Usporedba mili i mikroreaktora

Dragčević, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:360952

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Dragčević

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Valentina Dragčević**
Predala je izrađen završni rad dana: 15. rujna 2016.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Zana Hajdari Gretić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Anita Šalić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 20. rujna 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Dragčević

USPOREDBA MILI I MIKROREAKTORA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

2. dr. sc. Zana Hajdari Gretić

3. dr. sc. Anita Šalić

Zagreb, rujan 2016.

Usporedba mili i mikroreaktora

SAŽETAK

Mikrostrukturirani reaktori su reaktori koji, za razliku od konvencionalnih reaktora, imaju dijelove reda veličine nekoliko mikrometara ili milimetara. U ovu skupinu ubrajaju se nanoreaktori, mikroreaktori te milireaktori. Nanoreaktori imaju dijelove veličine 1-100 nm, mikroreaktori 100 nm – 1 mm i milireaktori 1-10 mm [1]. Strukturne jedinice mikrostrukturiranih reaktora su mikrokanali, koji su unutarnjih dimenzija nekoliko mikrometara [2]. Uslijed velikog odnosa površine i volumena pokazuju dobra svojstva prilikom prijenosa tvari ili topline. Protok u mikrostrukturiranim reaktorima najčešće je laminaran. Materijali izrade mili i mikroreaktora ovise o njihovoj primjeni. Jedna od glavnih prednosti provođenja eksperimenata u mikrostrukturiranim reaktorima je sigurnost prilikom vođenja samih procesa, dok je najveći nedostatak malen kapacitet reaktora. Mili i mikroreaktori omogućuju nove procesne koncepte, što znači provođenje reakcija na visokom tlaku, temperaturi i koncentraciji. Karakteristike vođenja procesa u mili i mikroreaktorima razlikuje se od onih u konvencionalnim. Mili i mikroreaktori se mogu primijeniti na industrijske razine, zadržavajući svoja svojstva. Razlike u mili i mikroreaktorima najbolje se očituju u rezultatima reakcija provođenih u mili i mikroreaktorima.

Ključne riječi: mikrostrukturirani reaktori, novi procesni koncepti, konvencionalni reaktori

Comparison of milli and microreactors

SUMMARY

Microstructured reactors are reactors that, in comparison to conventional reactors, have few micrometers or millimeters big structures. This group involves nanoreactors, microreactors and milireactors. Dimensions of structures inside nanoreactors are 1-100 nm, microreactors 100 nm – 1 mm and millireactors 1 – 100 mm [1]. Structure units of microstructured reactors are microchannels and their dimensions are about few micrometers [2]. Due to high ratio of surface and volume, they show good characteristics in transfer of mass and heat. Flow in microstructured reactors is mostly laminar. The materials for production of milli and microreactors are chosen depending on their application. One of the main advantages is safety during processes, while the main disadvantage is small capacity of reactors. Milli and microreactors enable reactions at high pressure, temperature and concentration, which are called novel process windows. Characteristics of processes in milli and microreactors are different than in conventional reactors. Milli and microreactors can be applied to industrial scale, keeping their characteristics. Differences between milli and microreactors are best manifested in results of reactions carried in milli and microreactors.

Keywords: microstructured reactors, novel process windows, conventional reactors

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. DEFINICIJA I TEMELJNE RAZLIKE IZMEĐU MILI I MIKROREAKTORA 2
2.2. ZNAČAJKE MIKROSTRUKTURIRANIH REAKTORA 3
2.3. IZVEDBA MILI I MIKROREAKTORA 7
2.4. IZBOR MATERIJALA ZA IZRADU MILI I MIKROREAKTORA 9
2.5. PRIMJENA MILI I MIKROREAKTORA 12
2.6. PREDNOSTI I MANE VOĐENJA PROCESA U MILI I MIKROREAKTORIMA 12
2.7. NOVI PROCESNI KONCEPT (eng. *NOVEL PROCESS WINDOWS*) 13
2.8. USPOREDBA MIKROSTRUKTURIRANIH U ODNOSU NA KONVENCIONALNE REAKTORE 15
2.9. PRILAGODBA MILI I MIKROREAKTORA NA INDUSTRIJSKE RAZINE 20
2.10. TEHNOLOGIJA 3D TISKANJA U IZRADI MIKRO I MILIREAKTORA 24
3. PREGLEDNI DIO 26
4. ZAKLJUČAK 31
5. LITERATURA 32
6. ŽIVOTOPIS 34

1. UVOD

Prilikom provođenja kemijskih reakcija u industrijskim reaktorima javljaju se problemi, a smanjenje dimenzija reaktorskih sustava nameće se kao jedno od mogućih rješenja. Nova era reaktorskih sustava počinje 1995. godine kada se prvi put raspravlja o smanjenju dimenzija i mikroreaktorskim tehnologijama. Razvojem mikroreaktorskih sustava potrebno je zadržati postojeće kvalitete te uz to ukloniti probleme koji se javljaju upotrebom tradicionalnih makroreaktora.

Stvaranje koncentracijskih i temperaturnih gradijenata su glavni problemi u makrosustavima, a za sobom povlače probleme poput smanjenja učinkovitosti i ekonomičnosti procesa te nastajanje neželjenih sporednih produkata, smanjenje produktivnosti procesa, trovanje katalizatora, nastajanje lokalnih područja s povišenom temperaturom i slično. Kod mikroreaktora ne dolazi do tih problema prvenstveno zbog velike međufazne površine, a samu reakciju je moguće vrlo precizno i jednostavno pratiti i kontrolirati u svakom trenutku. Smanjenjem veličine procesnog prostora postiže se povećanje produktivnosti, učinkovitosti i sigurnosti procesa, čime je značajno smanjena mogućnost havarija i onečišćenja okoliša.

Mikroreaktorski sustavi zahtijevaju značajno manje količine kemikalija, a jedna od glavnih prednosti je mogućnost rada s eksplozivnim i toksičnim kemikalijama.

Iako mikroreaktorski sustavi pokazuju značajne prednosti u odnosu na postojeće reaktorske sustave, ipak se još uvijek ne mogu primijeniti kao zamjena za sve postojeće sustave, a uz to, jedna od glavnih prednosti, mali promjeri mikrokanala, postaje nedostatak u radu s viskoznim i čvrstim sustavima, gdje može doći do začepljenja mikrokanala.

Među samim mikroreaktorima postoje razlike, ovisno jesu li većih ili manjih dimenzija, a najčešća podjela je na nano, mikro i milirekatore.

2. OPĆI DIO

2.1. DEFINICIJA I TEMELJNE RAZLIKE IZMEĐU MILI I MIKROREAKTORA

Mikrostrukturirani reaktori se mogu definirati kao reaktori dimenzija mnogo manjih od konvencionalnih reaktora. Pod konvencionalnim reaktorima smatraju se kotlasti reaktori koji rade diskontinuirano, odnosno šaržno. Dimenzije unutarnjih dijelova mikrostrukturiranih reaktora su reda veličine nekoliko milimetara [3] ili manje i klasificiraju se kao mikrostrukturirani ili općenito mikroreaktori. Ako se mikroreaktori detaljnije podijele prema dimenzijama unutarnjih strukturnih jedinica, tada govorimo o nanoreaktorima (1 - 100 nm), mikroreaktorima (100 nm - 1 mm) ili milireaktorima (1 – 10 mm) [1].

Osnovna razlika između mili i mikroreaktora su njihove dimenzije. Važno je napomenuti da se karakteristike i postupci vođenja, a i samih ishoda procesa između mili i mikroreaktora mnogo ne razlikuju. Iz tog se razloga karakteristike jednih i drugih mogu zajedno proučiti i objasniti. Razlike su očitije u usporedbi s konvencionalnim reaktorima.

Mikroreaktori su zbog malih volumena ograničene proizvodnje i zbog tog razloga su često primjereni samo za optimiziranje protočnih procesa na laboratorijskoj skali. Za razliku od njih, milireaktori su uslijed širih kanala, koji iznose i do nekoliko milimetara, otporniji, propusnost im je veća, dolazi do manjeg pada tlaka i zato su pogodniji za korištenje na industrijskoj razini [4]. Reaktori milimetarskih veličina su srednji izbor između konvencionalnih i mikroreaktora u vidu poboljšanja kapaciteta, efikasnosti i čvrstoće prilikom rukovanja [5].

U tablici 1. sistematizirane su prednosti i mane mili i mikroreaktora. Prednosti mikroreaktora su malen unos materijala te malen izlaz otpada i odlična svojstva prilikom prijenosa mase i topline. Nedostatci su malena propusnost, tendencija blokiranju kanala te veliki pad tlaka.

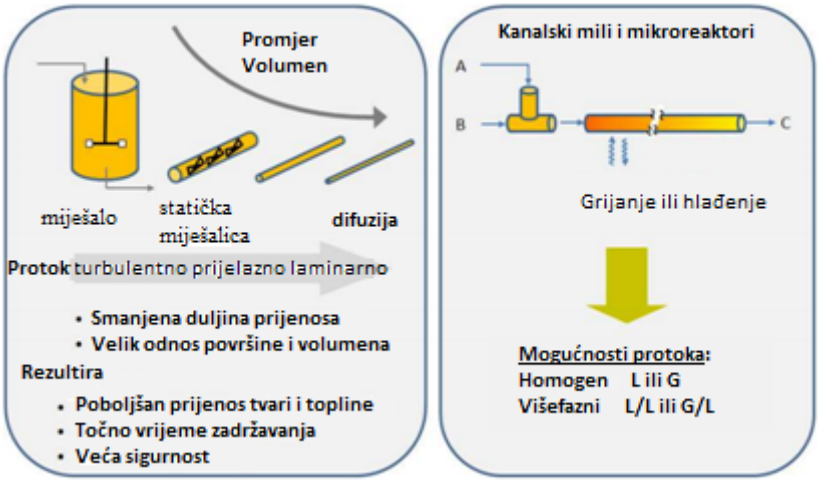
Mili ili mezoreaktore karakterizira visoka propusnost, niži pad tlaka te mogućnost rukovanja s krutinama, a nedostatak se očituje u slabijem prijenosu tvari i topline. Uslijed povećanja dimenzija, smanjuje se i efikasnost miješanja, ali se može poboljšati elementima koji pospješuju miješanje [4]. Uslijed manjeg pada tlaka u milireaktorima manje dolazi do blokiranja kanala uslijed stvaranja taloga [1].

Tablica 1. Usporedba značajki mikro i mili kontinuirano protočnih reaktora [4]

	Prednosti	**Mane**
Mikroreaktori (10 – 500 μm širine kanala)	Malen ulaz materijala Mali izlaz otpada Odlična svojstva vođenja tvari i topline	Malena propusnost Sklonost blokiranju kanala Visok pad tlaka
Milireaktori (500 μm – mm širine kanala)	Velika propusnost Malen pad tlaka Mogućnost rada s krutim česticama	Lošije karakteristike vođenja tvari i topline

2.2. ZNAČAJKE MIKROSTRUKTURIRANIH REAKTORA

Osnovni princip vođenja procesa u mikrostrukturiranim reaktorima prikazan je na slici 1. Dva fluida, A i B pumpaju se preko miješala kroz mikro ili milireaktor, a sustav se može grijati i hladiti ili držati u izotermnim uvjetima. Ako procesi sadržavaju endotermne i egzotermne reakcije, može se ostvariti integracija topline čime se postiže autotermalna operacija [6].

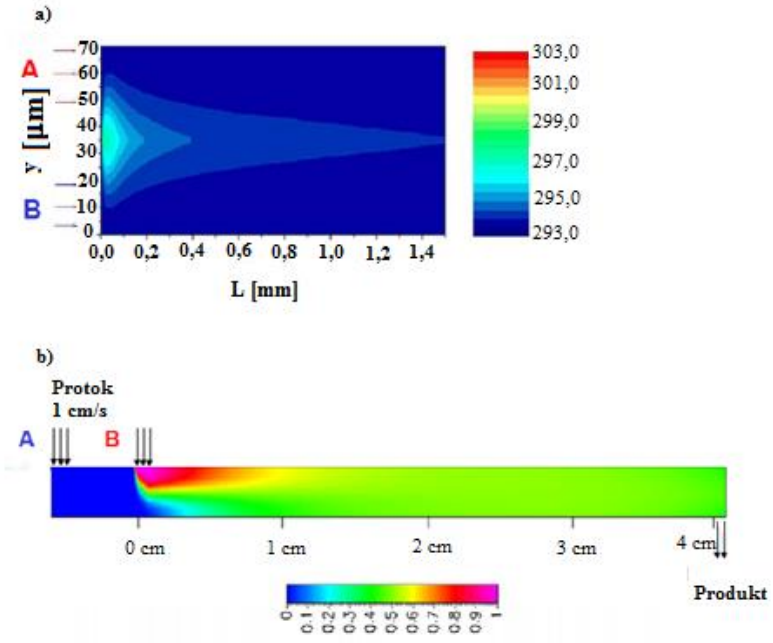


Slika 1. Koncept i osnove mili i mikroreaktora [6]

Jedna od važnijih značajki mikrostrukturiranih sustava je relativno velik odnos površine i volumena. Specifična površina iznosi od 10 000 do 50 000 $m^2\ m^{-3}$, što je znatno više od

konvencionalnih reaktora gdje ta vrijednosti obično iznosi 100 m^2 m^{-3}, a najviše što može doseći je 1000 m^2 m^{-3} [6]. Posljedica velike specifične površine su dobar prijenos topline i tvari.

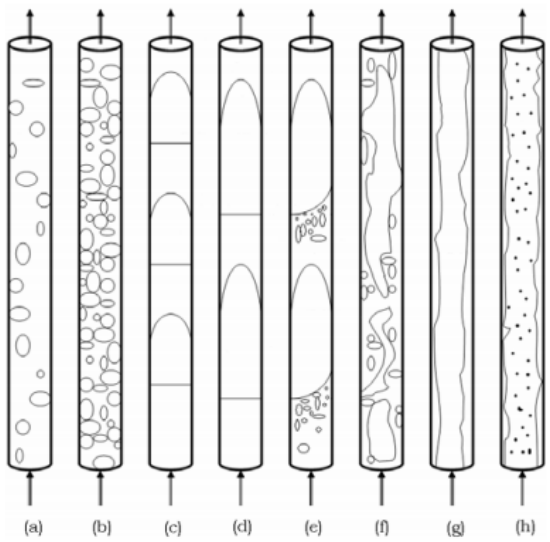
Upravo velika specifična površina omogućuje brzu izmjenu topline, a time i bolju efikasnost. Vrijednost koeficijenta prijenosa topline obrnuto je proporcionalna promjeru kanala. U mikrostrukturiranim reaktorima dobiva se mnogo veća vrijednost koeficijenta prijenosa tvari nego u konvencionalnim reaktorima. U jako egzotermnim reakcijama potrebno je da se toplina ukloni na mjestu nastanka. Uklanjanjem topline postižu se izotermni reakcijski uvjeti i preko cijelog reakcijskoj puta je jasno definiran temperaturni profil. Reakcije u izotermnim uvjetima mogu se provesti u točno definiranom vremenu. Neželjene reakcije i fragmentacije su izbjegnute jer se sprječava razvoj vrućih mjesta i akumulacije topline (slika 2.). Do pojave vrućih mjesta ne dolazi zbog malog presjeka čime se uklanjaju radijalni temperaturni profili. Brze i egzotermne reakcije mogu u mikrostrukturiranim reaktorima biti namjerno usporene radi kontrolirale topline reakcije i izbjegavanja usporednih reakcije koje nastaju zbog povišene temperature. Zbog navedenih karakteristika i dobivenog većeg koeficijenta prijenosa topline, mikrostrukturirani izmjenjivači topline (slika 3.) pokazuju bolje karakteristike od klasičnih [6-8].



Slika 2. Gradijent topline (a) i tvari (b) u mikrostrukturiranim reaktorima s kontinuiranim tokom [4]

Slika 3. Protustrujni mikrostrukturirani izmjenjivač topline u usporedbi s kockicom za igru [9]

Postoji nekoliko vrsta strujanja fluida u mikrokanalu (slika 4.) ovisno o brzini strujanja. Pri malim brzinama je strujanje **mjehurićasto** (slika 4. a,b). Plin u mikrokanalu protječe u obliku mjehurića kroz kontinuirani tok kapljevine, uz minimalnu koalescenciju. Ako kroz kanal struje veliki, dugački mjehurići u obliku čepa, koji zauzimaju cijeli promjer kanala, tada se radi o **segmentiranom**, **čepolikom** ili **Taylorovom** strujanju (slika 4. c,d). **Uzburkano** strujanje (slika 4. f) se javlja pri većim brzinama protjecanja plinovite faze. Mali mjehurići se stvaraju na rubovima većih. **Strujanje u filmu** se ostvaruje pri linearnim brzinama strujanja od nekoliko mm s^{-1}, u kojem se kapljevina giba silazno niz stijenke kanala, a plinska faza prolazi kroz centar strujeći protustrujno ili prateći tok kapljevine. (slika 4. g). **Anularno** ili **prstenasti tok** ostvaruje se kod velikih brzina strujanja plinovite faze. Kapljevina u tom slučaju struji stijenkom kapilare u obliku tankog filma, a unutrašnjosti se nalaze plinska faza i kapljice kapljevine (slika 4. h) [10].



Slika 4. 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 [10]

U mikrokanalima je profil protoka dobro definiran. Protok je najčešće laminaran, direktan i veoma simetričan te je tako spriječeno povratno miješanje i onemogućene su sporedne reakcije. Povratno miješanje sprečava se redukcijom aksijalne disperzije, posebice ako je strujanje segmentirano (Taylorovo). Uslijed toga, mikrostrukturirani reaktori rade kao idealni protočni reaktori. Profil brzine strujanja u kanalu poprima oblik parabole. Ovisno o brzini strujanja i dimenzijama kanala, Reynoldsov broj iznosi između 1 i 100. Ako je protok segmentiran, svaki segment ponaša se kao pojedinačan reaktor, a s obzirom na unutarnju cirkulaciju poboljšani su uvjeti prijenosa tvari. Kod višefaznih protoka, poredak među fazama je u najviše slučajeva pravilan. Kontinuirani protok u mikroreaktorima omogućava praćenje, kontrolu i analizu te smanjenje potrebe međuspremnika [2,6-8].

Prilikom laminarnog strujanja miješanje je slabo. Kako je put difuzije kratak, miješanje je poboljšano, a vrijeme miješanja skraćeno na nekoliko milisekundi [8]. Prema nekim proračunima, kada je unutarnji promjer kanala reduciran četiri puta (s 1 na 0,25 mm), vrijeme difuzije je skraćeno 16 puta [6].

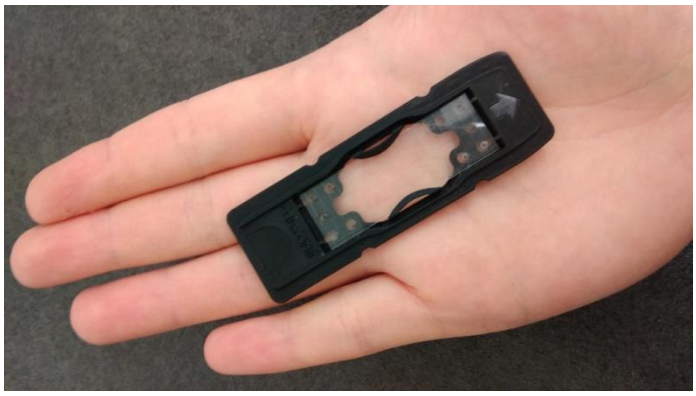
U mikroreaktorima su jako izraženi parametri povezani s površinom, difuzijom, prijenosom topline, viskoznosti i površinskom napetosti, dok su manje izraženi parametri povezani s volumenom, masom te silom inercije [2].

2.3. IZVEDBA MILI I MIKROREAKTORA

Konstrukcijske jedinice mikrostrukturiranih reaktora su mikrokanali. Unutarnje dimenzije mikrokanala iznose nekoliko mikrometara [2]. Mikroreaktori se mogu definirati i kao kartice, čije vanjske dimenzije nisu veće od nekoliko centimetara (slika 5.). Raspon unutarnjih dimenzija nalazi se u intervalu od 50-1000 μm. Unutar mikroreaktora može se nalaziti jedan ili više mikrokanala. Također se unutar mikroreaktora mogu nalaziti komore, nizovi/krilca, pjene, mreže, vlakna itd. Pojedini reakcijski odjeljci reda veličine nano ili mikrometra oponašaju strukture iz prirode, kao što su npr. micele, vezikule itd. Za razliku od tih slučajeva, većina mikrostrukturiranih uređaja ne oponaša prirodne strukture, već je osmišljena i napravljena na umjetan te inženjerski način [3].

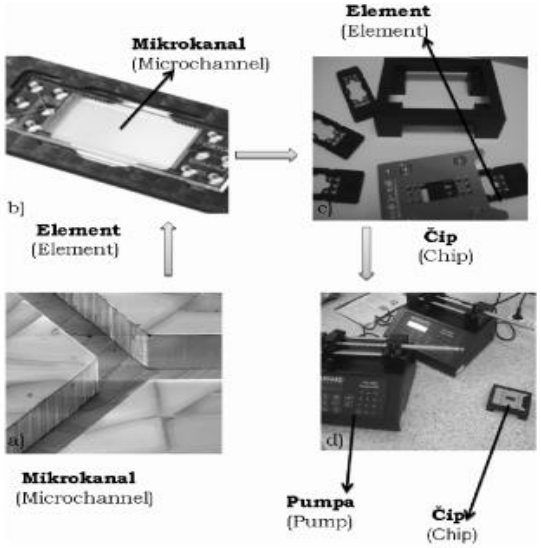
Slika 5. Shematski prikaz unutarnje građe mikroreaktora [11]

Koliko su mikroreaktori veliki u stvarnosti može se vidjeti na slici 6. gdje je mikroreaktor slikan u ruci radi dobivanja dojma veličine.



Slika 6. Primjer jednog mikroreaktora tvrtke Micronit – Microfluidics

Slika 7. prikazuje strukturne jedinice mikroreaktora. Slika 7.a prikazuje jednu mogućnost mikrokanala za spajanje zajedničkih tokova, a to je u obliku slova „Y“. Kao što je ranije navedeno, osnovna konstrukcijska jedinica su mikrokanali. Mikrokanali, nakon što se urežu u pravokutne pločice stvaraju element mikroreaktora (slika 7.b). Taj element spoji se s pumpom za dovod fluida i detektorom. Sve te sastavnice ugrađuju se u kućište radi lakšeg rukovanja i povećane sigurnosti. Dva ili više elementa mogu se spajati serijski ili paralelno. Ugradnjom elementa mikroreaktora u kućište nastaje mikroreaktorski čip (slika 7.d) [12]. Spajanjem mikroreaktorskih čipova nastaje mikroreaktor, a mikroreaktora mikropostrojenje [11].

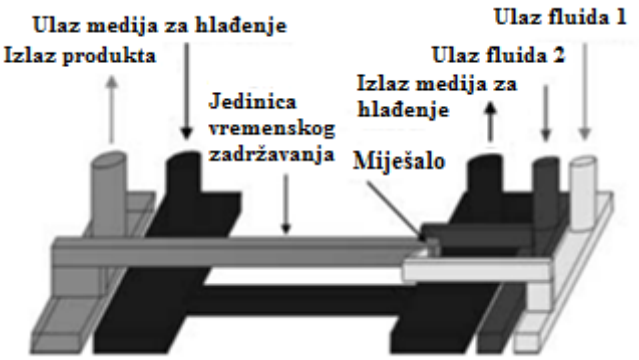


Slika 7. Osnovne strukturne jedinice mikroreaktorskog sustava [12]

Način izrade ovisi o svrsi upotrebe mikroreaktora. Mili i mikroreaktori se mogu izrađivati pomoću raznih tehnika. Najčešće se koriste klasične mikroproizvodne tehnike kojima se otiskuju kanali, a temelje se na kombinaciji postupaka fotolitografije[1], tankoslojnih premaza, graviranja (mokro i suho), pjeskarenje itd. Metoda graviranja u svrhu mikrostrukturiranja se može koristiti za staklo i nehrđajući čelik [3,4].

Kompleksniji mikrostrukturirani reaktori i cijeli reaktorski sustav se još uvijek istražuju. Slika 8. prikazuje jedan integrirani mikroreaktorski sustav koji se sastoji od izmjenjivača topline, miješala i jedinice za vremensko zadržavanje [7].

[1] **fotolitografija**, postupak izrade tiskovnih ploča za potrebe plošnog tiska, tj. za tiskanje jednobojnih ili višebojnih ilustracija [13]



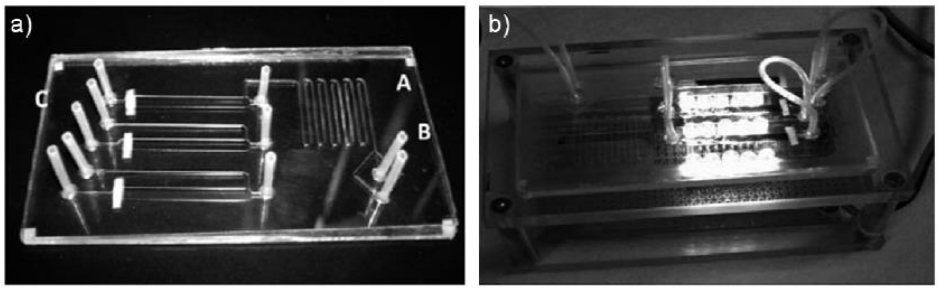
Slika 8. Izmjenjivač topline, miješalo i jedinica za zadržavanje u sklopu mikroreaktora [7]

2.4. IZBOR MATERIJALA ZA IZRADU MILI I MIKROREAKTORA

Za izradu mili i mikroreaktora potrebno je odabrati materijal koji prema svojim svojstvima najbolje odgovara samom procesu i uvjetima provođenja procesa. Jedan od faktora koji je bitno uzeti u obzir je provodnost fluida te je iz tog razloga potrebno birati materijale koji ostvaruju veliku efikasnost prilikom prijenosa topline. Sklopovi mikrostrukturiranih reaktora mogu biti izrađeni i od više materijala. To donosi nove komplikacije prilikom dovođenja i odvođenja topline te su potrebne nove specijalne metode kojima se može upravljati toplinom u uskim prostorima. Isto tako bitno je uzeti u obzir kemijsku kompatibilnost, gdje se ona mora ostvariti u cijeloj proizvodnoj liniji. Potrebno je i razmotriti ponašanje uređaja čija je uloga pokretanje fluida te su u doticaju sa kemikalijama. U izboru materijala bitni su i procesni uvjeti. Materijali moraju biti otporni na naprezanje te visoki tlak i temperature. Ne smije se nikako zaboraviti da je i ekonomski aspekt jako bitan i zato su jeftiniji materijali svakako u prednosti [4,7].

Najviše se koriste materijali kao što su staklo, silikon, metali, polimerni materijali i keramika. Najčešće upotrebljavani materijal je staklo zbog svojih dobrih svojstava i visoke kemijske otpornosti prema organskim i anorganskim tvarima, izuzevši pri tom fluorovodičnu kiselinu i vruće koncentrirane baze. Uređaji napravljeni od stakla lako se mogu toplinskim postupcima zabrtviti, no problem je u tome što jednom kad se reaktor zatvori, nije ga moguće više otvoriti. Staklo zbog svoje transparentnosti omogućava optičku kontrolu kanala tijekom reakcija te je dozvoljen pristup svjetlu u reakcijama koje to pospješuju (slika 9.b). Može još biti korišteno i specijalno staklo, kao što je borosilikatno, koje omogućava dobre toplinske i

mehaničke karakteristike te kvarcno staklo, međutim njegov nedostatak je teže rukovanje i manja otpornost [4]. Staklo u usporedbi s nekim drugim materijalom, npr. bakrom, pokazuje bolja svojstva prilikom strujanja fluida kroz mikroreaktor jer je kod stakla smanjeno aksijalno provođenje topline, koje ima negativan utjecaj na temperaturni profil [7].



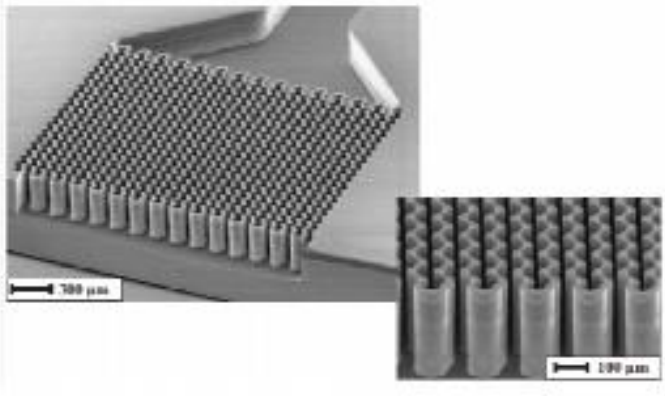
Slika 9. a) mikroreaktor od stakla i polimera, b) vođenje reakcije u mikroreaktoru pod utjecajem LED svjetla [4]

Od metalnih materijala i legura, najčešće se koriste čelik te nehrđajući čelik, nikal i Hastelloy (slika 10.). Prilikom izrade mikrokanala potrebno je paziti na omjer između kanalske dubine i širine. Pomoću tehnika mokrog graviranja može se ostvariti malen omjer dubine i širine. Kanali određene dubine i širine mogu se dobiti korištenjem precizne obrade ili tehnikama moduliranja. Pomoću tih tehnika mogu se izraditi i kompleksnije strukture raznih oblika i dimenzija koje mogu biti spojene u višeslojne uređaje zavarivanjem, lemljenjem, stezanjem, lijepljenjem i difuzijskim spajanjem (eng. *diffusion bonding*).

Slika 10. Mikromiješalo izrađen od nehrđajućeg čelika i drugih metala [7]

Silikon se kao materijal mnogo koristi u mikroelektronskim tehnologijama. Kao materijal omogućio je razvoj mnogih tehnika graviranja koje se prilagođavaju željenim zahtjevima, kao

što su struktura, rezolucija itd. Na slici 11. prikazan je element mikromiješala napravljen od silikona snimljen SEM mikroskopom.

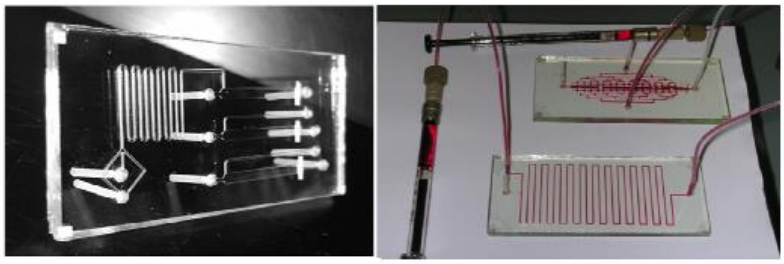


Slika 11. Silikonski element mikromiješala [4]

Keramika je materijal koji se sve više upotrebljava zbog velike kemijske kompatibilnosti i mehaničke otpornosti koju ostali materijali ne pokazuju. Metode za dobivanje keramičkih uređaja su sinteriranje keramičkog pudera u 3D kalupu te injekcijsko prešanje. Oblikovane strukture se prilikom hlađenja skupljaju.

Potencijal polimernih materijala leži u njihovoj niskoj cijeni, velikoj fleksibilnosti uređaja i lakoj montaži. Mana polimernih materijala je kemijska kompatibilnost. U doticaju s nekim organskim otapalima, polimeri su skloni bubrenju ili otapanju. Polimerni mikrostrukturirani uređaji izrađuju se tehnikama tiskanja koje obuhvaćaju injekcijsko prešanje, vruće utiskivanje, lijevanje i svjetlosnu fotolitografiju. U proizvodnji mikrouređaja koriste se od polimernih materijala PDMS (polidimetilsiloksan), PMMA (polimetilmetakrilat), PTFE (politetrafluoretilen), PEEK (polieter eter keton), Viton[2] i smole (tiolska (slika 12.), akrilna ili silikonska) [2,4].

[2] **Viton,** vrlo otporan sintetički polimer (fluoroelastomer) koji proizvodi tvrtka Chemours [14]



Slika 12. Primjer polimernog čipa izrađenog od tiolske smole [4]

2.5. PRIMJENA MILI I MIKROREAKTORA

Mili i mikroreaktori karakterizirani su visokom selektivnošću, iskorištenjem, kvalitetom produkta, kontrolom reakcija i ubrzanim dosegom reakcija. Zbog svojih dobrih karakteristika prijenosa tvari i topline, odnosno vođenja i odvođenja, mikrostrukturirani reaktori mogu se primijeniti za izvođenje brzih i/ili jako egzotermnih ili endotermnih kemijskih reakcija. Ova vrsta reaktora može se upotrijebiti kao, kako neki autori navode „procesno inženjerski alat za prikupljanje informacija“ pa se mogu upotrijebiti za optimiziranje postrojenja koja su već u pogonu [7]. Procesi u kojima se mikro i mili kanalski reaktori mogu primijeniti mogu biti jednofazni i višefazni [6].

Zbog neistraženosti su kemičari mikrotehnologiju koristili manje nego procesni inženjeri. Kako je tehnologija napredovala, otkriveno je da se u mikrostrukturiranim reaktorima mogu provoditi neke od poznatijih kemijskih reakcija kao što su Aldol-ova kondenzacija, Michael-adicija, Diels-Alder-ova reakcija, Friedel-Craftsovog monolakiliranje, Grignardove reakcije itd. Uz navedene reakcije, još su više istražene reakcije fluoriranja, kloriranja, nitriranja, hidratacije i oksidacije [2,7].

2.6. PREDNOSTI I MANE VOĐENJA PROCESA U MILI I MIKROREAKTORIMA

Vođenje procesa u mikrostrukturiranim reaktorima ima svoje prednosti i mane te se razlikuje od vođenja procesa u konvencionalnim reaktorima. Kao što je već napomenuto, dimenzije

mikrostrukturiranih reaktora su mnogo manje u odnosu na konvencionalne pa su iz tog razloga i karakteristike vođenja procesa u mikrostrukturiranim reaktorima drugačije. Glavne prednosti mikro i milireaktora leže upravo u malim dimenzijama.

Reaktori ovog tipa omogućavaju rad s visokom razinom sigurnosti. Uz maleni reaktorski volumen, količina kemikalija koja ulazi u reaktor je relativno malena i zato je u mili i mikroreaktorima moguće vođenje reakcija u kojima sudjeluju eksplozivne i toksične kemikalije. Pojedine reakcije sinteze bile su zabranjene iz sigurnosnih razloga, no u mili i mikroreaktorima moguće je reakcije zaustaviti u vrlo kratkom vremenu, u milisekundama. Kako se reakcije radikala odvijaju na površini stijenki mikrokanala, reakcije se mogu mehanički kontrolirati tako što se npr. može zaustaviti stvaranje radikala. Posljedica toga je veće područje neeksplozivnosti. Mehanizam eksplozije se može spriječiti tako što se, osim što se sprečava nastajanje radikala i toplina reakcije ne zadržava [7].

Osim sigurnosnih razloga, malena količina ulaznih materijala koja je potrebna također je prednost zbog smanjenja troškova, a isto tako smanjena je i količina otpada. Sve navedeno kao posljedicu također ima i veću energetsku učinkovitost [6].

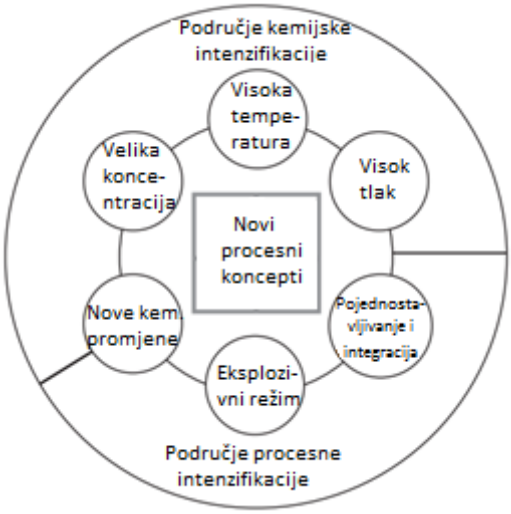
Nedostatci nastaju uslijed minijaturizacije procesa. Zbog malih vrijednosti poprečnih presjeka mikrokanala, u mikrokanalima može doći do zaustavljanja protoka materijala, začepljenja i to s većom vjerojatnošću ukoliko su prisutne krute čestice. Također se mogu javiti poteškoće u distribuciji ulaznih materijala u višekanalnim sustavima [4,5].

Upravo zbog malih dimenzija, kapacitet i volumen mili i mikroreaktora je malen 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 slučaju milireaktori, u odnosu na mikroreaktore pokazuju prednost zbog većih dimenzija.

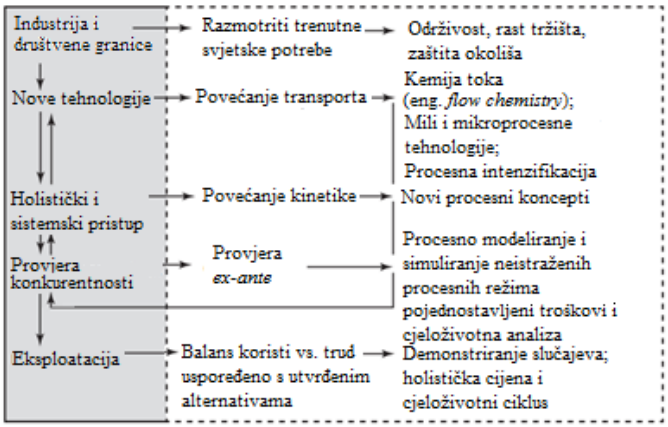
2.7. NOVI PROCESNI KONCEPT (eng. *NOVEL PROCESS WINDOWS*)

Novi procesni koncepti (eng. *novel process windows*) je novi koncept provođenja reakcija u veoma grubim uvjetima u kojima se nekad reakcije nisu mogle provoditi. Pod 'grubim uvjetima' smatraju se visoki tlak, temperatura ili koncentracija, a moguće je i izostaviti

otapalo. Navedeni uvjeti spadaju u područje kemijske intenzifikacije. Procesno pojednostavljivanje, nove kemijske transformacije te reakcije u eksplozivnom režimu spadaju u područje intenzifikacije procesnog dizajna (slika 13.). Od ove tehnologijske inovacije očekivano je da smanji troškove kemijske industrije, poboljša kvalitetu i fleksibilnost produkta, optimizira vrijeme razvoja procesa itd. (slika 14.)



Slika 13. Područja kemijske i procesne intenzifikacije u sklopu novog procesnog koncepta [3]



Slika 14. Kombinirani pristup novih procesnih koncepta, cjeloživotnog ciklusa (LCA) i cjeloživotne cijene (LCC) [3]

U procesima se postiže povećanje brzine reakcije, no zadržava se prihvatljiva selektivnost. Takvi uvjeti ne mogu se održavati u šaržnim postrojenjima, dok se u kontinuiranim mogu, što znači da se mogu postići u mili i mikroreaktorima. Visok omjer površine i volumena

dozvoljava upravljanje visokim temperaturama s ograničenim ulazom snage. U zapečaćenim uređajima je aparatura pod pritiskom i moguće je vođenje reakcija na temperaturi vrenja otapala ili u kritičnim uvjetima. Limitiranje ili samo izostavljanje upotrebe otapala kao kontrolnog medija može se postići povećanom procesnom efikasnošću i sigurnošću.

Kontinuirani tokovi se mogu kombinirati i s ostalim procesno intenzifikacijskim tehnologijama, kao što su mikrovalno grijanje i ionsko-tekućinski procesi. Mikrovalno grijanje se dokazalo kao vrijedan alat za porast brzine i efikasnosti mnogih sintetičkih transformacija. No problem se javlja u prevelikim potrebama snage ako se mikrovalno grijanje primjeni na veće procese. Ionske tekućine kao reakcijske sredinu su slabo primjenjivanje zbog problema prilikom povećanja procesa i visoke cijene [3,4].

2.8. USPOREDBA MIKROSTRUKTURIRANIH U ODNOSU NA KONVENCIONALNE REAKTORE

Brze i egzotermne reakcije nisu povoljne za vođenje u konvencionalnim reaktorima zbog njihove inercije i malenog odnosa površine i volumena. Uslijed povećanja dimenzija, smanjuje se kvaliteta miješanja, prijenos topline i ponekad sigurnost, ako se reaktivne supstance dugo zadržavaju [8].

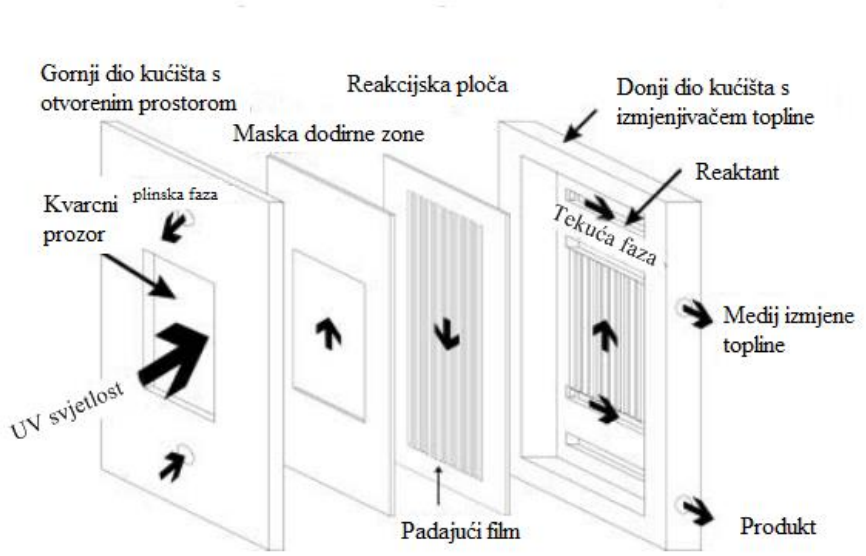
Mikrostrukturirani reaktori se u mnogočemu razlikuju od konvencionalnih reaktora. Kako bi se te razlike što bolje prikazale uzimaju se u obzir geometrijski parametri: reaktorski volumen, specifična površina reaktora, specifično fazno sučelje i debljina filma te nekoliko procesnih veličina, kao što su vrijeme miješanja, prijenos topline te energija. Jedan od geometrijskih parametara je **reaktorski volumen**. Unutarnji volumen tvorničkih reaktora iznosi 30 m^3, što iznosi 30 000 L. Za razliku od njih, unutarnji volumen tipičnih velikih reaktora iznosi 100 mL do nekoliko litara, a mikrostrukturiranih 1 pa sve do nekoliko μL.

Nakon reaktorskog volumena slijedi geometrijski parametar koji predstavlja omjer površine i volumena i naziva se **specifična površina reaktora**. Vrijednost specifične površine za ranije navedene mikrostrukturirane reaktorske volumene iznosi nekoliko desetina tisuća $m^2\,m^{-3}$. Za veće reaktorske volumene iznosi otprilike 100 $m^2\,m^{-3}$ (tablica 2.)

Tablica 2. Vrijednosti specifičnih površina za različite reaktore [4]

Tip reaktora	Odnos površine i volumena, (m^2/m^3)
Laboratorijski šaržni reaktori	10 – 100
Šaržni reaktori za proizvodnju	1 – 10
Kontinuirani reaktori	100 – 5000
Mikroreaktori	5000 - 50000

Specifična međupovršina faza ovisi o procesnim parametrima, dimenzijama i vrsti protoka. Vrijednosti se razliku za mješavine tekućina-tekućina i plin-tekućina. Za sustav tekućina-tekućina specifična fazna međupovršina iznosi otprilike 5 000 do 50 000 m^2 m^{-3}. Kod sustava plin-tekućina su vrijednosti niže i maksimalno što mogu iznositi je 20 000 m^2 m^{-3}. Mikroreaktor s padajućim filmom (slika 15.) sastoji se od četiri elementa: donjeg dijela kućišta s ugrađenim izmjenjivačem topline, reakcijska ploča, maska dodirne zone i gornji dio kućišta s otvorenim prostorom. Centralni element mikrostrukturiranih reaktora je reakcijska ploča na kojoj se nalaze mikrokanali širine 100 – 1200 µm i dubine 100 – 600 µm. U mikroreaktorima s padajućim filmom stvara se tanak sloj fluida u mikrostrukturiranim kanalima. Tekući film debljine 15 µm odgovara specifičnoj međufaznoj površini od 20 000 m^2 m^{-3}. Vrijednost međupovršine u konvencionalnih reaktorima limitirana je na neku vrijednost pa tako različite vrste reaktora posjeduju određene vrijednosti koje mogu dostići.



Slika 15. Mikroreaktor s padajućim filmom [7]

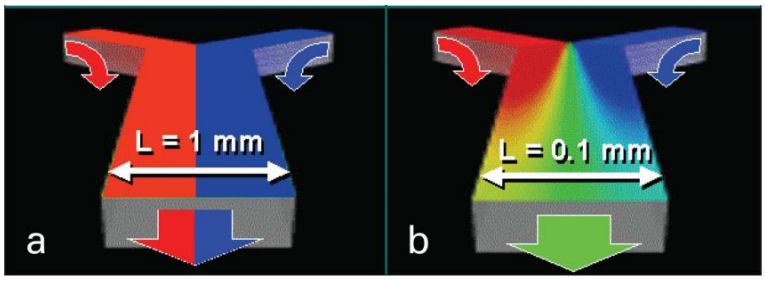
Posljednja od geometrijskih vrijednosti je **debljina filma**. Protokom kroz mikrokanale s padajućim filmom dobivena je vrijednost koja iznosi približno 25 μm. Za makroskopske reaktore s padajućim filmom je ta vrijednost 10 puta veća. Debljine filmova mogu biti i manje, između Taylor-ovih mjehurića i stijenki kanala u plin-tekućina segmentiranom protoku. Isti slučaj je i kod anularnog toka s mješavinama tekućina-tekućina. Točne vrijednost debljine filma se zbog eksperimentalnih poteškoća ne mogu odrediti.

Vrijeme miješanja u konvencionalnim miješalicama iznosi od jedne do nekoliko desetina sekundi. U mikromiješalicama je tipično vrijeme miješanja tekućih mješavina ispod jedne sekunde, a može se postići i vrijeme miješanja od jedne milisekunde.

U mikro izmjenjivačima topline izmjerena je vrlo velika vrijednost koeficijenta **prijenosa topline** koja iznosi i do 25 $kWm^{-2}K^{-1}$, što je mnogo veća vrijednost od dobivene u konvencionalnim reaktorima. U plinskim izmjenjivačima topline koeficijent prijenosa topline iznosi nekoliko stotina $Wm^{-2}K^{-1}$.

Utrošak **energije** se u nekim istraživanjima mjerio preko ulaznih snaga statičkih miješalica. U mirkomiješalici i turbini nalazila se emulzija s česticama jednakih Sauterovih promjera. Nakon ispitivanja uvidjelo se da je ulazna snaga mikromiješala 10 puta manja [7].

Na slici 16. prikazano je miješanje u šaržnom reaktoru širine kanala 1 mm te u mikroreaktoru, čija je širina kanala 0,1 mm. Boje plava i crvena prikazuju da se u kotlastom reaktoru dvije vrste fluida jedva miješaju. U mikroreaktoru dolazi do miješanja već prilikom prvog kontaktiranja fluida, što je prikazano pomoću zelene boje. Radi se o reaktorima Y-oblika.



Slika 16. Miješanje u a)šaržnom reaktoru širine kanala 1 mm i b)u mikroreaktoru širine kanala 0,1 mm [2]

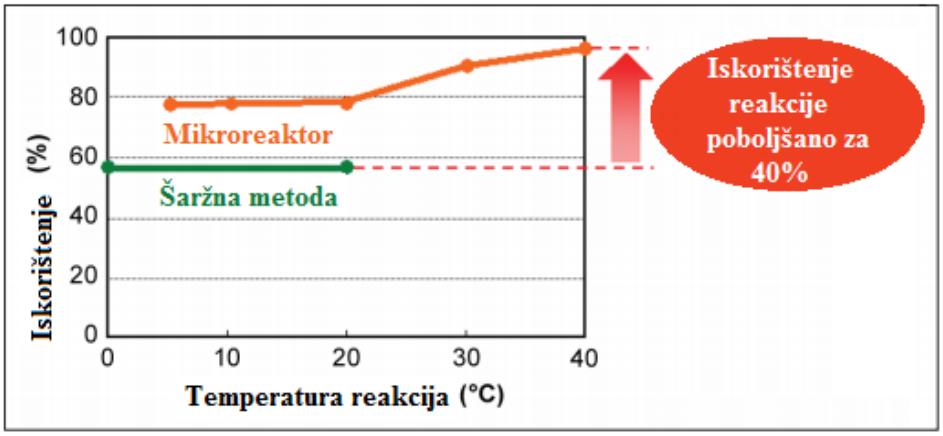
Zašto dolazi do razlika u mješljivosti objašnjava se procesom difuzije. Vrijeme miješanja dva fluida je 100 puta brže kada je širina kanala smanjena za desetinu što proizlazi iz korelacije da je vrijeme difuzije, *t*, proporcionalno kvadratu širine kanala, *L*, a obrnuto proporcionalno difuzijskom koeficijentu.

$$t \propto \frac{L^2}{D} \quad (1)$$

Primijenjene su tri uzastopne reakcije u mikroreaktoru i kotlastom reaktoru, bromiranje 3,5-dimetilfenola, nitriranje fenola dušičnom kiselinom, esterska redukcija izopropil benzoata s diizobutilaluminij hidridom (DIBAL). Otopine potrebne za reakcije pripremljene su određene molarnosti te su reakcije provođene na definiranim temperaturama. Tablica 3. prikazuje usporedbu iskorištenja reakcija u šaržnoj metodi i u mikroreaktorima. Razlike su značajne, a najviše izražene kod reakcije bromiranja, gdje je iskorištenje povećano za 40 %, s 58,6 na 98,6 %. Na slici 17. vidljivo je da se šaržnom metodom granice reakcije postižu na nižoj temperaturi nego u mikroreaktorima jer otapalo isparava na relativno niskoj temperaturi. U mikroreaktorima se reakcije mogu odvijati na temperaturi čija je vrijednost blizu temperature isparavanja otapala. Sprečava se isparavanje otapala i iskorištenje je puno veće, skoro 100 %. Osim boljeg iskorištenja reakcije, smanjeno je i vrijeme reakcije. Iznosi manje od jedne sekunde i može biti reducirano i do 1/2000.

Tablica 3. Iskorištenje u reakcijama bromiranja, nitriranja i esterske redukcije u šaržnoj metodi i mikroreaktoru [2]

Reakcija	**Šaržna metoda**	**Mikroreaktor**
Bromiranje	58,6	98,6
Nitriranje	77,0	86,3
Esterska redukcija	25,2	38,1



Slika 17. Ovisnost iskorištenja reakcije u ovisnosti o temperaturi reakcije [2]

Tablica 4. prikazuje rezultate reakcije koristeći 20 mikroreaktora i šaržne metode u reakciji nitriranja. Iz podataka (tablica 4.) vidi se da je glavnog produkta nastalo više i u jednom mikroreaktoru, a i u prototipu od 20 mikroreaktora. Nusprodukta je nastalo manje što znači da se pomoću više strukturnih jedinica može povećati razina proizvodnje, a pritom ne nastaje manje produkta.

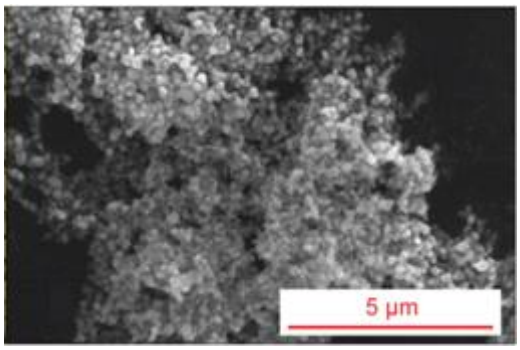
Tablica 4. Nastajanje glavnog i nusprodukta u šaržnoj metodi, jednom mikroreaktoru i prototipu od 20 mikroreaktora [2]

	Glavni produkt	**Nusprodukt**
	(2-nitrofenol i 4-nitrofenol)	**(2,4-dinitrofenol)**
Šaržna metoda	77,0	**7,7**
Jedan mikroreaktor	86,3	2,3
Prototip mikropostrojenja (korišteno 20 mikroreaktora)	88,1	1,7

U procesu proizvodnje nanočestica javljaju se razlike u rasprostranjenosti čestica. Kao primjer se može uzeti reakcije stvaranja srebrovog klorida, prema reakciji:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + Na^+ + NO_3^- \quad (2).$$

Stvaranje nanočestica šaržnom metodom široko je rasprostranjeno, dok se korištenjem mikroreaktora dobiva ravnomjernost nanočestica (slika 18.) [2].



Slika 18. Nanočestice srebrovog klorida proizvedene pomoću mikroreaktora [2]

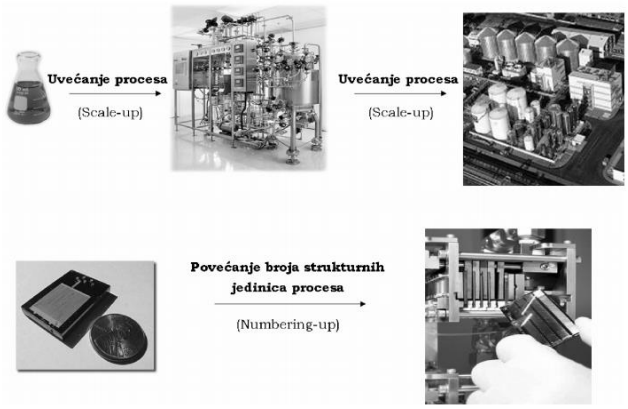
U kanalskim mikro i milireaktorima se toksični ili radikalni intermedijari mogu lakše ukloniti, odnosno sinteza se može izvesti tako da oni postoje samo u kratkom vremenskom periodu. Isto tako se kemikalije mogu precizno dodati na potrebno mjesto u reaktoru i neće se miješati s ostalim kemikalijama prije mjesta na kojem se dodaju [6].

2.9. PRILAGODBA MILI I MIKROREAKTORA NA INDUSTRIJSKE RAZINE

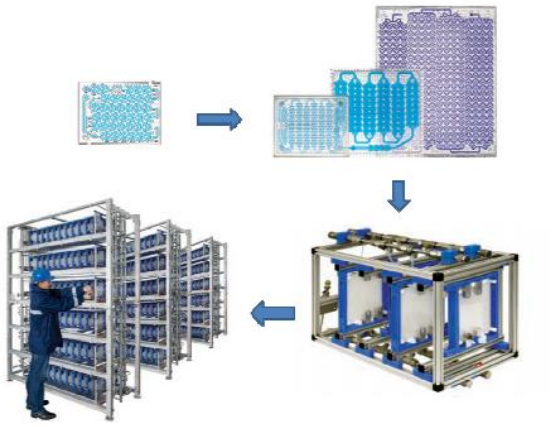
Sve ranije navedene karakteristike pružaju mnogo prostora daljnjem istraživanju i unaprjeđivanju tehnologija mikro i milireaktora. Ovi uređaji imaju potencijala da se, ovisno o potrebama, primjene na nove proizvodne koncepte. Oni omogućavaju da se pomoću njih proces prevede na pilot i proizvodnu razinu u relativno kratkom vremenskom periodu. Nekoliko pojedinačnih reaktora spoji se serijski ili paralelno te tako omogućuju proizvodnju određene količine srednjeg i završnog produkta. Kod velikih postrojenja prisutni su problemi s dimenzioniranjem te iskorištenosti kapaciteta, a oni se u ovom slučaju mogu izbjeći. Dolazak ideja o kombiniranoj sintezi zahtjeva manje reaktorske volumene, preciznu i brzu promjenu procesnih parametara te smanjenu količinu materijala, a mikrostrukturirani reaktori upravo to i omogućuju [7]. Procesna intenzifikacija i minijaturizacija uređaja omogućava konstrukciju mobilnog procesa koji se onda može micati ovisno o zahtjevima [6]. Procesi su u mikrostrukturiranim reaktorima vođeni ispod kinetičkog potencijala te tako ostavljaju dovoljno prostora intenzifikaciji procesa [8].

Put s laboratorijskih na industrijske razmjere sadrži tri razine, laboratorij, pilot te proizvodnju. Laboratorijski mikrostrukturirani reaktori su veličine šake ili manje, dok su pilot i proizvodne veličine kutije cipele, a mogu biti i do jednog metra [3].

Povećanje kapaciteta te uvećanje mjerila mikroreaktora može se provesti povećanjem broja strukturnih jedinica (eng. *numbering-up* ili *scaling out*), koje je jednostavnije od klasičnog uvećanja procesa (eng. *scale-up*) (slika 19.) [12]. Uvećanje procesa postiže se povećanjem dimenzija kanala. Povećanje broja strukturnih jedinica procesa postiže se paralelnim spajanjem, koje može biti vanjsko i unutarnje. Unutarnje preko paralelnih kanala u pločama pa preko paralelnih ploča s kanalima, a vanjsko preko paralelnih uređaja (slika 20.). Pojednostavljeni princip spajanja mikroreaktora paralelno ili serijski prikazan je na slici 21. Povećanjem broja strukturnih jedinica smanjuje se količina postrojenja i opreme, a kvaliteta proizvoda i prinosi reakcija su poboljšani [3,6].



Slika 19. Usporedba uvećanja procesa i povećanja broja strukturnih jedinica [12]



Slika 20. Vanjsko (dolje lijevo) i unutarnje (dolje desno) povećanje broja strukturnih jedinica [4]

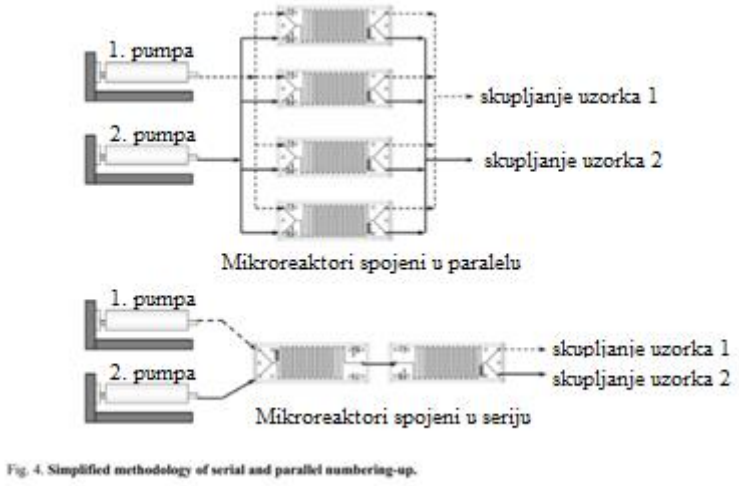


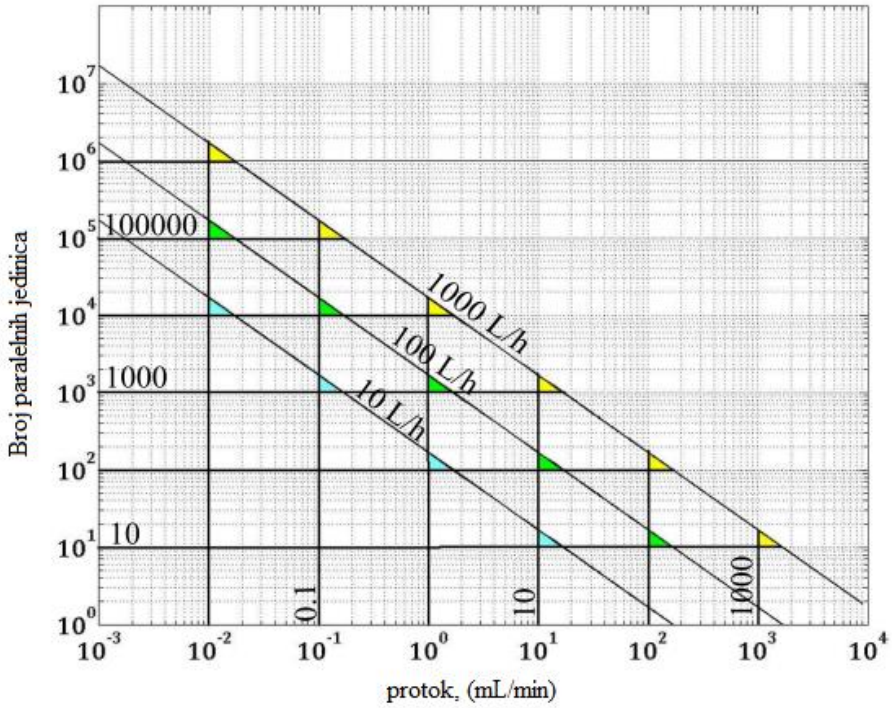
Fig. 4. **Simplified methodology of serial and parallel numbering-up.**

Slika 21. Serijski i paralelno spojene strukturne jedinice [16]

Uvećanje procesa može se ostvariti povećanjem broja strukturnih jedinica. Ukoliko je na laboratorijskom mjerilu reakcija optimizirana u pojedinom mili ili mikroreaktoru, kombinacijom uvećanja procesa i povećavanja broja strukturnih jedinica može se postići velika industrijska proizvodnja bez re-optimizacije sustava. Tim konceptom poboljšane su karakteristike prijenosa tvari i topline laboratorijskih razina.

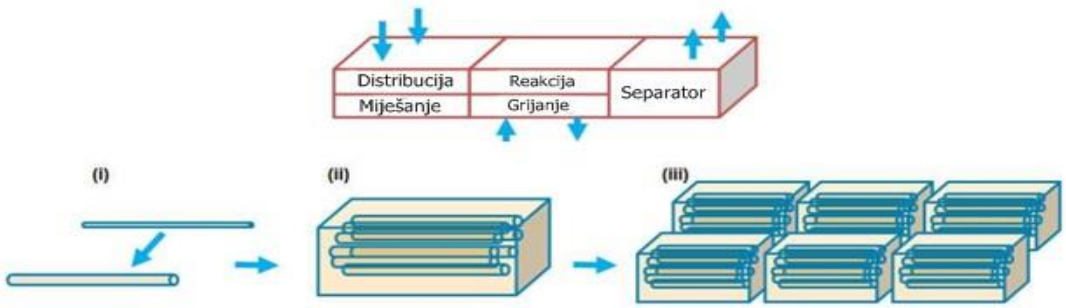
Protok u mili/mikro reaktorima je razine mL/min. Ako je protok manji od nekoliko mL/min, broj potrebnih jedinica je nekoliko tisuća ili čak milion kanala. Kada je protok jednak

desetinama mL/min, potrebno je oko stotinu kanala, a za protok od L/min, broj potrebnih kanala je jako malen (slika 22.).



Slika 22. Ovisnost broja paralelnih jedinica o protoku [6]

Na slici 23. je shematski prikazano uvećanje procesa preko povećanja broja strukturnih jedinica. Prvo se povećavaju dimenzije poprečnog presjeka pojedinog kanala, zadržavajući pri tom karakteristike grijanja i miješanja. Zatim se ti kanali paralelno spoje i stvaraju modularnu jedinicu. Ta jedinica sadrži iduće elemente: distributer, miješalo, reakcijski kanali, izmjenjivač topline, separator, a dotok se osigurava pumpama za svaku fazu posebno. Na kraju se modularne jedinice slažu paralelno [6].



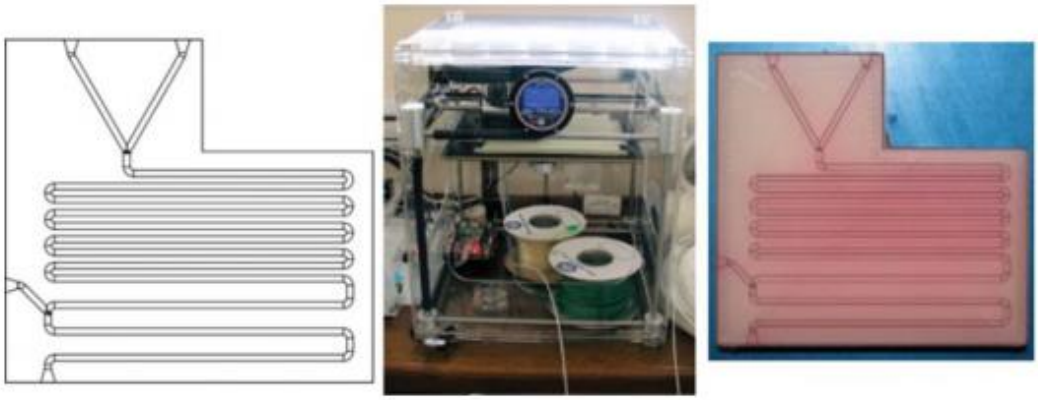
Slika 23. Shema uvećanja procesa preko povećanja broja strukturnih jedinica, (i) – uvećanje jednog kanala, (ii) – modularna jedinica, (iii) – višemodularna jedinica [6]

Prilagodba mikroreaktora na masovnu proizvodnju odvija se u četiri koraka. Prvo je potrebno odabrati proces. Za mikroreaktor se uzima neki proizvodni proces, kao npr. miješanje, emulgiranje, ugušćivanje itd. Drugi korak je analiza procesa, a treći prilagodba mikroreaktora. U drugom i trećem koraku definira se je li odabrani proces odgovarajuć za mikroreaktor ili ne. U drugom koraku se odabrani proces analizira. Proces se primijeni na mikroreaktor sa standardnim kanalima te procjenjuje pojavljuju se ili ne efekti smanjenja dimenzija. Ukoliko se pojave, efekte je moguće maksimizirati, ali je potrebno prilagoditi mikroreaktore za proces. Prilagodba mikroreaktora je treći korak. Mikroreaktori moraju biti prilagođeni tako da se dobije maksimum efekata dobivenih smanjenjem dimenzija. Prilagodba se ostvaruje nalaženjem najbolje strukture kanala, širine i duljine. Ako je potrebno, drugi i treći korak mogu se ponoviti. Nakon prilagodbe slijedi optimizacija procesa, a nakon optimizacije izgradnja procesa [2].

2.10. TEHNOLOGIJA 3D TISKANJA U IZRADI MIKRO I MILIREAKTORA

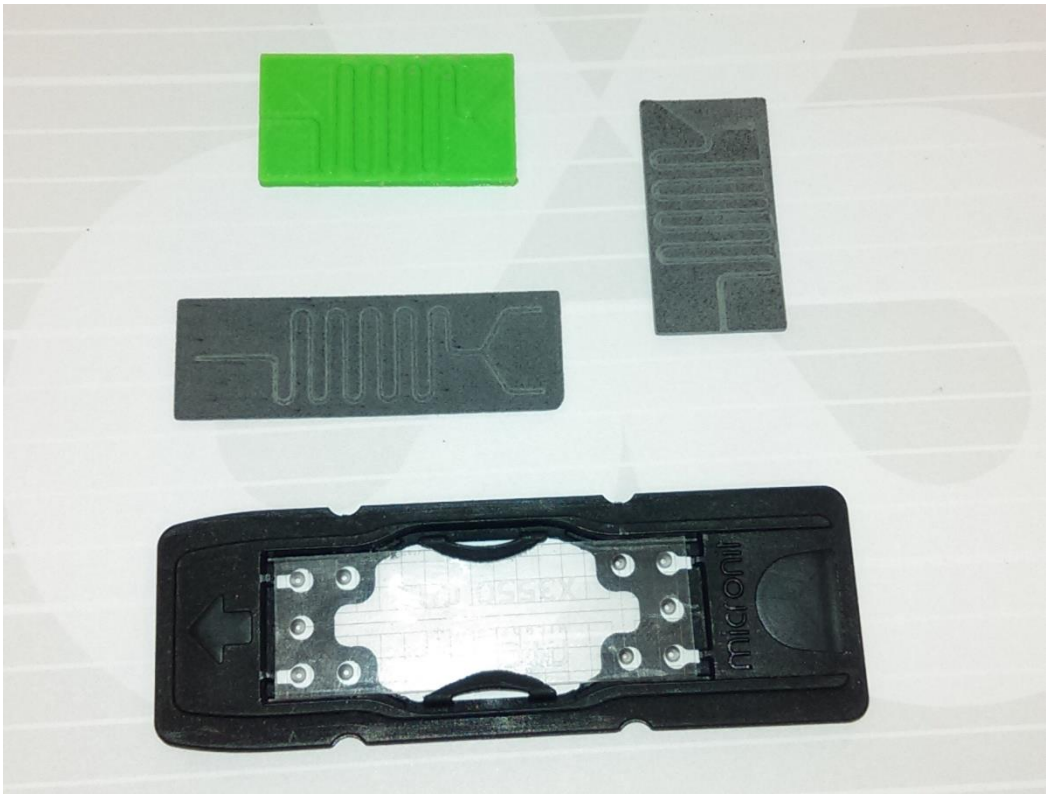
Naspram klasičnih metoda izrade mili i mikroreaktora, 3D tehnika tiskanja je mnogo jednostavnija, brža i jeftinija. U posljednjih nekoliko desetljeća se kemijski uređaji za potrebe analitičke kemije, kemijskog inženjerstva i procesnog optimiziranja proizvode novim tehnikama velike preciznosti. Tehnika 3D tiskanja je dugo bila korištena u proizvodnoj industriji samo za izradu prototipa, ali nedavno se ova tehnologija razvila do mjere da se

mogu proizvoditi funkcionalni uređaji za razna područja primjene, između kojih su i mikrostrukturirani uređaji. Za 3D tehniku tiskanja potrebna je shema mikroreaktora te 3D pisač (slika 24.). Ova metoda omogućuje izradu reaktora raznih oblika ovisno o zahtjevima, vrijeme zadržavanja, točke miješanja, mjesta ulaza i izlaza itd. Uslijed jednostavnosti proizvodnje, ovisno o eksperimentalnim podatcima, može se promijeniti oblik i dizajn reaktora te ponovno izraditi u kratkom vremenskom periodu. U ovoj tehnici se kao materijal izrade mnogo koriste polimeri kao što su polipropilen (PP) i polidimetilsiloksan (PDMS) [1]. Primjeri 3D tiskanih reaktora nalaze se na slici 25. i 26.



Slika 24. Lijevo – shematski prikaz reaktora, sredina – 3D pisač, desno – izrađeni reaktor shematski prikazan na lijevoj strani [1]

Slika 25. Nekoliko 3D tiskanih mikroreaktora



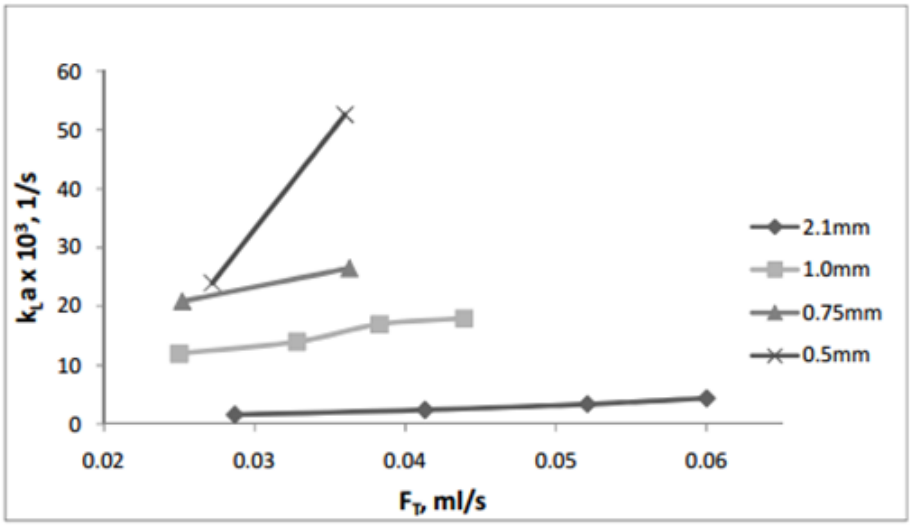
Slika 26. 3D tiskani mikroreaktori i mikroreaktor Micronit - Microfluidics

3. PREGLEDNI DIO

U jednom ispitivanju eksperimenti su se provodili u mikroreaktorima promjera 0,5, 0,75 i 1,00 mm, dok su duljine mikroreaktora bile različite. Promjeri cijevi milireaktora bili su 2,1 i 2,3 mm, a duljina cijevi bila je 400 cm. Cilj ispitivanja bio je procijeniti efikasnost ovih reaktora, a procijenjena je za sustav tekućina-tekućina uz katalizirani prijenos faza. Provedena je reakcija hidrolize n-butil acetata (BuAc) s natrijevim hidroksidom (NaOH) uz katalizirani prijenos faza. Kao katalizator prijenosa faza korišten je trioktilmetilamonijev klorid (alikvot 336). Njegova uloga bila je povećanje prijenosa aniona iz vodene u organsku fazu i radi povećanja brzine reakcije u organskoj fazi. Alikvot 336 je lipofilan zbog čega se reakcija događa samo u organskoj fazi.

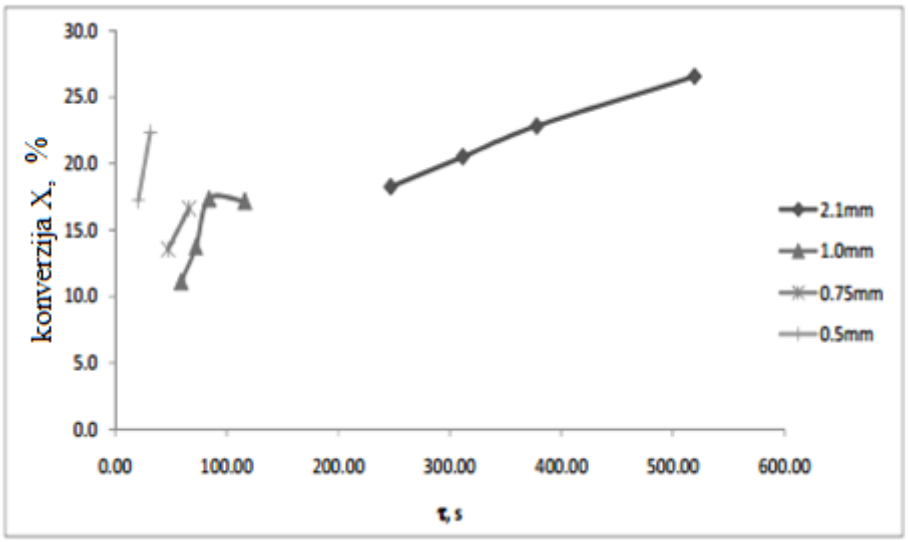
Vodena otopina NaOH poznate koncentracije i organska otopina s QCl (kvarterni amonijev klorid – alikvot 336) pumpaju se peristaltičkom pumpom (koja se nalazi na jednom kraju cijevi mili ili mikroreaktora) na željeni protok. Organska otopina se raspršuje unutar vodene otopine. Alikvot 336 je netopljiv u vodenoj fazi. Reakcija se odvija između NaOH i QCl

prilikom čega se stvara QOH na međupovršini. QOH difundira iz međupovršine u masu. Otpor prijenosu mase OH^- u obliku QOH javlja se u organskoj fazi. Volumetrijski koeficijent prijenosa QOH, k_La karakterizira brzinu prijenosa QOH iz vodene u organsku fazu. Na slici 27. je prikazano kako k_La ovisi o protoku i vidljivo je da su vrijednosti volumetrijskog koeficijenta prijenosa mase u mikrokanalima veće nego u milikanalima.



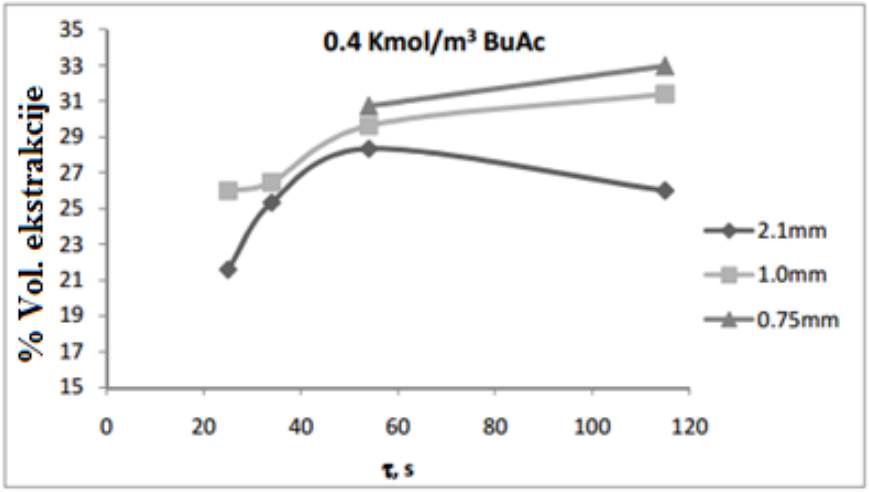
Slika 27. Ovisnost volumetrijskog koeficijenta prijenosa QOH o protoku [5]

U svrhu određivanja konverzije, korišteni su milireaktori promjera 2,1 mm i mikroreaktori promjera 0,5, 0,75 i 1,0 mm. Duljina cijevi mili i mikroreaktora je jednaka i iznosi 400 cm. Na slici 28. može se vidjeti da se vrijednosti konverzije dobivene u mikroreaktoru promjera 0,5 mm i milireaktora promjera 2,1 mm puno ne razlikuju. U milicijevi promjera 0,5 mm konverzija iznosi otprilike 23 %, dok u mikrocijevi promjera 2,1 mm 25 % (slika 28.) i vrijeme zadržavanja je kraće.



Slika 28. Konverzija u ovisnosti o vremenu zadržavanja [5]

Kod određivanja ekstrakcije, promjeri su tijekom ispitivanja bili različiti, ali volumen cijevi i vrijeme zadržavanja jednaki. Duljine cijevi bile su različite, za cijev promjera 2,1 mm duljina je bila 51,1 cm, za 1,0 mm 225,36 cm i za 0,75 mm 400 cm. Brzina protoka je bila veća u cijevima manjeg promjera. Za sve koncentracije BuAc, usprkos jednakom vremenu zadržavanja, u cijevima manjih promjera je postotak ekstrakcije bio veći (slika 29.) [5].



Slika 29. Ovisnost postotka ekstrakcije o vremenu zadržavanja [5]

Drugo ispitivanje provedeno je u reaktorima cijevi promjera 0,7, 1,0, 2,0 i 3,0 mm. Provedena je reakcija esterifikacije propanske kiseline s metanolom uz sumpornu kiselinu kao katalizator. Dvije cijevi spojene su preko spojnice oblika slova T. Oba reaktanta pumpana su preko peristaltičke pumpe u reakcijsku cijev, a protoci svakog od reaktanata bili su različiti. Reakcija esterifikacije odvijala se u cijevi i na izlazu se uzimao uzorak tekućine u određenim vremenskim intervalima koji se analizirao i dobivene su vrijednosti konverzije. Reakcija je zaustavljena natrijevim karbonatom. Volumen mili i mikroreaktora držan je konstantnim na 1,93 cm^3. Sve reakcije su provođene na temperaturi od 28°C i atmosferskom tlaku. U tablici 5. nalaze se vrijednosti dobivene nakon provedbe eksperimenta. Iz tablice se može vidjeti da za određeni protok, konverzija raste sa smanjenjem promjera i povećanjem koncentracije katalizatora. U tablici se također nalaze i vrijednosti broja K i služi za opis miješanja u cijevi. Taj broj predstavlja odnos promjera i karakteristične duljine. Ta duljina predstavlja broj vrtloga koji nastaju unutar kanala i naziva se Kolmorogova duljina, λ_K. K se određuje iz jednadžbe:

$$K = \frac{D}{\lambda_K} = \left(\frac{D\,\Delta p\,\rho\,m}{\mu^3 V}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (3)$$

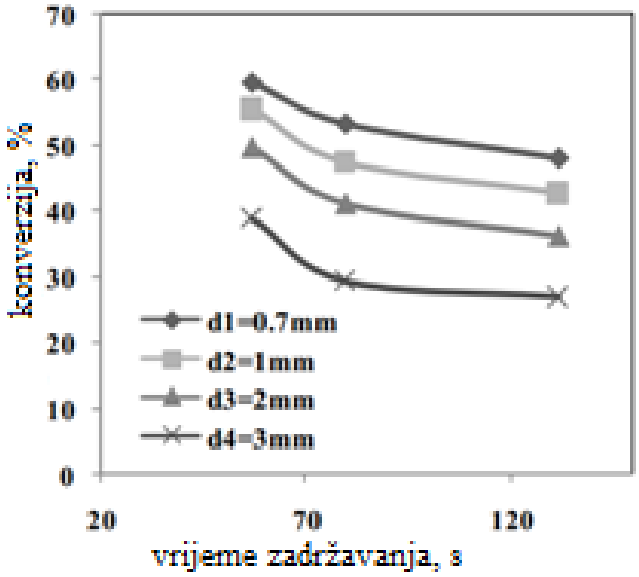
gdje je ΔP pad tlaka u kanalu, ρ gustoća reakcijske mješavine, m brzina prijenosa tvari u fluidu, μ viskoznosti tekućine i V je volumen.

U cijevima manjih promjera je postotak konverzije veći, gdje je i vrijednost K veća što znači da je u cijevima manjih promjera miješanje jače. Veća vrijednost broja K označava vrtložni režim.

Tablica 5. Eksperimentalne vrijednosti [15]

v_T x 10^2, cm^3 / s	t, s	C_C, gmol/l	D, mm							
			0.7		1.0		2.0		3.0	
			K	% X	K	% X	K	% X	K	% X
1.46	131.8	1.82	8.77	59.7	7.33	55.5	5.18	49.8	4.31	38.8
		1.15		49.0		46.3		42.0		36.5
		0.77		44.4		41.9		38.7		34.7
		0.38		41.0		39.3		35.4		32.5
2.42	79.6	1.82	10.7	53.3	8.92	47.5	6.31	41.1	5.24	29.3
		1.15		42.7		38.8		34.5		28.4
		0.77		37.6		34.7		31.5		27.2
		0.38		34.2		31.7		28.8		25.7
3.37	57.1	1.82	12.4	48.1	10.4	42.7	7.33	36.2	6.09	26.8
		1.15		38.3		34.3		30.3		25.4
		0.77		34.3		30.9		27.3		24.1
		0.38		30.9		28.4		25.4		22.6

Na slici 30. prikazane su ovisnosti postotka konverzije za 4 različita promjera cijevi o vremenu zadržavanja. Najviše odstupa cijev promjera od 3 mm, dok cijev promjera 2 mm prati trend promjene konverzije u cijevima 0,7 i 1 mm [15].



Slika 30. Ovisnost konverzije o vremenu zadržavanja [15]

4. ZAKLJUČAK

U mikroreaktorima su dobivene veće vrijednosti volumetrijskog koeficijenta prijenosa tvari, nego u milireaktorima. To znači da je prijenos tvari u mikroreaktorima bolji nego u milireaktorima. Isto tako je i postotak ekstrakcije veći u cijevima manjeg promjera, što znači da je područje međupovršine veće u manjim promjerima i prijenos tvari također veći.

Postotak konverzije se povećava sa smanjenjem dimenzija. U milireaktorima promjera 2 mm dobiva se približno niža vrijednost konverzije nego u manjim promjerima, no vrijednost je vrlo blizu vrijednosti dobivenoj u mikroreaktorima. Iz toga slijedi da se ovaj milireaktor se može koristiti umjesto mikroreaktora jer su kod milireaktora konstrukcijske poteškoće manje i rukovanje je lakše. Sa smanjenjem promjera, za istu vrijednost protoka, postotak konverzije raste što znači da je miješanje u mikroreaktorima bolje zbog bolje unutarnje cirkulacije.

Nakon provedenih ispitivanja može se zaključiti da se ishodi reakcija poboljšavaju sa smanjenjem dimenzija što znači da su mikroreaktori bolji za provođenje reakcija, no njihov nedostatak je da lako može doći do začepljenja. Iako su milireaktori lošiji u provođenju reakcija, ne bi se smjeli zapostaviti zbog svojih dobrih karakteristika (veća propusnost, manji pad tlaka), već bi se njihova tehnologija trebala unaprijediti.

5. LITERATURA

[1] 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

[2] Asano, Y., Togashi, S., Tsudome, H., Murakami, S., Microreactor Technology: Innovations in Production Processes, Pharmaceutical engineering, **30** (2010) 1-7

[3] Hessel, V., Kralisch, D. , Kockmann, N., Novel Process Windows: Innovative Gates to Intensified and Sustainable Chemical Processes: From Green Chemistry to Green Engineering – Fostered by Novel Process Windows Explored in Micro-Process Engineering/Flow Chemistry, First Edition, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2015., str. 6-11

[4] Rossi, E., Micro/Meso-Structured Reactors for Chemical Synthesis: Applications in Materials Science and Medicinal Chemistry, Doktorska disertacija, University of Padova, 2012., str. 11, 12, 16, 23, 41, 53, 62

[5] Talapuru, S., Eromo, A. C., Phase transfer Catalysis in Micro Channels, Milli Channels and Fine Droplets Column: Effective Interfacial Area, Osmania University, Indija

[6] Al-Rawashdeh, M. I. M., Barrier-based Micro/Milli Chanells Reactor, Doktorska disertacija, Eindhoven University of Technology, Nizozemska, 2013, str. 1-5

[7] Jähnisch, K., Hessel, V., Löwe, H., Baerns M., Chemistry in Microstructured Reactors, Angewandte Chemie, **43** (2004) 407-412, 417

[8] Illg, T., Löb, P., Hessel, V., Flow chemistry using milli- and microstructured reaktors – From conventional to novel process windows, Bioorganic & Medicinal Chemistry **18** (2010) 3707-3709

[9] Ehrfeld, W., Hessel, V., Haverkamp, V., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: Microreactors, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2012., str. 182

[10] M. Ivanković: Strujanje u mikrokanalima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad, 2010., str. 10, 11

[11] M. Warde: Mikroreaktori, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad, 2010., str. 3-5

[12] Šalić, A., Tušek, A., Kurtanjek, Ž., Zelić, B., Mikroreaktori, Kem. Ind., **59** (2010) 228-230

[13] http://proleksis.lzmk.hr/21908/ (pristup 6.9.2016.)

[14] https://www.chemours.com/viton/en_US/ (pristup 6.9.2016.)

[15] Sankarshana, T., Kalyan, V., Virendra, U., Alemayehu, C.E., Reaction Performance in Mikro and Mili Tubes, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco, 2012.

6. ŽIVOTOPIS

Valentina Dragčević rođena je 13.12.1993. godine u Zagrebu. U osnovnu školu krenula je 2000. godine i do 2003. pohađala ju je u Svetom Križu Začretju, a od 2003. do 2008. u Krapinskim Toplicama. Uz osnovnu školu, pohađala je i osnovnu glazbenu školu u Krapini u razdoblju od 2002.-2008. godine. Nakon završene osnovne škole, 2008. godine upisala je opću gimnaziju u Gimnaziji Antuna Gustava Matoša u Zaboku, koju je završila 2012. godine. Iste te godine upisala je Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu studentsku praksu studentica je obavila u tvornici stakla Vetropack Straža u Humu na Sutli.