

# Proizvodnja etilnih estera viših masnih kiselina u mikroreaktorskim sustavima

---

Ištef, Dino

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:166140>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dino Išteg

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidat **Dino Ištef**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 22. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Anita Šalić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 27. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dino Išteg

PROIZVODNJA ETILNIH ESTERA VIŠIH MASNIH KISELINA U  
MIKROREAKTORSKIM SUSTAVIMA

## **DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Prof.dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Prof.dr.sc. Mirela Leskovic

Doc.dr.sc. Anita Šalić

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na mentorskom doprinosu te na nesebičnoj pomoći i podršci tijekom izrade diplomskog rada. Vaša inspirirajuća predavanja i originalan pristup bili su motivirajući i olakšali mi razumijevanje teme. Isto tako, veliko hvala asistentu Ivanu Karlu Cingesaru na pristupačnosti i susretljivosti tijekom provedbe eksperimentalnog dijela. Zbog vaše neposrednosti, bilo mi je zadovoljstvo s vama surađivati.*

## Proizvodnja etilnih estera viših masnih kiselina u mikroreaktorskim sustavima

### SAŽETAK

U ovom radu, postavljeni ciljevi su usmjereni na 3D-ispis mikroreaktora sa statičkim miješalicama, s namjerom potvrde njihove primjenjivosti u proizvodnji biodizela i dokazivanja prednosti upotrebe statičkih miješalica u poboljšanju procesa miješanja i, sukladno tome, uspješnosti reakcije. U tu svrhu, aditivnom proizvodnjom tj. tehnologijom digitalne obrade svjetlom izrađeni su mikroreaktori sa statičkim miješalicama te je provedena analiza utjecaja različitih geometrija kanala i vremena zadržavanja na konverziju, kojom je definirana uspješnost reakcije. U eksperimentalnom dijelu, 3D-ispisana su dva tipa mikroreaktora: jedan sa statičkim miješalicama u obliku dva srca, a drugi sa statičkim miješalicama u obliku srca i pregradama. Reakcijom transesterifikacije provela se sinteza etilnih estera viših masnih kiselina, a protok reaktanata bio je osiguran korištenjem dviju injekcijskih pumpi. Identifikacija i karakterizacija dobivenih produkata izvršena je metodom toplinske analize, odnosno diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama, koja je omogućila određivanje konverzije. Dobiveni rezultati potvrđuju da su 3D-ispisani mikroreaktori prikladni za proizvodnju biodizela, s najvećom konverzijom postignutom u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama u obliku dva srca pri najdužem definiranom vremenu zadržavanja. Ovim istraživanjem ostvareni su zadani ciljevi, a istodobno je pružen detaljniji uvid u primjenu statičkih miješalica u mikroreaktorskim sustavima za proizvodnju biodizela.

**Ključne riječi:** mikroreaktor, statička miješalica, aditivna proizvodnja, DLP, FAEE

## Fatty acid ethyl ester production in microreactor systems

### ABSTRACT

In this study, the set objectives were focused on 3D printing of microreactors with static mixers, with the intention of confirming their applicability in biodiesel production and demonstrating the benefits of static mixers in improving the mixing process and, consequently, reaction efficiency. To achieve these goals, microreactors with static mixers were made by additive manufacturing, i.e. digital light processing technology, while analyzing the impact of different channel geometries and retention times on conversion, which defined the success of the reaction. In the experimental part, two types of microreactors were 3D printed: one with static mixers shaped like two hearts, and the other with static mixers and baffles. Synthesis of fatty acid ethyl esters was carried out by the transesterification reaction, and the flow of reactants was ensured using two syringe pumps. Identification and characterization of the obtained products were performed using thermal analysis, particularly differential scanning calorimetry, and Fourier-transform infrared spectroscopy, allowing for determination of conversion. The results obtained confirm that the developed microreactors are highly suitable for biodiesel production, with the highest conversion achieved in the microreactor with static mixers shaped like two hearts at the longest defined retention time. This research accomplishes the outlined objectives and provides insight in the understanding of the application of static mixers in microreactor systems for biodiesel production.

**Keywords:** microreactor, static mixer, additive manufacturing, DLP, FAEE

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimeri .....	2
2.1.1. Podjela polimera .....	2
2.1.2. Fizička i fazna stanja polimera .....	5
2.2. Aditivna proizvodnja .....	5
2.2.1. Digitalna obrada svjetlom .....	8
2.3. Mikroreaktori .....	10
2.4. Statičke miješalice .....	14
2.5. Biodizel .....	15
2.5.1. Proizvodnja biodizela .....	16
2.5.2. FAEE u usporedbi s FAME .....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
3.1. Materijali i kemikalije .....	20
3.2. DLP pisač .....	20
3.3. Računalni programi za 3D-ispis .....	21
3.3.1. Autodesk Fusion 360 .....	21
3.3.2. ChituBox .....	22
3.4. Sinteza biodizela .....	23
3.4.1. Sinteza biodizela u kotlastom reaktoru .....	23
3.4.2. Sinteza biodizela u mikroreaktorima .....	25
3.5. Karakterizacija biodizela .....	28
3.5.1. FTIR analiza .....	28
3.5.2. DSC analiza .....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	31
4.1. 3D-ispisani mikroreaktori .....	31
4.2. Produkt šaržne transesterifikacije .....	33
4.3. DSC analiza .....	34
4.4. Obrada FTIR rezultata .....	36
4.4.1. Određivanje konverzije FTIR metodom .....	39
4.5. Utjecaj statičkih miješalica i vremena zadržavanja .....	46
5. ZAKLJUČAK .....	47
6. LITERATURA .....	48



## 1. UVOD

U novije vrijeme, nagli razvoj polimernih materijala i interesa za minijaturizacijom uređaja potaknuo je revoluciju u području mikrofluidike. Među njima se izdvajaju mikroreaktori, reaktori znatno manjih dimenzija od konvencionalnih, proizvedeni primjenom mikrotehnologije i mikroinženjerstva u svrhu izazivanja i iskorištavanja fenomena koji se pojavljuju na mikrorazini. Ovi uređaji omogućuju precizno rukovanje malim količinama reaktanata, što je od ključne važnosti za sintezu i proizvodnju visokokvalitetnih kemijskih spojeva [1].

Na mikroskali, miješanje fluida postaje izazovno zbog prevladavajućeg laminarnog toka i sporog miješanja uzrokovanog niskim Reynoldsovim brojevima. Kako bi se prevladali ovi ograničavajući faktori, posebno su osmišljene statičke miješalice koje ne zahtijevaju vanjski izvor energije za stvaranje učinkovitog miješanja fluida [2].

Uzimajući u obzir sve veće ekološke i energetske izazove, sinteza biodizela je postala predmetom sve intenzivnijih istraživanja. Biodizel, kao obnovljivi izvor energije, privlači pažnju kao alternativa fosilnim gorivima. Proizvodnja biodizela u mikroreaktorskim sustavima donosi brojne prednosti, uključujući povećanu učinkovitost, brže reakcije i precizniju kontrolu uvjeta.

Napredak u tehnologiji aditivne proizvodnje, omogućio je izradu širokog spektra mikrofluidnih uređaja i proizvoda kompleksne geometrije koji su izvan mogućnosti tradicionalnih metoda izrade. Ova tehnologija, također poznata kao 3D-ispis, znatno olakšava izradu komponenti s poboljšanom funkcionalnošću i preciznošću. Aditivna proizvodnja omogućuje izradu fizičkih 3D-objekata sloj po sloj iz CAD modela [3].

U ovom istraživanju, analizirat će se proizvodnja etilnih estera viših masnih kiselina (biodizela) u mikroreaktorskim sustavima. Fokus će biti na ključnim aspektima mikrofluidike, sinteze biodizela i inovativne tehnologije aditivne proizvodnje.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimeri

Polimeri su makromolekule vrlo velikih relativnih molekulskih masa, obuhvaćajući raspon od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Ove makromolekule su sačinjene od niza ponavljanih jedinica. Osnovna komponenta polimera je monomer, a predstavlja kemijske spojeve niske molekulske mase i jednostavne građe, koji polimerizacijom prelaze u složene polimerne strukture. Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije (DP), pa njegov produkt s molekulskom masom ponavljane jedinice ( $M_0$ ) tvori molekulsku masu polimera ( $M_n$ ). Polimeri s malim stupnjem polimerizacije obično se manifestiraju kao viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Analogno, polimeri s višim stupnjem polimerizacije, čija se molekulska masa kreće iznad 10 000, prije otapanja iziskuju bubrenje kako bi stvorili kompaktne filmove ili vlakna [4].

#### 2.1.1. Podjela polimera

Polimerne tvari razlikuju se na temelju nekoliko kriterija. Po podrijetlu ih dijelimo na [5]:

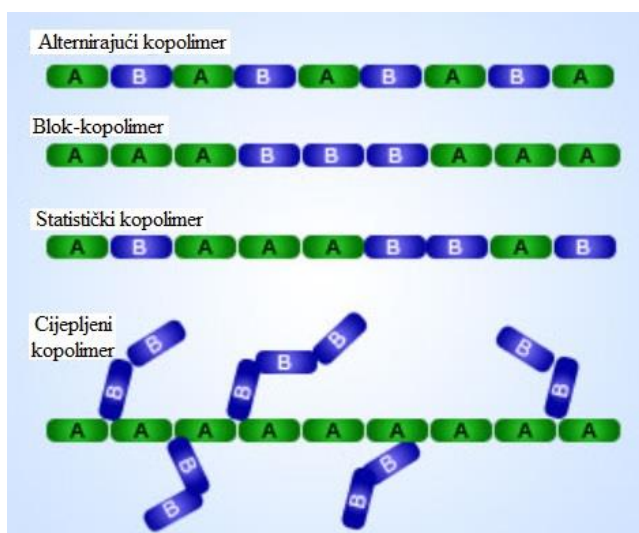
- 1.) prirodne - nastaju biosintezom, a zatim se prerađuju u polimerne materijale dodatkom aditiva. U ovu skupinu ubrajaju se prirodna guma, prirodna koža, celuloza i celulozni derivati, svila, škrob hitin itd. Iako se ne koriste kao materijali, u ovu skupinu polimera ubrajaju se i biopolimeri (nukleinske kiseline, bjelančevine, fermenti, hormoni, polisaharidi, enzimi i sl.)
- 2.) sintetske – mogu biti organskog ili anorganskog porijekla. Anorganski polimeri nisu građeni od ugljikovih atoma, već su sastavljeni od anorganskih temeljnih lanaca i bočnih skupina. U sintetske polimere ubrajaju se zeoliti, metalni polimeri, polimerni keramici, feroelektrični polimeri, polimerni fosfati i dr. Njihove specifične karakteristike omogućuju razvoj materijala s poboljšanim mehaničkim svojstvima, toplinskom stabilnošću, električnom provodljivošću itd.

Nadalje, s obzirom na reakcijski mehanizam nastajanja postoje [4]:

- 1.) polimeri dobiveni stupnjevitom reakcijom
- 2.) polimeri dobiveni lančanom reakcijom

Prema vrsti ponavljanih jedinica možemo ih podijeliti na [4]:

- 1.) homopolimere – sastoje se od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica
- 2.) kopolimere – sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica. Razlikuju se četiri osnovna rasporeda ponavljajućih jedinica prikazanih na slici 1.

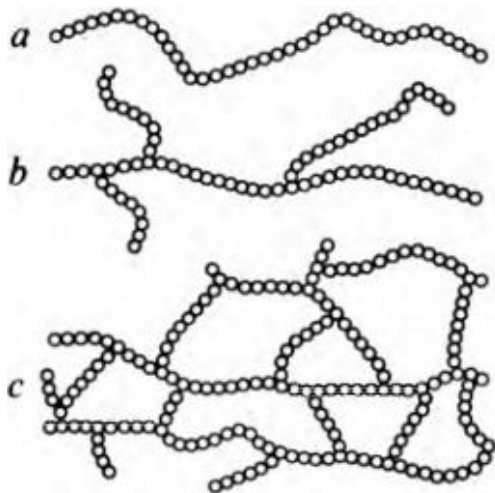


**Slika 1.** Temeljna četiri rasporeda ponavljajućih jedinica u kopolimera [6]

Podjela prema oblicima makromolekula obuhvaća (slika 2.) [4]:

- 1.) linearne – karakterizira ih visok stupanj simetrije, a sastoje se od monomera povezanih u kontinuiranom nizu s dvije terminalne skupine na kraju lanca.
- 2.) granate – sastoje se od temeljnog linearnog lanca predanih ponavljanih jedinica i manjeg broja bočnih lanaca, obično nižeg stupnja polimerizacije

3.) umrežene – nastaju procesom umrežavanja, a struktura im uključuje 3D mrežu povezanih polimernih lanaca. Ova mreža često pridonosi boljim mehaničkim svojstvima, čvrstoći i otpornosti na deformaciju u usporedbi s linearnim polimerima.



**Slika 2.** Opći izgled makromolekula: a) linearna, b) granata, c) umrežena makromolekula [7]

Daljnja podjela se odnosi prema primjenskim svojstvima [4]:

- 1.) poliplasti: plastomeri i duromeri
- 2.) elastomeri
- 3.) vlakna
- 4.) premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri (ionski izmjenjivači, katalizatori, senzori, membrane...)

Prema uređenosti nadmolekulske strukture razlikuju se [4]:

- 1.) Kristalni – pravilan poredak molekula, visok stupanj uređenosti i geometrijske pravilnosti
- 2.) Amorfni – niski stupanj uređenosti, odsutnost pravilnog poretka molekula

### 2.1.2. Fizička i fazna stanja polimera

Razmatranje faznih stanja tvari je od ključne važnosti u kontekstu polimernih materijala. Tri osnovna fazna stanja tvari (plinovito, kapljevito i kruto) razlikuju se po pokretljivosti njihovih molekula ili atoma, kao i po njihovoj međusobnoj udaljenosti. Polimeri, kao kompleksne makromolekule, zahtijevaju posebnu metodologiju za analizu njihovih faznih stanja. Jedan od uzroka je činjenica da bi održavanje polimernog sustava u plinovitom stanju zahtijevalo toliku količinu topline da bi prije došlo do njegove degradacije. S druge strane, kapljevito stanje polimera zahtijeva visoku razinu pokretljivosti molekula, što može predstavljati izazov ako su molekule polimera čvrsto povezane kemijskim ili snažnim fizičkim vezama. U slučaju polimera, dva osnovna fazna stanja su čvrsto i kapljevito, iako njihova svojstva nisu potpuno opisana tim stanjima. Čvrsti polimeri mogu biti kristalni ili amorfni, dok kapljevit polimeri često posjeduju viskozna svojstva. Fizička stanja polimera ovise o stupnju gibljivosti njihovih kinetičkih jedinica, segmenata i cijelih makromolekula, što je rezultat utjecaja topline na sustav. Postoje četiri skupine fizičkih stanja koja ovise o temperature i utjecaju vanjske sile: kristalno, staklasto, viskoelastično ili gumasto i viskofluidno ili kapljasto. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje određeni su odgovarajućim temperaturama, uključujući temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperaturu taljenja kristalne faze ( $T_m$ ) i temperaturu prijelaza iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje ( $T_f$ ) [4].

### 2.2. Aditivna proizvodnja

Prva forma izrade trodimenzijskih objekata sloj po sloj, uz pomoć računalno potpomognutog dizajna (CAD), bila je brza izrada prototipa. Razvijena je tijekom 1980-ih za izradu modela i prototipnih dijelova te istovremeno predstavlja jedan od najranijih procesa aditivne proizvodnje. Ona je omogućavala izradu 3D-ispisanih dijelova, a ne samo modela. Među glavnim naprecima koje je ovaj proces donio u razvoj proizvoda su smanjenje vremena i troškova, interakcije između ljudi i posljedično ubrzanje ciklusa razvoja proizvoda. Kao dodatak tomu, znanstvenici su mogli brzo izgraditi i analizirati modele za teoretsko razumijevanje i studije [8]. Iz brze izrade prototipa, razvila se aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing*, AM), poznata i kao 3D-ispis. Aditivna proizvodnja omogućuje izradu fizičkih 3D objekata sloj po sloj iz CAD modela pomoću različitih materijala poput metala, plastike, keramike, kompozita ili bioloških materijala.

Ova tehnologija se ističe svojim prednostima u proizvodnji na zahtjev, smanjenju otpada materijala i ubrzanju proizvodnog ciklusa. Aditivna proizvodnja se razlikuje od tradicionalnih metoda kao što su obrada, lijevanje ili oblikovanje, te omogućuje izradu složenih geometrija i heterogenih sastava bez poteškoća, bržu i jednostavniju proizvodnju manjih serija i individualnih dijelova specifične namjene [3,9].

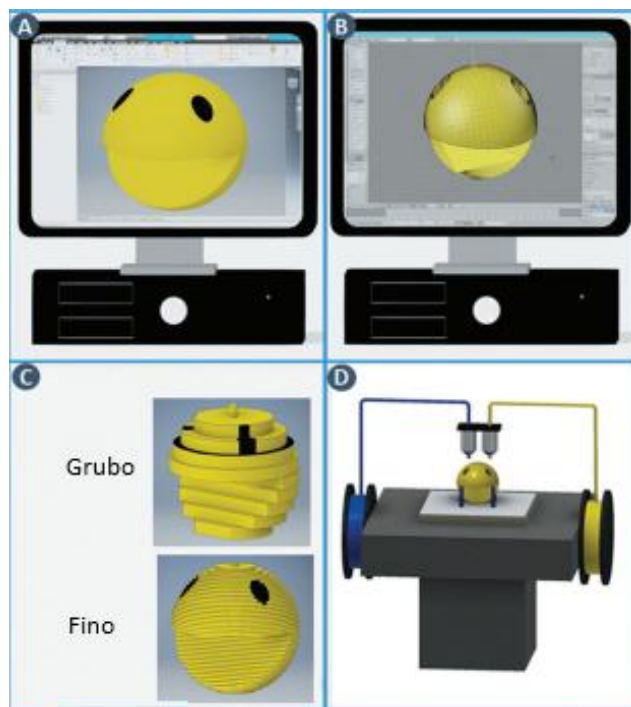
Proces izrade obuhvaća (slika 3.) [10]:

- A. Dizajniranje predmeta pomoću CAD softvera
- B. Prebacivanje u format datoteke za 3D-ispis (STL, OBJ)
- C. „Rezanje” na niz dvodimenzijskih presjeka

„Rezač” je softver koji se u aditivnoj proizvodnji koristi kako bi transformirao 3D modele u specifične instrukcije za 3D-ispis. Korisnik može prilagoditi postavke ispisa poput temperature i brzine ispisa, temperature podloge, rezolucije, veličine modela, debljine sloja itd.

- D. Automatizirana izrada predmeta sloj po sloj

U nekim situacijama, može biti nužno provesti dodatne postupke kao što su uklanjanje potpornih struktura ili odstranjivanje viška materijala.



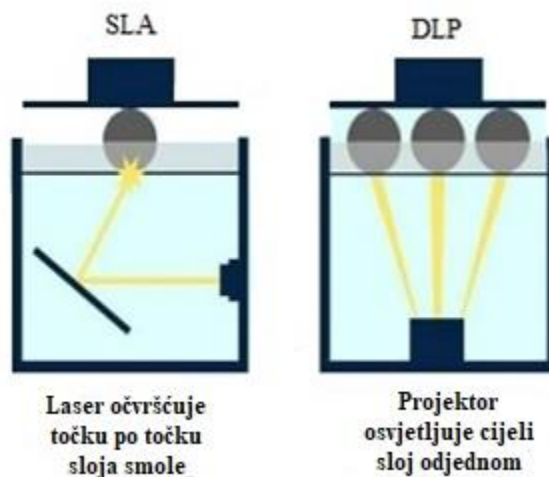
**Slika 3.** Proces aditivne proizvodnje [10]

Aditivna proizvodnja je iznjedrila razne procese poput stereolitografije (SLA), digitalne obrade svjetlom (DLP), selektivnog laserskog sinteriranja (SLS), proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF), Polyjet postupka te druge inovativne tehnike poput laserskog taloženja metala (LMD), tintnog ispisa i drugih [3].

Unatoč svim prednostima, aditivna proizvodnja neće potpuno zamijeniti tradicionalne metode proizvodnje u skoroj budućnosti. Ipak, nudi mogućnost integracije s konvencionalnim metodama, stvarajući nove mogućnosti i otvarajući put napretku u industriji.

### 2.2.1. Digitalna obrada svjetlom

Digitalna obrada svjetlom (engl. *Digital Light Processing*, DLP) predstavlja 3D tehnologiju ispisa koja omogućuje stvaranje trodimenzijskih objekata pomoću preciznog upravljanja svjetlosnim zrakama. Fotopolimeri, često mješavine epoksida i akrilata, koriste se kao osnovni materijal, zajedno s odgovarajućim fotoinicijatorima. Iako se DLP smatra proširenjem SLA tehnologije, jer se temelji na sličnom konceptu fotopolimerizacije, koristi drugačiji izvor svjetla. Umjesto lasera, DLP pisači koriste projektore koji koriste mikroogledala za kontrolu svjetlosne projekcije. Za obje metode je karakteristično da se proces odvija u posudi napunjenoj fotopolimernom smolom. U DLP tehnologiji, projektorski uređaj emitira 2D svjetlosni uzorak u posudu sa smolom u kojoj se nalazi podloga s modelom, a poprečni presjeci svakog sloja se pritom projiciraju u jednom potezu, što omogućava očvršćivanje cijelog sloja smole odjednom (slika 4.). Iz tog razloga, ovaj je pristup postao popularan zbog jednostavne izvedbe, brzine ispisa i relativno niskih troškova [11,12].

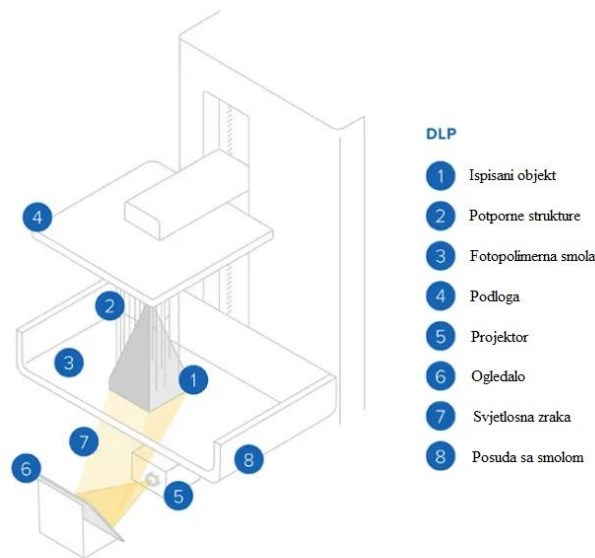


**Slika 4.** Razlika SLA i DLP metode [13]



Ključne karakteristike DLP metode obuhvaćaju [12,14]:

- Brza izgradnja: DLP omogućava brzu izradu složenih objekata jer svaki sloj stvrdnjava istodobno, smanjujući ukupno vrijeme izrade u usporedbi s drugim tehnikama.
- Visoka razlučivost: Zahvaljujući uporabi visokorezolucijskog svjetla, DLP precizno očvršćuje materijal, postižući visoku razlučivost koja omogućava detaljno oblikovanje i složene strukture.
- Precizna kontrola: Digitalni projektor omogućava precizno upravljanje svjetlosnim zrakama, osiguravajući točno oblikovanje svakog sloja i minimalne pogreške.
- Širok izbor materijala: DLP tehnika može koristiti različite fotopolimere i druge materijale osjetljive na svjetlost.
- Pogodno za složene geometrije: Zahvaljujući visokoj razlučivosti i preciznoj kontroli, DLP je idealan za izradu objekata s kompleksnim geometrijskim oblicima, uključujući mikrostrukture i detaljne modele.
- Mala potreba za potporom: DLP metoda obično zahtijeva manje potpore tijekom izrade u usporedbi s drugim tehnikama, olakšavajući naknadno uklanjanje potpore i završnu obradu predmeta.
- Primjene: DLP se primjenjuje u različitim područjima kao što su prototipiranje, izrada medicinskih implantata, modeliranje i izrada dijelova za industrijske potrebe te druge specijalizirane aplikacije.

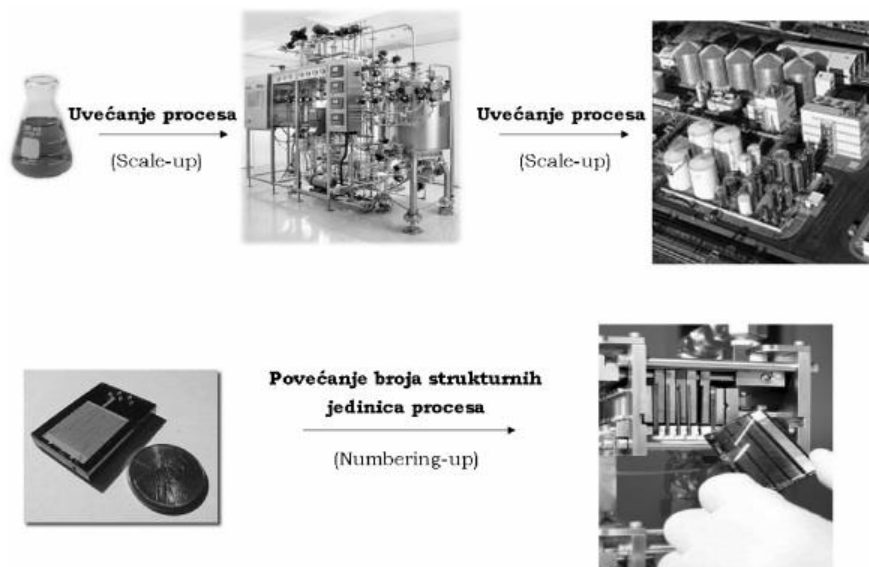


**Slika 5.** Osnovni elementi DLP pisača [15]

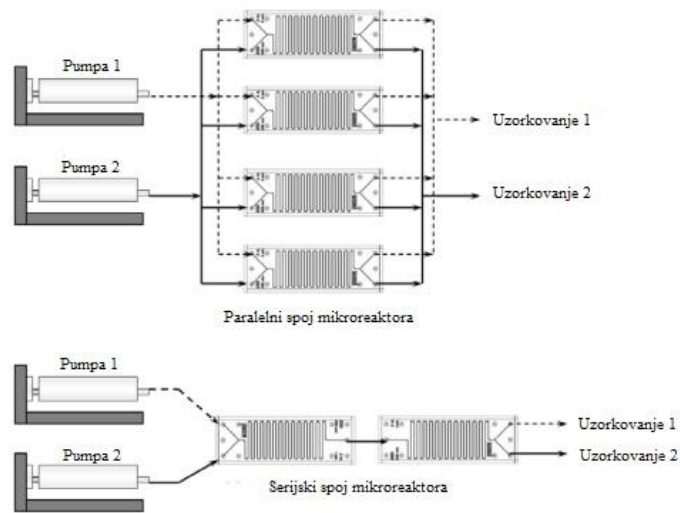
### 2.3. Mikroreaktori

Mikroreaktori su reaktori znatno manjih dimenzija od konvencionalnih, proizvedeni primjenom mikrotehnologije i mikroinženjerstva u svrhu izazivanja i iskorištavanja fenomena koji se pojavljuju na mikro razini. Starije definicije su se usredotočile na izradu, dok su današnje suvremenije definicije više usmjerene na primjenu [1]. Mikroreaktori predstavljaju uređaje koji uključuju barem jedan trodimenzionalni kanal, s jednim ili više bočnih dimenzija manjim od 1 mm (obično nekoliko stotina mikrometara u promjeru), u kojima se kemijske reakcije odvijaju, obično u uvjetima laminarnog toka [16]. Njihove prednosti poput smanjenja veličine opreme, povećane učinkovitosti masenog i toplinskog prijenosa, boljeg miješanja, omogućuju intenzifikaciju procesa. Osim toga, mikroreaktori omogućuju kontrolirane uvjete te sigurnu i učinkovitu proizvodnju kemijskih proizvoda. Na laboratorijskoj skali, mikroreaktori igraju ključnu ulogu u procesima automatizacije. Omogućuju određivanje kinetike procesa bez vanjskog prijenosa mase i topline, smanjuju otpad i optimiraju reakcije brže nego u šaržnim procesima. Tok fluida, toplinska i kemijska kinetička svojstva te energetske karakteristike u mikroreaktorima omogućavaju raznolike primjene [1,17].

To uključuje proizvodnju visokokvalitetnih kemijskih proizvoda, izvođenje vrlo egzotermnih reakcija, izradu potencijalnih katalizatora, preciznu proizvodnju čestica, sintezu materijala visoke učinkovitosti, emulzifikaciju i mikrokapsulaciju, izgradnju gorivnih ćelija te korištenje mikroinstalacija na licu mjesta. Povrh toga, klasično uvećanje procesa (engl. *scale-up*) zamijenjeno je povezivanjem većeg broja mikroreaktora u jednu cjelinu (engl. *numbering-up*), što je prikazano na slici 6. Ovaj način povećanja kapaciteta omogućuje neprekidnu operaciju čak i ako jedinica zakaže, jer se lako može zamijeniti bez utjecaja na ostale. Samim time, razvoj operacija je znatno brži u usporedbi s tradicionalnim tehnološkim razvojem. Mikroreaktori se mogu međusobno povezati paralelno ili serijski (slika 7.) [18,19].

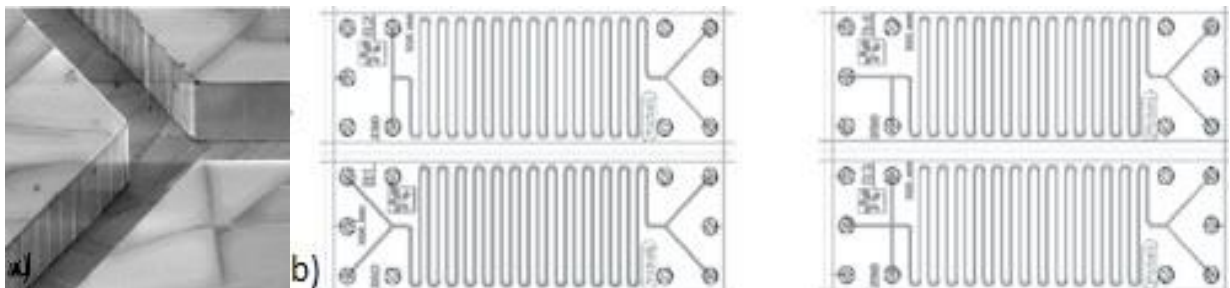


**Slika 6.** Usporedba metodologije uvećanja procesa kod makroreaktora i mikroreaktora [18]



**Slika 7.** Pojednostavljeni prikaz paralelnog i serijskog spajanja mikroreaktora u cjelinu [19]

Osnovnu strukturnu jedinicu mikroreaktora čine mikrokanali (slika 8a). Dimenzije presjeka mikrokanala se uobičajeno kreću između  $10\ \mu\text{m}$  i  $500\ \mu\text{m}$  kod mikroreaktora. Oblik mikrokanala može biti pravokutan ili kružan, s površinom presjeka mikrokanala varirajući od nekoliko  $\mu\text{m}^2$  do nekoliko  $\text{mm}^2$ . Mikroreaktori su prikladni za provođenje procesa u različitim faznim sustavima, uključujući jednofazne plinske ili kapljevite, dvofazne sustave kapljevina-kapljevina, kapljevina-krutina i plin-kapljevina, te trofazne sustave plin-kapljevina-krutina i plin-plin-krutina. U višefaznim sustavima, naglasak se stavlja na ostvarivanje učinkovite difuzije i miješanja, budući da brzina reakcija ovisi o koncentraciji reaktanata i brzini prijenosa između faza. Multifunkcionalnost mikroreaktora omogućuje provođenje više procesa, uključujući reakcije, separacije i analize, u jednoj stanici mikroreaktora [18].



**Slika 8.** a) mikrokanaal, b) primjeri unutrašnjih struktura mikroreaktora [18]

Unatoč prednostima, glavni ograničenje mikroreaktora je njihova primjena za određene sustave zbog malih promjera mikrokanala, koji mogu uzrokovati začepljenje u radu s viskoznim i čvrstim sustavima. Također, volumen mikroreaktora je još uvijek relativno velik i ne utječe značajno na molekularne procese. Ipak, utjecaj mikrokanala na prijenos tvari i topline je neosporno velik. U usporedbi s makroskopskim reaktorima, mikroreaktori imaju nekoliko specifičnih razlika [18]:

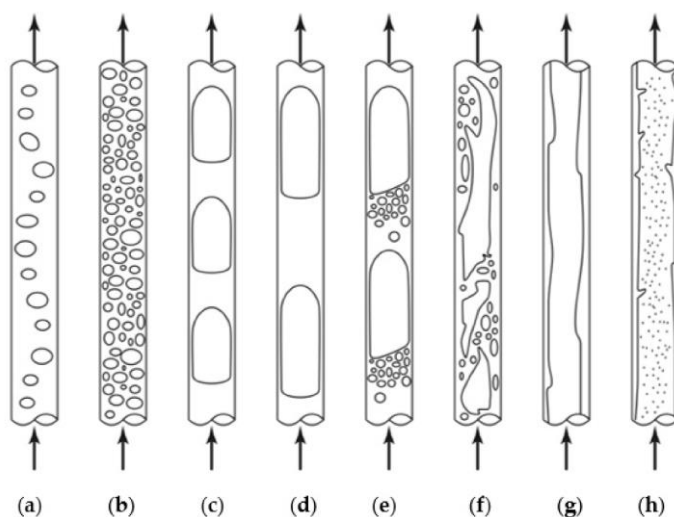
1. Strujanje fluida u mikroreaktorima najčešće je laminarno, dok je u makroskopskim reaktorima često turbulentno.
2. Put prijenosa tvari i topline je izrazito kratak u mikroreaktorima, što ih čini pogodnim za reakcije u kojima su prijenos topline i tvari ograničavajući faktori.
3. Omjer površine i volumena u mikroreaktorima je znatno veći nego u makroskopskim reaktorima.
4. Stijenka mikrokanala ima znatno veći utjecaj na strujanje fluida nego kod makroskopskih reaktora.

Iako postoje objektivne metode za opisivanje strujanja u dvofaznim sustavima, one se i dalje razvijaju. U tom smislu, predstavljeni su različiti načini strujanja u mikrokanalima u slučaju dvofaznih sustava plin-kapljevina (slika 9.). Bez obzira na raznolikost tih strujanja, mogu se svrstati u pet kategorija [18]:

1. Kod vrlo malih linearnih brzina strujanja, oblikuje se strujanje u filmu u kojem kapljevina struji niz stijenke kanala, dok plinska faza prolazi kroz središte istostrujno ili protustrujno
2. Mjehuričasto strujanje u mikrokanalu obuhvaća protok plina u obliku malih mjehurića kroz kontinuirani tok kapljevine, pri čemu je koalescencija minimalna.
3. Segmentirano ili čepasto strujanje (Taylorovo) karakterizira formiranje dugih, velikih mjehurića u obliku čepa koji ispunjavaju cijeli promjer kanala. Duljina ovih mjehurića ovisi o geometrijskim svojstvima kanala i materijalu od kojeg su izrađeni.
4. Pri većim brzinama strujanja plinske faze, manji mjehurići se počinju pojavljivati na rubovima većih mjehurića, a povećanjem brzine strujanja dolazi do uzburkanog strujanja.

5. Kod visokih brzina strujanja plinske faze, javlja se anularno strujanje ili prstenasti tok. Kapljevina se kreće duž stijenke kapilare u obliku tankog filma, dok je unutrašnjost kapilare ispunjena plinskom fazom i kapljicama kapljevine.

Postizanje i održavanje određenih oblika strujanja predstavljaju izazov zbog mnogih faktora, uključujući linearnu brzinu strujanja, karakteristike kapljevine, geometriju kanala i materijale od kojih su kanali izrađeni. Sukladno tome, za postizanje željenog tipa strujanja, u obzir se uzimaju svi navedeni parametri [18].



**Slika 9.** Strujanje fluida u mikrokanalima: (a,b) mjehuričasto strujanje, (c,d) segmentirano (Taylorovo) strujanje, (e) prijelazno segmentirano-uzburkano strujanje, (f) uzburkano strujanje, (g) strujanje u filmu, (h) anularno strujanje [18]

## 2.4. Statičke miješalice

Mikromiješalice se mogu podijeliti na pasivne i aktivne. Za rad aktivnih mikromiješalica potrebni su vanjski izvori napajanja, stoga je integracija aktivnih mikromiješalica u mikrofluidni sustav izazovna i skupa. Nasuprot tome, pasivne tj. statičke miješalice ne zahtijevaju vanjske pokretače, osim onih za isporuku tekućina.

Zbog dominirajućeg laminarnog strujanja na mikroskali, statičke miješalice su ključni element u mikroreaktorima zbog svoje sposobnosti poboljšanja miješanja u malim razmjerima. Uspoređujući s dinamičkim miješanjem koje postaje izazovno u mikrokanalima zbog niskih dimenzija i brzina protoka, statičke miješalice nude učinkovitu alternativu. One se sastoje od struktura unutar mikrokanala koje promiču miješanje putem difuzije i konvekcije, eliminirajući potrebu za mehaničkim pokretanjem. Statičke miješalice pomažu u razbijanju strujanja reaktanata, stvarajući turbulenciju i poboljšavajući interakciju između molekula. Ovaj pristup je ključan za postizanje homogenosti smjese reaktanata, posebno u brzim reakcijama s kratkim vremenima zadržavanja. Samim time, iskorištenje reakcije u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama raste. Djelotvoran dizajn reaktora s kompleksnom geometrijom, koji podrazumijeva uvođenje prepreka i zavoja te grananje i spajanje kanala, dodatno poboljšava miješanje i homogenizaciju fluidnih slojeva [2,20].

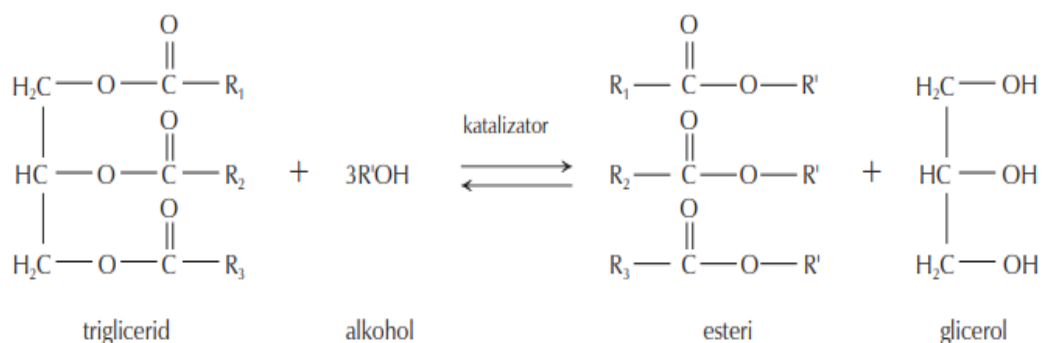
## **2.5. Biodizel**

Sa sve izraženijom tendencijom prelaska na energiju iz obnovljivih izvora, uloga alternativnih goriva poput biodizela postaje sve važnija. Nasuprot konvencionalnim fosilnim gorivima, biodizel pruža raznolike prednosti poput obnovljivosti, biorazgradivosti, netoksičnosti i vrlo malih emisija ispušnih plinova. Navedene karakteristike proizlaze iz njegove odsutnosti sumpora i aromatičnih spojeva [21]. Biodizel je mješavina alkilnih estera masnih kiselina, a može ga se proizvesti iz prirodnih izvora kao što su biljna ulja, životinjske masti i mikroorganizmi, čime se omogućuje njegova lakša primjena kao održive zamjene [22]. Može se miješati s petrodizelom u svim omjerima, pa se u mnogim državama koristi kao kombinacija s istim. Među najpoznatijim je smjesa B20, koja predstavlja mješavinu koja sadrži 20 % biodizela i 80 % petrodizela. Biodizel ima prednost nad dizelskim gorivom po poboljšanim performansama motora, što se prvenstveno odnosi na bolje podmazivanje, visoki cetanski broj i potpunije izgaranje zbog većeg sadržaja kisika [23]. Osim toga biodizel ima visoku točku paljenja i sličnu kaloričnu vrijednost kao i fosilna goriva [21]. Kalorična vrijednost biodizela (39-41 MJ/kg) manja je od benzina (46 MJ/kg), dizelskog goriva (43 MJ/kg) ili ulja (42 MJ/kg), ali veća od ugljena (32-37 MJ/kg) [24].

### 2.5.1. Proizvodnja biodizela

Kinematička viskoznost biljnih ulja približno je deset puta veća od konvencionalnih naftnih goriva. Visoka viskoznost uzrokuje lošu automatsku disperziju goriva u prostoru za izgaranje motora, rezultirajući operativnim problemima poput taloženja u motoru. Četiri najistraživanija rješenja za navedeni problem su: transesterifikacija, piroliza, razrjeđivanje s konvencionalnim dizelskim gorivima i mikroemulzifikacija. Transesterifikacija je najčešća metoda, jer samo transesterifikacija direktno vodi do proizvoda poznatih kao biodizel, odnosno alkilnih estera [21].

Transesterifikacija je reakcija u kojoj jedan mol triglicerida (iz ulja) reagira s tri mola alkohola (molarni omjer alkohola prema ulju 3:1) kako bi nastao jedan mol glicerola i tri mola odgovarajućih estera masnih kiselina (slika 10.) [25,26]. U praksi je često nužno koristiti molarni omjer alkohola prema ulju 6:1 (ili više) kako bi reakcija rezultirala visokim prinosom biodizela [21].



**Slika 10.** Reakcija transesterifikacije viših masnih kiselina [21]

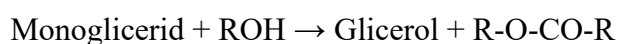
Industrijska proizvodnja biodizela većinom se odvija iz visokokvalitetnih ulja procesom transesterifikacije, uglavnom s metanolom ili etanolom uz upotrebu katalizatora, rezultirajući proizvodnjom biodizela i glicerola [22]. Općenito, faktori poput geografije, klime i ekonomije određuju koje biljno ulje je najpovoljnije za potencijalnu uporabu u biodizel gorivima. Katalitička transesterifikacija može se podijeliti na dva glavna procesa: kemijsku katalizu i biokatalizu. Kemijska kataliza može biti heterogena i homogena.



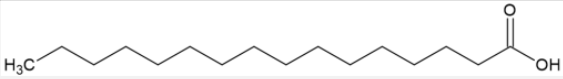
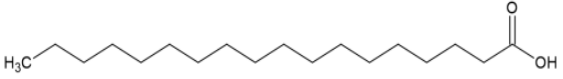
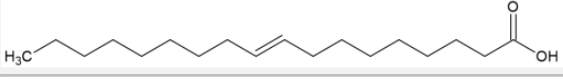
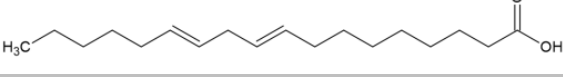
Što se tiče biokatalize, enzimi lipaze predstavljaju glavne katalizatore. Reakcija se najčešće odvija u prisutnosti snažnih kiselih ili lužnatih otopina, kao što su klorovodična kiselina, sumporna kiselina, natrijev hidroksid, natrijev metoksid i kalijev hidroksid. Natrijev i kalijev hidroksid su prihvaćeni i široko korišteni zbog svoje niske cijene, brze reakcije i visoke produktivnosti, stoga se alkalijski katalizirana transesterifikacija obično koristi za komercijalnu proizvodnju biodizela. Katalizator je nužan za pokretanje reakcije, što je bitno jer je alkohol slabo topiv u uljnoj fazi, a reakcije koje se ne kataliziraju su znatno sporije [27]. Transesterifikacija se sastoji od niza tri uzastopne reverzibilne reakcije. Prvi korak je pretvorba triglicerida u digliceride, zatim slijedi pretvorba diglicerida u monogliceride, i konačno monoglicerida u glicerol, pri čemu se dobiva po jedna esterska molekula iz svakog glicerida u svakom koraku. Reakcije su reverzibilne, iako ravnoteža teži proizvodnji estera masnih kiselina i glicerola [21].

U tablici 1. navedene su najprisutnije vrste masnih kiselina prisutnih u biodizelu. Kratica koja predstavlja svaku od tih masnih kiselina sastoji se od broja ugljikovih atoma i broja dvostrukih veza u molekulama tih kiselina.

Stupnjevi transesterifikacije su [28]:



**Tablica 1.** Najprisutnije masne kiseline u biodizelu [29]

Ime	Kratica	Molekulska formula	Molekulska masa, g/mol	Molekulska struktura
Palmitinska kiselina	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256,43	
Stearinska kiselina	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284,48	
Oleinska kiselina	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282,47	
Linolna kiselina	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280,46	

### 2.5.2. FAEE u usporedbi s FAME

Metanol i etanol su alkoholi koji se najčešće koriste u transesterifikaciji. Analogno, najkorišteniji su metilni esteri masnih kiselina (engl. FAME – *fatty acid methyl ester*) te etilni esteri masnih kiselina (engl. FAEE – *fatty acid ethyl ester*) [28]. Budući da su FAME najkorišteniji zbog svoje cijene, alternativa mu je primjena (bio)etanola, odnosno FAEE kao istinski biobaziranih estera jer se mogu proizvesti isključivo iz poljoprivrednih izvora poput šećerne trske i kukuruza, dok se metanol obično proizvodi iz neobnovljivog prirodnog plina. Samim time, etilni esteri se smatraju obnovljivim biogorivom i ekološki prihvatljivijim proizvodom od metilnih estera. S druge strane, postupak dobivanja etanola je znatno skuplji [30,31]. Usporedba fizikalnih svojstava metanola i etanola prikazana je u tablici 2.

**Tablica 2.** Fizikalna svojstva etanola i metanola [32]

Svojstva	Etanol	Metanol
Molekulska formula	$C_2H_5OH$	$CH_3OH$
Molekulska masa (g/mol)	46,07	32,04
Gustoća pri 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,789	0,792
Tlak para (kPa, 20°C)	5,95	13,02
Talište (°C)	-115	-97,6
Vrelište (°C)	78,4	64,7
Točka paljenja (°C)	13-14	11-12
Viskoznost (Pa/s, 20°C)	$1,2 * 10^{-3}$	$5,9 * 10^{-4}$
Kinematička viskoznost (m <sup>2</sup> /s, 20°C)	$1,82 * 10^{-6}$	$8,39 * 10^{-7}$

Etanol ima više vrelište, točku paljenja, viskoznost i kinematičku viskoznost, dok metanol ima više talište zbog veće polarnosti. Metanol također ima nešto veću gustoću i više isparava od etanola. Posljedično, pare metanola su izrazito zapaljive.

Metanol je iznimno toksičan za ljude i čak u niskim koncentracijama može uzrokovati ozbiljne posljedice na ljudski dišni sustav, stoga zahtijeva pažljivo rukovanje. Budući da je u proizvodnji biodizela, sigurnost od ključne važnosti, etanol se lakše transportira, skladišti i primjenjuje, upravo zbog manje toksičnosti. Nasuprot tome, etanoliza biljnog ulja zahtijeva veću potrošnju energije u usporedbi s metanolizom. Metanoliza se postiže pri nižim temperaturama jer je metanol reaktivniji od etanola [33]. Uobičajene temperature za reakcije transesterifikacije s etanolom su između 65 i 75 °C. Iznad ovih temperatura, reakcije više nisu učinkovite zbog ograničenja vrelištem etanola. Isto tako, budući da je metanol reaktivniji od etanola, FAME se brže formiraju u odnosu na FAEE [34]. Međutim, budući da su trigliceridi (TAG) bolje topljivi u etanolu, etanol se često smatra poželjnijim od metanola za transesterifikaciju biljnih ulja [35]. Štoviše, etilni esteri masnih kiselina imaju veću energetska vrijednost i cetanski broj od metilnih estera [36]. U suštini, izvori i cijene alkohola i dalje predstavljaju glavni problem s kojim se suočavaju proizvođači biodizela.

Zbog toga će metanol i dalje imati primat nad etanolom. Kao dodatak tomu, trenutnim europskim standardom za biodizel (EN14214) samo su definirane specifikacije FAME, kao prihvaćeni biodizel [37]. Međutim, mnogi znanstvenici predlažu iskorištenje dobrih aspekata, kako metanola, tako i etanola u proizvodnji biodizela. Tvrdi se da će etanol djelovati kao ko-otapalo u smjesi, omogućavajući lakše miješanje reaktanata s trigliceridima u ulju. Na taj način, kombiniranjem oba alkohola u istoj reakciji, moguće je iskoristiti prednosti etanola kao otapala i reaktivnosti metanola [38].

## 3.EKPSERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i kemikalije

Materijal korišten za aditivnu proizvodnju

- Anycubic 3D Printing UV Basic Resin

Kemikalije korištene za dobivanje biodizela:

- Suncokretovo ulje, Zvijezda plus d.o.o., Hrvatska
- Etanol, GRAM - MOL d.o.o., Hrvatska
- Kalijev hidroksid p.a., T.T.T. d.o.o., Hrvatska
- Aceton, VWR PROLABO CHEMICALS, Engleska

### 3.2. DLP pisač



**Slika 11.** Photon M3 3D-pisač

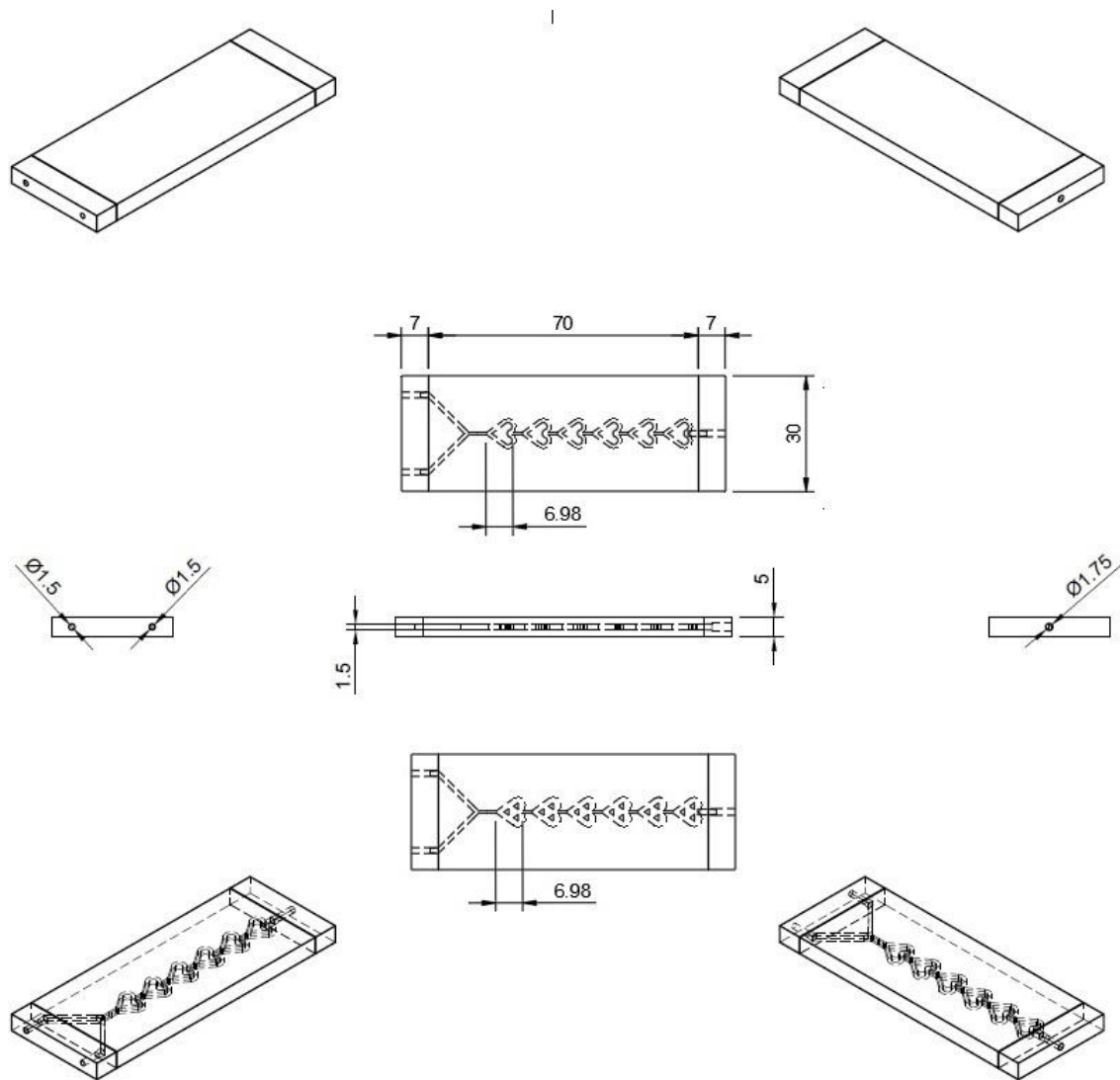
Photon M3 3D-pisač proizvođača Anycubic (slika 11.) korišten je za izradu mikroreaktora DLP tehnologijom. DLP tehnologija se temelji na fotopolimerizaciji, a koristi laser zajedno s projektorom kao izvor svjetlosti, valne duljine 405 nm.

Korištenjem digitalnog projektora za emitiranje gustih svjetlosnih valova, omogućava se postupna izgradnju predmeta sloj po sloj. Korištena smola za 3D-ispis je Anycubic 3D Printing UV Basic Resin, a predstavlja smjesu akrilata i epoksida. Nakon ispisa, mikroreaktor se ispire izopropanolom, s ciljem uklanjanja viška smole.

### **3.3. Računalni programi za 3D-ispis**

#### **3.3.1. Autodesk Fusion 360**

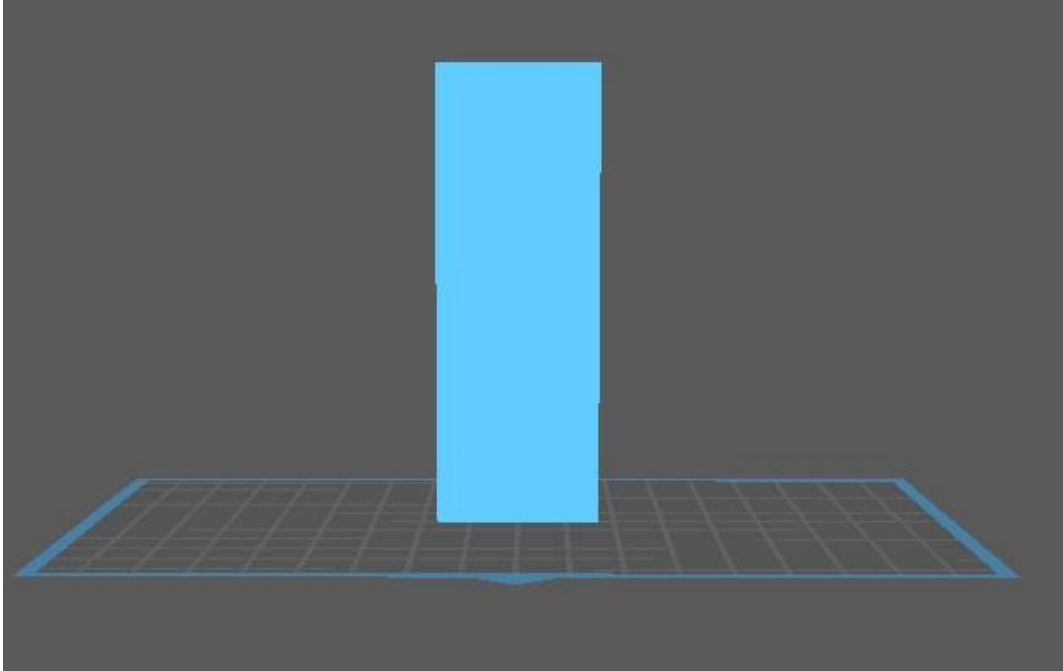
Fusion 360 je proizvod tvrtke Autodesk, dizajniran kao softver za 3D modeliranje, koji je korišten u ovom radu. Softver je korišten s ciljem osmišljavanja i izrade novih dizajna mikroreaktora sa statičkim miješalicama. Statičke miješalice omogućavaju poboljšano miješanje, a samim time povećavaju konverziju i proizvodnju etilnih estera masnih kiselina. U tu svrhu dizajnirana su dva mikroreaktora sa statičkim miješalicama u obliku srca. Jedan od njih je također sadržavao i pregrade koje su služile za razbijanje toka reaktanata. Oba su imala dva ulaza i jedan izlaz. Vanjske dimenzije oba reaktora iznosile su 70 mm \* 30 mm \* 5 mm bez konektora, dok je širina njihovih mikrokanala iznosila 1,5 mm (slika 12.). Konektori se odnose na produžetke mikroreaktora duljine 7 mm, koji su dizajnirani s ciljem umetanja cjevčica povezanih s injekcijskim pumpama preko kojih se isporučuju reaktanti, odnosno etanol i suncokretovo ulje. Nakon dizajna, model se pohranjuje kao STL datoteka, koja predstavlja ulazni format za ispis. U takvom obliku, datoteka se otvara u rezaču. Rezač je softverski alat koji pretvara 3D model u niz naredbi, poznatih kao G-kodovi, koje 3D-pisač koristi za stvaranje fizičke kopije modela.



**Slika 12.** Shematski prikaz mikroreaktora

### 3.3.2. ChituBox

Za 3D-ispis mikroreaktora koristio se softverski alat ChituBox, specijaliziran za pripremu i optimiranje 3D-ispisa koristeći tehnologiju digitalne obrade svjetlom (DLP). Navedeni računalni program, odnosno rezač omogućuje podešavanje različitih parametara ispisa, uključujući temperaturu i brzinu ispisa, temperaturu podloge, vrstu potporne strukture, gustoću i razlučivost slojeva i dr. Za izradu mikroreaktora bilo je potrebno ispisati 1681 sloj debljine 0,05 mm. Mikroreaktori su ispisani rotirani 90 stupnjeva, bez potporne strukture (slika 13.).

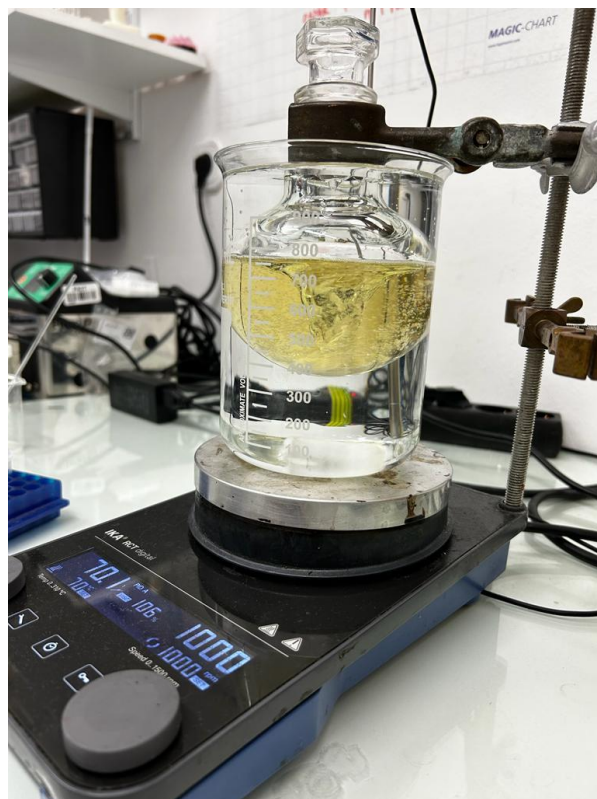


**Slika 13.** Prikaz mikroreaktora u ChituBox rezaču

### **3.4. Sinteza biodizela**

#### **3.4.1. Sinteza biodizela u kotlastom reaktoru**

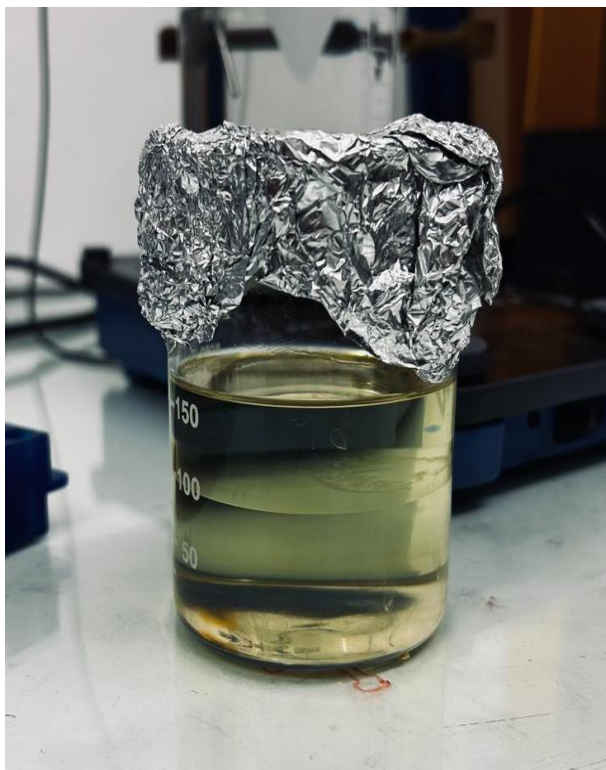
Sinteza biodizela najprije se provela šaržno u kotlastom reaktoru (slika 14.). Aparatura je sačinjavala tikvicu s okruglim dnom, vodenu kupelj i magnetsku miješalicu. Pomoću vodene kupelji temperatura reakcijske smjese se održavala pri 70 °C, a miješalica koja je radila pri 1000 o/min osiguravala je njenu homogenost. Molarni omjer reaktanata u reakciji bio je  $n_{(EtOH)}:n_{(ulje)} = 12:1$ . Nakon postizanja zadane temperature, smjesa etanola i KOH se ulila u tikvicu, u kojoj se prethodno nalazilo ulje.



**Slika 14.** Šaržna reakcija transesterifikacije u kotlastom reaktoru

Reakcija je trajala 4 sata, nakon čega je dobivena smjesa prenesena u čašu od 250 mL i ostavljena preko noći. Sljedećeg dana primijećeno je da su se faze razdvojile, što je prikazano na slici 15. Iz gornje faze, za koju se smatralo da je biodizel, uzeto je 20 mL i potom preneseno u lijevak za odjeljivanje. Nakon toga, izvršeno je ispiranje uzorka biodizela sa 60 mL otopine klorovodične kiseline. Nakon 30 minuta čekanja, kako bi se omogućilo potpuno razdvajanje faza, vodena faza (donja faza) se ispustila u čašu. Nakon ovog koraka, provedena su još dva ispiranja s destiliranom vodom. Nakon svakog ispiranja, čekalo se 30 minuta kako bi se omogućila potpuna separacija faza. Nakon posljednjeg ispiranja vodom, uzorak FAEE (40 mL) prenesen je u centrifugalnu epruvetu (Falkonicu) i zatim centrifugiran dva puta po 5 minuta, pri brzini od 14 000 o/min. Kao rezultat, gornja faza u centrifugalnoj epruveti je predstavljala pročišćeni biodizel koji je bio spreman za daljnju identifikaciju i karakterizaciju. Pročišćeni biodizel je također poslužio za izradu baždarnog dijagrama u svrhu određivanja konverzije.

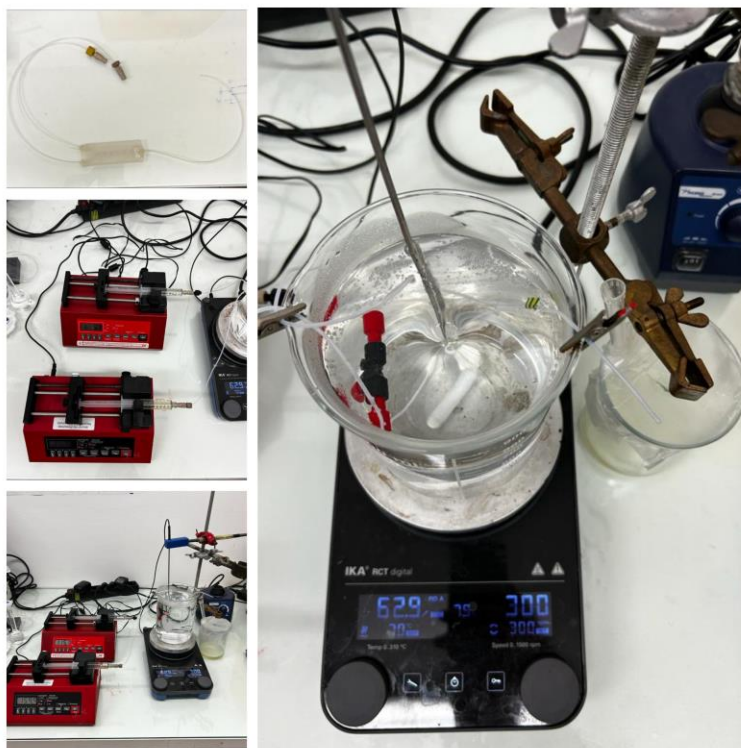




**Slika 15.** Produkt šaržne transesterifikacije

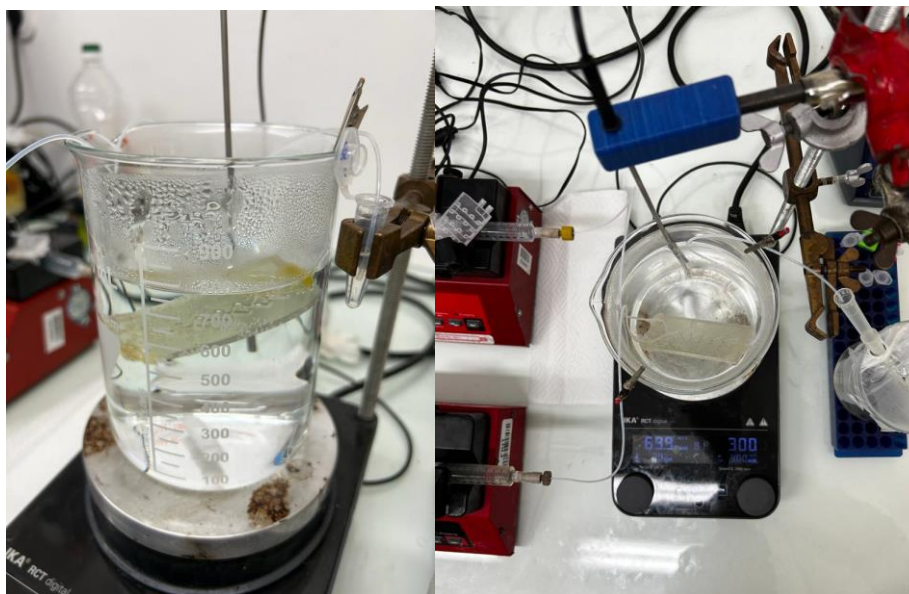
### **3.4.2. Sinteza biodizela u mikroreaktorima**

Nakon šaržne transesterifikacije u kotlastom reaktoru, reakcija transesterifikacije se provela u cijevnom te 3D-ispisanim mikroreaktorima. Najprije su povezani cjevčicama s pumpama i potom zabrtvljeni smolom. Za reakciju su se upotrijebile dvije injekcijske pumpe za isporuku reaktanata i osiguravanja zadanog protoka. Svaki od mikroreaktora imao je po dva ulaza povezanih s pumpama i po jedan izlaz. U jednoj šprici nalazilo se suncokretovo ulje, a u drugoj etanol s otopljenim KOH. Reakcija se najprije provela u cijevnom mikroreaktoru, a zatim u dva ispisana mikroreaktora sa statičkim miješalicama. Reakcija se provodila pri istim uvjetima za sva tri reaktora. Svi mikroreaktori su imali jednaku duljinu cijevi uronjenu u kupelj. Sva spomenuta aparatura prikazana je na slici 16.



**Slika 16.** Aparatura za provedbu reakcije transesterifikacije u mikroreaktorima

Kao i kod šaržne transesterifikacije, mikroreaktori su smješteni u vodenu kupelj, čija je temperatura održavana na 70 °C pomoću magnetske miješalice. Omjer protoka ulje:etanol iznosio je 1,39:1, uz prethodno pripremljenu otopinu kalijevog hidroksida u etanolu od  $\gamma_{(\text{KOH})} = 14 \text{ g/L}$ . Produkt se na izlazu skupljao u vijali u kojoj se nalazio 0,5 mol/L HCl za zaustavljanje reakcije (slika 17.). Po završetku, uzorak je ostavljen na centrifugiranju na 1 minutu radi ubrzanja odvajanja faza.



**Slika 17.** Prikaz zaustavljanja reakcije

Protok koji je osiguran pomoću injekcijskih pumpi prilagođen je prema prethodno definiranim eksperimentalnim volumenima mikroreaktora. Nakon promjene protoka i pokretanja pumpi, čekalo se četiri vremena zadržavanja ( $4\tau$ ) kako bi se uspostavilo stacionarno stanje, prije nego što se započne s prikupljanjem uzoraka u vijalu. Vremena zadržavanja bila su 1, 2, 4 i 6 minuta. Za dodatnu analizu, u tablici 3. su navedeni protoci etanola i ulja za svako vrijeme zadržavanja.

**Tablica 3.** Zadani protoci etanola i ulja za različita vremena zadržavanja

Reaktor	Vrijeme zadržavanja, $\tau$ (min)	$\dot{Q}_{ULJE}$ ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	$\dot{Q}_{EtOH}$ ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )
Cijevni	1	159,87	115,01
	2	79,93	57,51
	4	39,97	28,75
	6	26,64	19,17
Srce + pregrade	1	104,22	74,98
	2	52,11	37,49
	4	26,06	18,74
	6	17,37	12,50
2 srca	1	85,81	63,10
	2	42,91	31,55
	4	21,45	15,77
	6	14,30	10,52

### 3.5. Karakterizacija biodizela

#### 3.5.1. FTIR analiza

FTIR spektroskopija je instrumentalna tehnika koja se koristi za identifikaciju i karakterizaciju uzoraka. Ova metoda je brza i nedestruktivna te omogućuje praćenje promjena u strukturi i veličini makromolekula putem karakterističnih vibracijskih vrpca u području valnih duljina od 4000 do 450  $\text{cm}^{-1}$ . FTIR spektrofotometrija omogućuje praćenje važnih sekundarnih veza, uključujući Van der Waalsove, dipol-dipol, ionske i vodikove veze. Kao kvalitativna metoda, pruža informacije o kemijskom sastavu tvari, njezinoj strukturi i konformacijama. Infracrveno zračenje se iz izvora usmjerava na uzorak, koji može apsorbirati, raspršiti, ili reflektirati svjetlo. Kada se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, apsorbira svjetlost kada se valna duljina podudara s energijom molekulske vibracije. Tipični infracrveni spektroskopi zabilježuju vibracije istezanja i savijanja u molekuli. Apsorpcija zračenja se bilježi i na taj način se dobiva infracrveni spektar uzorka koji predstavlja molekulsku apsorpciju ili transmitanciju, te je karakterističan za svaku molekulu [39].

Apsorpciju zračenja bilježimo kao funkciju smanjenja frekvencije tj. smanjenja energije s lijeva na desno. Ova veličina, koja je povezana s frekvencijom, naziva se valnim brojem i izražava se u  $\text{cm}^{-1}$  [39].

Za FTIR analizu korišten je instrument FTIR Spectrum One (slika 18.), uz korištenje ATR komore, u području valnih duljina od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 18.** PerkinElmer Spectrum One infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

Mjerenje je provedeno postavljanjem kapi uzorka na ATR kristal. Snimljeni su spektri uzoraka dobivenih sintezom u mikroreaktorima, baždarnih uzoraka te spektri čistog etanola, ulja i FAEE.

### 3.5.2. DSC analiza

DSC je tehnika toplinske analize, grupe tehnika u kojima se svojstva materijala mjere u funkciji temperature/vremena. DSC mjeri endotermne i egzotermne prijelaze. Koristi se kod karakterizacije polimera, anorganskih i organskih kemikalija, farmaceutskih spojeva, gline, hrane minerala, metala itd.

Prijelazi koji se mjere uključuju:  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_k$ , % kristalnosti, očvršćivanje (engl. *curing*), kompatibilnost, toplinsku stabilnost, OIT, razgradnju itd. DSC je kvantitativna metoda kojom se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i reference (prazne posude) pri kontroliranom temperaturnom programu [40].

Razlike u protoku topline pojavljaju se zbog fizikalno-kemijskih promjena nastalih kada uzorak apsorbira ili otpusti toplinu te zbog toplinskih učinaka kao što su otapanje, kristalizacija, kemijska reakcija, polimorfni prijelazi, isparavanje i drugi procesi [41].

DSC analiza vrši se diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823<sup>e</sup> (slika 19.). Za obradu rezultata koristi se STAR<sup>e</sup> Evaluation Software.



**Slika 19.** Mettler Toledo 823<sup>e</sup>

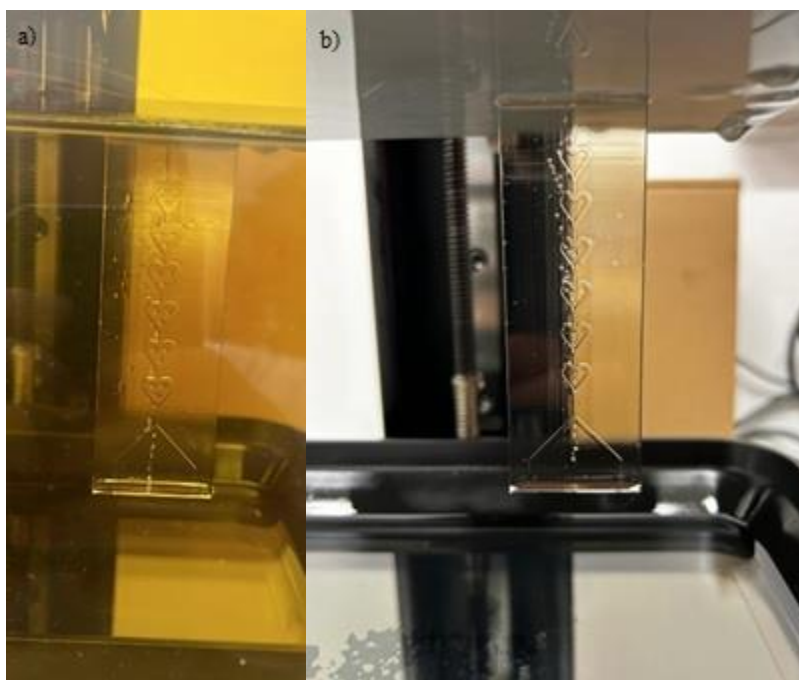
Odabrani temperaturni program obuhvaćao je:

1. Hlađenje: 25,0 °C do - 80,0 °C, pri - 10 °C/min, struja N<sub>2</sub> 50,0 mL/min
2. Izotermna stabilizacija: -80,0 °C, 2 min, struja N<sub>2</sub> 50,0 mL/min
3. Grijanje: - 80,0 do 25 °C, pri 10 °C/min, struja N<sub>2</sub> 50,0 mL/min

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. 3D-ispisani mikroreaktori

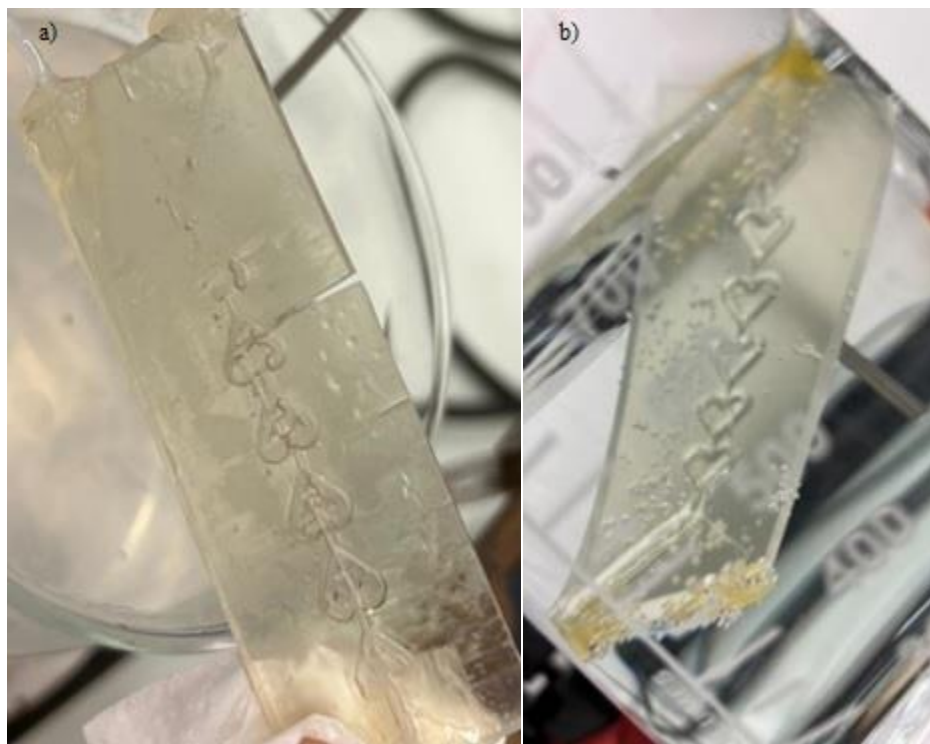
Istražena je mogućnost 3D-ispisa mikroreaktora sa statičkim miješalicama u obliku srca. Međutim, nakon samog ispisa mikroreaktora s dva srca, naišlo se na određene izazove. Konkretno, kanali u mikroreaktoru su se začepili smolom. Nakon ponavljanih postupaka ispiranja izopropanolom i propuhivanja zrakom, kanali su uspješno odčepljeni i mikroreaktori su bili spremni za reakciju transesterifikacije. Uspješno ispisani mikroreaktori prikazani su na slici 20.



**Slika 20.** 3D-ispisani mikroreaktori: a) mikroreaktor s pregradama b) mikroreaktor s dva srca

Za određivanja optimalnog vremena zadržavanja bilo je neophodno izračunati stvarni volumen reaktora. Prvi korak bilo je vaganje praznih mikroreaktora. Istodobno, termometrom je izmjerena temperatura vode. Zatim se linearnom interpolacijom, na temelju izmjerene temperature, izračunala gustoća vode. Iz razlike masa reaktora i izračunate gustoće, odredio se volumen vode, koji je istovremeno predstavljao eksperimentalni tj. stvarni volumen reaktora.

Volumen mikoreaktora s pregradama iznosio je  $V_{s1}= 179,2 \text{ mm}^3$ , dok je volumen mikoreaktora u obliku dva srca iznosio  $V_{s2}= 150,8 \text{ mm}^3$ . Nakon što su mikoreaktori očišćeni i isprani u izopropanolu radi bolje vidljivosti, bili su spremni za reakciju. Nažalost, sinteza nije uspješno izvedena u mikoreaktoru s pregradama (slika 21.a). Tijekom reakcije, došlo je do pucanja reaktora zbog previsoke temperature (pri  $\tau= 4$ ). Ovaj mikoreaktor bio je izrađen od Anycubic 3D Printing UV Basic smole, koja se pokazala nedovoljno otpornom na temperaturu od  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Također, postoji mogućnost da stijenke mikoreaktora nisu bile dovoljno debele. U budućim eksperimentima, treba se razmotriti potreba za dizajniranjem mikoreaktora s debljim stijenkama ili upotrebom smole otpornije na visoke temperature. Na kraju reakcije s mikoreaktorom s dva srca, na samoj površini bile su vidljive pukotine, ali reakcija je ipak uspješno provedena (slika 21.b).

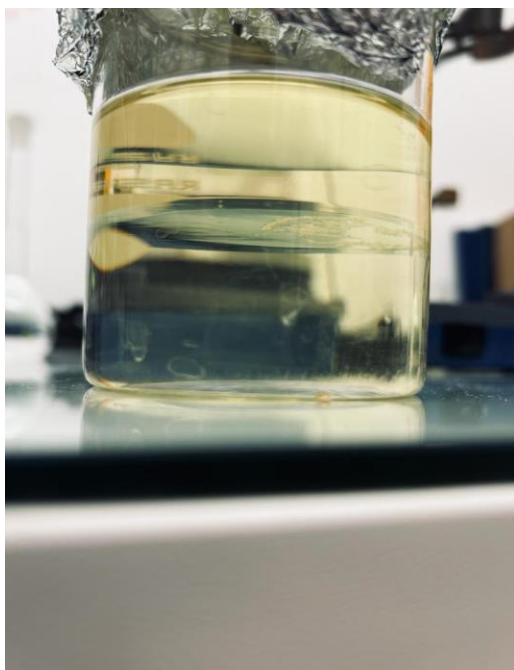


**Slika 21.** a) Puknuće mikoreaktora s pregradama, b) vidljive pukotine na površini mikoreaktora s dva srca



#### 4.2. Produkt šaržne transesterifikacije

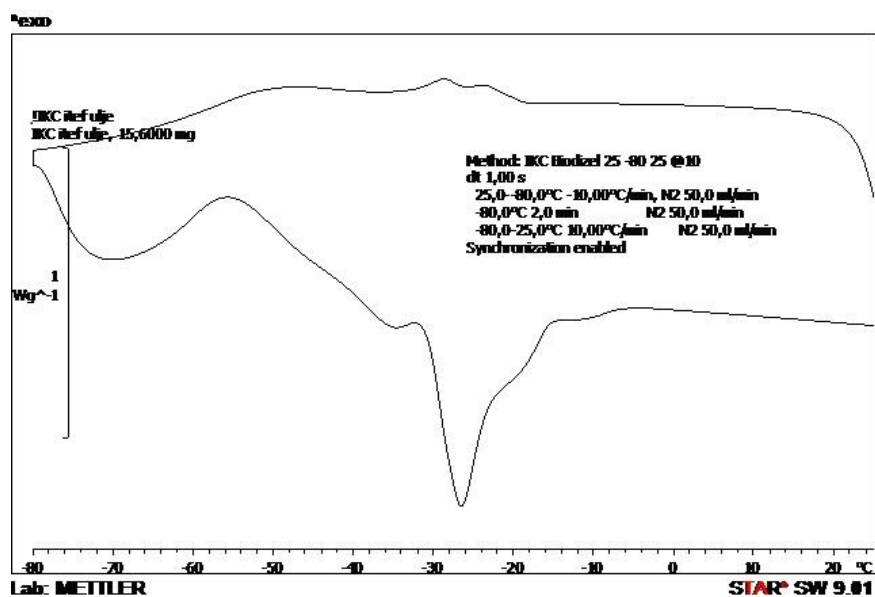
Nakon što je produkt šaržne transesterifikacije ostavljen u čaši da odstoji preko noći, primijećeno je razdvajanje dviju faza (slika 22.). Međutim, nije bilo jasno koja faza predstavlja biodizel i je li doista došlo do njegove formacije. Pretpostavljeno je da se gornja faza sastoji od biodizela i neizreagiranog etanola, dok je donja faza identificirana kao ulje. Između njih se nalazio neprozirni sloj, nazvan „mutni međusloj”. Konstatirano je da je ovaj međusloj mješavina različitih tvari, stoga je iz istog uzet uzorak, s ciljem identifikacije njegovog sastava. Nakon što je 20 mL izdvojene gornje faze isprano HCl-om, koristeći lijevak za odjeljivanje, uzorak je centrifugiran. Nakon centrifugiranja, gornja faza je identificirana kao pročišćeni biodizel, dok se u donjoj fazi formirala bijela tvar, nazvana kao „pastozni glicerol”. Iz oba su sloja uzeti uzorci za daljnju karakterizaciju, zajedno s uzorkom mutnog međusloja.



**Slika 22.** Produkt šaržne transesterifikacije

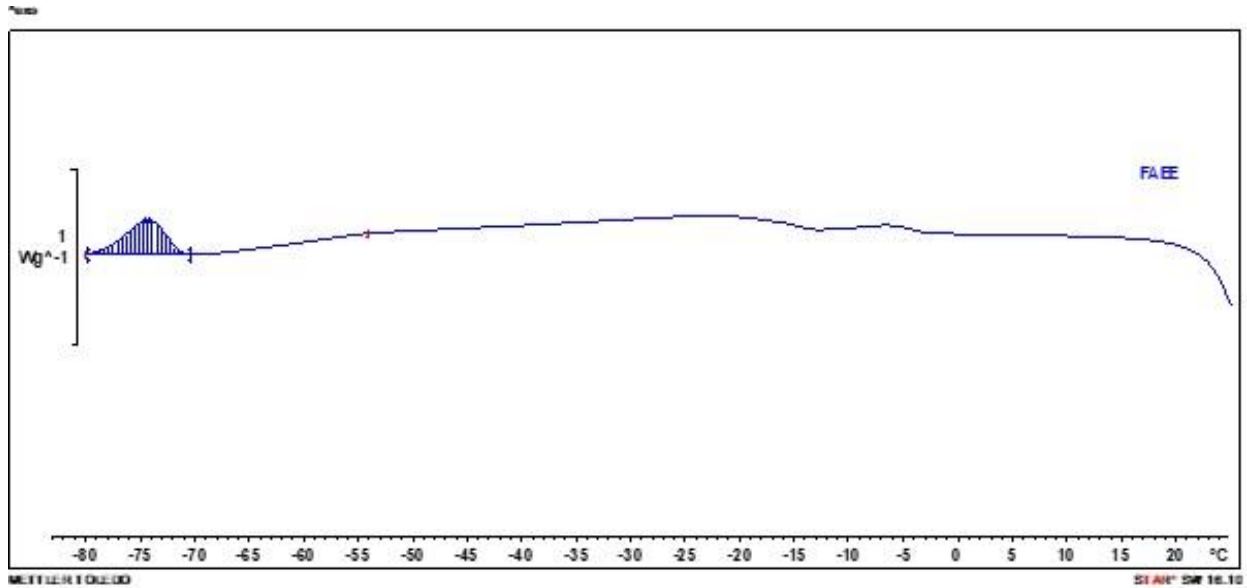
### 4.3. DSC analiza

Kao što je već naglašeno, zbog nesigurnosti vezane uz uspješnost reakcije i dobivanje biodizela, provela se analiza uzoraka suncokretovog ulja i pročišćenog biodizela diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u svrhu njihove karakterizacije. Toplinske krivulje mogu se podijeliti u dva segmenta tj. krivulju hlađenja i zagrijavanja. Slika 23. prikazuje termogram koji sadrži krivulje hlađenja i zagrijavanja suncokretovog ulja u rasponu temperature od 20 °C do -80 °C. Brzina grijanja i hlađenja može bitno utjecati na izgled krivulje, stoga valja napomenuti da su uzorci hlađeni i grijani brzinom od 10 °C/min. Fokusirajući se na krivulju hlađenja, vidljiva su dva manja egzotermna vrha koji su povezani s kristalizacijom. Kristalizacija predstavlja egzotermni proces u kojem se oslobađa toplinska entalpija. Spomenuti vrhovi pri -24 °C i -28 °C u uzorku ulja su rezultat kristalizacije zasićenih masnih kiselina. Analizirajući krivulju zagrijavanja, uočljiva je egzotermna promjena koja ukazuje na kristalizaciju, kao i endotermna promjena koja sugerira taljenje. Maksimum temperature je -56 °C, dok se minimumi pojavljuju pri -26,5 °C i -34 °C. Ova pojava kristalizacije ukazuje na mogućnost da se dio kristala koji je formiran tijekom hlađenja istalio i kristalizirao u stabilnije polimorfne struktura. U nastavku, iz prisutnosti širokog endoternog područja, može se zaključiti da su se svi trigliceridi u suncokretovom ulju istalili [42].



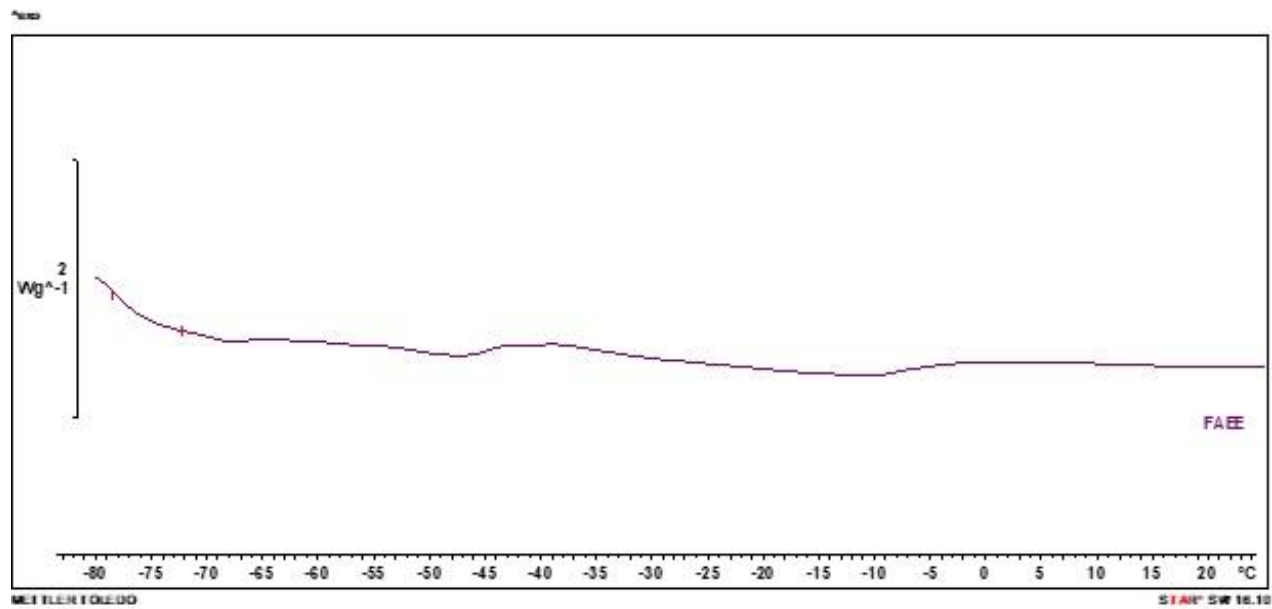
Slika 23. Krivulje hlađenja i zagrijavanja suncokretovog ulja od 20 °C do -80 °C i obrnuto

Krivulja grijanja uzorka FAEE prikazana je na slici 24. Odmah je uočljiva razlika između krivulje hlađenja uzorka ulja i FAEE, što ukazuje da je došlo do nastanka biodizela. Dok su za ulje bila karakteristična dva manja egzotermna vrha, za krivulju hlađenja uzorka FAEE karakterističan je jedan izraženi egzotermni vrh na  $-74,25\text{ }^{\circ}\text{C}$  koji bi mogao biti uzrokovan kristalizacijom jednog dijela nezasićenih masnih kiselina [43].



**Slika 24.** Krivulja hlađenja za uzorak FAEE

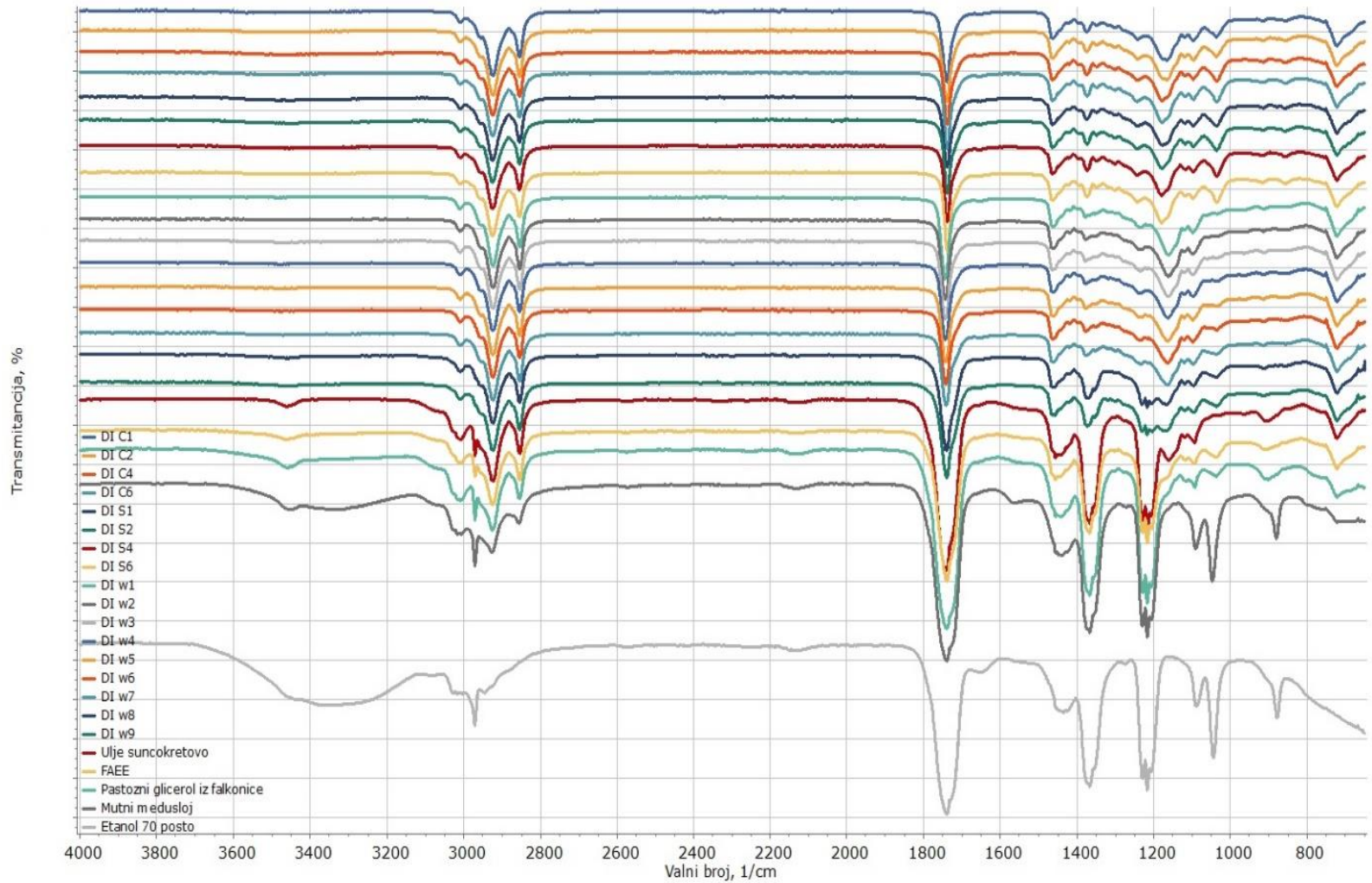
S druge strane, krivulja grijanja (slika 25.) pokazuje male egzotermne i endotermne promjene, pogotovo u dijelu krivulje kod kojeg su u uzorku ulja jasno bili vidljivi vrhovi za kristalizaciju i taljenje.



**Slika 25.** Krivulja grijanja za uzorak FAEE

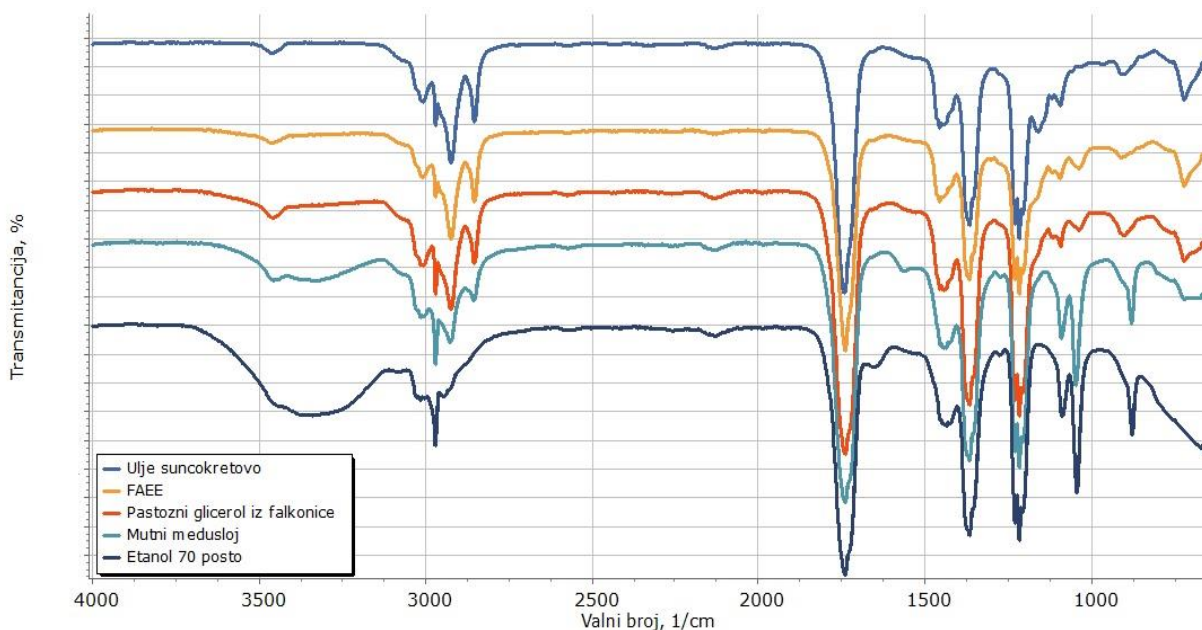
#### 4.4. Obrada FTIR rezultata

Na slici 26. prikazani su FTIR spektri svih uzoraka koji su analizirani u ovom radu, kao funkcije transmitancija i valnih brojeva.



**Slika 26.** FTIR spektri svih uzoraka

S ciljem detaljnije karakterizacije biodizela, mutnog međusloja i pastoznog glicerola, analizirat će se vrpce samo određenih uzoraka prikazanih na slici 27. (etanola, suncokretovog ulja, FAEE, pastoznog glicerola i mutnog međusloja).



**Slika 27.** FTIR spektri 70%-tnog etanola, FAEE, mutnog međusloja, pastoznog glicerola i suncokretovog ulja

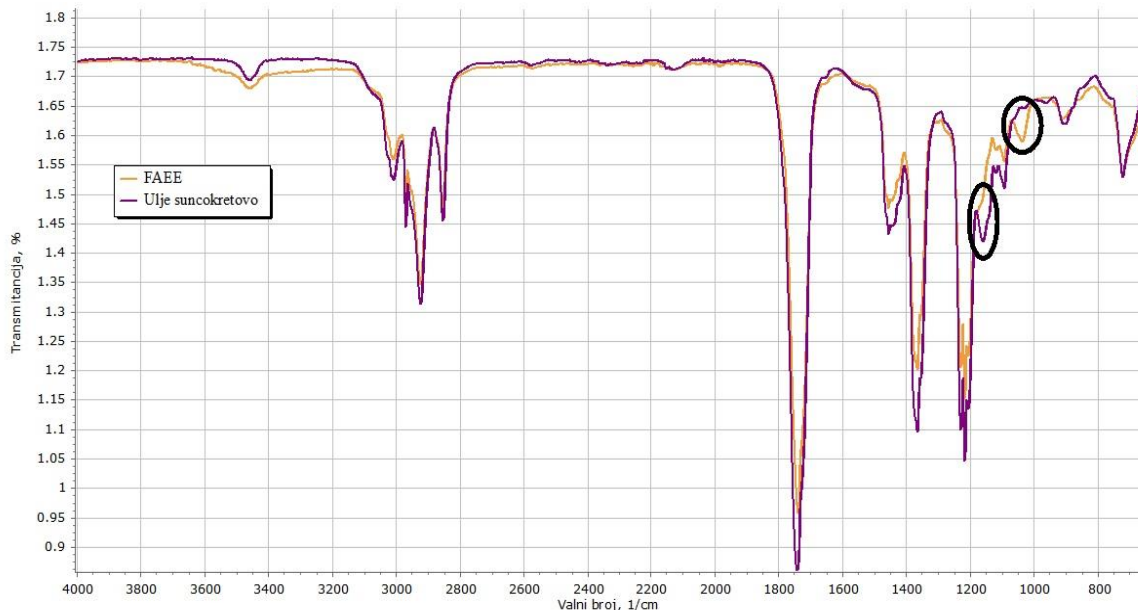
Mutni međusloj većinskim dijelom odgovara etanolu, što je evidentno iz slike 25. Nadalje, može se zaključiti da pastozni glicerol uopće nije glicerol, već FAEE, jer se njihovi spektri gotovo u potpunosti podudaraju. Prisutnost hidroksilnih skupina, koja se može uočiti iz vrpce koja se proteže od  $3430\text{--}3125\text{ cm}^{-1}$ , izražena je ne samo u alkoholu, već i kod mutnog međusloja. Nasuprot tome, FAEE i ulje ne pokazuju karakterističan široku vrpcu koja se javlja kod istežanja O-H veza u etanolu i mutnom međusloju. Daljnjom analizom spektra primjećujemo da su za sve uzorke karakteristična dvije vrpce na  $3005$  i  $2971\text{ cm}^{-1}$ . Odgovarajući vrhovi odgovaraju simetričnom istežanju C-H veza u alifatskim ugljikovodicima, što se obično manifestira u području između  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ . Nadalje, mutni međusloj, FAEE, pastozni glicerol i ulje pokazuju dvije vrpce koje nisu prisutne kod etanola. Vrpce na  $2924\text{ cm}^{-1}$  i  $2854\text{ cm}^{-1}$  u FTIR spektru ulja i biodizela obično se pripisuju vibracijama C-H skupina prisutnih u masnim kiselinama [44,45].

Navedeni vrhovi jasno su uočljivi i mogu se koristiti kao indikatori prisutnosti masnih kiselina i za razlikovanje od etanola. Na temelju toga možemo zaključiti da se u međusloju nalazi i ulje i biodizel. Za identifikaciju uzoraka vrlo je bitna vrpca na  $1739\text{ cm}^{-1}$ , koja se povezuje s vibracijom (alifatskim istežanjem) karbonilne skupine.

Što se tiče C-H skupina, karakteristične su još dvije vibracije, simetrično savijanje C-H veza (obično oko  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) i asimetrično savijanje C-H veza (oko  $1475\text{ cm}^{-1}$ ). U ovom slučaju, vrpce se nalaze na  $1370$  i  $1456\text{ cm}^{-1}$  kod svih navedenih spojeva. Isto tako, za sve uzorke karakteristična su C-O istezanja u području između  $1300$ - $1000\text{ cm}^{-1}$ . C–O istezanje alifatskih skupina tipično se javlja kod estera u tom području ( $1300$ - $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Također, alkoholi stvaraju jaku vrpca u području  $1300$ – $1000\text{ cm}^{-1}$  te proizvode O–H vibracije savijanja. Vrpca kod  $1037\text{ cm}^{-1}$  kod biodizela može se povezati s vibracijama C-O veze u esterskoj skupini. Biodizel je ester masnih kiselina, a vrpca kod  $1037\text{ cm}^{-1}$  može ukazivati na vibracije vezane uz C-O veze u esterima prisutnim u biodizelu, a takve veze nisu prisutne u suncokretovom ulju. Vrpca koja se pojavljuje na  $910\text{ cm}^{-1}$  kod biodizela i ulja, ali ne i kod etanola i međusloja, može biti povezan s vibracijama dvostruke veze ili savijanjem =C-H veza, koje postoje u strukturi masnih kiselina. Etanol takve veze nema u svojoj strukturi, pa ta vrpca nije karakteristična za etanol. Vrpca na  $884\text{ cm}^{-1}$  u FTIR spektru etanola može se pripisati vibraciji C-C-O skupine u molekuli etanola. Vrpce kod  $726\text{ cm}^{-1}$  u FTIR spektru ulja, biodizela, pastoznog glicerola i mutnog međusloja može ukazivati na prisutnost vibracija vezanih uz alkilne lančane strukture, preciznije ljuljanje metilnih skupina. Ova vrpca nije karakteristična za etanol, budući da etanol nema dugačke alkilne lančane strukture kao što ih imaju masne kiseline i ostali sastojci ulja i biodizela [44,45].

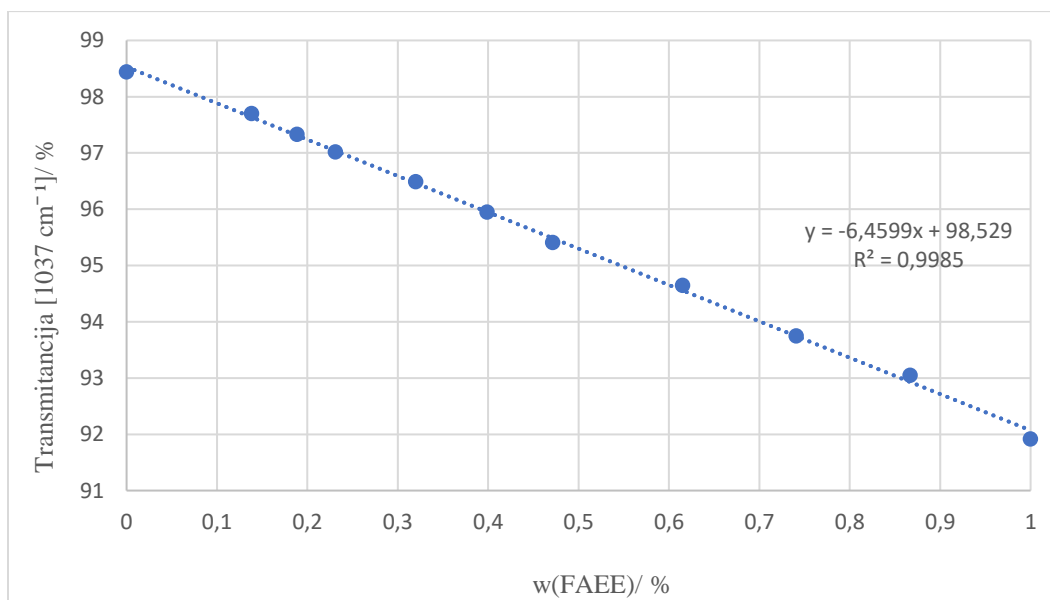
#### 4.4.1. Određivanje konverzije FTIR metodom

Spektrogrami su pogodni za određivanje konverzije reaktanata, na način da se najprije odrede područja gdje dolazi do odstupanja u spektrima, odnosno visini signala ovisno o koncentraciji ulja i biodizela [31]. Ta odstupanja u spektrima biodizela i suncokretovog ulja vidljiva su u područjima karakterističnih vrpca s maksimumima na  $1037\text{ cm}^{-1}$  i  $1160\text{ cm}^{-1}$  (slika 28.), stoga će se pri tim valjnim brojevima određivati konverzija.



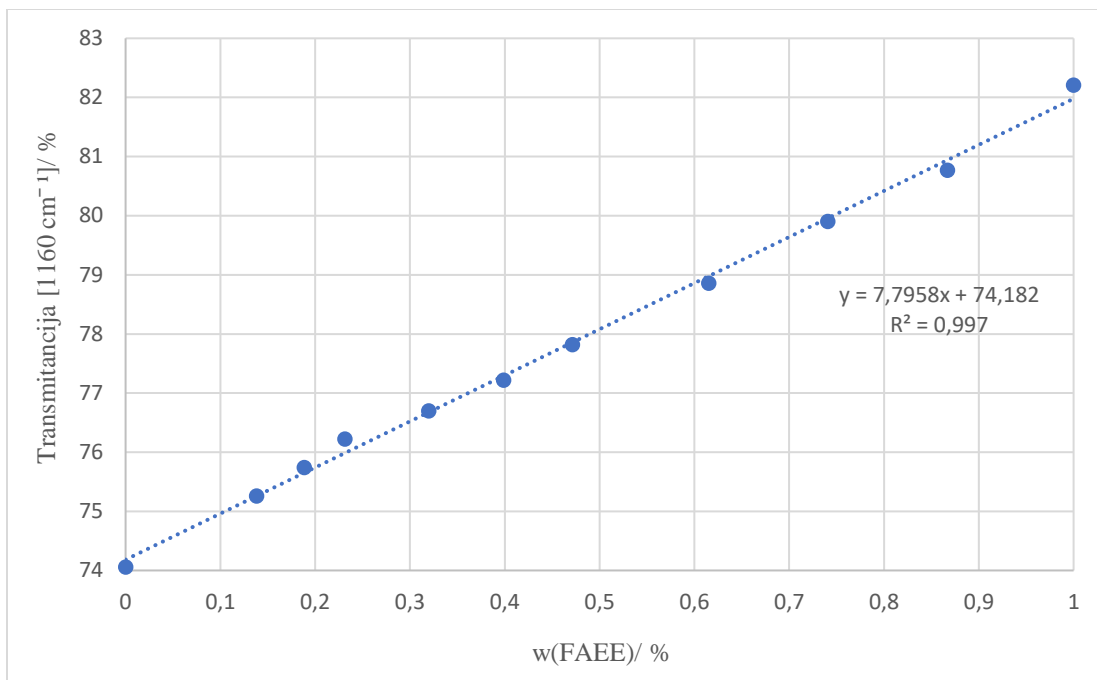
Slika 28. Karakteristične vrpce ulja i biodizela

Konverzija se FTIR metodom može odrediti iz baždarnih dijagrama dobivenih reakcijom u šaržnom reaktoru, koji su konstruirani iz serije uzoraka poznatih udjela ulja i biodizela (slike 29. i 30.). Baždarne krivulje prikazane su kao ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela.



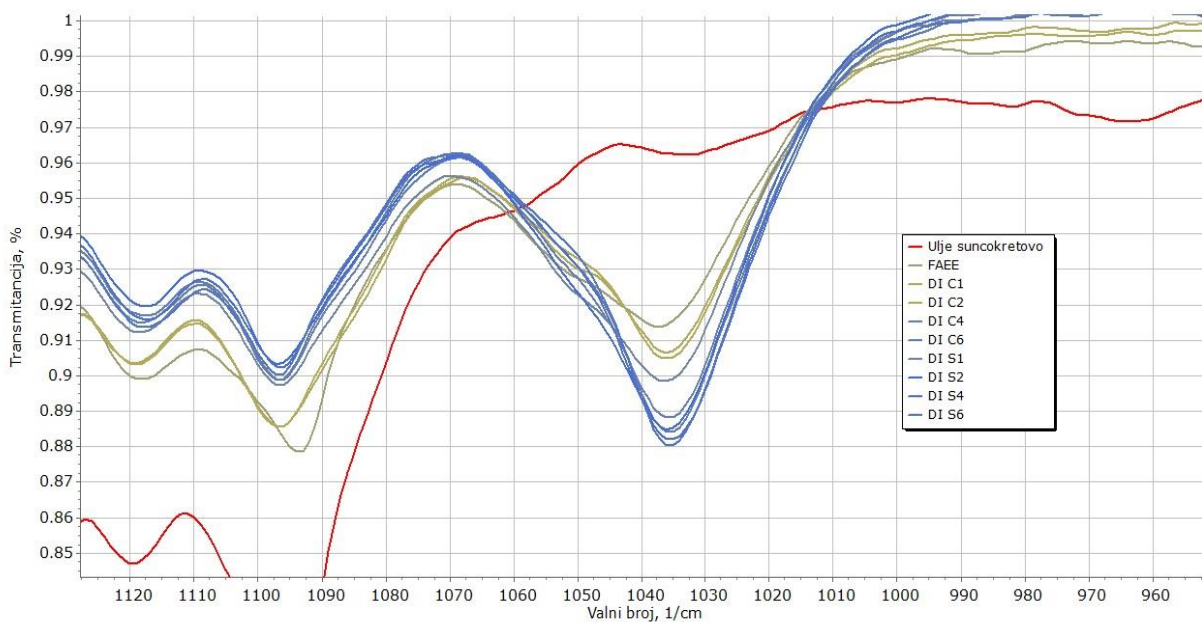
Slika 29. Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpca na  $1037\text{ cm}^{-1}$



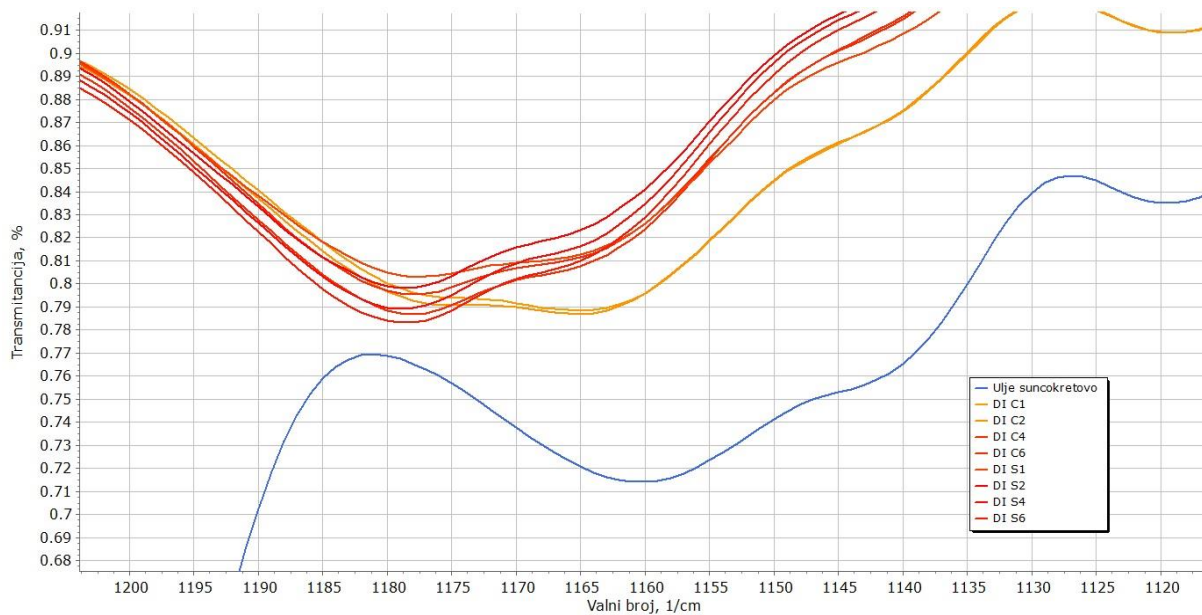


**Slika 30.** Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu na 1160 cm<sup>-1</sup>

Budući da u šaržnoj sintezi biodizela nije postignuta zadovoljavajuća konverzija, navedeni baždarni dijagrami nisu mogli poslužiti za vjerodostojno određivanje konverzije. Analizirajući dobivene spektrograme, primijećeno je da konverzija uzoraka dobivenih iz mikroreaktora s statičkim miješalicama značajno nadmašuju konverziju dobivenu šaržnom transesterifikacijom, što je prikazano na slici 31. Posljedično, dobivene vrijednosti konverzija poprimile bi vrijednosti iznad 100%.

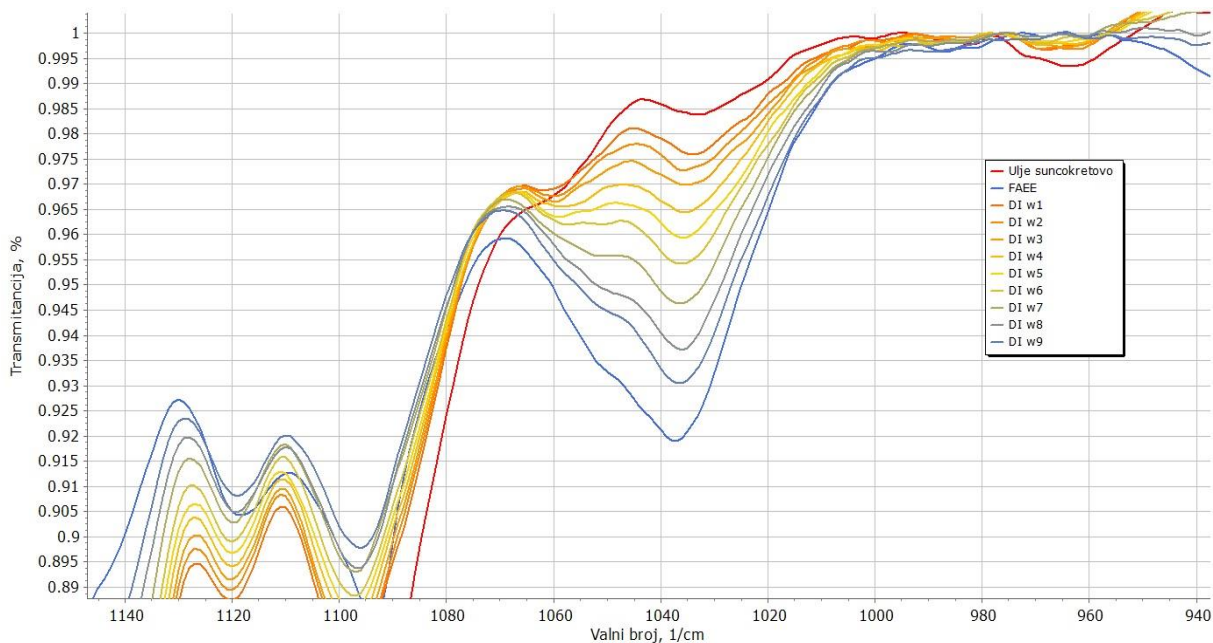


**Slika 31.** FTIR spektri ulja, FAEE i uzoraka iz mikroreaktora u području  $1037 \text{ cm}^{-1}$  pri različitim vremenima zadržavanja

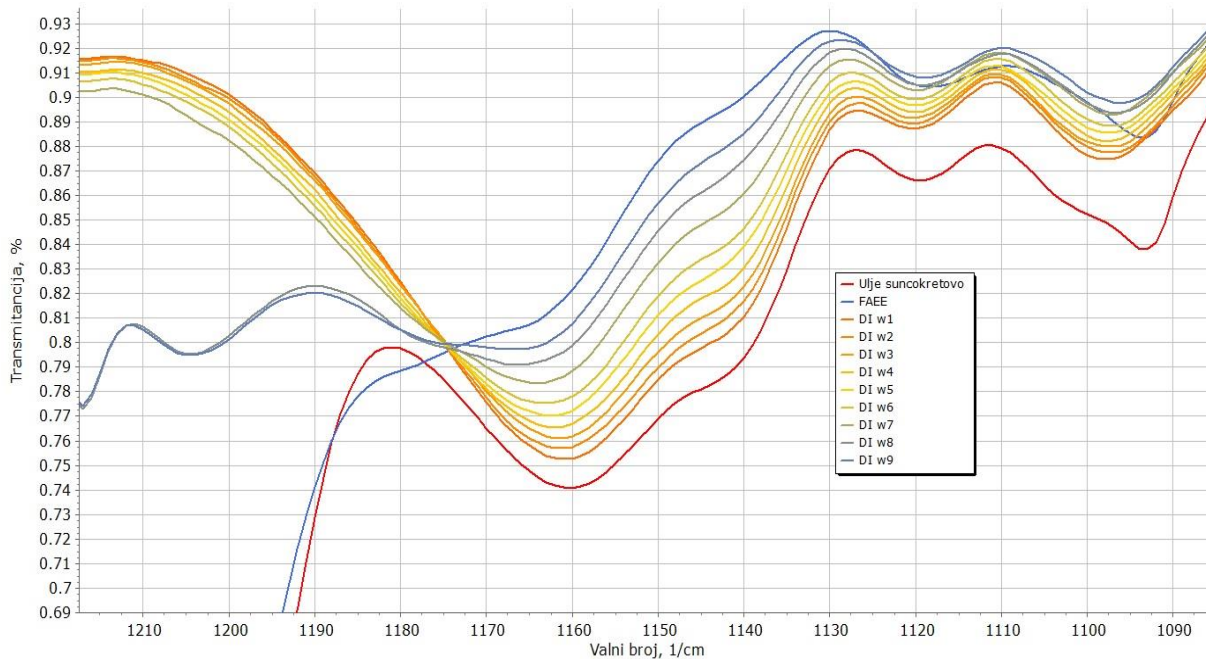


**Slika 32.** FTIR spektri ulja i uzoraka iz mikroreaktora u području  $1160 \text{ cm}^{-1}$  pri različitim vremenima zadržavanja

Iako spomenuti baždarni dijagrami nisu korišteni za određivanje konverzije, ovdje su prikazani s ciljem uočavanja linearnosti u padu ili porastu transmitancija baždarnih uzoraka s povećanjem udjela FAEE (prikazano i na slikama 33. i 34.). Na slici 33. može se uočiti da se transmitancija na području vrpce s maksimumom na  $1037\text{ cm}^{-1}$  smanjuje povećanjem udjela FAEE u uzorku, dok se iz slike 34. uočava suprotno.

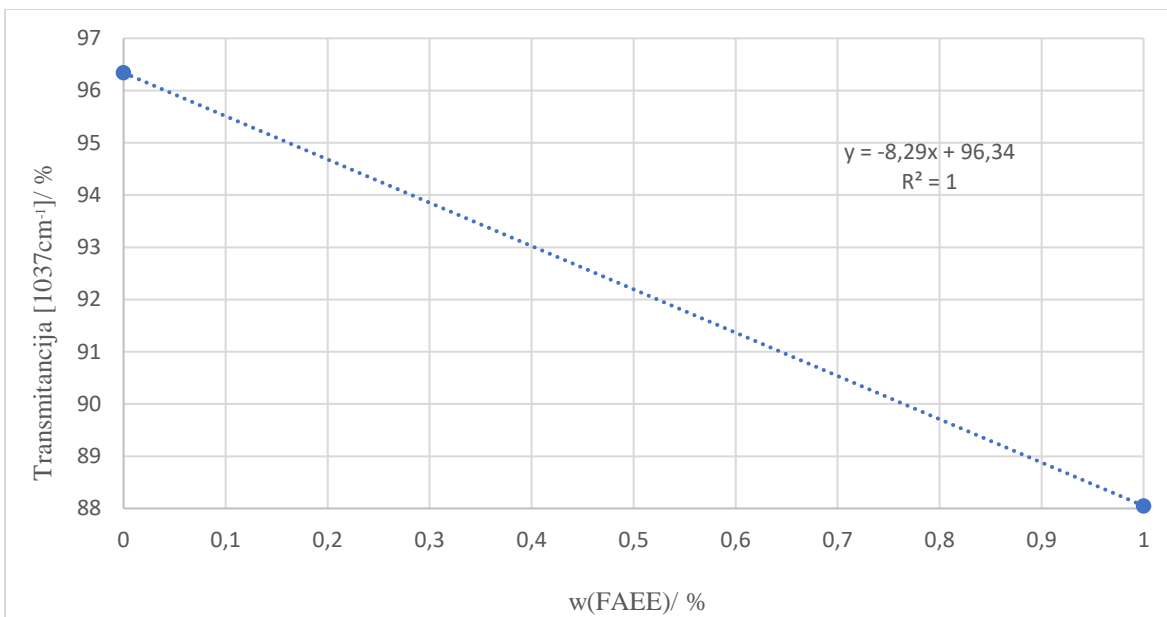


**Slika 33.** FTIR spektri ulja, FAEE i baždarnih otopina u području  $1037\text{ cm}^{-1}$

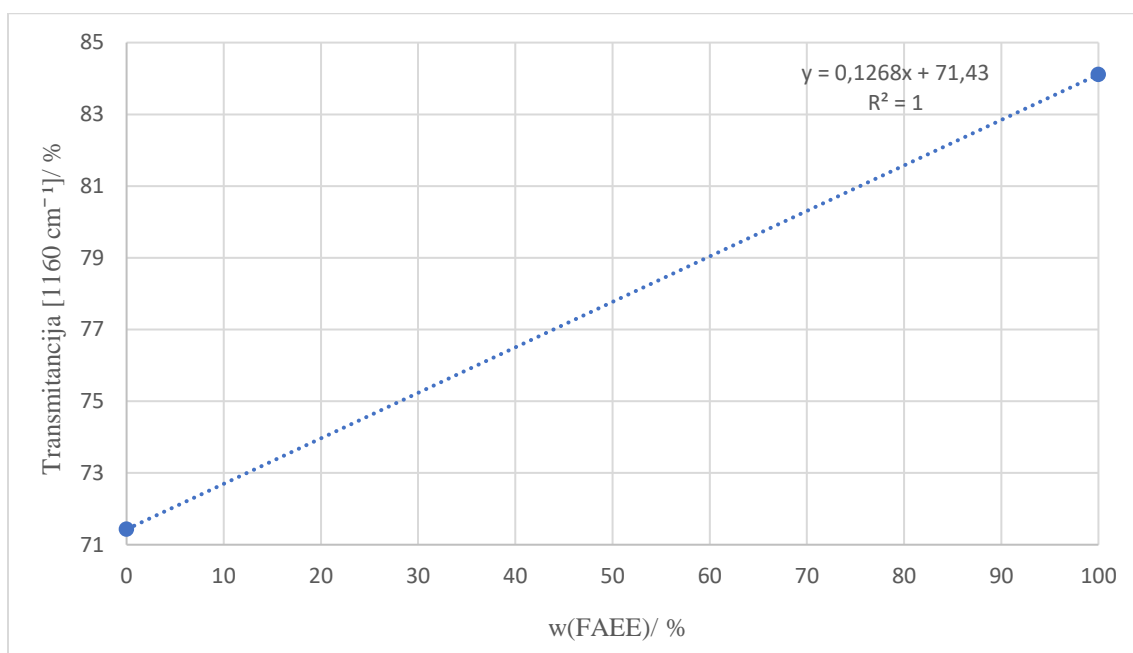


**Slika 34.** FTIR spektri ulja, FAEE i baždarnih otopina u području  $1160\text{ cm}^{-1}$

Shodne tome, izrađena su dva nova baždarna dijagrama za područja  $1160$  i  $1037\text{ cm}^{-1}$  (slike 35. i 36.). Postojanje linearnosti omogućila je izračun konverzije na temelju dijagrama sa samo dvije točke. Prva predstavlja uzorak suncokretovog ulja s konverzijom  $0\%$ , a druga uzorak iz mikroreaktora sa statičkim miješalicama (pri  $\tau=6$ ) za koji se pretpostavlja maksimalna konverzija. Budući da povećanjem vremena zadržavanja (pri  $\tau=2, 4, 6$ ) nije došlo do značajnog pomaka u konverziji kod reaktora sa statičkim miješalicama, pretpostavljeno je da je reakcija išla do kraja tj. da konverzija iznosi  $100\%$ .



**Slika 35.** Korigirani baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpču na  $1037 \text{ cm}^{-1}$



**Slika 36.** Korigirani baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpču na  $1160 \text{ cm}^{-1}$

Iz dosad prikazanih spektrograma vidljivo je da konverzije rastu s povećanjem vremena zadržavanja. Konverzija je izračunata uvrštavanjem vrijednosti transmitancija uzoraka, na vrpci s maksimumom na  $1037 \text{ cm}^{-1}$ , u jednadžbu pravca.

Na opisani način izračunata je konverzija u šaržnom reaktoru, koja iznosi svega 60 %. Po istom modelu, izračunate su konverzije za reakcije u mikroreaktorima pri različitim vremenima zadržavanja (tablica 4.).

**Tablica 4.** Konverzija dobivena FTIR analizom

<b>Mikroreaktor</b>	<b>Vrijeme zadržavanja, <math>\tau</math>/min</b>	<b>Konverzija/ %</b>
<b>Cijevni</b>	1	69
	2	71
	4	91
	6	95
<b>Sa statičkim miješalicama</b>	1	79
	2	95
	4	98
	6	100

#### **4.5. Utjecaj statičkih miješalica i vremena zadržavanja**

Dobiveni rezultati potvrđuju da vrijeme zadržavanja i izrada mikroreaktora s kompleksnom geometrijom, koja uključuje kanale koji se razdvajaju i ponovno spajaju, utječu na konverziju i uspješnost reakcije. Unatoč tome što baždarni dijagram dobiven šaržnom transesterifikacijom nije omogućio izračun konverzije, prisutnost linearnosti u baždarnim otopinama ukazala je na mogućnost očuvanja linearnosti kreiranjem dijagrama sa samo dvije referentne točke. Dobivene vrijednosti konverzije ne predstavljaju nužno stvarne vrijednosti, no dobiveni trendovi potvrđuju njihovu učinkovitost. Konkretno, najviše konverzije postignute su u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama pri najdužim vremenima zadržavanja. Njihove vrijednosti konverzija, jedino je moguće usporediti s onima dobivenima iz cijevnog mikroreaktora pri dužim vremenima zadržavanja. Pri vremenima zadržavanja od jedne i dvije minute, jasno su vidljive razlike u konverziji između mikroreaktora. Osim toga, značajna razlika u konverziji između šaržne transesterifikacije (60 %) i mikroreaktora sa statičkim miješalicama potvrđuje poboljšanje učinkovitosti procesa korištenjem statičkih miješalica.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj rada bio je uspješno 3D-ispisati nove dizajne mikroreaktora na DLP 3D-pisaču te dokazati da su takvi mikroreaktori pogodni za reakciju transesterifikacije i istodobno postići povećanje konverzije uporabom statičkih miješalica u odnosu na cijevni reaktor tijekom sinteza FAEE. U tu su svrhu 3D-ispisana dva mikroreaktora: jedan sa statičkim miješalicama u obliku srca i pregradama te drugi sa statičkim miješalicama u obliku dva srca. Mikroreaktor s pregradama je zbog agresivnih uvjeta reakcije i stvorenih naprezanja puknuo tijekom reakcije pa njime nisu provedene sve sinteze. Rezultati ukazuju da je najveća konverzija postignuta u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama pri najdužem vremenu zadržavanja. Upotrijebljene instrumentalne tehnike (DSC, FTIR) pokazale su se kao pogodne za identifikaciju i karakterizaciju proizvoda te izračun konverzije. Visoke konverzije dobivene u cijevnom mikroreaktoru pri vremenima zadržavanja od četiri i šest minuta postignute su pri kraćim vremenima zadržavanja od dvije i četiri minute u reaktoru sa statičkim miješalicama te je time potvrđena učinkovitost statičkih miješalica.

## 6. LITERATURA

- [1] – Hessel, V.V., Hardt, S., Löwe, H., *Chemical Micro Process Engineering, Fundamentals*, 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [2] - Hessel, V., & Löwe, H. (2005). *Micromixers—a review on passive and active mixing principles*. *Chemical Engineering Science*, 60(8-9), 2479-2501
- [3] - Yong Huang, Ming C. Leu, Jyoti Mazumder, Alkan Donmez, *Additive Manufacturing: Current State, Future Potential, Gaps and Needs, and Recommendations*, *J. Manuf. Sci. Eng.* Feb 2015
- [4] - Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997
- [5] – Kratofil Krehula, Lj., *Polimeri i polimeizacijski procesi*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [6] - [https://www.simply.science/images/content/chemistry/organic\\_chemistry/polymers/conceptmap/copolymers.html](https://www.simply.science/images/content/chemistry/organic_chemistry/polymers/conceptmap/copolymers.html) (pristup 15.9.2023.)
- [7] - <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimeri.pdf> (pristup 25.7.2023.)
- [8] - S. Ashley, *Rapid prototyping systems*, *Mechanical Engineering*, vol. 113, no. 4, p. 34, 1991.
- [9] - Guo, N.; Leu, M. C. *Additive Manufacturing: Technology, Applications and Research Needs*, *Frontiers of Mechanical Engineering*, 215–243, **2013**
- [10] - Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R. *3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors*, *Chemical Society Reviews*, 47 (2018.), 209-230
- [11] - S. Macrae Montgomery, X. Kuang, C. D. Armstrong, H. J. Qi, *Recent advances in additive manufacturing of active mechanical metamaterials*, Elsevier Volume 24, Issue 5, October 2020



- [12] - Yan Y., Zhang J., Xu J., Liu J. (2019). *Recent progress in digital light processing based additive manufacturing of polymers*, Additive Manufacturing, 30, 100869.
- [13] - <https://www.creality3dofficial.com/blogs/news/what-are-sla-dlp-and-lcd-resin-3d-printers-what-are-their-molding-principles-and-differences> (pristup 28.7.2023.)
- [14] - Roper T., Miles M. (2020), *Digital Light Processing (DLP) Additive Manufacturing of Ceramics: A Review*. *Materials*, 13(20), 4646.
- [15] – <https://formlabs.com/eu/blog/resin-3d-printer-comparison-sla-vs-dlp/> (pristup 29.7.2023.)
- [16] - Wirth T., *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*, 2.izd., WILEY-VCH Verlag Gmb&Co. KGaA, Weinheim, 2013
- [17] - Al-Rawashdeh, M. I. M. *Barrier-based micro/milli channels reactor*, University of Technology, Nizozemska, 2013.
- [18] - Šalić A.; Tušek, A.; Kurtanjek Ž; Zelić B. *Mikroreaktori*; 2010
- [19] - Šalić A.; Tušek, A.; Zelić B. *Application of microreactors in medicine and biomedicine*, J Appl Biomed. 10: 137–153, 2012
- [20] - Nguyen, N. T., & Wu, Z. (2005). *Micromixers—a review*. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(2), R1.
- [21] - Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J. *The Biodiesel Handbook*, 2nd ed.; Academic Press and AOCS Press: Cambridge, MA, USA, 2010.
- [22] - S. Budžaki, A. Šalić, B. Zelić, M. Tišmaa, *Enzyme-catalysed Biodiesel Production from Edible and Waste Cooking Oils*
- [23] - Ma, F.; Hanna, M.A. *Biodiesel production: a review*. *Bioresour. Technol.* 1999, 70, 1–15
- [24] - LE Oliveira, M Da Silva, *Comparative study of calorific value of rapeseed, soybean, jatropha curcas and crambe biodiesel*, *Renewable Energy and Power Quality Journal*, 2013
- [25] - Dmytryshyn, S.L.; Dalai, A.K.; Chaudhari, S.T.; Mishra, H.K.; Reaney, M.J. *Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties*. *Bioresour. Technol.* v. 92, p. 55–64, 2004

- [26] - Lim, S.; Teong, L.K. *Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview. Renew Sustain Energy Rev*, v. 14, p. 938–954, 2010.
- [27] - Pruszko, R. Chapter 20—*Biodiesel Production*. In *Bioenergy*; Dahiya, A., Ed.; Academic Press: Boston, MA, USA, 2015; pp. 339–359.
- [28] - Alemayehu Gashaw, Amanu Lakachew *Production of biodiesel from non edible oil and its properties*, International Journal of Science, Environment and Technology, Vol. 3, No 4, 2014, 1544 – 1562
- [29] - Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., Natarajan, M., *Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012
- [30] - Mendow G, Veizaga NS, Sa´nchez BS, Querini CA (2011) *Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol*, Bioresour Technol 102:10407–10413
- [31] - Guzzato R, Defferarri D, Reiznautt QB, CadoreAR Samios D. *Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils*, Fuel 92:197–203 (2012)
- [32] - MFM Yusoff, X Xu, Z Guo, *Comparison of fatty acid methyl and ethyl esters as biodiesel base stock: a review on processing and production requirements*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2014 – Springer
- [33] - Avciata U, Teker M (1992) *Transesterification kinetics of sunflower oil*, Chim Acta Turc 20:181–186
- [34] - Azhari MS, Robiah Y, Tinia IMG, Thomas CSY (2012) *Synthesis of Jatropha curcas-based methyl ester and ethyl ester as biodiesel feed stocks*, Pertanika J Sci Technol 20(1):165–173
- [35] - Encinar JM, Gonzales JF, Rodriguez JJ, Tejedor A (2002) *Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol*, Energy Fuels 16:443–450
- [36] - Li, Q., Xu, J., Du, W., Li, Y., Liu, D., *Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production*, Ren. and Sust. En. Rev., 25 (2013) 742–748.

- [37] - European Commission (2007). White paper on internationally compatible biofuel standards. Available from:  
[https://www.nist.gov/system/files/documents/2017/05/09/biofuels\\_report.pdf](https://www.nist.gov/system/files/documents/2017/05/09/biofuels_report.pdf)
- [38] - Baroutian S, Aroua MK, Raman AA Sulaiman NM. *RBD palm olein-based methyl/ethyl esters*, J Oil Palm Res 21:659–666 (2009)
- [39] – Katančić, Z., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, interna skripta za vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [40] - Govorčin Bajsić, E., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, 1. predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [41] - Menczel, J. D., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., Swier, S., *Differential scanning calorimetry (DSC)., Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 2009.
- [42] - Calligaris, S.; Arrighetti, G.; Barba, L.; Nicoli, M. C., *Phase Transition of Sunflower Oil as Affected by the Oxidation Level*. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 591–598, 2008
- [43] - Maryam Jafari Æ Mahdi Kadivar Æ Javad Keramat, *Detection of Adulteration in Iranian Olive Oils Using Instrumental (GC, NMR, DSC) Methods*, J Am Oil Chem Soc (2009) 86:103–110
- [44] - Coates, J. *FTIR Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837, 2000
- [45] - Kuptsov, A.H., Zhizhin, G.N. *Handbook of fourier transform raman and infrared spectra of polymers*, Volume 45, Elsevier, 1998