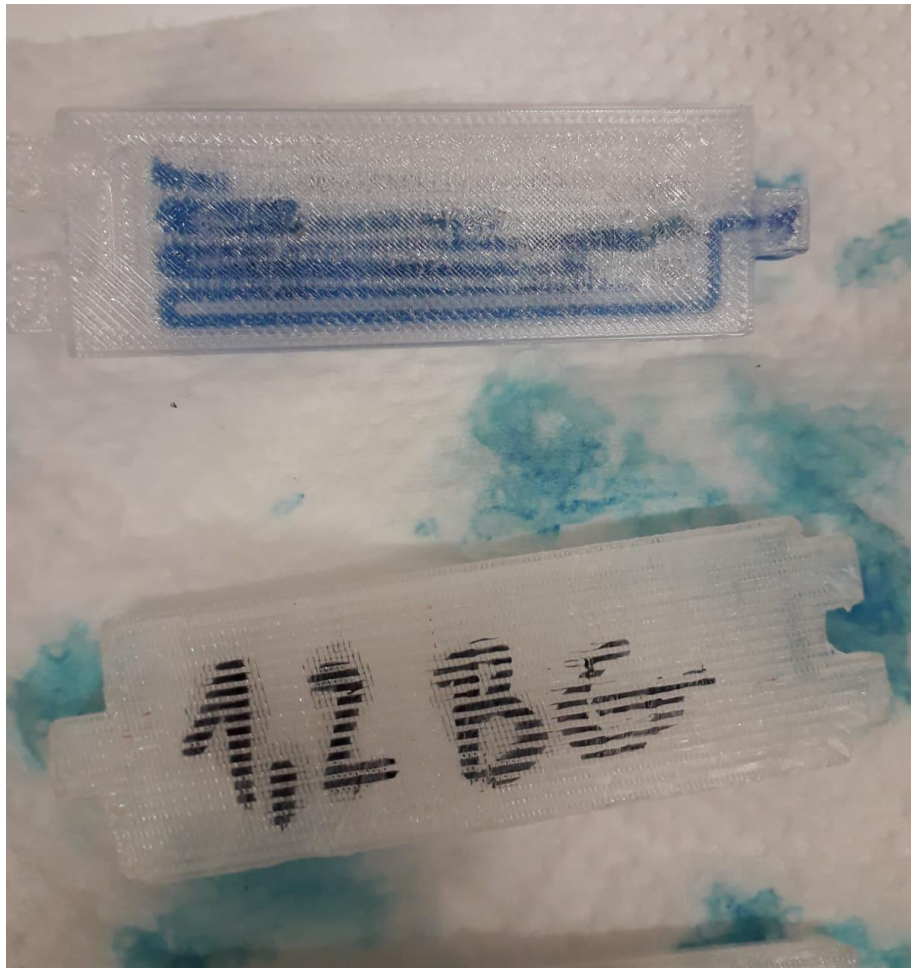
Slika 17. Uspješno izrađen mikroreaktor

Kod svih izrađenih mikroreaktora kanali su uočljivi pa čak i kod onih mikroreaktora s najmanjim promjerima kanala. Nakon što su izrađeni mikroreaktori provjeravala se njihova prohodnost na način da se u mikrokanale uštrcavala voda kojoj je dodano nekoliko kapi plave boje kako bi se bolje uočili mikrokanali. Ispitivanjem prohodnosti zaključilo se da nisu svi mikrokanali prohodni (slika 18).



Slika 18. Mikroreaktor izrađen od materijala F43 Tough promjera kanala 1,5 mm (gore) i promjera kanala 1,2 mm (dolje)

Utvrđeno je da pri postavkama maksimalne ispune u *sliceru* ispuna nije potpuna, nego zaostaje prazan prostor što uzrokuje gubitak transparentnosti. Također, nepotpuna ispuna uzrokuje curenje odnosno razlijevanje kapljevine u masi materijala (slika 19). Još jedan uzrok neporohodnih kanala može biti posljedica toga što je mlaznica preblizu podloge i prilikom izrade se može dogoditi da izradom slijedećih slojeva dolazi do nakupljanja viška materijala. Zbog lakšeg uočavanja začepljenja kanala korišteni su transparentni filamenti.

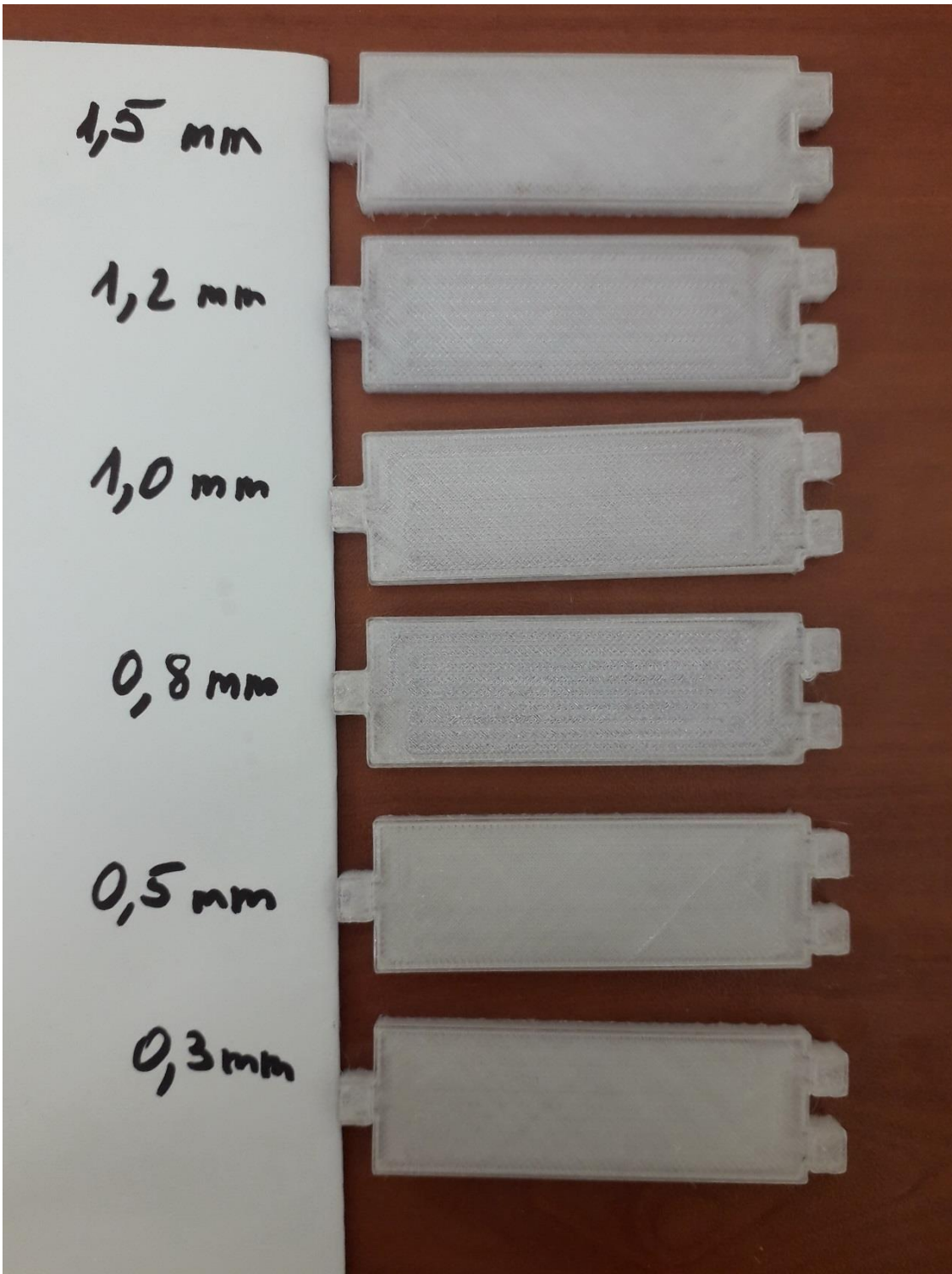


Slika 19. Mikroreaktor izrađen od materijala Glassbend na kojem se uočava curenje obojane vode

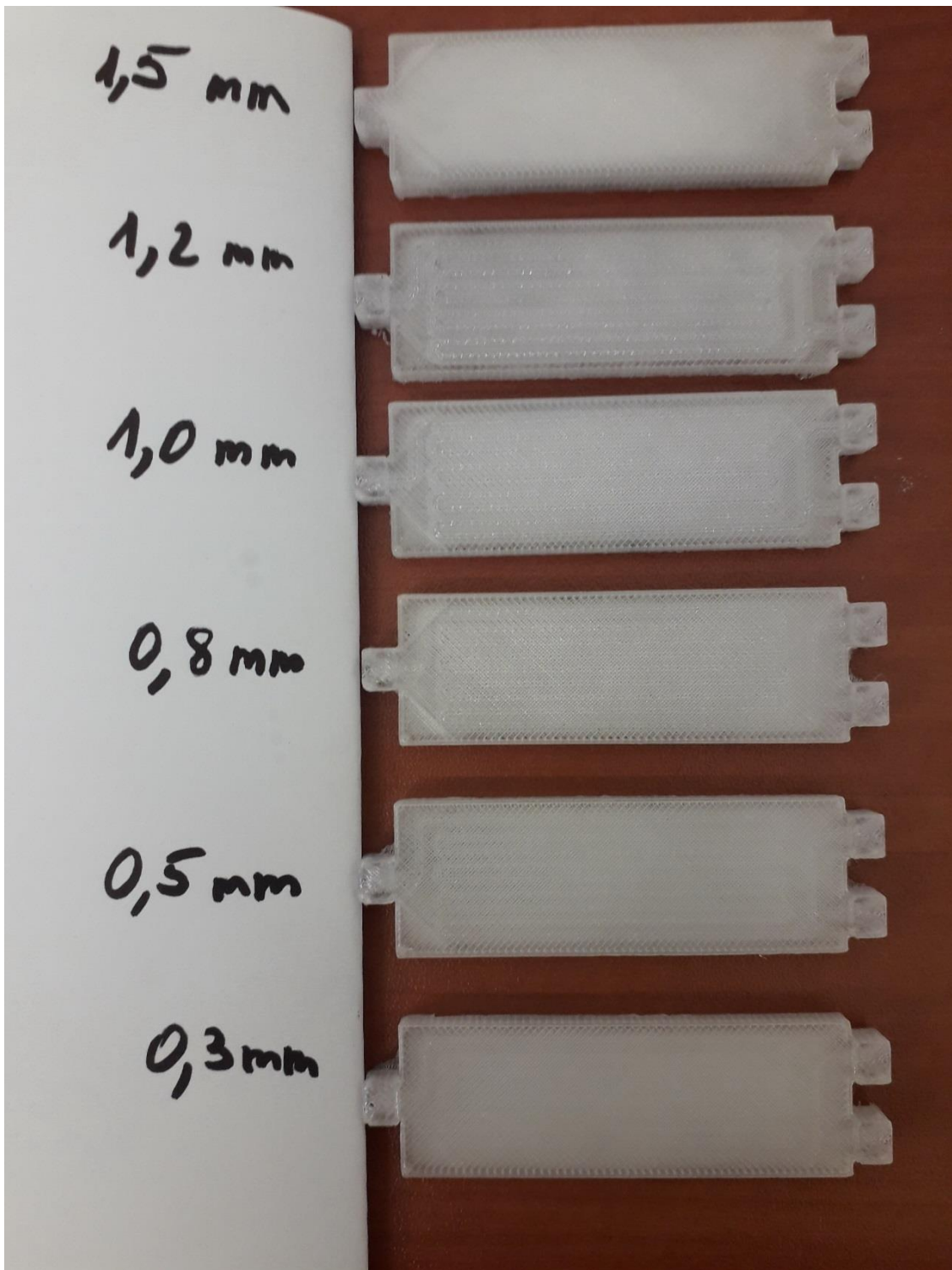
U tablici 1. su prikazani uvjeti u kojima je provedena izrada mikroreaktora za pojedini materijal.

Tablica 1. Radne temperature i ostale postavke za pojedine filamente

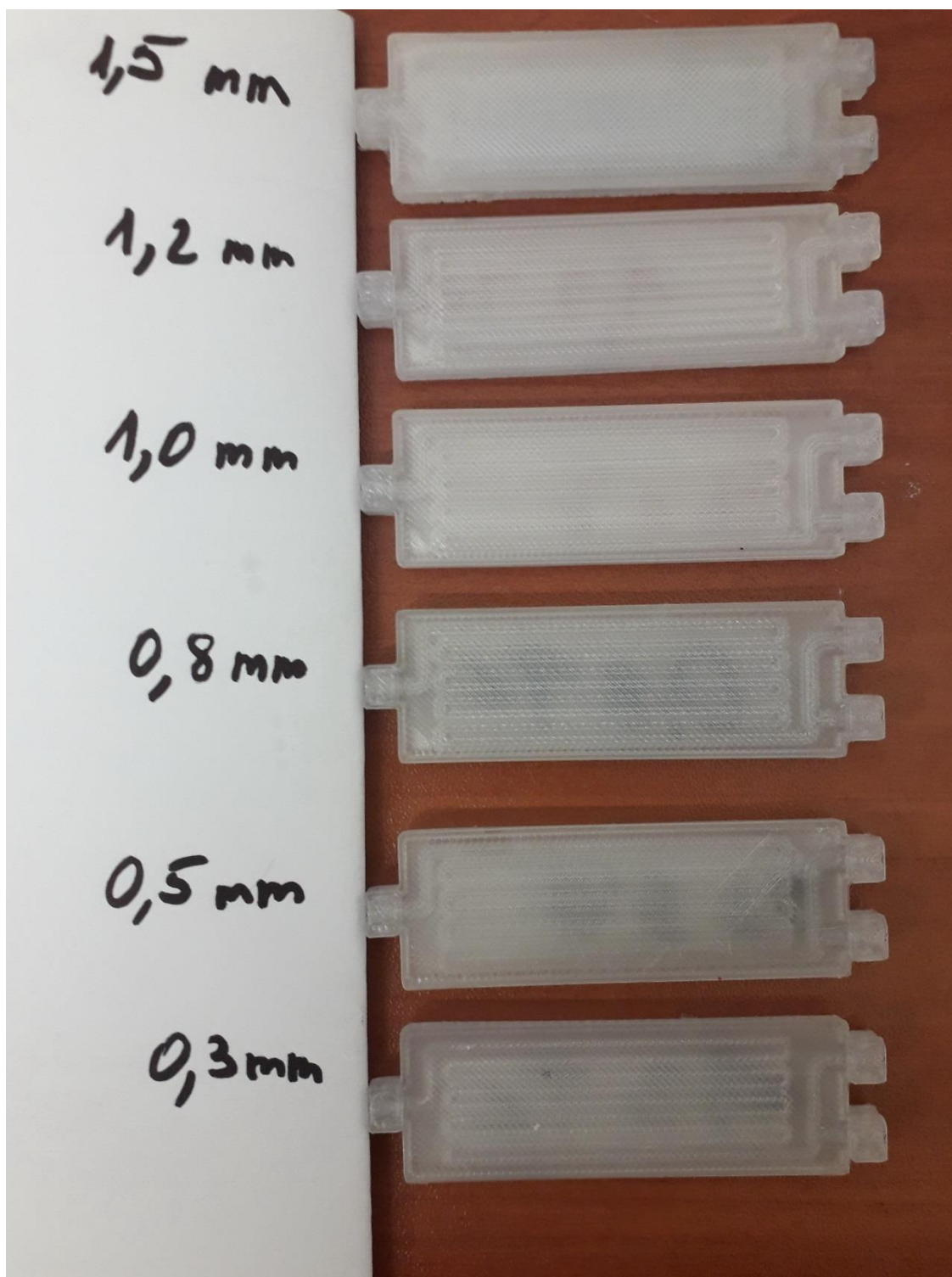
Materijal	Temperatura	Dodatne postavke	Temperatura platforme	Promjer mikrokanala/mm	Prohodnost kanala
Z-Glass	zadana		zadana	0,3	-
				0,5	-
				0,8	-
				1,0	+
				1,2	+
				1,5	-
PETG	235 °C	-First layer gap=0,23mm -Uporeni ispis za 1/4	75 °C	0,3	-
				0,5	-
				0,8	-
				1,0	+
				1,2	+
				1,5	-
F43 Tough	203 °C	First layer gap=0,23mm	30 °C	0,3	-
				0,5	-
				0,8	-
				1,0	-
				1,2	+
				1,5	-
Glassbend	245 °C	First layer gap=0,00mm	90 °C	0,3	
				0,5	-
				0,8	-
				1,0	-
				1,2	+
				1,5	-
ABS-T	220 °C 230 °C 235 °C		95 °C	0,3	ISPIS NIJE USPIO
				0,5	
				0,8	
				1,0	
				1,2	
				1,5	
PLA	220 °C 225 °C 200 °C		55 °C	0,3	ISPIS NIJE USPIO
				0,5	
				0,8	
				1,0	
				1,2	
				1,5	



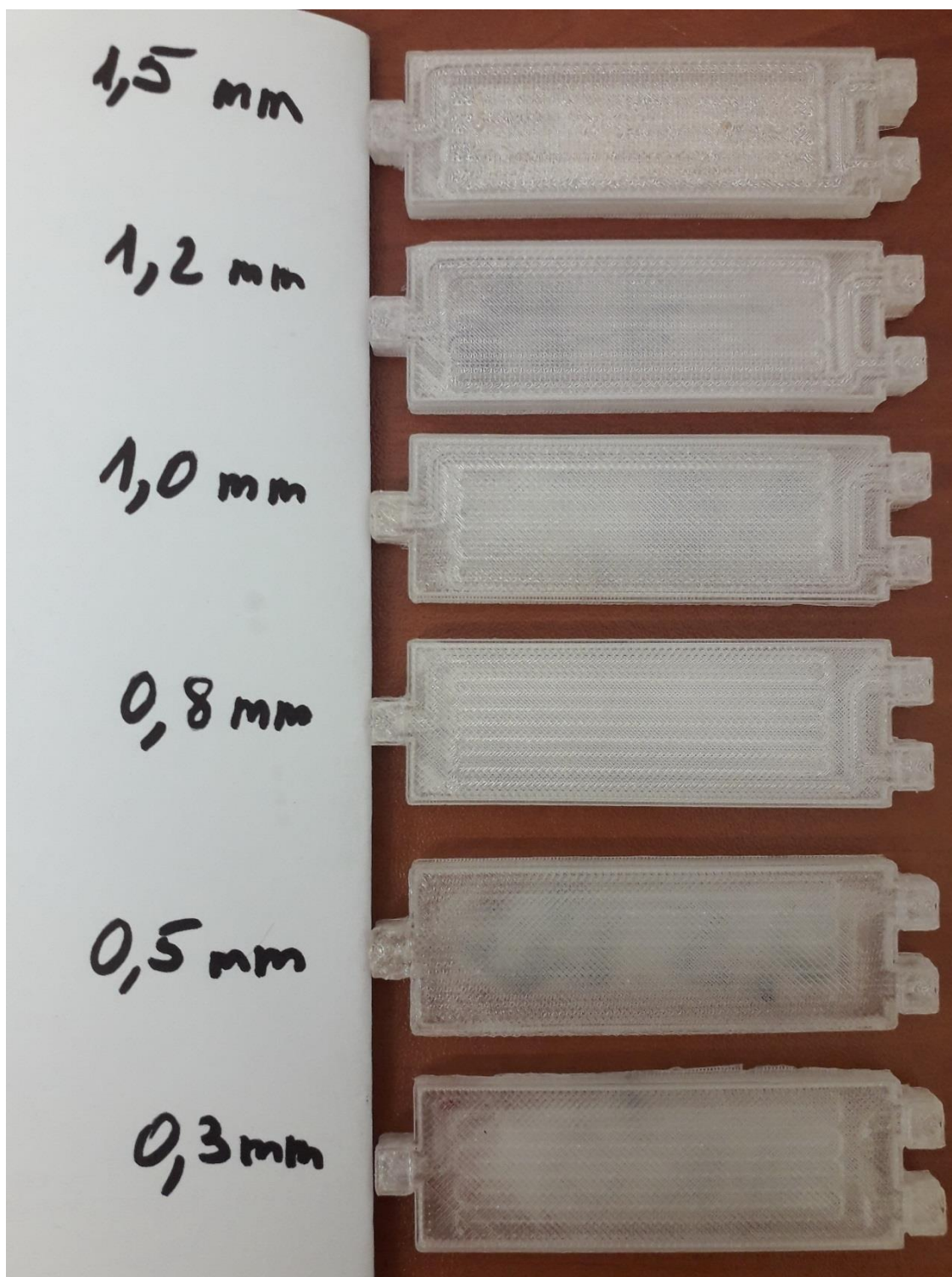
Slika 20. Mikroreaktori izrađeni od materijala Z-Glass



Slika 21. Mikroreaktori izrađeni od materijala PETG



Slika 22. Mikroreaktori izrađeni od materijala F43 Tough



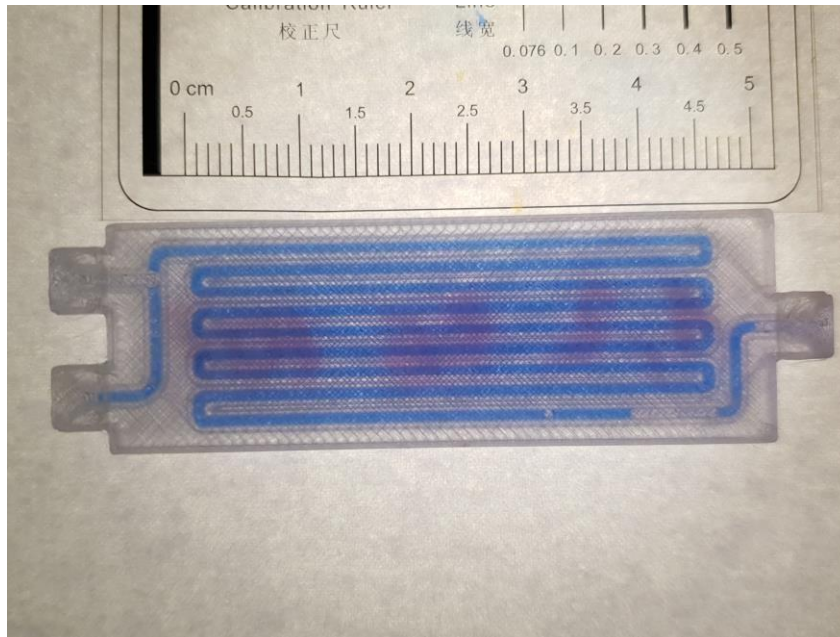
Slika 23. Mikroreaktori izrađeni od materijala Glassbend

Kod materijala PETG i F43 Tough koristila se postavka *first layer gap* koja omogućava gušće pakiranje slojeva što rezultira time da ne dolazi do odvajanja potpore i samog mikroreaktora tijekom ispisa. Također, kod materijala PETG potrebno je usporiti vrijeme ispisa kako bi se materijal bolje hladio nakon nanošenja sloja (hlađenje se još pospješuje dodavanjem ventilatora). Vrijeme je usporeno za 25 %. Mijenjajući temperature kod materijala ABS-T i PLA nije rezultiralo uspješnom izradom mikroreaktora. Nakon svakog pokušaja promjene temperature događale su se pogreške kao npr., da materijal uopće nije izlazio iz mlaznice ili da su se izrađivali mikroreaktori kojima nedostaju pojedini slojevi što je na kraju rezultiralo nepotpunim ispisom. Također, još jedan neuspjeh rezultirao je time da su se dobili na pola izrađeni mikroreaktori koji su se odvajali od podloge prije konačnog ispisa, a uzrok tome može biti prebrzo hlađenje te su se slojevi pritom hladili prije nego što su stvorili kontakt s prethodno nanesenim slojem.

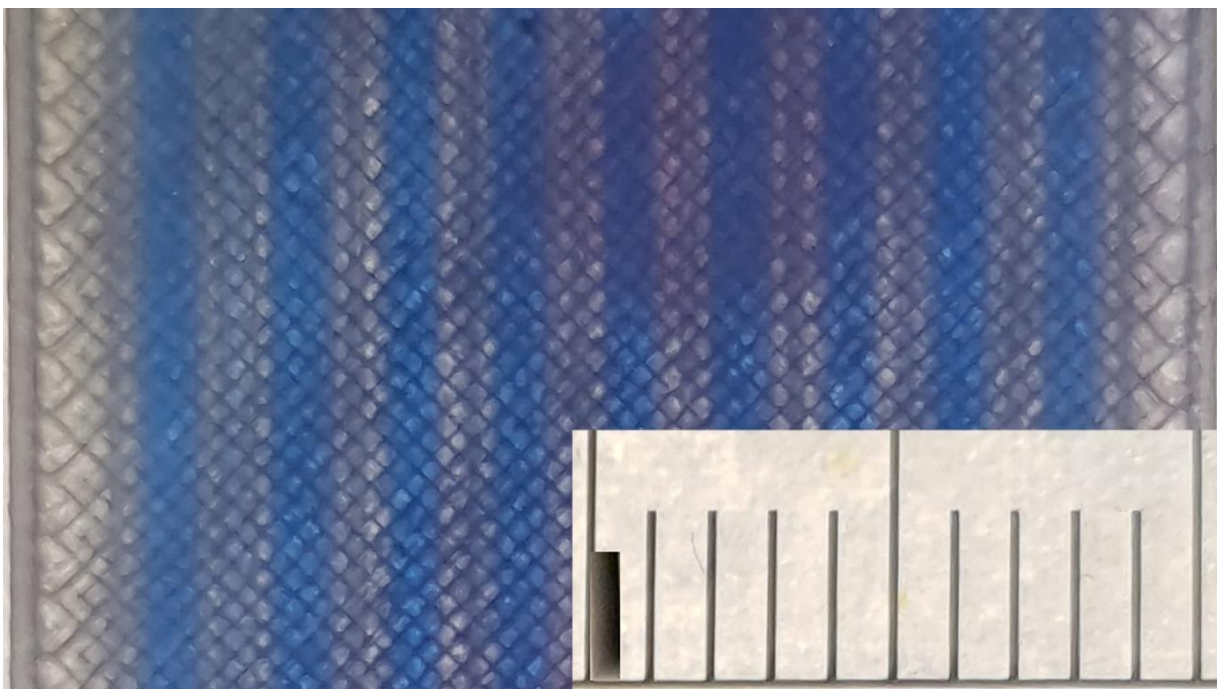
Iz tablice se može uočiti da mali promjeri kanala (0,3 mm, 0,5 mm, 0,8 mm) nisu prohodni vjerojatno zbog toga što su to vrlo male šupljine na koje dolazi idući sloj koji te šupljine potiskuje i zatvara ih. S druge strane kanali promjera 1,5 mm također nisu prohodni zbog prevelikih šupljina koje nastaju te ih pisač ne može izraditi bez potpore.

S obzirom na mali broj prohodnih kanala, odlučeno je provesti eksperiment samo na materijalu Z-Glass, zadanog promjera mikrokanala koji iznose 1,2 mm i jedan mikroreaktor zadanog promjera mikrokanala 1,0 mm, mijenjajući postavku *extruder flow ratio*, tj. mijenjala se količina materijala koja izlazi iz mlaznice za 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % i 50 %. Povećanjem ispune dobivali su sve manji promjeri mikrokanala što je ujedno i cilj ovog završnog rada.

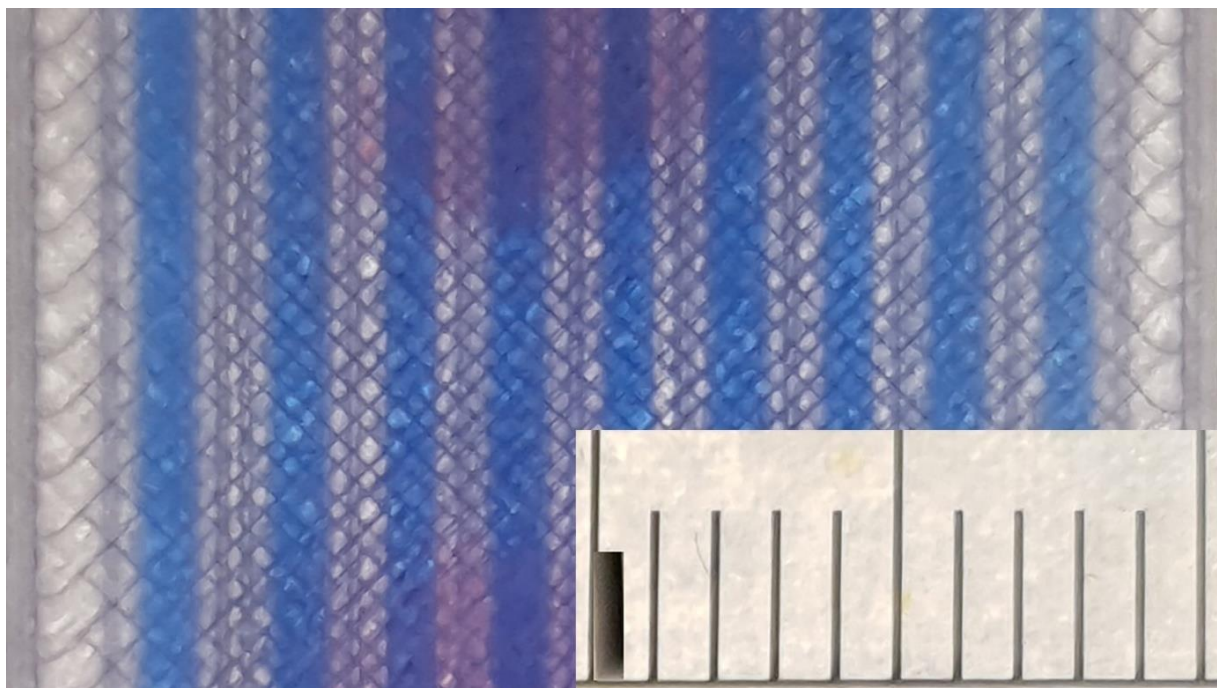
Mjerenja širine kanala pomoću digitalnog mikroskopa



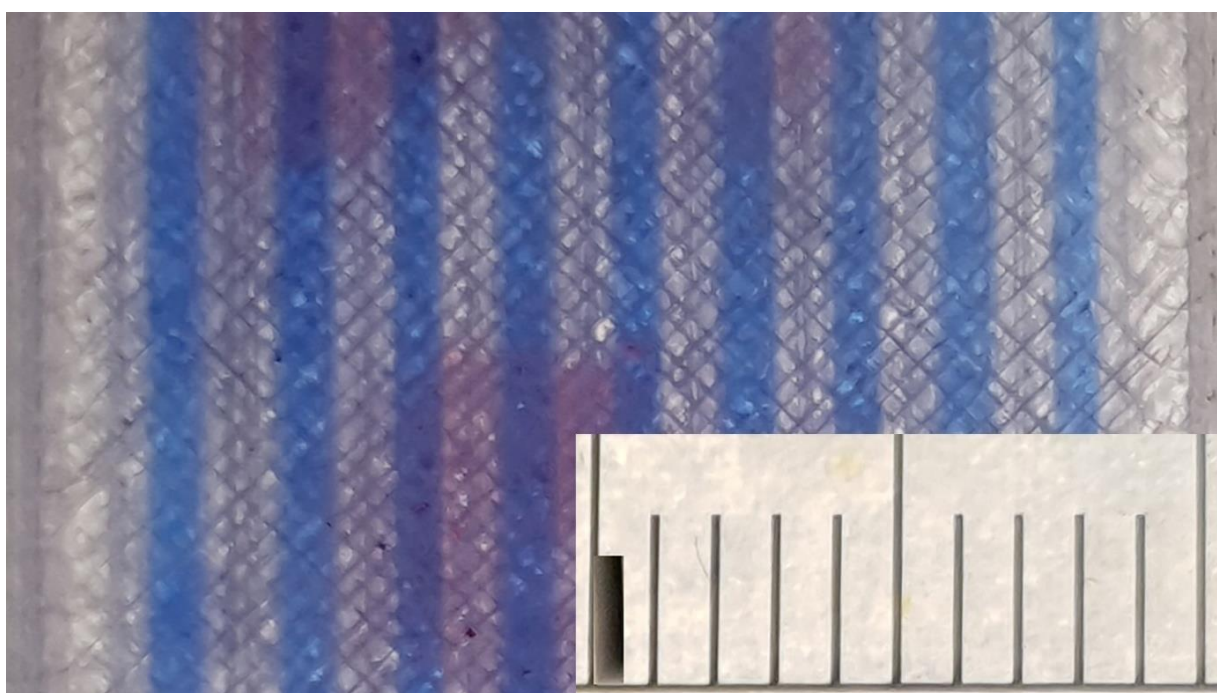
Slika 24. Izrađeni mikroreaktor i referentna skala za određivanje širine mikrokanala



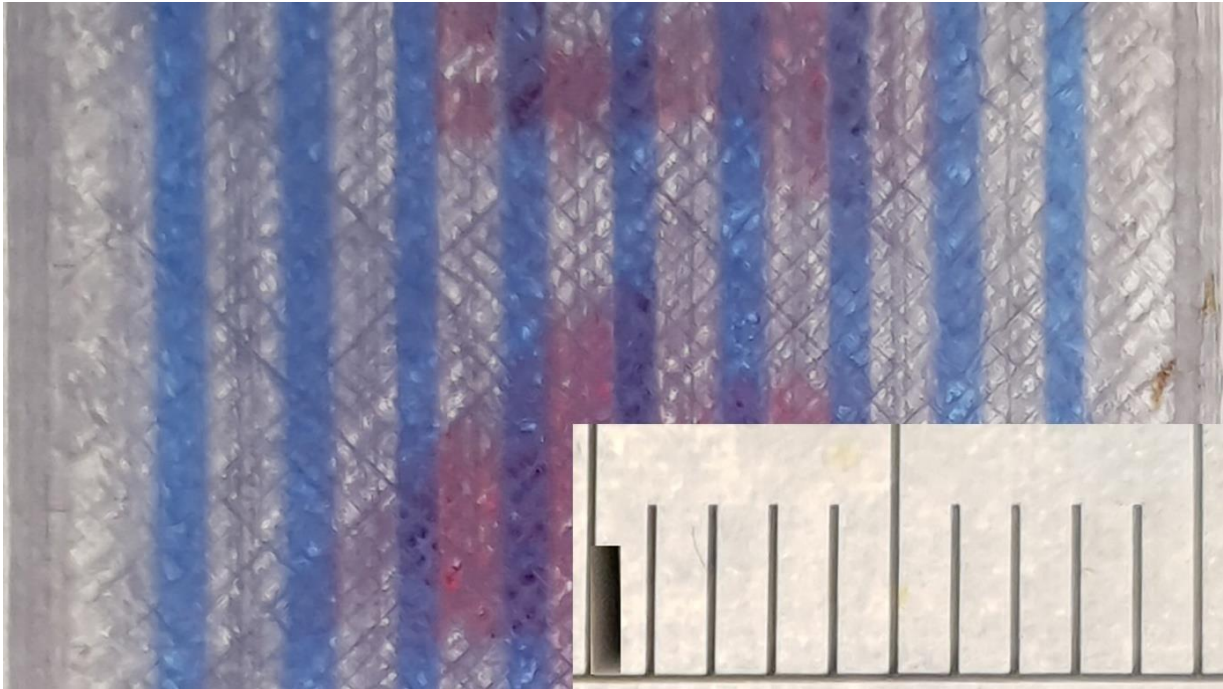
Slika 25. Određivanje širine kanala 3D-ispisanog mikroreaktora promjera 1,2 mm, pri ispisu *extruder flow ratio* je iznosio 0 % (skala iznosi 10 mm ili 544 piksela).



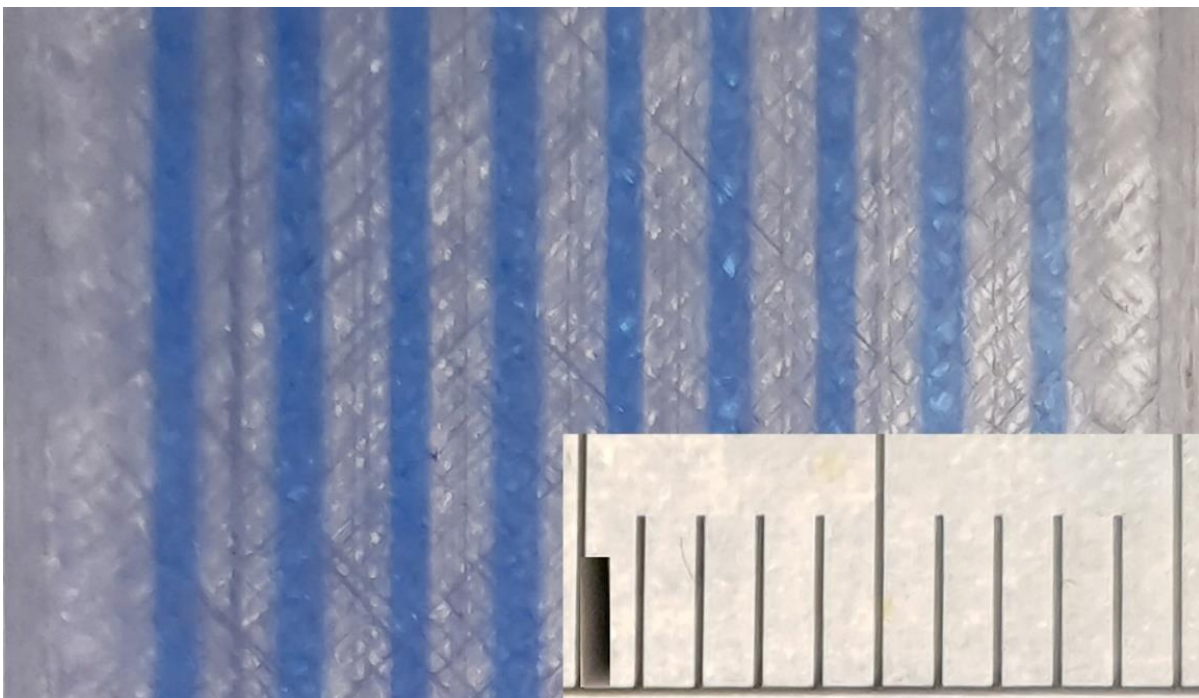
Slika 26. Određivanje širine kanala 3D-ispisanog mikoreaktora promjera 1,2 mm, pri ispisu *extruder flow ratio* je iznosio +10 % (skala iznosi 10 mm ili 544 piksela).



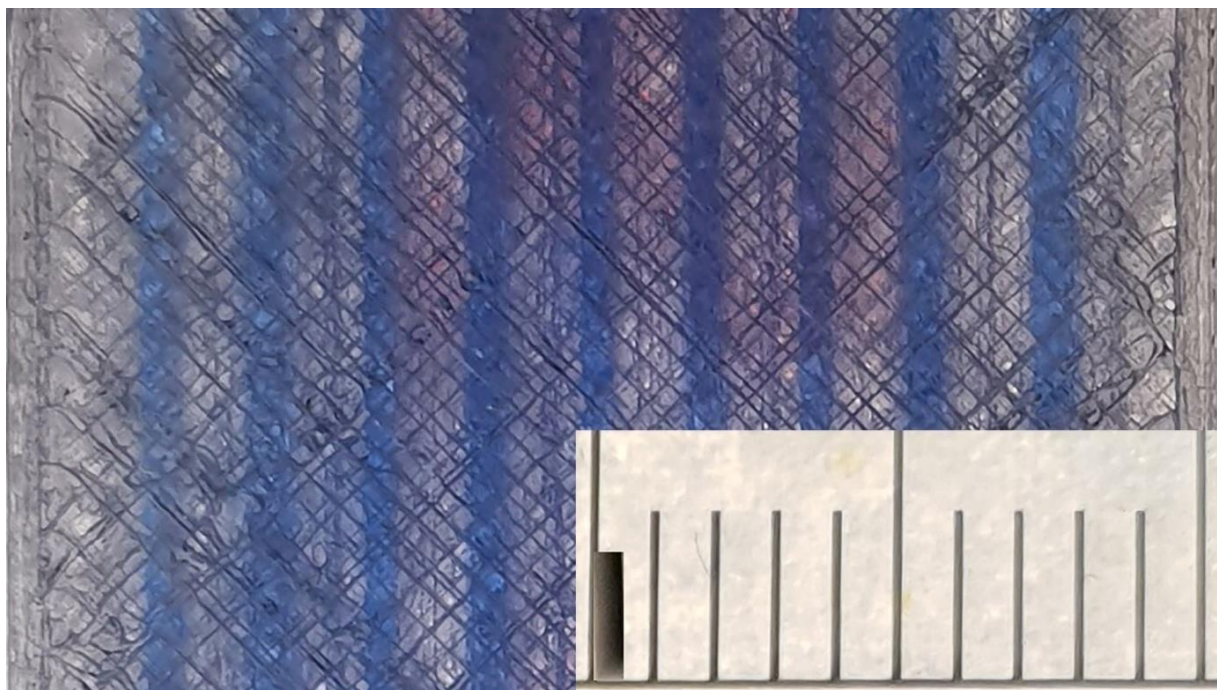
Slika 27. Određivanje širine kanala 3D-ispisanog mikoreaktora promjera 1,2 mm, pri ispisu *extruder flow ratio* je iznosio +20 % (skala iznosi 10 mm ili 544 piksela).



Slika 28. Određivanje širine kanala 3D-ispisanog mikoreaktora promjera 1,2 mm, pri ispisu *extruder flow ratio* je iznosio +30 % (skala iznosi 10 mm ili 544 piksela).



Slika 29. Određivanje širine kanala 3D-ispisanog mikoreaktora promjera 1,2 mm, pri ispisu *extruder flow ratio* je iznosio +40 % (skala iznosi 10 mm ili 544 piksela).



Slika 30. Određivanje širine kanala 3D-ispisanog mikoreaktora promjera 1,2 mm, pri ispisu *extruder flow ratio* je iznosio +50 % (skala iznosi 10 mm ili 463 piksela).



Slika 31. Određivanje širine kanala 3D-ispisanog mikoreaktora promjera 1,0 mm, pri ispisu *extruder flow ratio* je iznosio +50 % (skala iznosi 10 mm ili 349 piksela).

Tablica 2. Izračunate srednje vrijednosti promjera kanala pojedinih mikroreaktora nakon postavke *extruder flow ratio* izrađenih od materijala Z-Glass

<i>Extruder flow ratio</i>	Dimenzije kanala sa digitalnog mikroskopa /piksel	Aritmetička sredina/piksel	Standardna devijacija /piksel	Promjer kanala /mm	Standardna devijacija promjera kanala /mm
0 %	49, 53, 50, 53, 44, 50, 47, 46, 48 (10 mm=544 piksela)	48,9	2,8	0,90	0,05
10 %	48, 52, 42, 45, 45, 51, 47, 47, 44 (10 mm=544 piksela)	46,8	3,0	0,86	0,06
20 %	46, 47, 40, 50, 44, 44, 43, 46, 40 (10 mm=544 piksela)	44,4	3,1	0,82	0,06
30 %	45, 43, 40, 40, 37, 40, 35, 40, 35 (10 mm=544 piksela)	39,4	3,1	0,73	0,06
40 %	37, 41, 32, 42, 32, 41, 36, 39, 34 (10 mm=544 piksela)	37,1	3,7	0,68	0,07
50 %	28, 27, 24, 25, 21, 24, 23, 27, 30 (10 mm=463 piksela)	25,4	2,6	0,55	0,06
50 %	16, 20, 17, 19, 13, 19, 17, 16, 18 (10 mm=349 piksela)	17,2	2,0	0,49	0,06

Iz tablice se može zaključiti da se povećanjem postavke *extruder flow ratio* smanjuje promjer kanala. Dobiveni su promjeri koji su manji od zadanih vrijednosti zato što mijenjanjem postavke *extruder flow ratio* za posljedicu ima gušće pakiranje slojeva, tj povećanjem postotka se dobivaju sve manji razmaci između slojeva. Odnosno sa smanjenjem željene vrijednosti mikrokanala (s 1,2 mm na 1,0 mm) i s povećanjem *extruder flow ratio* dobivaju se sve manji izmjereni promjeri mikrokanala. Najmanji promjer kanala dobiven je s postavkom *extruder flow ratio* +50 %, zadanog promjera kanala 1,0 mm, a iznosio je 0,49 mm.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu korištena je tehnika proizvodnje rastaljenim filamentom kojom se pokušalo dobiti mikroreaktore različitih promjera kanala (0,3 mm, 0,5 mm, 0,8 mm, 1,0 mm, 1,2 mm i 1,5 mm). Cilj ovog rada bio je dobiti što manje promjere kanala, a koji su istovremeno prohodni i pogodni za odvijanje reakcije sinteze biodizela. Prilikom 3D-ispisa koristili su se transparentni materijali radi lakšeg uočavanja kanala u samim mikroreaktorima. Kao najpogodniji materijal za izradu mikroreaktora na pisaču Zortrax M200 pokazao se Z-Glass filament koji je po sastavu termoplastični kopoliester miješan sa staklenim vlaknima koji ima visoku vlačnu čvrstoću, otporan je na visoke temperature, te ima visoku otpornost na habanje. Kod ostalih materijala bilo je teže ugoditi parametre, a kod nekih i nemoguće, koji bi omogućili kvalitetnu izradu pa su često rezultirali neuspjehom. Glavni problem koji je bio prisutan je nemogućnost izrađivanja vrlo malih promjera kanala, 0,3 mm, 0,5 mm i 0,8 mm, jer su bili neprohodni. Zbog toga, mijenjanjem raznih postavki u *sliceru*, izrađeni su reaktori manjih promjera, a koji nisu propuštali tekućinu u masu samog mikroreaktora. Stoga su uspješno izrađeni mikroreaktori od materijala Z-Glass. Standardna devijacija promjera kanala se povećava proporcionalno smanjenju promjera kanala odnosno s povećanjem postavke *extruder flow ratio* dobivaju se sve manji promjeri mikrokanala. Isto tako utvrđeno je da je stvarni promjer kanala uvijek manji od zadanog što se može pripisati samom 3D-pisaču koji nije u mogućnosti izraditi male dimenzije vrlo precizno. Mikroreaktor s najmanjim promjerom kanala je bio onaj zadane dimenzije promjera kanala 1,0 mm sa zadanom postavkom *extruder flow ratio* +50 %. Promjer kanala mu je iznosio 0,49 mm čime spada u prave mikroreaktore.

6. LITERATURA

- [1] Wirth, T., *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013., str. 7.
- [2] Kitson, P.J., Rosnes, M. H., Sans, V., Dragone, V., Cronin, L., Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic 'lab on a chip' reactionware devices, *Lab Chip*, 12 (2012), 3267 – 3268.
- [3] Šalić, A., Tušek, A., Kurtanjek, Ž., Zelić, B., *Mikroreaktori. Kemija u industriji* 59, 2010.
- [4] http://www.ptfos.unios.hr/en/images/stories/alumni/predavanja/SAZETAK_PREDAVANJ_A_mikroreaktori.pdf
- [5] *Microreactor Technology By: Matthias Junkers*, ChemFiles Volume 9 Article 4.
- [6] Schwalbe, T., Autze, V., Hohmann, M., Stirner, W. *Org. Process Res.Dev.* 2004, 8, 440.
- [7] Kakuta, M., Bessoth, F. G., Manz, A., *Microfabricated devices for fluid mixing and their application for chemical synthesis*, 2001.
- [8] Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H., *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [9] https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-a-typical-microfluidic-device-with-a-microchannel-and-2-ways-inlet-and-outlet_fig1_44608956
- [10] Šalić, A., Tušek, A., Zelić, B., *Application of microreactors in medicine and biomedicine*, January 2012.
- [11] <http://tehnika.lzmk.hr/mikrotehnika/>
- [12] <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/5-633-640.pdf>
- [13] Mitchell, M.C., Spikmans, V., de Mello, A.J., *Analyst*, 2001, 126, 24–27.
- [14] Watts, P., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (2005), 382, 865–867.
- [15] Roberge, D., Ducry, L., Bieler, N., Cretton, P., Zimmermann, B., *Chem. Eng. Tech.* 28 (2005) .

- [16] Lipiecki, F.J., G. Maroldo, S., Vinayak Shenai-Khatkhate, D., A. Ware, R., Method of Preparing Organometallic Compounds Using Microchannel Devices, 2009.
- [17] Zhang, X., Stefanick, S., Villani, F.J., Org. Process Res. Dev. 2004.
- [18] Löwe, H., Hessel, V., Mueller, A., Microreactors Prospects already achieved and possible misuse. Pure Appl Chem. 74: 2271–2276, 2002.
- [19] Wille, C., Gabski, H.P.; Haller, T., Kim, H., Unverdorben, L., Winter, R., "Synthesis of pigments in a three-stage microreactor pilot plant—an experimental technical report". Chemical Engineering Journal, (2003), 101 (1–3): 179–185.
- [20] Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Additive manufacturing technologies, 2015.
- [21] Ashley, S., "Rapid prototyping systems," Mechanical Engineering, no. 4, p. 34, 1991.
- [22] Chua, C.K., Chou, S.M., Lin, S.C., Eu, K.H., Lew, K.F., "Rapid prototyping assisted surgery planning," International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 14, no. 9, pp. 624–630, 1998.
- [23] Wohlers, T., "Additive Manufacturing Advances," Manufacturing Engineering, vol. 148, no. 4, pp. 55–56, 2012.
- [24] <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/208760/fig2/>
- [25] Pilipović, A., Aditivna proizvodnja, Polimeri 33(2012)3-4, 134 – 135.
- [26] Kumar, J., Pulak, M., Pandey, Wim, D.I., 3D printing and additive manufacturing technologies 2019.
- [27] <https://hr.wikipedia.org/wiki/CAD>
- [28] <https://www.hestay.nl/nl/blogs/3d-print-tips/3d-print-ondersteuning/>
- [29] Noorani, R., Rapid Prototyping—Principles and Applications, John Wiley & Sons, 2006.
- [30] Halloran, J.W., Tomeckova, V., Gentry, S., et al., "Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics," Journal of the European Ceramic Society, 2613–2619, 2011.
- [31] Pham, D.T., Ji, C., "Design for stereolithography," Proceedings of the Institution of

Mechanical Engineers, 2000.

[32] Szilvœi-Nagy, M., Matyasi, G., “Analysis of STL files”, Mathematical and Computer Modelling, 2003.

[33] <https://www.techopedia.com/definition/29377/fused-filament-fabrication-fff>

[34] <https://all3dp.com/2/fused-filament-fabrication-fff-3d-printing-simply-explained/>

[35] <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-fdm-3d-printing>

[36] <https://www.hisour.com/fused-filament-fabrication-40622/>

[37] https://en.wikipedia.org/wiki/Fused_filament_fabrication

[38] Bletzinger, K.U., Ramm, E., “Structural optimization and form finding of light weight structures,” Computers and Structures, vol. 79, no. 22–25, pp. 2053–2062, 2001.

[39] SweetOnionsCreations, “Architecture model and 3D printing—sweet onion creations,” 2007.

[40] Chaput, C., Lafon, J.B., “Ceramic industry,” 161, 2011.

[41] <https://www.todaysmedicaldevelopments.com/article/renishaw-additive-manufacturing-orthopedic-implants/>

[42] Suwanprateeb, J., Sangam, R., Suvannapruk, W., Panyathanmaporn, T., “Mechanical and in vitro performance of apatite-wollastonite glass ceramic reinforced hydroxyapatite composite fabricated by 3D-printing,” Journal of Materials Science, vol. 20, no. 6, pp. 1281–1289, 2009.

[43] Taylor, A.D., Kim, E. Y., Humes, V. P., Kizuka, J., Thompson, L. T., “Inkjet printing of carbon supported platinum 3- D catalyst layers for use in fuel cells,” Journal of Power Sources, vol. 171, no. 1, pp. 101–106, 2007.

[44] Hollister, S. J., “Porous scaffold design for tissue engineering,” Nature Materials, vol. 4, no. 7, pp. 518–524, 2005.

[45] European Biofuels Technology Platform 2011.

[46] https://en.wikipedia.org/wiki/Fatty_acid_methyl_ester

[47] Dubé, M. A., Tremblay, A. Y., Liu, J. (2007). Biodiesel production using a membrane reactor. Bioresource Technology, 98(3), 639–647.