

# Proizvodnja biodizela u naprednim milireaktorskim sustavima

---

**Katalinić Paić, Iva**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:703055>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Katalinić Paić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Iva Katalinić Paić

PROIZVODNJA BIODIZELA U NAPREDNIM MILIREAKTORSKIM  
SUSTAVIMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

doc. dr. sc. Anita Šalić

prof. dr. sc. Elvira Vidović

Zagreb, rujan 2022

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku i asistentu mag. ing. oecoing. Ivanu Karlu Cingesaru na strpljenju i nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovog rada te na svim savjetima i prenesenom znanju.*

*Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci koju su mi pružali tijekom svih godina studija.*

## Proizvodnja biodizela u naprednim milireaktorskim sustavima

### SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je proizvesti biodizel u naprednim milireaktorskim sustavima sa statičkim miješalicama. Ispitana je mogućnost aditivne proizvodnje milireaktorskih sustava sa statičkim miješalicama tehnologijom stereolitografije te kako različite geometrije kanala i različita vremena zadržavanja utječu na konverziju.

3D-ispisana su tri milireaktora: reaktor s kanalima u obliku jednostavnijih Teslinih struktura, reaktor s kanalima u obliku Teslinih struktura oblika "osmice" i reaktor s kanalima u obliku složenijih Teslinih struktura. Sinteza biodizela provedena je u milireaktorima uz pomoć dvije klipne pumpe koje su osiguravale protok reaktanata. Uspješnost reakcija opisana je uz pomoć toplinske analize diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom te metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama.

Dobiveni rezultati pokazuju da su izrađeni reaktori pogodni za proizvodnju biodizela, a najveća konverzija postignuta je u reaktoru s Teslinim strukturama u obliku „osmice“ i reaktoru s jednostavnijim Teslinim strukturama pri vremenu zadržavanja od šest minuta i iznosi 52 %.

**Ključne riječi:** aditivna proizvodnja, milireaktor, statička miješalica, FAME, FTIR, DSC

## **Production of Biodiesel in Advanced Millireactor Systems**

### **ABSTRACT**

The aim of this work was to produce biodiesel in advanced millireactor systems with static mixers. It was tested whether it is possible to produce millireactor systems with static mixers using stereolithography, and how different channel geometries and different residence times affect the conversion.

Three millireactors were 3D-printed: a reactor with channels in the shape of a simplified Tesla structure, a reactor with channels in the shape of an "eight" shaped Tesla structure, and a reactor with channels in the shape of a more complex Tesla structure. Biodiesel synthesis was carried out in millireactors using two piston pumps that ensured the flow of reactants. The success of the reactions was described by differential scanning calorimetry and Fourier transform infrared spectroscopy.

The results show that the reactors are suitable for the production of biodiesel. The highest conversion was obtained in the reactor with the Tesla structure in the shape of an "eight" and the reactor with the simpler Tesla structure at a residence time of six minutes and is 52 %.

**Keywords:** additive manufacturing, millireactor, static mixer, FAME, FTIR, DSC

# Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Teorijski dio .....	2
2.1	Polimeri .....	2
2.1.1	Podjela polimera.....	2
2.1.2	Svojstva polimera .....	4
2.1.3	Primjena polimera .....	5
2.2	Aditivna proizvodnja.....	6
2.2.1	Stereolitografija (SLA).....	7
2.3	Milireaktori.....	8
2.3.1	Karakteristike mikroreaktora.....	9
2.4	Statičke miješalice .....	11
2.4.1	Statičke miješalice na principu Teslinih struktura.....	11
2.5	Biodizel .....	12
2.5.1	Dobivanje biodizela.....	12
3	Eksperimentalni dio.....	14
3.1	Materijali i kemikalije .....	14
3.2	SLA pisac .....	14
3.3	Računalni programi .....	15
3.3.1	Fusion 360 .....	15
3.3.1	PreForm .....	17
3.4	Sinteza biodizela.....	17
3.5	Karakterizacija biodizela.....	20
3.5.1	FTIR analiza .....	20
3.5.2	DSC analiza .....	23
4	Rezultati i rasprava.....	25
4.1	3D-ispis milireaktora.....	25
4.2	Određivanje konverzije FTIR analizom .....	26
4.3	DSC analiza.....	30
4.3.1	Ulje i FAME.....	30
4.3.2	Hlađenje.....	34
4.3.3	Zagrijavanje.....	35
4.4	Utjecaj statičkih miješalica i vremena zadržavanja.....	41
5	Zaključak.....	42
6	Popis simbola .....	43
7	Literatura .....	44

# 1 UVOD

---

Porastom popularnosti proizvodnje uređaja sa sve manjim dimenzijama, raste i interes za izradom različitih mikrofluidnih i milifluidnih uređaja kao što su mikropumpe, mikroventili, mikroreaktori, milireaktori i mikromješalice. Na tako malim skalama, miješanje fluida postaje vrlo teško. Dimenzija mikrofluidnih uređaja može biti i veličine ispod milimetara pa uobičajene metode za miješanje fluida nisu primjenjive. Što je još važnije, Reynoldsov broj je mali, što znači da je protok laminaran i miješanje isključivo ovisi o molekularnoj difuziji koja je obično vrlo spora. Zbog toga se često primjenjuju posebno dizajnirane statičke miješalice za pospješivanje miješanja. Pasivne statičke miješalice ne zahtijevaju vanjsku energiju već se miješanje postiže modificiranjem kanala različitim oblicima i strukturama.<sup>1,2</sup>

Trenutno se većina reakcija sinteze provodi uz pomoć metoda i aparatura koje postoje već desetljećima. Veliki problem javlja se kod postupka uvećanja laboratorijskih reakcija na industrijsku razinu kako bi se postigla masovna proizvodnja. Tehnologija mikro- i milireaktora ima mogućnost zaobilaženja tog koraka i postizanje velike količine proizvodnje korištenjem većeg broja jediničnih procesa koji već rade na laboratorijski optimiranim uvjetima.<sup>3</sup>

Sinteza biodizela postaje sve češće temom istraživanja s ciljem rješavanja problema ovisnosti o obnovljivim izvorima energije i ostalih ekoloških problema koji dolaze s upotrebom fosilnih goriva. Biodizel je netoksično, biorazgradivo gorivo smanjenih emisija ugljikovodika, sumpora, ugljikovog monoksida i lebdećih čestica. Reakcija sinteze biodizela dugotrajna je i upravo zbog toga pogodna za provedbu u mikro- i milireaktorima. U ovakvim reaktorima povećava se međufazna površina u odnosu na tradicionalne šaržne reaktore što dovodi do ubrzavanja reakcije. Zbog malih reakcijskih volumena ubrzano je i postizanje traženih reakcijskih uvjeta kao što su temperatura, omjer reaktanata te udio katalizatora.<sup>1,4</sup>

Izrada mikrofluidnih uređaja relativno je jednostavna zahvaljujući napretku u području aditivne proizvodnje. Aditivna proizvodnja bavi se izradom predmeta sloj po sloj, a početak procesa započinje 3D modeliranjem željenog predmeta u obliku CAD modela. Upotrebom tehnologije 3D-ispisa mogu se izraditi modeli raznih oblika i kompleksnosti korištenjem materijala koji dolazi u obliku krutine, praha ili kapljevine.<sup>5</sup>



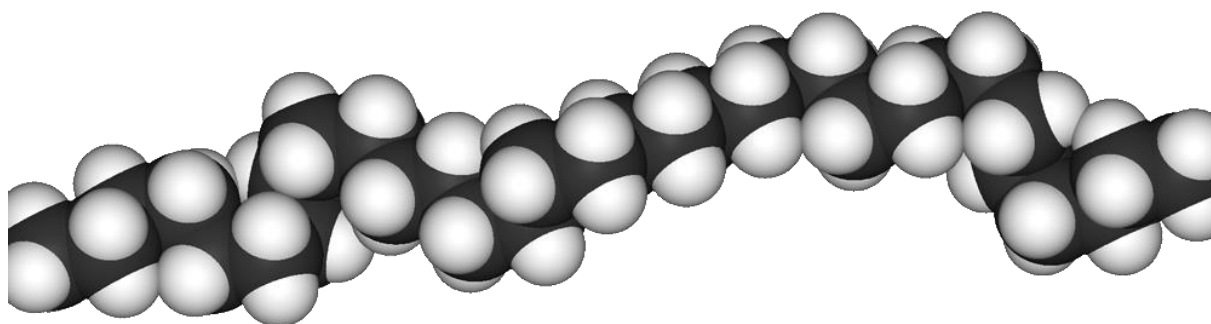
## 2 TEORIJSKI DIO

---

### 2.1 POLIMERI

Polimeri su prirodne ili sintetske tvari sastavljene od makromolekula. Makromolekule polimera velike su molekule sastavljene od monomera (Slika 1.). Monomeri su male molekule jednostavne građe čiji sastav određuje svojstva polimera.<sup>6,7</sup>

Dva glavna čimbenika koji utječu na svojstva polimera su duljina makromolekule i njezin oblik. Duljina makromolekule proporcionalna je broju monomera, odnosno relativnoj molekularnoj masi makromolekule. Oblik makromolekule odnosi se na broj grana makromolekule. Razgranatost ovisi o uvjetima polimerizacije, a stupanj razgranatosti može značajno utjecati na neka svojstva polimera kao što su modul elastičnosti, otpornost prema puzanju i žilavost.<sup>8</sup>



**Slika 1.** Prikaz polimerne makromolekule <sup>9</sup>

#### 2.1.1 Podjela polimera

Polimere prema porijeklu možemo podijeliti na: <sup>10</sup>

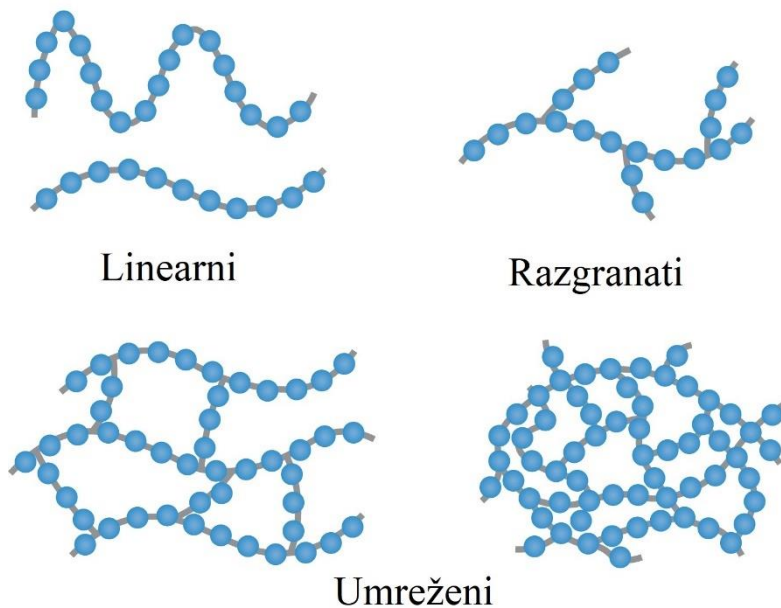
1. prirodne
2. sintetske

Prirodni polimeri poput celuloze, jantara, vune i svile tvore materijale koji se koriste već stoljećima. Nastaju biosintezom u prirodi i dodatno se prerađuju u polimerni materijal. Također, prirodni polimeri mogu se sintetizirati iz monomera prirodnog porijekla. Postoje i neki prirodni polimeri koji se ne upotrebljavaju kao materijali poput polisaharida, enzima i proteina. Godišnje se proizvede više od 330 milijuna tona sintetskih polimera, a polietilen, polipropen, polistiren,

poli(vinil-klorid) i najlon samo su neki od njih. Mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla. Polimeri organskog podrijetla najčešće se dobivaju iz nafte i relativno su jeftini.<sup>10</sup>

Po strukturalnoj građi molekula polimera (Slika 2.) možemo ih podijeliti na:<sup>10</sup>

1. linearne
2. razgranate
3. umrežene



**Slika 2.** Strukturalna građa molekula polimera<sup>11</sup>

Podjela polimera po ponavljajućim jedinicama:<sup>10</sup>

1. homopolimeri
2. kopolimeri

Homopolimeri su građeni od jedne vrste monomera, a kopolimeri od dvije. Umreženi polimeri guste mreže su duromeri, a labave mreže gume.<sup>10</sup>

Polimere po mehaničkim svojstvima možemo podijeliti na:

1. poliplaste
2. elastomere

Poliplaste dalje možemo podijeliti na:

1. termoplaste
2. termosete

Termoplasti se dijele na:

1. kristalne
2. amorfne<sup>10,12</sup>

### **2.1.2 Svojstva polimera**

Polimerni materijali imaju široko područje primjene zbog raznolikih svojstava koje posjeduju. Svojstva polimera određuju standardnim metodama ispitivanja. Svojstva polimera mogu se podijeliti na mehanička i nemehanička svojstva. Mehanička svojstva polimera, kao što su čvrstoća, tvrdoća i žilavost, opisuju ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja. Primjeri nemehaničkih svojstava su gustoća, toplinska i električna svojstva, otpornost na djelovanje agresivnih medija te toksičnost.<sup>13</sup>

Mehanička svojstva:

1. Čvrstoća – mehaničko svojstvo materijala da pruža otpor razdvajanju dijelova, odnosno otpornost prema pojavi loma, trajnih plastičnih deformacija ili oštećenja. Lomovi mogu biti žilavi i krti. Žilavi lom javlja se uz plastičnu deformaciju materijala prije samog loma, dok se krti lom javlja uz relativno malu deformaciju. Može se definirati kao omjer najveće vlačne sile ili posmika što ih tijelo može podnijeti i površine plohe presjeka. Eksperimentalno se određuje statičkim vlačnim testom na kidalici.<sup>14,15</sup>
2. Tvrdoća – otpornost materijala prema prodiranju nekog drugog, znatno tvrdog tijela. Za mjerenje tvrdoće postoji niz metoda kojima se mjeri veličina ili dubina otiska nastalog utiskivanjem penetratora (indentora) u površinu materijala djelovanjem sile. Postupci se prema načinu opterećenja penetratora razvrstavaju na statičke i dinamičke te se mogu razlikovati i prema obliku penetratora.<sup>15,16</sup>
3. Žilavost – otpornost materijala na lom, odnosno energija utrošena na razdvajanje čestica materijala. Ta energija ovisi o vrsti materijala, čvrstoći veza, temperaturi materijala pod opterećenjem, načinu i smjeru širenja pukotine.<sup>15</sup>

Nemehanička svojstva:

1. Gustoća – definira se kao omjer mase i volumena. Makromolekule polimernih materijala sastavljene su od relativno laganih elemenata pa je gustoća polimernih materijala relativno mala. Dodatkom aditiva može se povećati gustoća.<sup>10,17</sup>
2. Toplinska i električna svojstva – polimerni materijali uglavnom su dobri toplinski izolatori. Tijekom zagrijavanja i hlađenja polimer prolazi kroz tri deformacijska stanja: na početku zagrijavanja polimer je u staklastom stanju nakon čega prelazi u viskoelastično stanje, a daljnjim zagrijavanjem prelazi u kapljevito stanje te počinje teći. Polimeri imaju dobra dielektrična svojstva zbog čega ih se može koristiti kao električne stabilizatore.<sup>10</sup>
3. Otpornost na djelovanje agresivnih medija – polimerni materijali većinom su otporni na djelovanje agresivnih medija. Organske tvari koje su često slične po molekulskoj strukturi polimernim materijalima mogu prodrijeti u strukturu polimera i time izazvati bubrenje i otapanje.<sup>10</sup>
4. Toksičnost – određeni monomeri i aditivi koji se koriste pri proizvodnji polimernih materijala mogu negativno djelovati na okoliš, ali i na ljudsko zdravlje. Zbog uvođenja sve strožih ekoloških zahtjeva, otrovnih komponenti sve je manje na tržištu.<sup>10,18</sup>

### 2.1.3 Primjena polimera

Polimeri imaju široko područje primjene i na temelju toga možemo ih podijeliti na:

1. vlakna
2. plastiku
3. gumu
4. premaze (boje)
5. ljepila (adhezive)

Sintetska vlakna najnovija su skupina tekstilnih sirovina. Prva tekstilna vlakna proizvedena su od prirodne celuloze, a nakon dobivanja vlaknastog polimera reakcijom polikondenzacije poznatog kao "super poliamid" dolazi do fokusiranja proizvodnje na sintetske materijale.<sup>19</sup>

Poliplasti, poznati i kao plastični materijali, dijele se na termoplaste i termosete. Najpoznatiji su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) PVC, poli(etilen-tereftalat) (PET), polistiren/akrilonitrilna plastika (SAN), polistiren (PS) i drugi. Proizvodi od polimera pronalaze

veliku primjenu u kućanstvima, automobilskoj i prometnoj industriji, građevini i mnogim drugim industrijama.<sup>19</sup>

Guma kao materijal ima veliku primjenu i od gume se proizvodi više od 60.000 različitih proizvoda. Osnovno svojstvo guma je velika elastičnost što znači da se mogu reverzibilno deformirati u širokom temperaturnom području. Najpoznatiji primjeri su prirodni kaučuk, dienski kaučuk, poliizobuten, poliuretan i silikonski kaučuk.<sup>19</sup>

Primjena premaza i boja može biti zaštitna, dekoracijska ili oboje. Danas se uglavnom primjenjuju premazi od sintetski dobivenih polimera koji pridonose čvrstoći, tvrdoći, otpornosti na abraziju, vremenske utjecaje i kemikalije te optičkim svojstvima poput indeksa loma svjetlosti i transparentnosti. Mogu se primjenjivati kao ekstruzijske prevlake žica i kao završni sloj drva, metala i mnogih drugih materijala.<sup>19</sup>

Ljepila ili adhezivi su materijali koji međusobno povezuju druge vrste materijala. Primjenjuju se otopljeni u vodi ili organskom otapalu koje se mora ukloniti kako bi nastala krutina koja ima sposobnost povezivanja. Kao ljepila primjenjuju se i termoplastični polimeri koji zagrijavanjem prelaze u viskozne kapljevine i zatim hlađenjem prelaze u kruto ljepilo.<sup>6,19</sup>

## **2.2 ADITIVNA PROIZVODNJA**

Aditivna proizvodnja službeni je naziv za proces koji se nekad nazivao brza izrada prototipa, a danas je popularno poznat kao 3D-printanje. Izrada prototipa upućuje na brzu proizvodnju početnog modela na temelju kojeg će se kasnije razviti konačni proizvod. Daljnjim razvitkom tehnologije 3D-ispisa to više nije bio slučaj jer su proizvodi dobiveni ovim načinom izrade sve više sličili samom konačnom proizvodu. Zbog toga Tehnički odbor unutar komisije ASTM international mijenja naziv ovog procesa iz brze izrade prototipa u aditivnu proizvodnju. Aditivna proizvodnja podrazumijeva nanošenje materijala sloj po sloj kako bi se dobio konačan proizvod.<sup>5</sup>

Prvi je korak aditivne proizvodnje izrada modela, najčešće CAD programima, potpuno definiranih dimenzija. Datoteke se pohranjuju u STL formatu koji prihvaća većina *slicer* softvera. *Slicer* je računalni softver koji se koristi u većini procesa 3D-ispisa za pretvorbu 3D-modela u posebne upute za 3D-pisač. Mogu se podesiti postavke ispisa kao što su temperatura ispisa, temperatura podloge, brzina ispisa, rezolucija, veličina modela, debljina jednog sloja, vrsta ispune i količina potporne strukture koju je potrebno stvoriti kako bi 3D-pisač pravilno

ispisao model. Nakon toga započinje proizvodnja koja se može odvijati većinom bez nadzora. Nakon završetka potrebno je izvaditi predmet iz uređaja. Ovaj korak može se razlikovati od uređaja do uređaja te je važno pratiti sve propisane korake. Ponekad je potrebna dodatna obrada poput uklanjanja potpornih elemenata ili uklanjanja zaostalog materijala. Za neke upotrebe potrebno je koristiti premaze i sličnu dodatnu obradu kako bi se dobili zadovoljavajuća tekstura i izgled.<sup>20</sup>

Ovisno o tome koju vrstu materijala koriste, tehnologije se dijele na one koje koriste kapljevite materijale, praškaste materijale te krute materijale (najčešće u obliku filameta). Prema primijenjenoj tehnologiji postupci aditivne tehnologije dijele se na:

1. stereolitografija (fotopolimerizacija)
2. PolyJet postupak (raspršivanje materijala)
3. proizvodnja rastaljenim filamentom (ekstrudiranje materijala po površini)
4. selektivno lasersko sinteriranje (sinteriranje praha)
5. proizvodnja laminiranih objekata (laminiranje)
6. izravno taloženje metala

Tri najraširenije tehnologije aditivne proizvodnje:

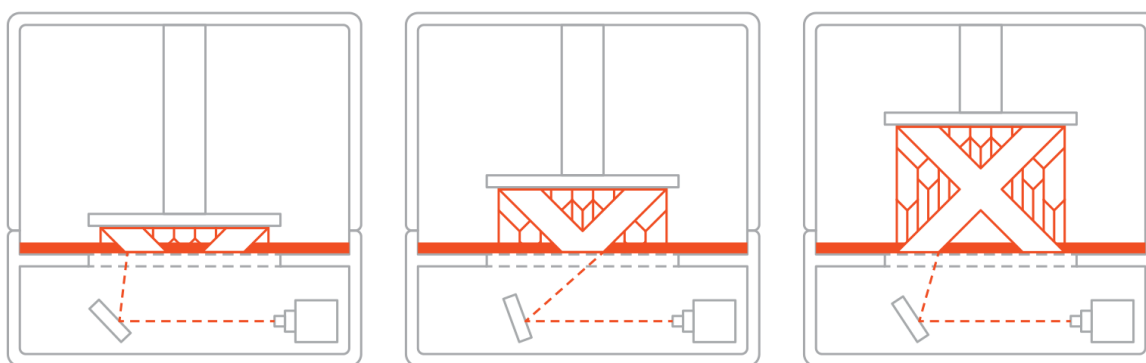
1. proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)
2. stereolitografija (SLA)
3. selektivno lasersko sinteriranje (SLS)<sup>5</sup>

### **2.2.1 Stereolitografija (SLA)**

Stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA) je tehnologija kojom se 3D predmeti izrađuju polimerizacijom foto-osjetljivog materijala. SLA 3D-pisači koriste izvor svjetlosti, najčešće UV ili vidljivu svjetlost, kako bi polimerizirali smolu i stvorili čvrsti 3D objekt. Prije početka ispisa polazni materijal, najčešće smola, ulijeva se u posudicu s prozirnim dnom. Osim lasera, smole i posudice, SLA 3D-pisači moraju imati i galvanometre, malena ogledala koja usmjeravaju lasersku zraku na određena područja prozirnog dna posudice. Potrebna je i platforma za ispis sa dizalom. Proces 3D-ispisa započinje spuštanjem platforme za ispis u posudicu sa smolom. Galvanometri usmjeravaju lasersku zraku na odgovarajuće lokacije na prozirno dno posudice sa smolom. Kad laserska zraka dotakne dno posudice, smola se očvrstne i tako se formira čvrsti sloj. Nakon što je jedan sloj završen, platforma se podiže za visinu

jednog sloja i proces se ponavlja sve dok predmet nije završen (Slika 3). Što je laserska zraka manjeg promjera to je rezolucija ispisa na SLA 3D-pisaču bolja.<sup>20</sup>

Prednosti ove tehnologije su mogućnost izrade predmeta visoke rezolucije, mogućnost izrade vrlo kompleksnih geometrijskih oblika vrlo glatke površine. Glavni nedostatak SLA tehnologije su potporne strukture koje je potrebno ukloniti nakon ispisa.<sup>20</sup>



**Slika 3.** SLA 3D-pisač<sup>21</sup>

## 2.3 MILIREAKTORI

Mikroreaktori su uređaji u kojima se odvijaju kemijske reakcije s bar jednom dimenzijom između 100 nm i 1 mm. Reaktori s dimenzijama od 1 do 10 mm smatraju se milireaktorima. Najčešće su to planarni uređaji proizvedeni metodama sličnim onima koje se koriste u proizvodnji mikroelektroničkih i mikromehaničkih čipova. Dobiveni protok ovakvih reaktora je mali, ali industrijske potrebe mogu biti zadovoljene radom više ovakvih reaktora u paralelnom spoju. Mikro- i milireaktori zbog raznolikih povoljnih karakteristika pronalaze primjenu u raznim područjima poput proizvodnje kemikalija visoke čistoće, provođenja jako egzotermnih reakcija, precizne proizvodnje čestica, emulzifikacije i mikroenkapsulacije te izrade gorivnih ćelija. Primjena u ovim područjima moguća je zbog male veličine reaktora, poboljšanog prijenosa tvari i topline, smanjenog reakcijskog volumena, lakše kontrole uvjeta u reaktoru i sprječavanja kontaminacije.<sup>22-24</sup>

### 2.3.1 Karakteristike mikro- i milireaktora

Strujanje fluida sveprisutno je u prirodi. Ponašanje fluida može se znatno mijenjati promjenom skale od nano- do makrodimenzija. Poznavanje karakteristika fluida na različitim skalama bitno je za mnoge znanstvene discipline i industrijske primjene. Na makroskali relativno jednostavno dolazi do pojave turbulencije, odnosno kaotičnog gibanja slojeva fluida. Na mikro- i miliskali tokovi su većinom laminarni, a na nanoskali molekularne interakcije više nisu zanemarive što uzrokuje specifično ponašanje fluida.<sup>1</sup>

Za razliku od kaotične turbulencije na makroskali, protoci u kanalima s dimenzijama u rasponu od nanometra do milimetra su u pravilu laminarni što znači da ih je lakše kontrolirati. Laminarno strujanje je mirno strujanje fluida u paralelnim slojevima s malim miješanjem među slojevima. Osim toga, mala dimenzija kanala i velika specifična površina pridonose relativno brzom prijenosu topline i tvari što pridonosi većoj homogenosti reakcijskih smjesa i kraćem vremenu reakcija od tradicionalnih šaržnih procesa.<sup>2</sup>

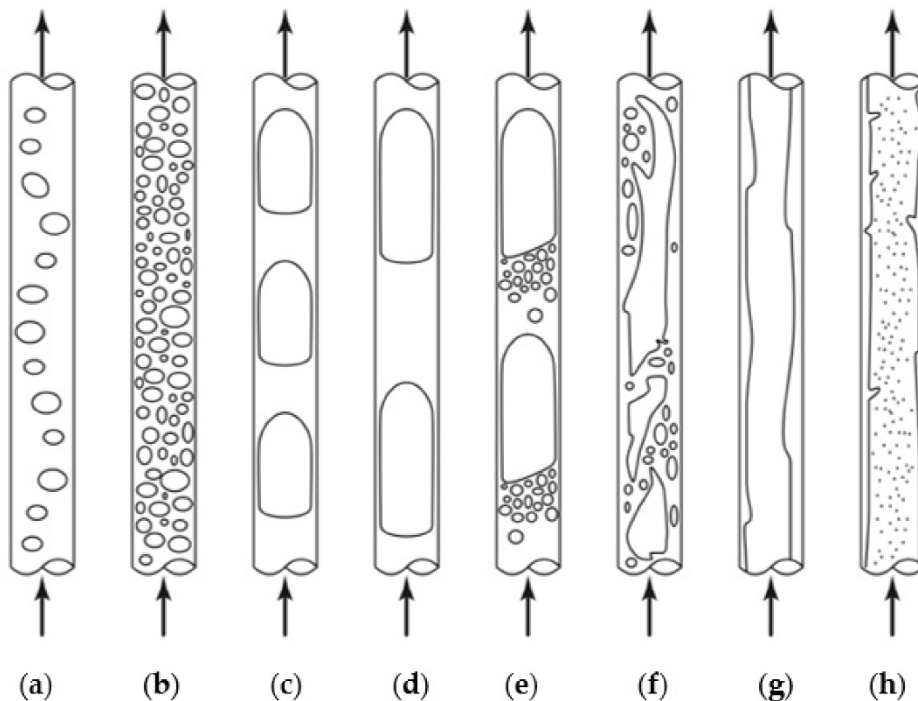
Milireaktori imaju dimenzije kanala od 1 mm do 10 mm, mikroreaktori od 100 nm do 1 mm, a nanoreaktori <100 nm. Za karakterizaciju protoka u kanalima koristi se bezdimenzijska značajka Reynoldsov broj. Općenito, laminarni tokovi imaju vrijednost  $Re < 2000$ , a turbulentni tokovi se javljaju pri vrijednostima  $Re > 4000$ . Ako pretpostavimo da je fluid koji struji u reaktoru voda onda će vrijednost Reynoldsovog broja za milireaktore biti od 10 do  $10^2$ , za mikroreaktore  $10^{-6}$  do 10, a za nanoreaktore  $<10^{-6}$ . Prema tome, vidljivo je da su tokovi u milireaktorima, mikroreaktorima i nanoreaktorima uglavnom laminarni.<sup>1</sup>

Strujanje fluida u mikro- i milikanalima može se podijeliti u pet osnovnih kategorija (Slika 4.):

1. Mjehuričasto strujanje – plin u mikrokanalu protječe u obliku sitnih mjehurića kroz kontinuirani tok kapljevine, a koalescencija je minimalna.
2. Segmentirano ili čepoliko (Taylorovo) strujanje – dolazi do formiranja velikih, dugačkih mjehurića u obliku čepa veličine promjera kanala. Duljina mjehurića ovisi o geometrijskim karakteristikama i o materijalu od kojih su izrađeni mikrokanali.
3. Uzburkano strujanje – javlja se pri većim brzinama strujanja kad se pojavljuju mali mjehurići na rubovima većih čime se unosi nered u sustav.
4. Strujanje u filmu – kapljevina se giba silazno niz stijenke kanala, a plinska faza prolazi kroz središte istostrujno ili protustrujno. Javlja se pri vrlo malim linearnim brzinama strujanja od nekoliko  $\text{mm s}^{-1}$



5. Anularno strujanje ili prstenasti tok – javlja se pri velikim brzinama strujanja plinske faze. Kapljevina struji stjenkom kapilare u obliku tankog filma, a unutrašnjost kapilare ispunjena je plinskom fazom i kapljicama kapljevine.<sup>25</sup>



**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<sup>25</sup>

Razlika mili- i mikroreaktora je u promjeru kanala reaktora. Milireaktori koriste veće količine fluida, ali još uvijek puno manje od uobičajenih reaktora na makroskali. Milireaktori često mogu postići istu razinu miješanja fluida kao mikroreaktori, ovisno o zahtjevima projekta. Milireaktori nude mnoge prednosti kao i mikroreaktori, ali su često jednostavniji i jeftiniji za proizvodnju. Također, manje su osjetljivi na začepljenje kanala i stvaranje naslaga.<sup>3,26</sup>

Materijal od kojeg je izrađen reaktor mora biti pogodan za reakciju koja se u njemu odvija. Razni materijali koriste se za izradu reaktora uključujući staklo, elastomere, silikon, kvarc, razne metale i keramiku. Potrebno je odabrati materijal koji je kemijski inertan, ima potrebna toplinska i električna svojstva, kompatibilan je s otapalima, kiselinama i lužinama koje se koriste, zadovoljavajuću prozirnost radi mogućnosti uvida u ponašanje fluida unutar reaktora tijekom istraživanja te materijal koji se može koristiti tijekom duljeg vremenskog perioda. Ostali zahtjevi ovise o specifičnim uvjetima pojedine reakcije i reaktora.<sup>3,27</sup>

Materijal koji se najčešće upotrebljava je staklo zbog velike kemijske otpornosti prema organskim i anorganskim tvarima izuzev fluorovodične kiseline i vruće koncentrirane baze. Transparentnost stakla omogućava vizualnu kontrolu kanala tijekom reakcije.

Osim stakla, sve češće se koristi keramika zbog visoke mehaničke otpornosti i kemijske kompatibilnosti. Nedostaci keramike su niska postojanost prema temperaturnim promjenama, niska rastezna čvrstoća i krhkost. Metali se najčešće upotrebljavaju u obliku legura s drugim metalima i nemetalima zbog boljih kemijskih i mehaničkih svojstava. Polimeri se koriste u obliku polimernih mješavina i u kombinaciji s aditivima poput punila, plastifikatora, UV stabilizatora, antioksidansa i slično. Prednost polimera je relativno niska cijena, jednostavna upotreba i fleksibilnost uređaja. Potrebno je odabrati odgovarajući polimerni materijal jer su polimeri skloni bubrenju i otapanju te ponekad nisu stabilni pri visokim temperaturama i tlakovima.<sup>24,27</sup>

## **2.4 STATIČKE MIJEŠALICE**

S obzirom da je tok u mikro- i milireaktorima najčešće laminaran zbog malog promjera kanala potrebno je osigurati miješanje drugim mehanizmima. Dobro miješanje najlakše je osigurati uporabom statičkih miješalica. Najčešće se to odnosi dizajn reaktora s kompleksnom geometrijom s preprekama i zavojima kako bi se postigao turbulentan tok. U dizajn reaktora moguće je uključiti i kontinuirano razdvajanje i ponovno spajanje tokova što također potiče miješanje slojeva fluida. Miješanje potiču i rebraste strukture na stijenkama kanala te trodimenzionalno grananje kanala.<sup>23,28</sup>

### **2.4.1 Statičke miješalice na principu Teslinih struktura**

Teslina struktura, odnosno ventil kako ju je Tesla izvorno nazvao, služi za regulaciju protoka. Unutrašnjost cijevi sadrži proširenja, udubljenja, izbočine ili pregrade koje u jednom smjeru ne pružaju gotovo nikakav otpor protoku fluida, a u suprotnom smjeru predstavljaju gotovo neprohodnu prepreku. Tesla je svoj izum opisao kao nepovratni ventil za protok fluida gdje tlak prilikom prolaska fluida u jednom smjeru može biti i do 200 puta veći nego u suprotnom smjeru. Eksperimenti provedeni na originalnom dizajnu pokazali su da omjer tlakova dva smjera ipak iznosi samo 2-4.<sup>28</sup>

Ovakve strukture pogodne su za mikro- i milireaktorske sustave jer poboljšavaju miješanje. Miješanje se može značajno poboljšati zahvaljujući ponavljajućem utjecaju suprotnog protoka

u poprečnom smjeru. Višestruko razdvajanje i ponovno spajanje fluida često je dizajnirano s ciljem dodatnog povećanja kontakta slojeva fluida koji struje laminarnim tokom.<sup>29</sup>

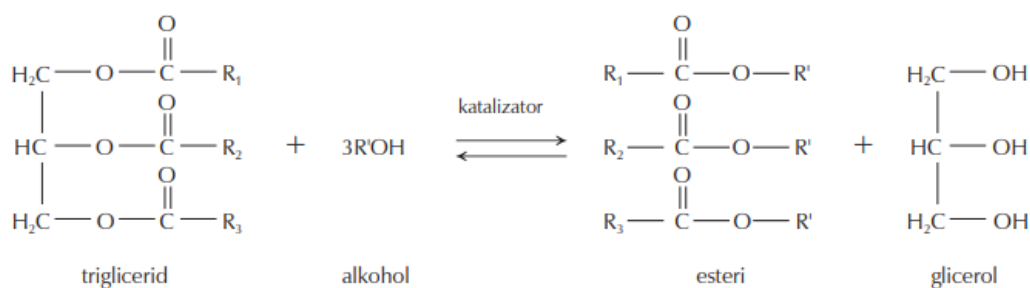
## 2.5 BIODIZEL

U zadnjih nekoliko godina upotreba biodizela kao alternativnog goriva za dizelske motore raste zbog ekoloških, ekonomskih i društvenih razloga. Biodizel se sastoji od zasićenih i nezasićenih alkilnih estera masnih kiselina, kao što su metilni esteri masnih kiselina (engl. *Fatty Acid Methyl Ester*, FAME), koji se najčešće dobivaju bazno kataliziranom transesterifikacijom biljnih ulja ili životinjskih masti. Biodizel se može koristiti čist ili u kombinaciji s fosilnim dizelom. Neka od najvažnijih svojstava biodizela su viskoznost te sklonost polimerizaciji i oksidaciji. Duljine lanca FAME i njihov stupanj nezasićenosti imaju značajan utjecaj na viskoznost i temperaturu kristalizacije biodizela. Pokazalo se da jedna dvostruka veza u lancu FAME povećava viskoznost, dok dvije ili tri dvostruke veze imaju suprotan učinak. Stupanj nezasićenosti smanjuje temperaturu kristalizacije u svim slučajevima, bez obzira na broj dvostrukih veza. Nezasićeni masni spojevi općenito su skloniji oksidaciji od zasićenih stoga brzina oksidacije biodizela ovisi o broju dvostrukih veza. U dugolančanoj FAME, višestruko nezasićeni esteri znatno su osjetljiviji na oksidaciju od jednostruko nezasićenih jer sadrže više metilnih skupina na alilnim pozicijama.<sup>30</sup>

### 2.5.1 Dobivanje biodizela

Biodizel se u industrijskoj proizvodnji može proizvesti na različite načine, a najčešće se primjenjuje proizvodnja procesom transesterifikacije s alkalnim katalizatorom čime se postižu visoki stupnjevi konverzije masti, odnosno ulja u odgovarajuće estere u kratkom vremenu. Transesterifikacija je reakcija masti ili ulja s alkoholom pri čemu nastaju esteri i glicerol. Alkoholi koji se mogu koristiti u transesterifikaciji su metanol, etanol, propanol i butanol. Najčešće se koriste metanol i etanol, a posebno metanol zbog niske cijene i povoljnih fizikalnih, odnosno kemijskih svojstava. Brzo reagira s trigliceridima i dobro otapa natrijev hidroksid (NaOH). Kako bi došlo do završetka reakcije potrebno je osigurati stehiometrijski molarni omjer alkohola i triglicerida minimalno 3 : 1. U praksi, omjer mora biti veći kako bi se postigla ravnoteža maksimalnog prinosa estera. Reakcija može biti katalizirana lužinom, kiselinom ili enzimom. Lužine uključuju natrijevu i kalijevu lužinu te odgovarajuće natrijeve i kalijeve alkoksido, kao što su natrijev metoksid, natrijev etoksid, natrijev propoksid te natrijev butoksid.

Kao kiseli katalizatori najčešće se koriste sumporna kiselina, sulfonska kiselina i klorovodična kiselina. Kao produkti reakcije transesterifikacije nastaju odgovarajući esteri masnih kiselina (biodizel) i glicerol. Jedna molekula triglicerida reagira s tri molekule alkohola pri čemu kao produkt nastaju tri molekule monoalkilnog estera (biodizel) i jedna molekula glicerola (Slika 5.). Reakcija se odvija postepeno, u tri stupnja, te se kao međuprodukti pojavljuju diglicerid i monoglicerid. Prirodna ulja i masti ne mogu se izravno upotrebljavati za rad motora zbog velike viskoznosti. Procesom transesterifikacije viskoznost se približava viskoznosti mineralnih goriva. Oksidacijom biodizela može doći do nastajanja polimernih komponenata visoke molekulske mase, čime se povećava viskoznost. Najzastupljenije grupe masnih kiselina u biodizelu prikazane su u tablici 1. Kratica masnih kiselina sadrži samo broj atoma ugljika i broj dvostrukih veza u njima.<sup>31-33</sup>



**Slika 5.** Transesterifikacija masnih kiselina<sup>31</sup>

**Tablica 1.** Najzastupljenije grupe masnih kiselina u biodizelu<sup>34</sup>

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

## 3 EKSPERIMENTALNI DIO

---

### 3.1 MATERIJALI I KEMIKALIJE

Materijal korišten za aditivnu proizvodnju:

- PAK Clear, Formlabs, inc.

Kemikalije korištene za dobivanje biodizela:

- Suncokretovo ulje, Zvijezda plus d.o.o., Hrvatska

- Metanol, GRAM - MOL d.o.o., Hrvatska

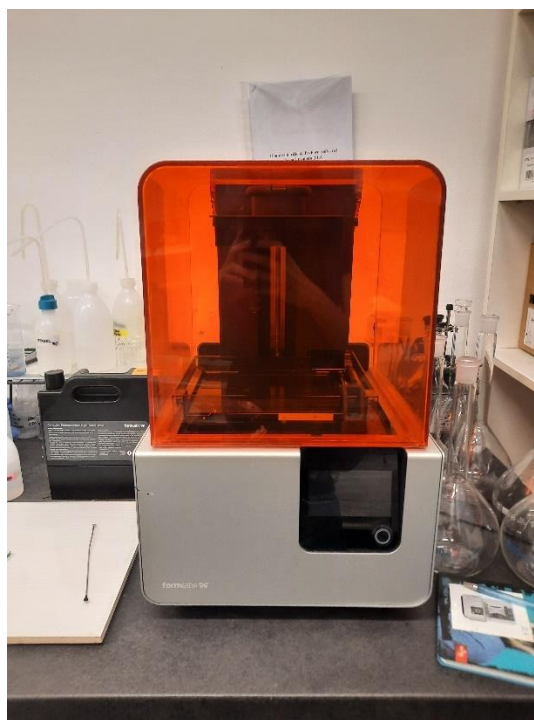
- Kalijev hidroksid, p.a., T.T.T. d.o.o., Hrvatska

Za izradu reaktor SLA tehnologijom 3D-ispisa korištena je Formlabs kapljevita akrilatna smola. PAK je akrilatna smola koju čine akrilatni i metakrilatni monomeri, akrilatni oligomeri i fotoinicijatori. Kapljevita smola se osvjetljuje svjetlošću valne duljine 405 nm te fotoinicijator započinje fotopolimerizaciju, smola očvršćuje i nastaje gotovi predmet.

### 3.2 SLA PISAČ

Form 2 3D-pisač proizvođača Formlabs (Slika 6.) model izrađuje predmete SLA tehnologijom. Predmet dizajniramo u CAD programu Fusion 360, a datoteku spremamo u STL formatu. STL datoteku otvaramo u PreForm *sliceru* za pisač Form 2 i model se sprema u FORM datoteci. FORM datoteka sadrži informacije o smjeru lasera, rezoluciji ispisa, gustoći i pozicioniranju potpornih struktura, vrsti smole, broju slojeva itd.

SLA tehnologija koristi laser kao izvor svjetlosti valne duljine 405 nm koja spada u vidljivi dio spektra svjetlosti. Nakon ispisa, predmet se ispire izopropanolom kako bi se uklonio sav višak smole.

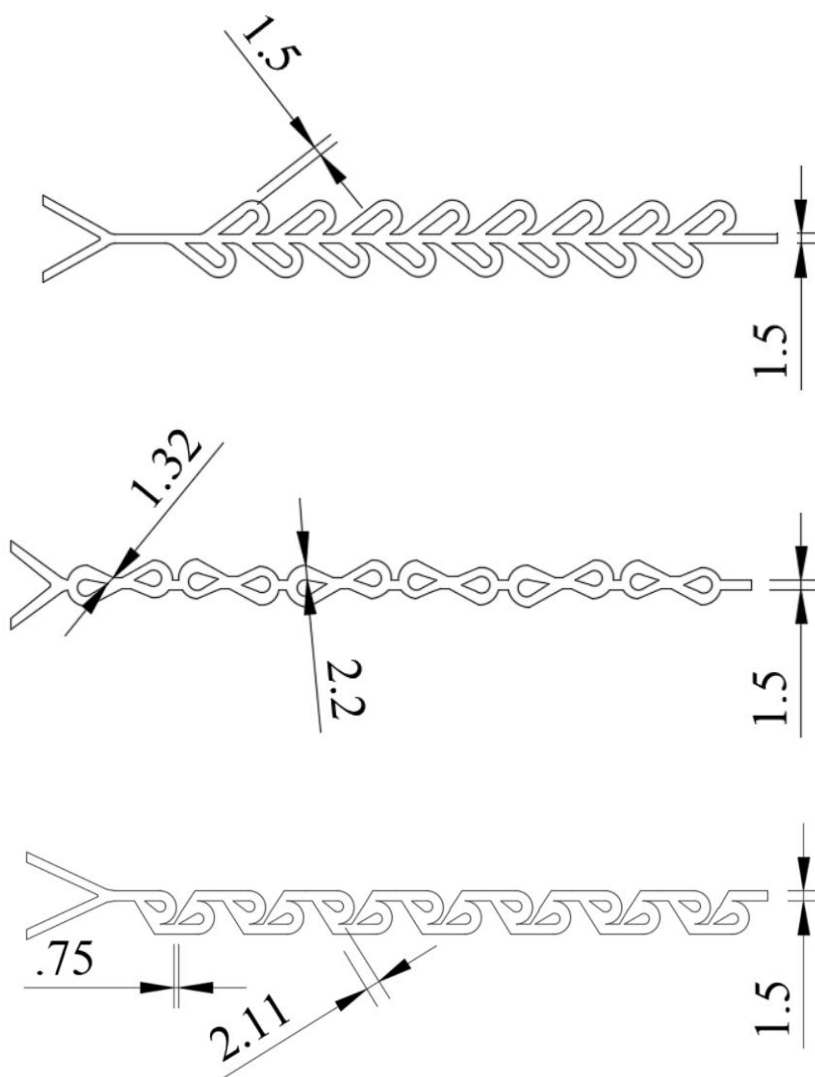
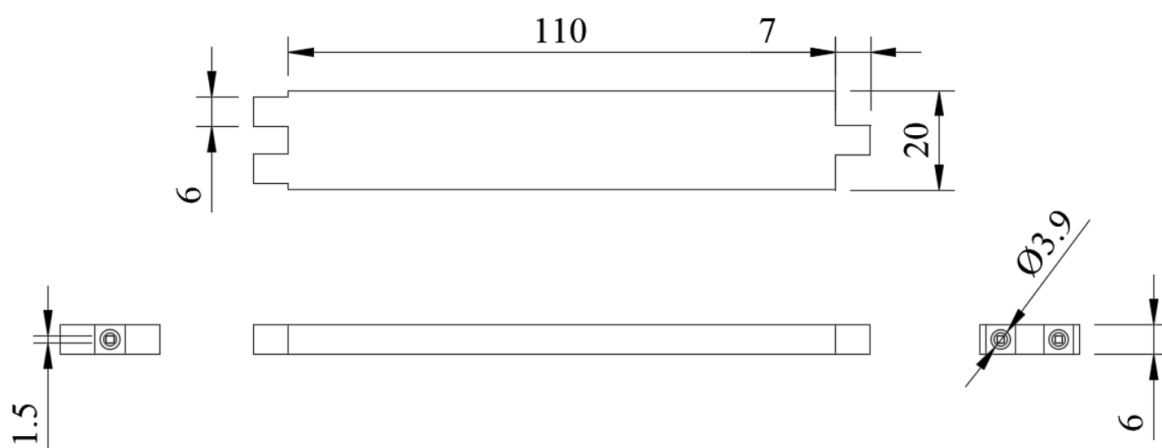


**Slika 6.** 3D-pisač Form 2 tvrtke Formlabs

### **3.3 RAČUNALNI PROGRAMI**

#### **3.3.1 Fusion 360**

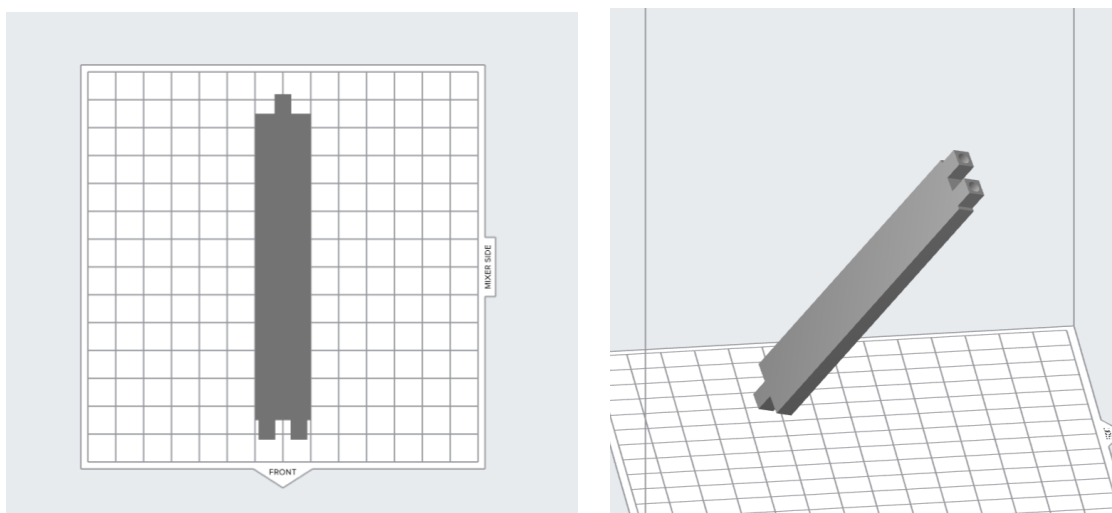
Fusion 360 tvrtke Autodesk korišten je kao program za dizajn milireaktora. Dizajnirana su tri reaktora sa statičkim miješalicama na principu Teslinih struktura. Prvi reaktor s kanalima u obliku jednostavnijih Teslinih struktura, drugi s kanalima u obliku Teslinih struktura oblika "osmice" i treći s kanalima u obliku složenijih Teslinih struktura. Svi milireaktori sadrže dva ulaza za reaktante i jedan izlaz za produkt. Vanjske dimenzije svih milireaktora bez konektora iznose 110 mm x 20 mm x 6 mm kao što je prikazano na slici 7. Zbog kompleksne geometrije promjeri kanala unutar reaktora variraju od 0,75 mm do 2,20 mm. Pomoću programa Fusion 360 izračunati su teorijski reakcijski volumeni milireaktora koji iznose:  $V_{\text{jednostavniji}} = 761,460 \text{ mm}^3$  za milireaktor s jednostavnijim Teslinim strukturama,  $V_{\text{osmica}} = 491,145 \text{ mm}^3$  za milireaktor s Teslinim strukturama oblika "osmice" i  $V_{\text{složeniji}} = 627,376 \text{ mm}^3$  za milireaktor sa složenijim Teslinim strukturama. Statičke miješalice trebale bi poboljšati miješanje reaktanata tijekom reakcije, a samim time i pospješiti kemijsku reakciju.



**Slika 7.** Shematski prikaz reaktora

### 3.3.1 PreForm

PreForm (Slika 8.) je program, *slicer*, koji pretvara STL datoteke u FORM vrstu datoteke za 3D-ispis na Form 2 pisaču. Ovim računalnim programom omogućeno je podešavanje postavki ispisa kao što su rezolucija, veličina modela, debljina jednog sloja, vrsta ispune i količina potporne strukture koju je potrebno stvoriti kako bi 3D-pisač pravilno ispisao model.<sup>11</sup>

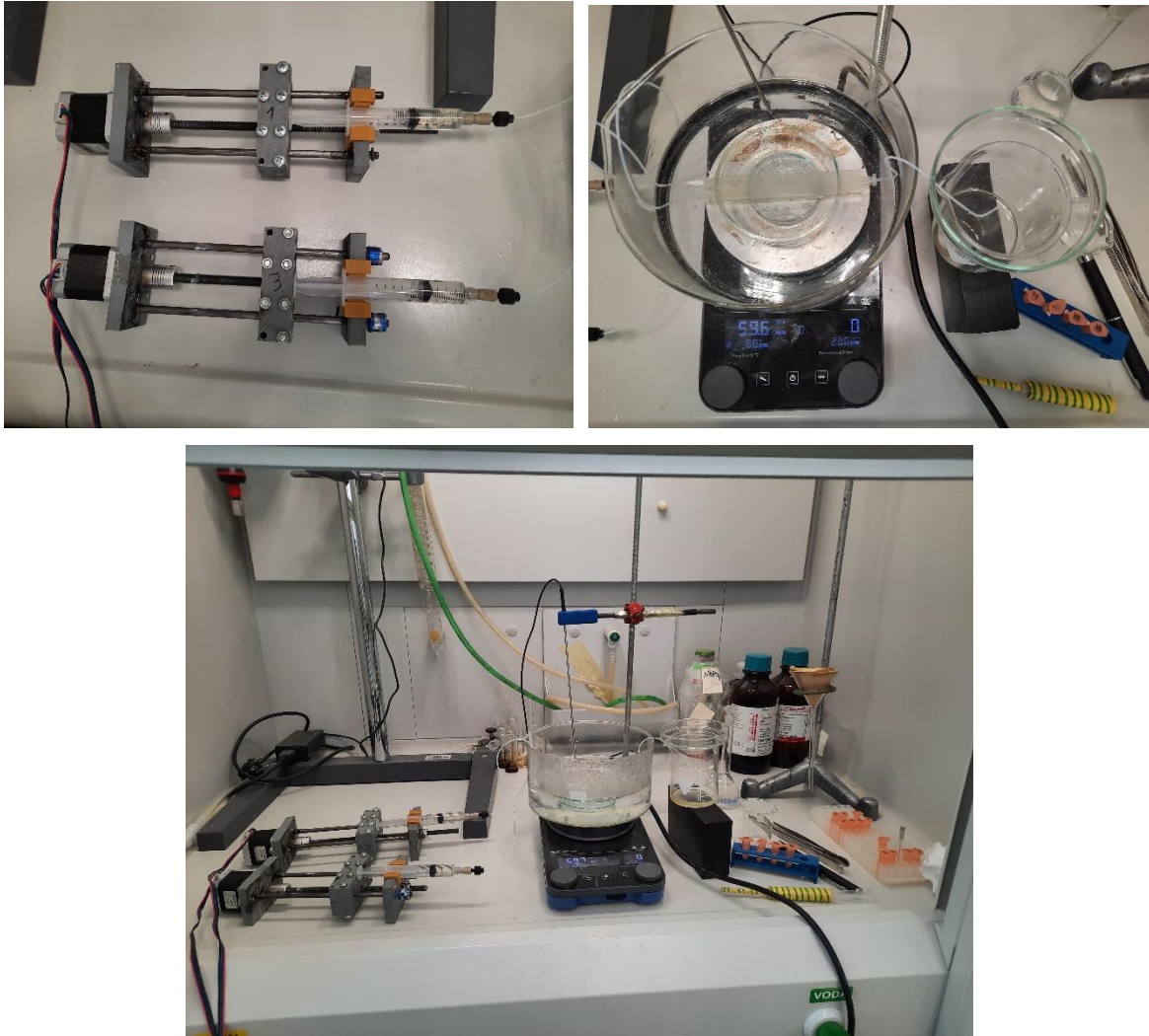


Slika 8. Prikaz milireaktora u PreForm programu

## 3.4 SINTEZA BIODIZELA

Sinteza biodizela (engl. *Fatty Acid Methyl Ester*, FAME) provodila se u 3D-ispisanim milireaktorima. Sinteza se odvijala u digestoru zbog upotrebe metanola. Za provedbu sinteze biodizela korištene su dvije klipne pumpe koje služe za osiguravanje protoka reaktanata u milireaktoru. Na svaku od njih postavljene su šprice volumena 10 mL. Jedna šprica napunjena je suncokretovim uljem, a druga otopinom metanola i kalijeva hidroksida. Šprice su s milireaktorima bile povezane teflonskim cjevčicama koje su na krajevima spojene na polipropilenske konektore. Polipropilenski konektori stavljaju se u konus konektora milireaktora te ih se izvana pričvršćuje smolom. Milireaktor je postavljen u vodenu kupelj u kojoj se magnetskom miješalicom održavala temperatura od  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aparatura za sintezu biodizela prikazana je na slici 9.





**Slika 9.** Aparatura za provođenje reakcije sinteze biodizela

Podrešen je protok u špicama prema prethodno određenim reakcijskim volumenima milireaktora (Tablica 4.). Prilikom pokretanja pumpi ili promjene protoka čekalo se  $4\tau$ , odnosno četiri vremena zadržavanja kako bi se postiglo stacionarno stanje prije početka sakupljanja uzorka u vijalu. Vremena zadržavanja bila su: 1 min, 2 min, 4 min i 6 min. Protoci metanola i ulja po vremena zadržavanja prikazani su u tablici 2.

Dobiveni produkt skupljao se u vijalama od 1,5 mL u koje prethodno dodano 0,5 mL klorovodične kiseline koncentracije  $C_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/L}$  koja služi za zaustavljanje reakcije. Prije analize na FTIR-u uzorci su centrifugirani 5 minuta na 14000 o/min kako bi se odvojio biodizel od vodene faze.

**Tablica 2.** Protoci metanola i ulja po vremena zadržavanja

Milireaktor	Vrijeme zadržavanja, $\tau$ (min)	Protok ulja, $Q_{ulje}$ ( $\mu\text{L} / \text{min}$ )	Protok metanola, $Q_{\text{MeOH}}$ ( $\mu\text{L} / \text{min}$ )
<b>Tesla jednostavni</b>	1	495	124
	2	247	62
	4	124	31
	6	83	21
<b>Tesla 8</b>	1	374	93
	2	187	47
	4	93	23
	6	62	16
<b>Tesla složeni</b>	1	396	99
	2	198	50
	4	99	25
	6	66	17

## 3.5 KARAKTERIZACIJA BIODIZELA

### 3.5.1 FTIR analiza

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) je kvalitativna metoda koja se zasniva na prolasku infracrvenog zračenja kroz uzorak. Dio zračenja apsorbiran je od strane uzorka, a dio prolazi kroz njega. Dobiva se infracrveni spektar koji predstavlja molekulsku apsorpciju ili transmitanciju, te je karakterističan za svaku molekulu („otisak prsta“ molekule). Analiza je brza, nedestruktivna i ne zahtjeva posebnu pripremu uzorka.<sup>35</sup>



**Slika 10.** PerkinElmer Spectrum One infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

FTIR spektri snimljeni su na spektrofotometru PerkinElmer Spectrum One opremljenom s ATR (prigušena totalna refleksija, engl. *Attenuated Total Reflection*) dodatkom, u mjernom području od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $600\text{ cm}^{-1}$  (Slika 10.). Mjerenje je provedeno postavljanjem kapi uzorka na ATR kristal. Snimljeni su spektri uzoraka dobivenih sintezom u milireaktorima i spektri čistog ulja i FAME (biodizela) koji su služili kao reference.

Karakteristične skupine koje uzrokuju razlike u spektrima između ulja i biodizela navedene su u Tablici 3. Pomoću njih, odnosno promjena u apsorpciji, može se pratiti napredovanje reakcije.

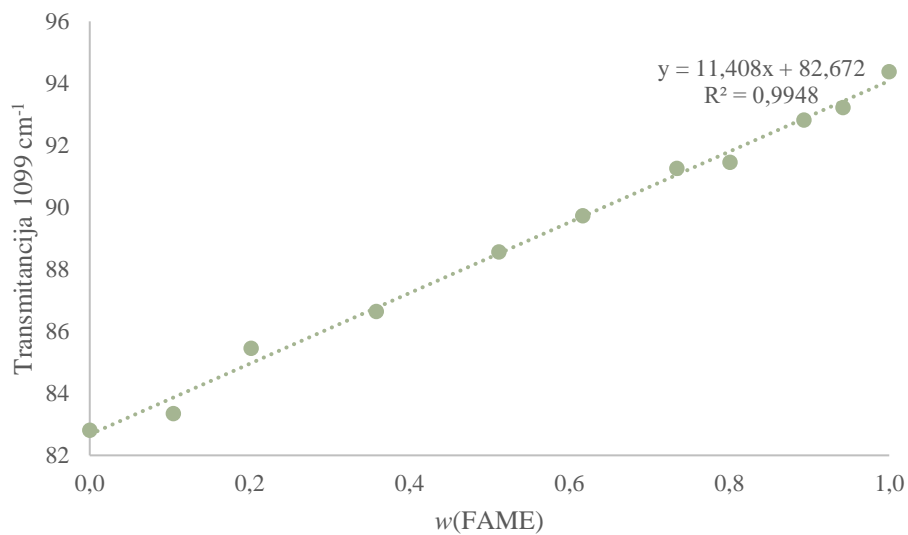
**Tablica 3.** Karakteristične skupine ulja i biodizela<sup>36</sup>

Maksimum apsorpcije / $\text{cm}^{-1}$	Skupina	FAME (ester masne kiseline)	Ulje (trigliceridi)
1445	$\text{CH}_3$ asimetrično savijanje	+	-
1370 - 1400	$\text{OCH}_2$ grupa u glicerolnim skupinama glicerida	-	+
1238 - 1248	O-H deformacija	+	+
1200	O- $\text{CH}_3$ rastezanje	+	-
1170	C-O-C rastezanje, C-C rastezanje	+	+
1100	O- $\text{CH}_2$ -C asimetrično savijanje	-	+

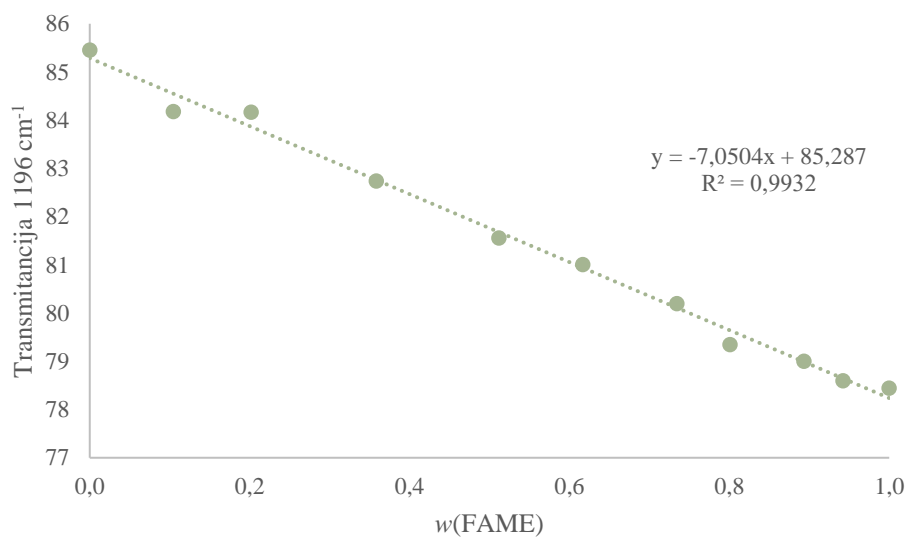
Konverzija FTIR metodom određuje se iz baždarnog dijagrama dobivenog reakcijom u šaržnom reaktoru. Baždarni dijagram izrađen je s otopinama poznatog udjela biodizela i ulja.

Biodizel i suncokretovo ulje razlikuju se po karakterističnim vrpčama s maksimumima na  $1099 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1196 \text{ cm}^{-1}$  i  $1436 \text{ cm}^{-1}$ . Karakteristična vrpca za biodizel je u području spektra oko  $1436 \text{ cm}^{-1}$  što odgovara asimetričnom istezanju  $-\text{CH}_3$  skupine. Značajna razlika je i u području oko  $1196 \text{ cm}^{-1}$  koje odgovara O- $\text{CH}_3$  rastezanju metilne skupine, a također je karakteristična vrpca za biodizel. U području  $1099 \text{ cm}^{-1}$  razlike u spektrima odgovaraju vibraciji O- $\text{CH}_2$ -C skupine i njenom asimetričnom savijanju što je karakteristično za ulje, a s povećanjem udjela biodizela raste transmitancija u tom području<sup>37</sup>

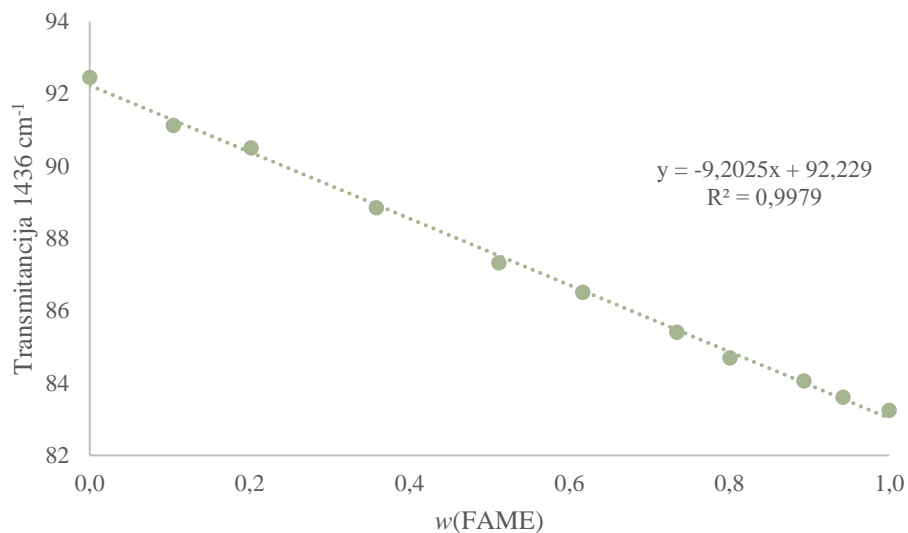
Baždarne krivulje prikazane su kao ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za područja  $1099 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 11.),  $1196 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 12.) te  $1436 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 13.).



**Slika 11.** Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu s vrhom na 1099 cm<sup>-1</sup>



**Slika 12.** Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu s vrhom na 1196 cm<sup>-1</sup>



**Slika 13.** Baždarni dijagram ovisnosti transmitancije o udjelu biodizela za vrpcu s vrhom na 1436 cm<sup>-1</sup>

### 3.5.2 DSC analiza

Određivanje toplinskih svojstava provodi se diferencijalnim pretražnim kalorimetrom (DSC), uređajem Mettler Toledo 823<sup>e</sup> (Slika 14.), a rezultati se analiziraju STARe softverom.



Slika 14. Mettler Toledo 823<sup>e</sup>

DSC je toplinska metoda određivanja temperature i toplinskih tokova povezanih s faznim i ostalim promjenama u materijalima. Mjere se razlike protoka topline kroz posudicu s uzorkom i praznu referentnu, a rezultat se prikazuje kao funkcija temperature ili vremena. Razlike u protoku topline javljaju se kad uzorak apsorbira ili otpusti toplinu te zbog toplinskih učinaka kao što su otapanje, kristalizacija, kemijska reakcija, polimorfni prijelazi, isparavanje i drugi procesi.<sup>38</sup>

Uvjeti provođenja DSC analize su:

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-ISPIS MILIREAKTORA

Ispitana je mogućnost 3D-ispisa milireaktora sa statičkim miješalicama. 3D-ispis sva tri milireaktora sa statičkim miješalicama bio je uspješan iz prvog pokušaja.

Uspješno ispisani milireaktori prikazani su na slici 15. Za daljnju provedbu eksperimenta izračunati su im stvarni reakcijski volumeni kako bi se moglo zadati vrijeme zadržavanja. Za račun korištena je formula:

$$V_{\text{stvarni reakcijski}} = \frac{m(\text{puni}) - m(\text{prazni})}{\rho(\text{vode})}$$

Dobiveni volumeni uspoređeni su s teorijskim reakcijskim volumenima u Tablici 4.



**Slika 15.** Prikaz ispisanih milireaktora: A) reaktor s Teslinim strukturama oblika "osmice", B) reaktor s jednostavnijim Teslinim strukturama, C) reaktor sa složenijim Teslinim strukturama



**Tablica 4.** Teorijski i stvarni reakcijski volumeni reaktora

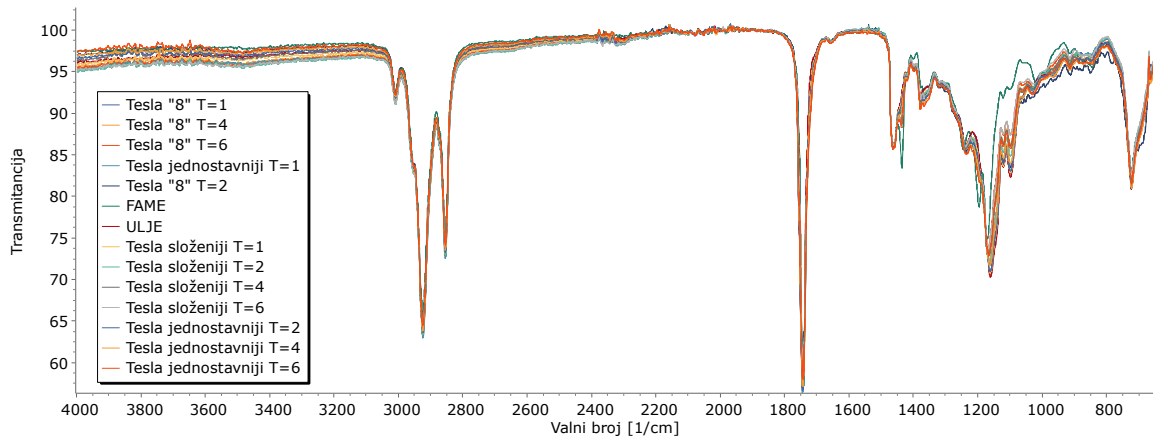
Milireaktor	Milireaktor Tesla jednostavni	Milireaktor Tesla složeni	Milireaktor Tesla "8"
Teorijski reakcijski volumen (mm <sup>3</sup> )	761,46	627,38	494,15
Stvarni reakcijski volumen (mm <sup>3</sup> )	618,73	495,12	467,43
Razlika (%)	-18,74	-21,08	-5,41

Iz tablice 4. možemo uočiti da su stvarni reakcijski volumeni manji od teorijskih. Razlike u reakcijskim volumenima najvjerojatnije su posljedica nepreciznosti prilikom ispisa zbog malih dimenzija i složene geometrije kanala reaktora.

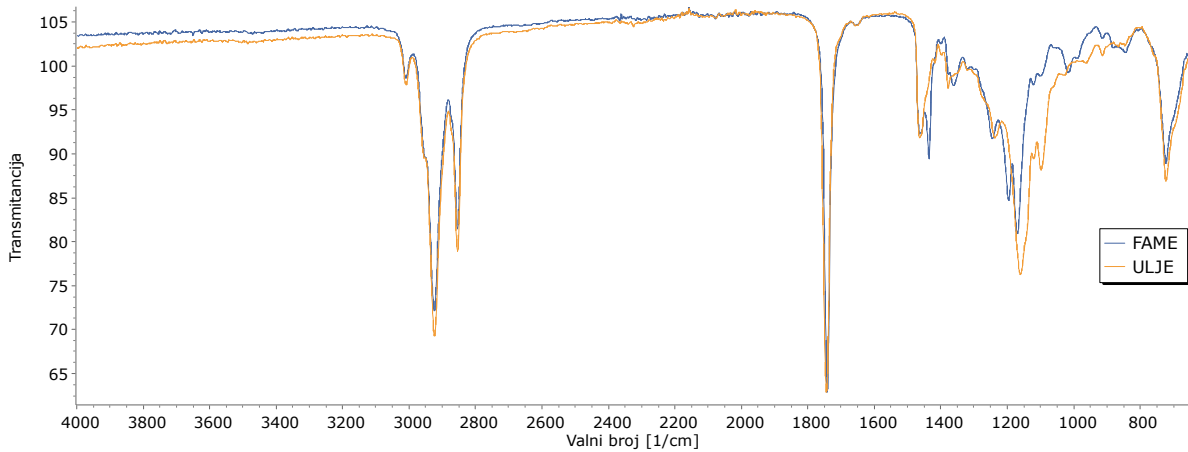
Nakon ispisa milireaktori su očišćeni i premazani smolom kako bi se postigla bolja prozirnost. Sinteza je uspješno provedena za sve reaktore. Reaktori su bili dovoljno otporni na agresivno djelovanje metanola te nije dolazilo do pucanja stijenki reaktora.

## 4.2 ODREĐIVANJE KONVERZIJE FTIR ANALIZOM

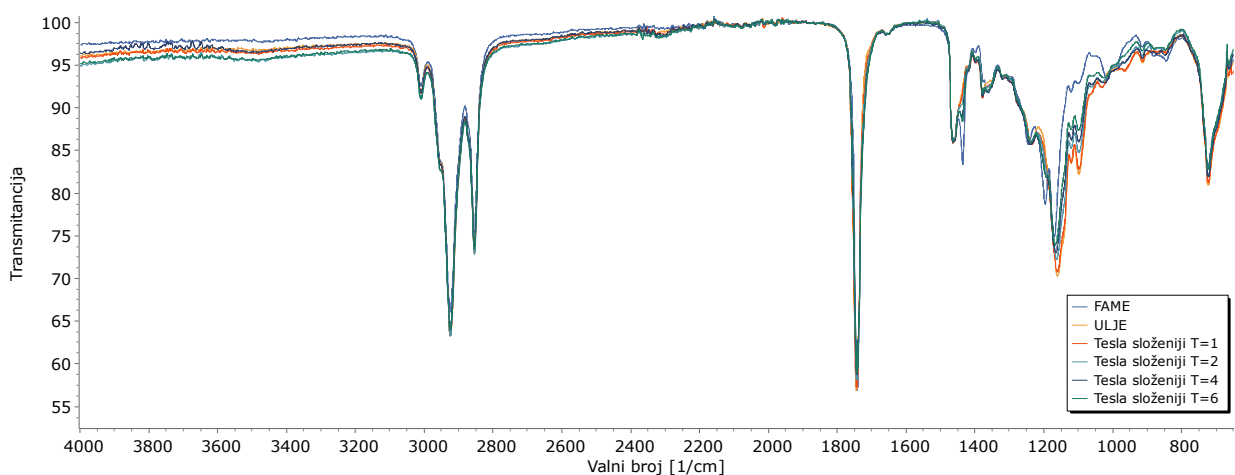
Određivanje konverzije reakcija dobivanja biodizela iz suncokretovog ulja provedeno je FTIR analizom. Snimljeni su FTIR spektri čistog suncokretovog ulja i FAME te svih uzoraka dobivenih sintezom u milireaktorima pri svim vremenima zadržavanja. Konverzija se dobiva iz baždarnih dijagrama uvrštavanjem transmitancija pri određenim maksimumima vrpce koje su karakteristične za biodizel. Za izračun konverzija korištena je vrijednost transmitancije na 1196 cm<sup>-1</sup> koja je karakteristična za biodizel. Na slici 16. prikazani su spektri svih uzoraka. Na slici 17. prikazani su spektri čistog ulja i FAME i jasno se mogu vidjeti razlike u područjima karakterističnih vrpce s maksimumima na 1099 cm<sup>-1</sup>, 1196 cm<sup>-1</sup> i 1436 cm<sup>-1</sup>.



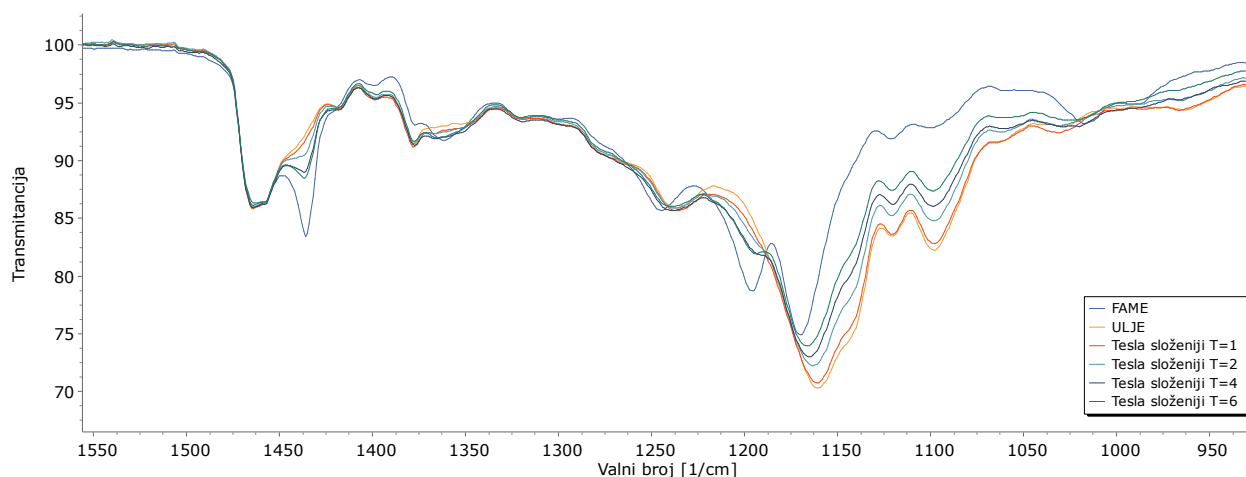
**Slika 16.** FTIR spektri svih uzoraka iz reaktora pri svim vremenima zadržavanja te ulja i FAME



**Slika 17.** FTIR spektri ulja i FAME

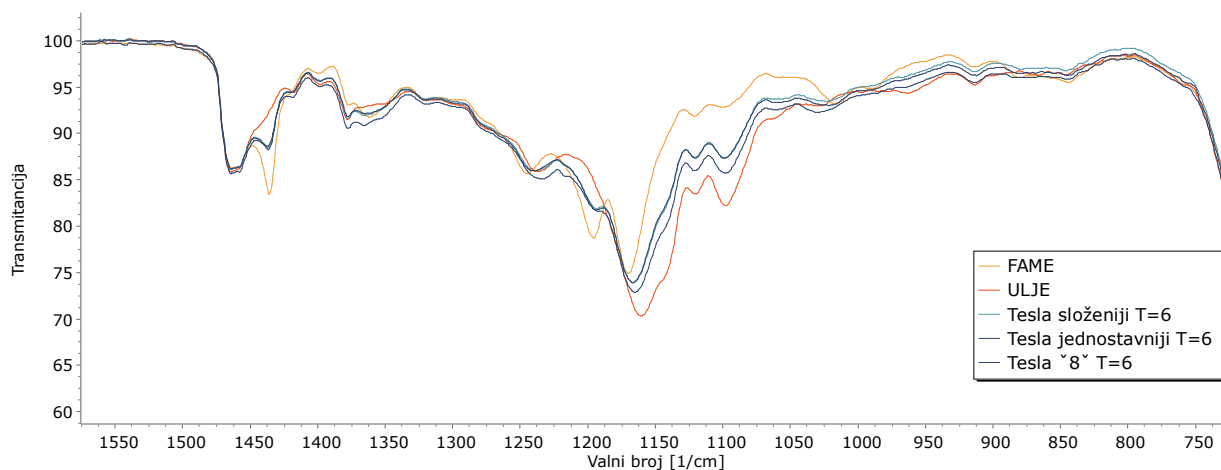


**Slika 18.** FTIR spektri uzoraka iz reaktora sa složenijim Teslinim strukturama



**Slika 19.** FTIR spektri uzoraka iz reaktora sa složenijim Teslinim strukturama u području karakterističnih vrpca

Na slikama 18. i 19. vidljivo je da se transmitancija na području valnih brojeva  $1436\text{ cm}^{-1}$  i  $1196\text{ cm}^{-1}$  smanjuje povećanjem udjela FAME u uzorku, dok na području valnog broja  $1099\text{ cm}^{-1}$  raste. Iz dijagrama je vidljivo da konverzija FAME raste s povećanjem vremena zadržavanja.

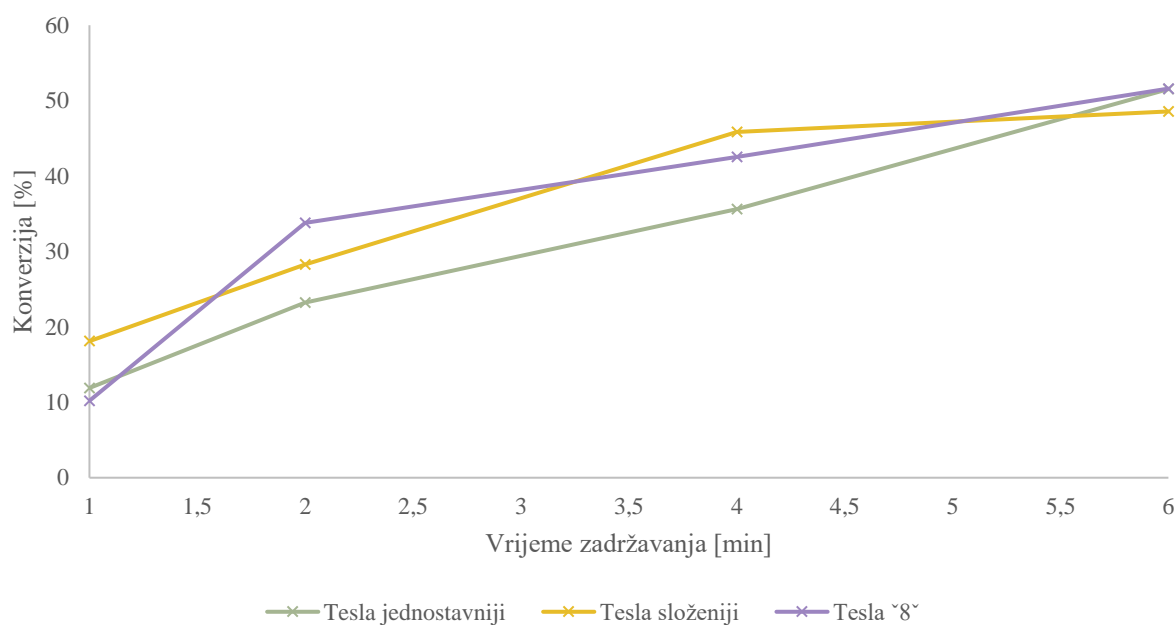


**Slika 20.** FTIR spektri uzorka iz svih reaktora u području karakterističnih vrpca pri najdužem vremenu zadržavanja na području karakterističnih vrpca

Na slici 20. prikazani su FTIR spektri uzoraka sva tri reaktora pri najdužem vremenu zadržavanja i vidljivo je da su vrijednosti transmitancija na područjima karakterističnih vrpca podjednake što ukazuje na podjednake konverzije kod sva tri reaktora.

**Tablica 5.** Prikaz konverzije FTIR analize

Milireaktor	Vrijeme zadržavanja $\tau$ (min)	Konverzija (%)
<b>Tesla jednostavniji</b>	1	12
	2	23
	4	36
	6	52
<b>Tesla složeniji</b>	1	18
	2	28
	4	46
	6	49
<b>Tesla „8“</b>	1	10
	2	34
	4	43
	6	52



**Slika 21.** Prikaz ovisnosti konverzije o vremenu zadržavanja za sva tri reaktora

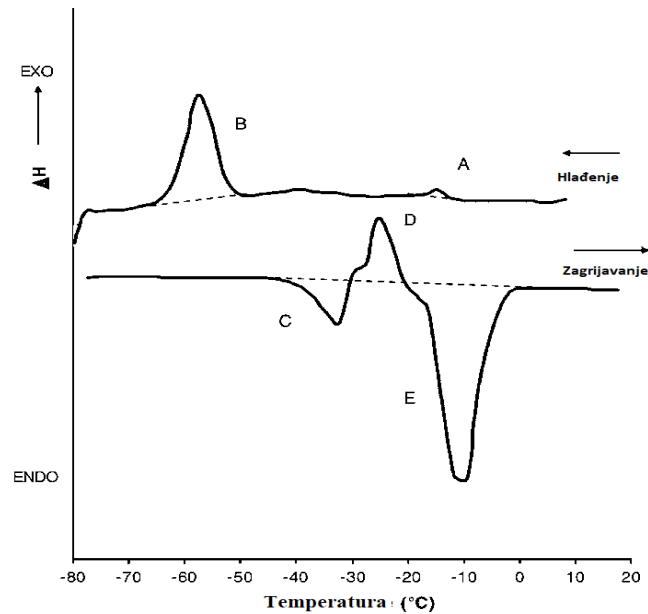
Konverzije pri manjim vremenima zadržavanja variraju među reaktorima kao što je vidljivo u tablici 5. i na slici 21. Pri vremenima zadržavanja od 1 i 4 minute najveću konverziju ima reaktor sa složenijim Teslinim strukturama, a pri vremenu zadržavanja od 2 minute reaktor s Teslinim strukturama u obliku „osmice“. Najveću konverziju pokazali su reaktor s Teslinim strukturama u obliku „osmice“ i reaktor s jednostavnijim Teslinim strukturama pri vremenu zadržavanja od 6 minuta.

### **4.3 DSC ANALIZA**

Provedena je DSC analiza uzoraka iz svih reaktora pri svim vremenima zadržavanja te čistih uzoraka ulja i FAME. Dobivene krivulje rastavljene su na prvi i treći segment, odnosno krivulje hlađenja i zagrijavanja.

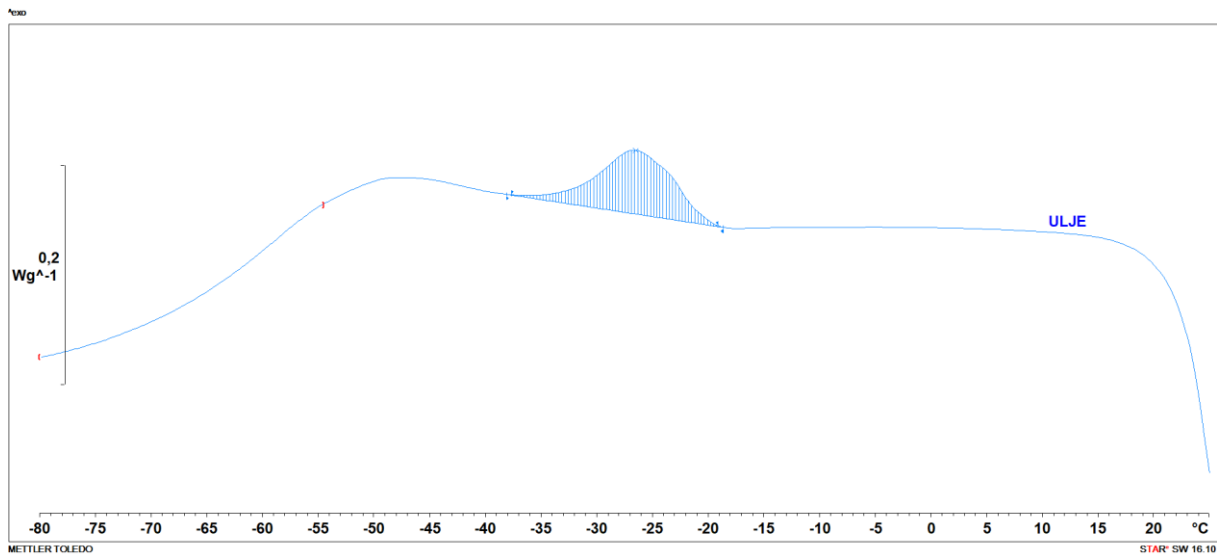
#### **4.3.1 Ulje i FAME**

Slika 22. pokazuje krivulje hlađenja i zagrijavanja suncokretovog ulja od 20 °C do -80 °C i obrnuto. Krivulja hlađenja prikazuje dva egzotermna vrha (A–B) povezana s dva različita događaja kristalizacije. Prvi se pojavljuje pri -11,5 °C i može se pripisati faznom prijelazu malog udjela zasićenih masnih kiselina kao što su palmitinska i stearinska kiselina. Prikazan je drugi egzotermni vrh pri -51,1 °C koji odgovara faznom prijelazu frakcije visoko nezasićenog ulja niskog tališta. Tijekom zagrijavanja krivulja pokazuje jednu endotermnu promjenu (C) na -37,8 °C nakon čega slijedi egzotermna promjena na -31,5 °C (D). Ovo vjerojatno ukazuje na to da se dio kristala nastao tijekom hlađenja rastali i rekristalizira u stabilnije polimorfne strukture. Na kraju, daljnje povećanje temperature uzrokuje daljnje taljenje svih kristala (E) s vrhom na -16,5 °C.<sup>39</sup>



**Slika 22.** Krivulje hlađenja i zagrijavanja suncokretovog ulja od 20 °C do -80 °C i obrnuto<sup>39</sup>

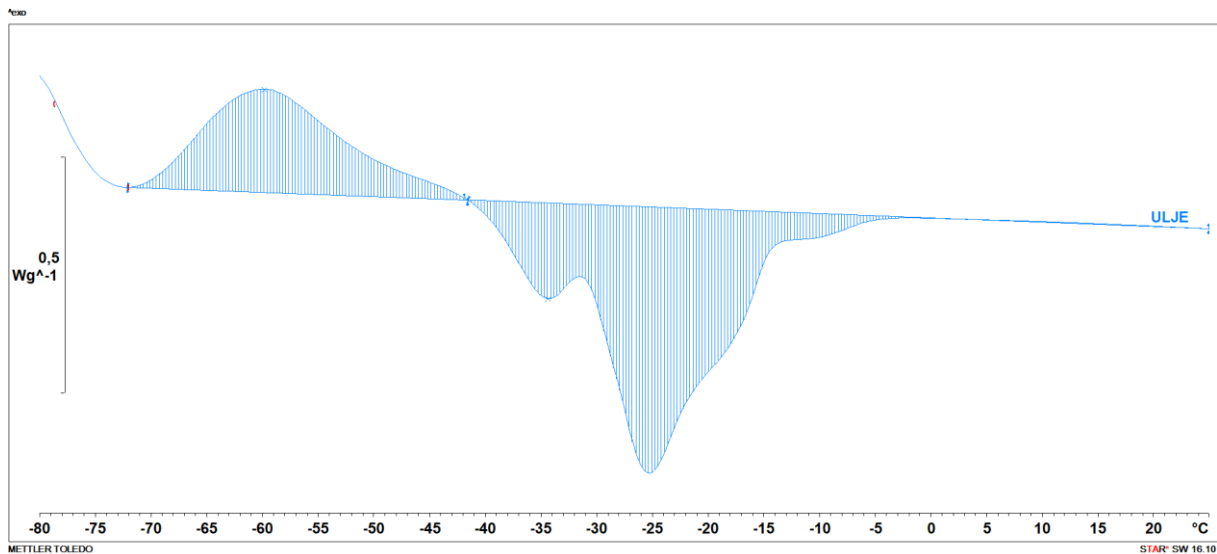
Na slici 23. prikazana je krivulja ulja pri hlađenju i možemo uočiti fazni prijelaz s maksimumom pri -25 °C koji odgovara kristalizaciji.



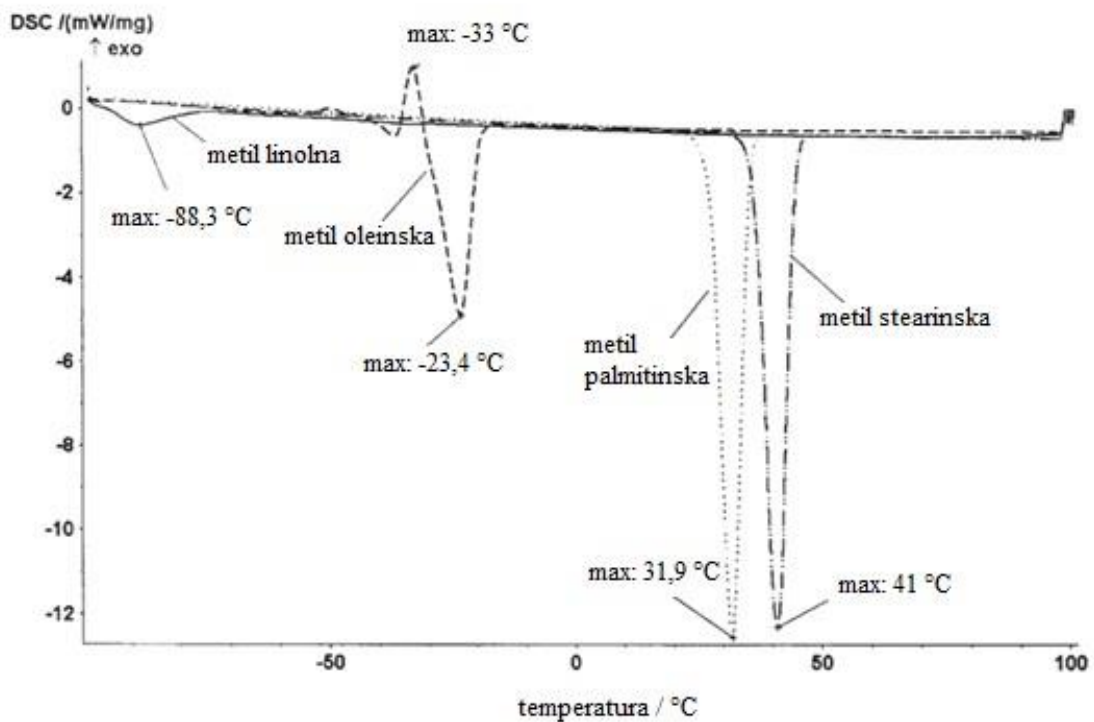
**Slika 23.** Krivulja hlađenja za uzorak ulja

Na slici 24. prikazana je krivulja ulja pri zagrijavanju i možemo uočiti egzotermnu promjenu koja odgovara kristalizaciji te endotermnu promjenu koja odgovara taljenju. Maksimum se javlja pri temperaturi -60 °C, a minimumi pri -25 °C i -36 °C. Pojava kristalizacije može ukazivati na to da se dio kristala koji je nastao tijekom hlađenja rastalio i ponovno kristalizirao

u stabilnije polimorfne strukture. Nakon kristalizacije uslijedilo je taljenje svih prisutnih kristala.<sup>39</sup>

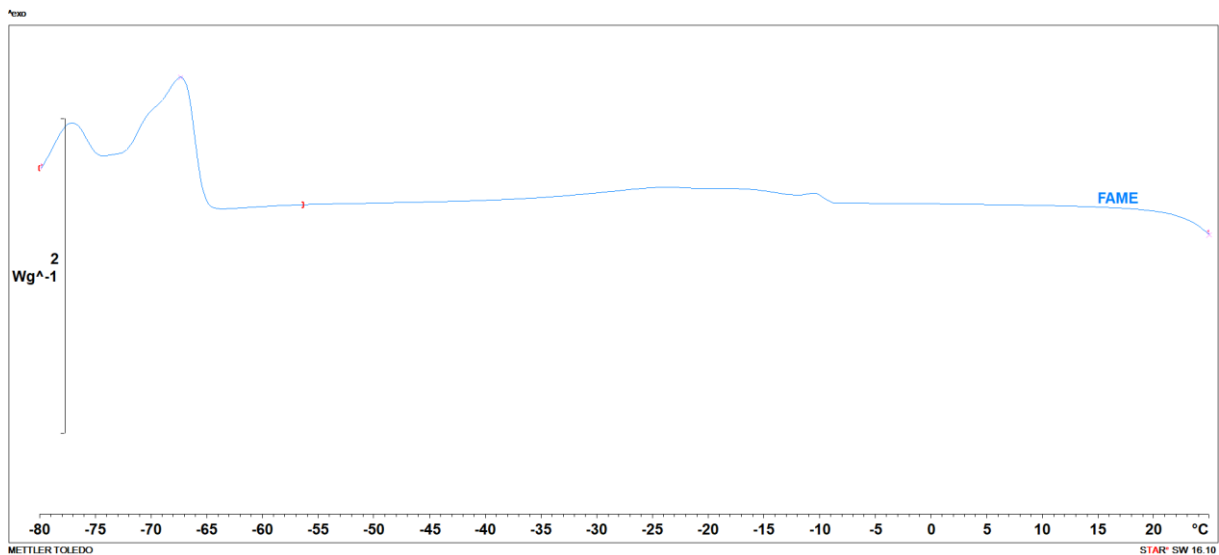


Slika 24. Krivulja zagrijavanja uzorka ulja



Slika 25. Rezultat DSC analize metilnih estera masnih kiselina dobivenih iz suncokretovog ulja<sup>37</sup>

Slika 25. prikazuje rezultat DSC analize metilnih estera masnih kiselina dobivenih iz suncokretovog ulja. Endotermni minimum metilnog estera linolne kiseline je pri temperaturi od oko  $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Metilni ester oleinske kiseline je drugačiji jer sadrži dva minimuma. Egzotermni maksimum pri  $-33,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  i endotermni minimum pri  $-23,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Egzotermni maksimum povezan je s preslagivanjem molekula dok je endotermni maksimum povezan s fizičkom transformacijom. Metilni ester linolne kiseline i metilni ester oleinske kiseline imaju minimum ispod  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok metilni ester palmitinske kiseline i metilni ester stearinske kiseline imaju prisutne minimume u području iznad  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Endotermni minimum metilnog estera palmitinske kiseline je pri  $31,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a endotermni minimum metilnog estera stearinske kiseline je pri  $41,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  <sup>40</sup>

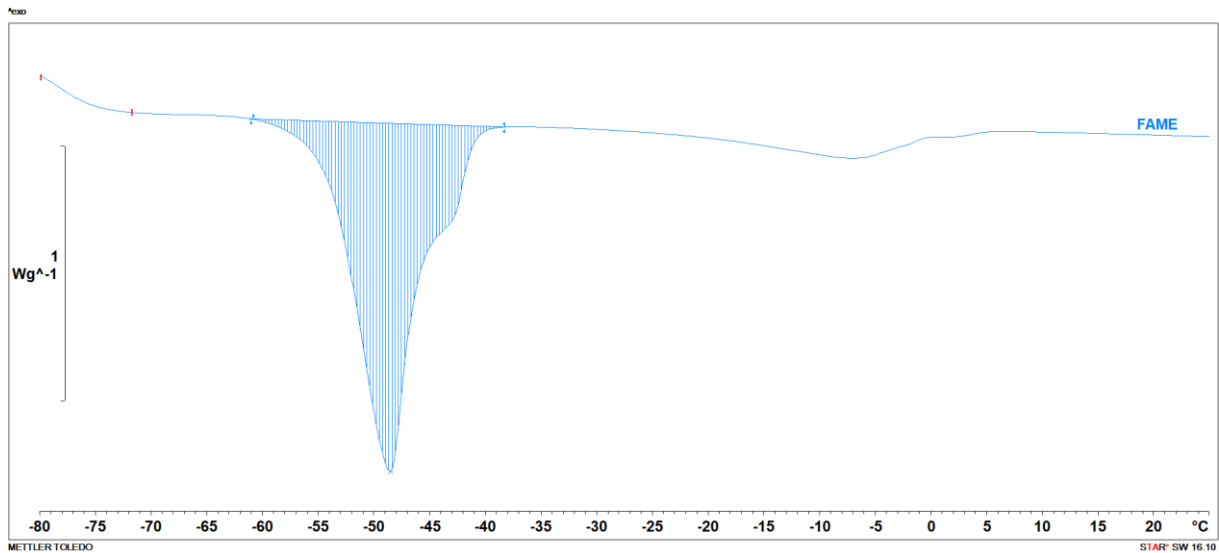


**Slika 26.** Krivulja hlađenja za uzorak FAME

Slika 26. prikazuje krivulju FAME pri hlađenju i može se uočiti egzotermni prijelaz koji odgovara kristalizaciji s maksimumom na  $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Fazni prijelaz završava izvan mjernog područja te zbog toga integracija nije moguća.

Krivulja zagrijavanja (Slika 27.) pokazuje fazni prijelaz koji odgovara taljenju s minimumom na  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$



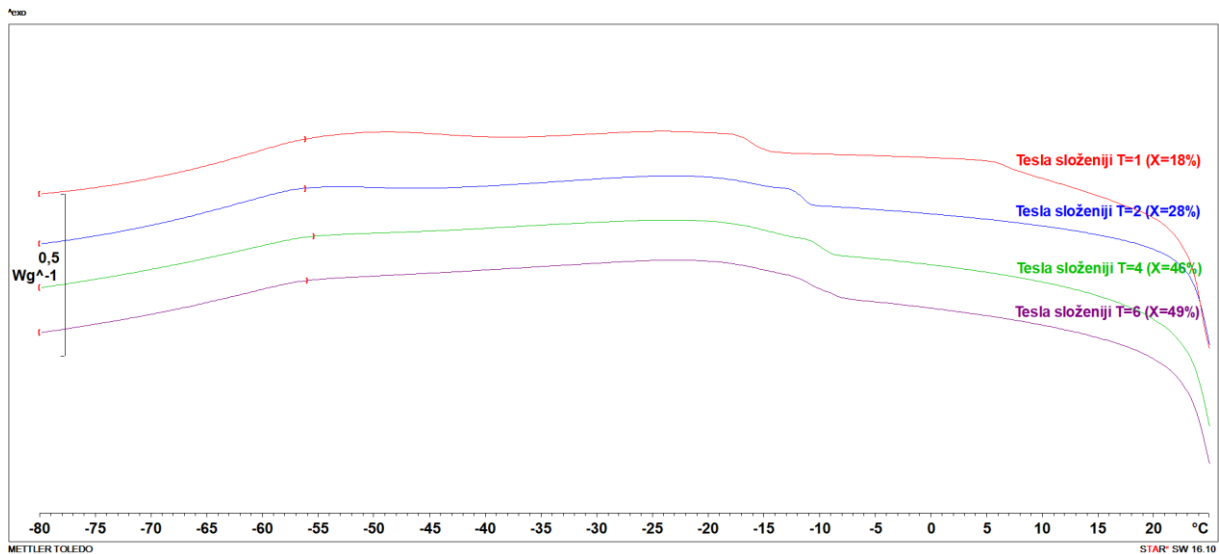


**Slika 27.** Krivulja grijanja za uzorak FAME

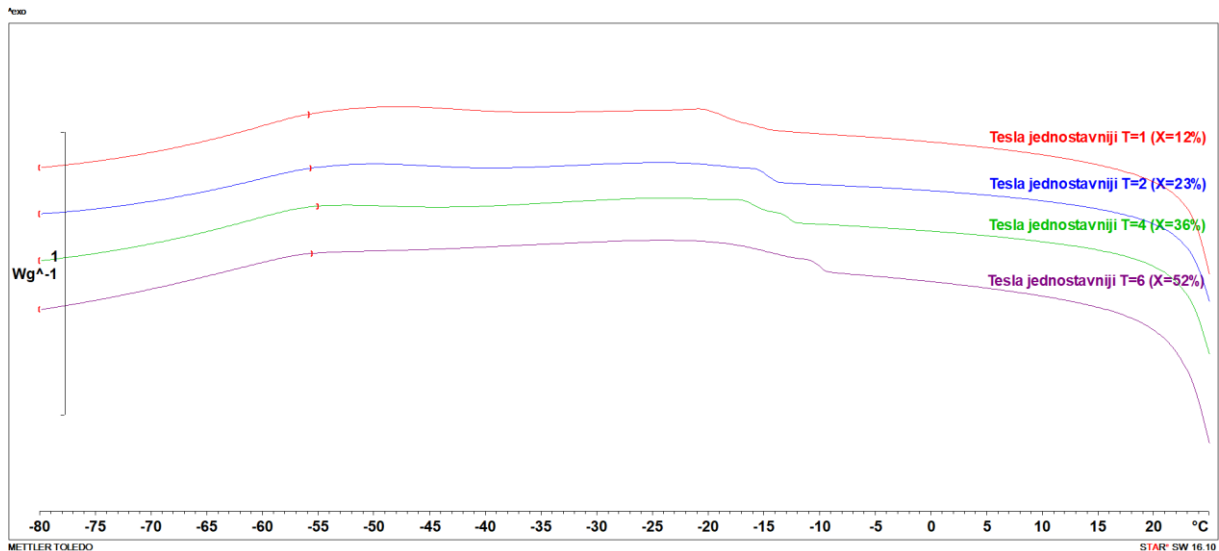
Na području faznih promjena ulja i FAME promatrat će se promjene na krivuljama uzoraka iz reaktora.

#### 4.3.2 Hlađenje

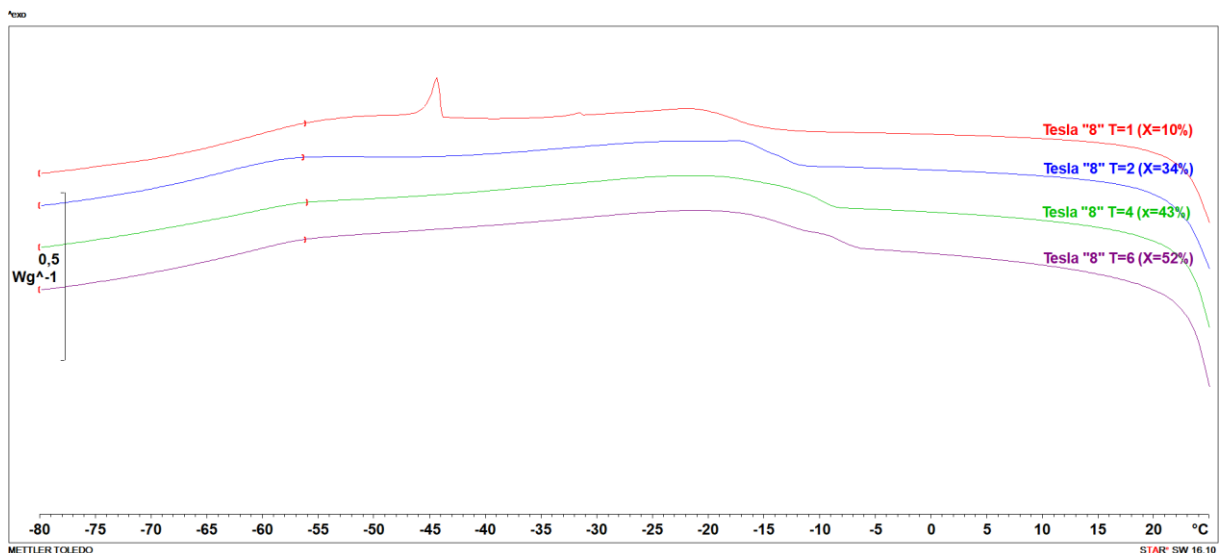
Provedeno je hlađenje uzoraka od -80 °C do 25 °C i na slikama 28.-30. prikazane su dobivene krivulje pri svim vremenima zadržavanja za sva tri reaktora.



**Slika 28.** Krivulje hlađenja za uzorak iz reaktora sa složenijim Teslinim strukturama pri svim vremenima zadržavanja



**Slika 29.** Krivulje hlađenja za uzorak iz reaktora s jednostavnijim Teslinim strukturama pri svim vremenima zadržavanja



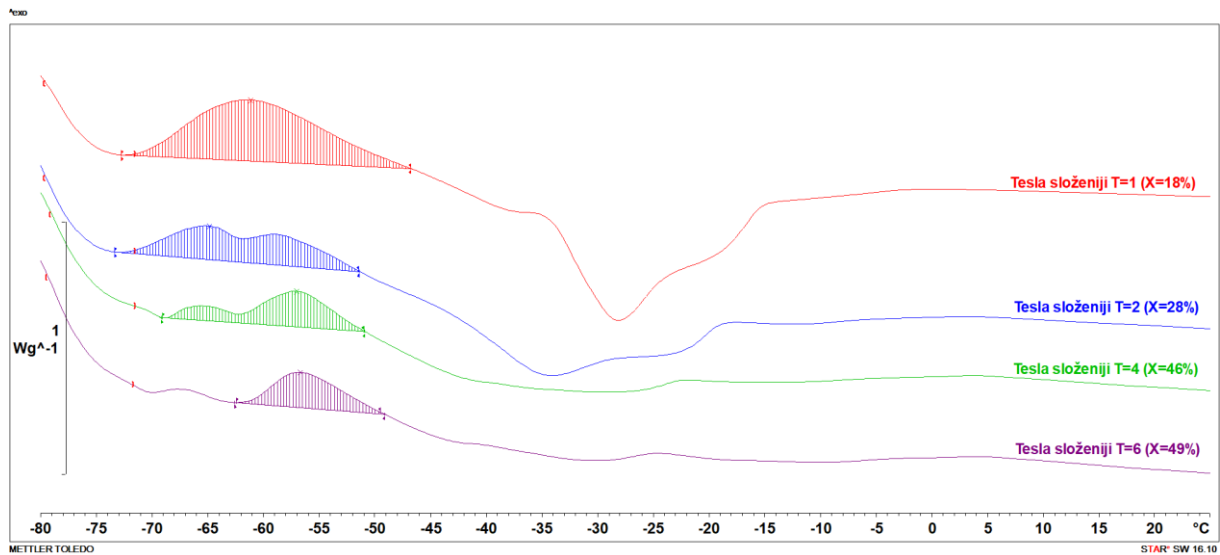
**Slika 30.** Krivulje hlađenja za uzorak iz reaktora sa Teslinim strukturama oblika „osmice“ pri svim vremenima zadržavanja

Krivulje hlađenja pokazuju male egzotermne promjene, ali nedostaje izražena egzotermna promjena kristalizacije kao kod ulja ili kod FAME.

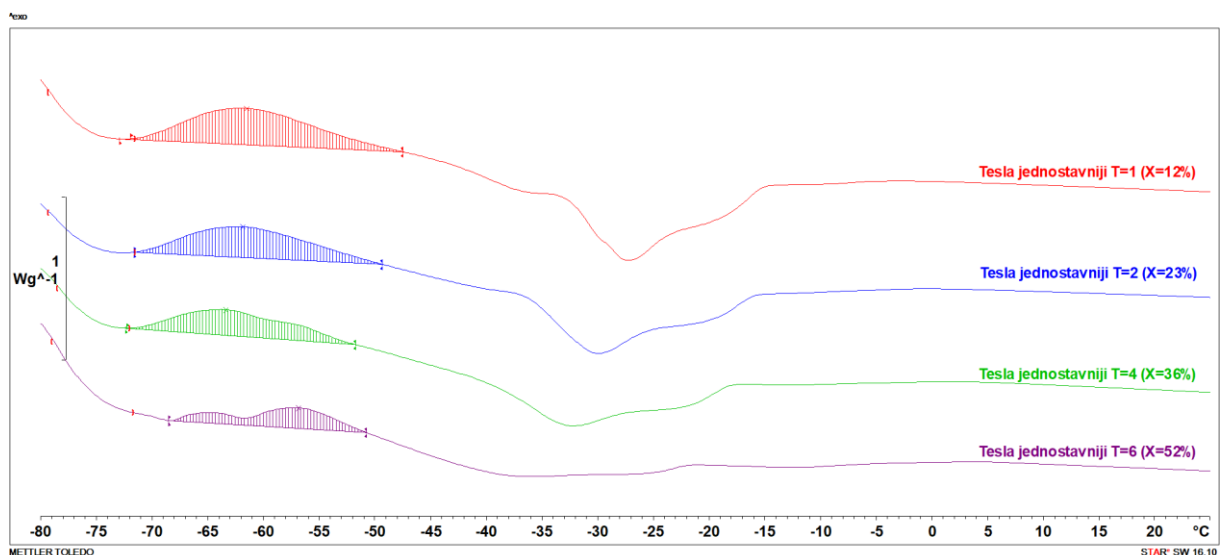
### 4.3.3 Zagrijavanje

Na slikama 31.-33. prikazane su krivulje dobivene pri zagrijavanju uzoraka od -80 °C do 25 °C. Sve krivulje pokazuju fazne promjene koje odgovaraju kristalizaciji koja se može uočiti i kod

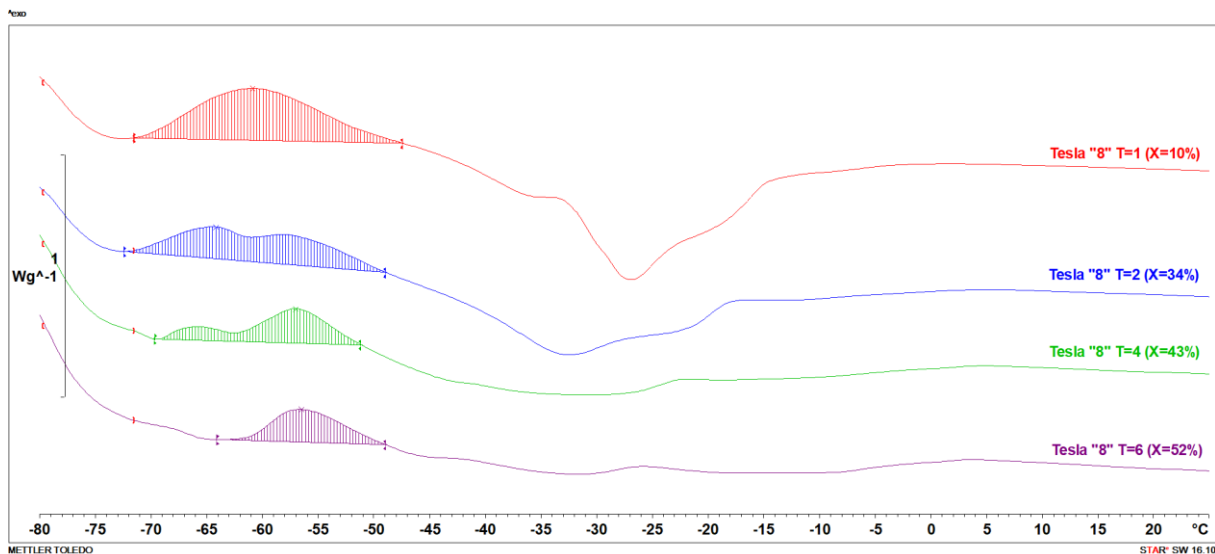
ulja, ali je nije prisutna kod FAME. Integrirana su područja na krivuljama koja odgovaraju kristalizaciji. Iz integriranih površina dobivene su vrijednosti entalpija kristalizacije (Tablica 6.). Dijelovi krivulja koji odgovaraju egzotermnim promjenama kristalizacije postaju manje izraženi povećanjem vremena zadržavanja i smanjuju se entalpije kristalizacije. Također, maksimumi kristalizacije pomiču se prema većim temperaturama povećanjem konverzije. Ovi trendovi prisutni su kod uzoraka iz sva tri reaktora.



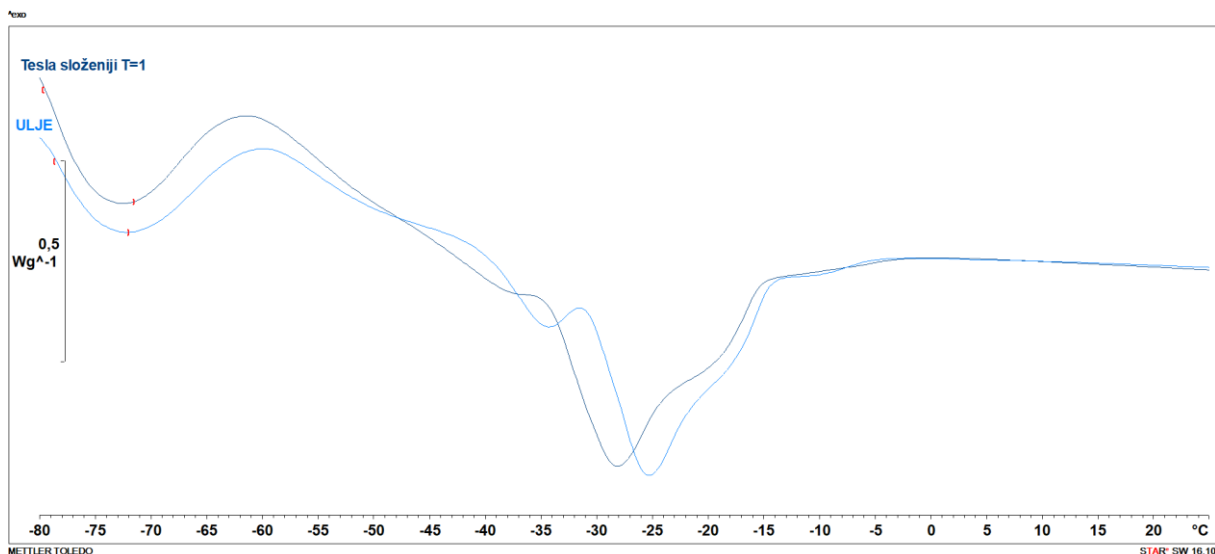
**Slika 31.** Egzotermna promjena za uzorak iz reaktora sa složenijim Teslinim strukturama pri svim vremenima zadržavanja



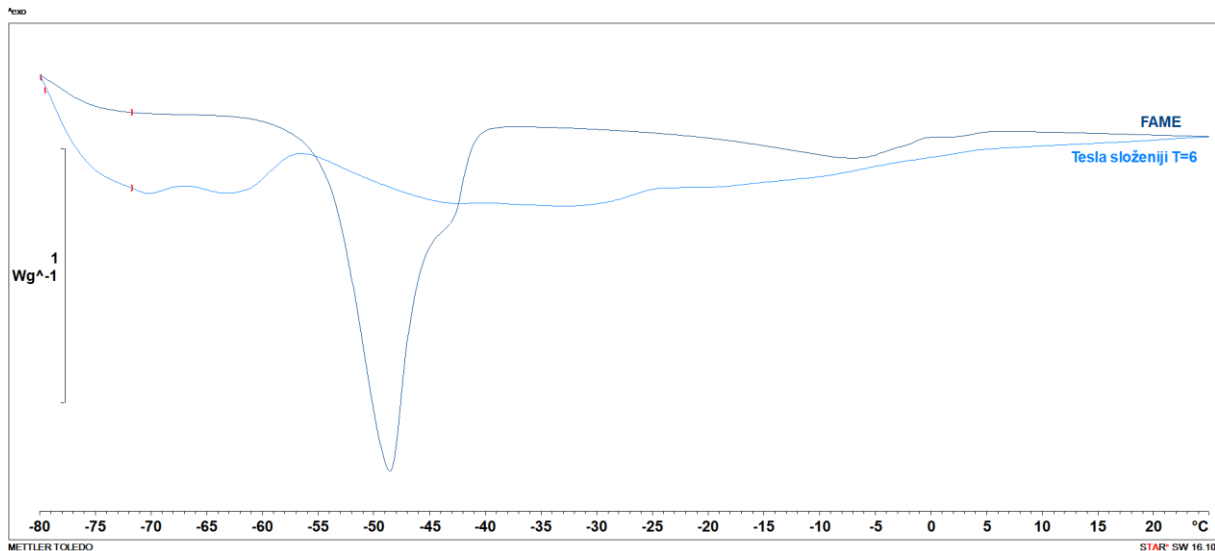
**Slika 32.** Egzotermna promjena za uzorak iz reaktora s jednostavnijim Teslinim strukturama pri svim vremenima zadržavanja



**Slika 33.** Egzotermna promjena za uzorak iz reaktora s Teslinim strukturama oblika „osmice“ pri svim vremenima zadržavanja



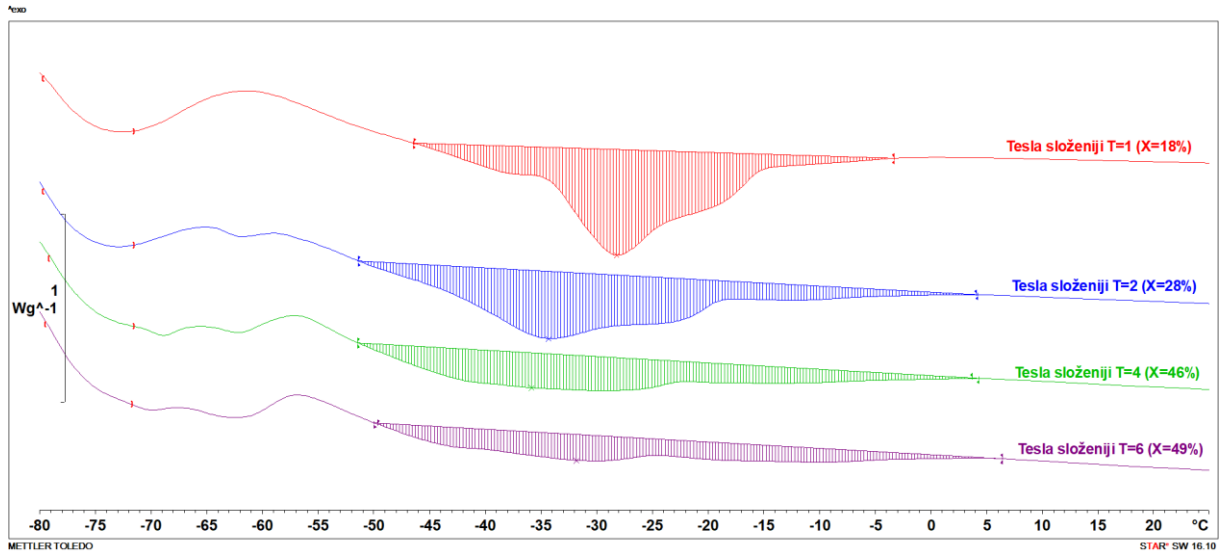
**Slika 34.** Usporedba krivulje ulja i uzorka iz reaktora sa složenijim Teslinim strukturama pri najmanjem vremenu zadržavanja



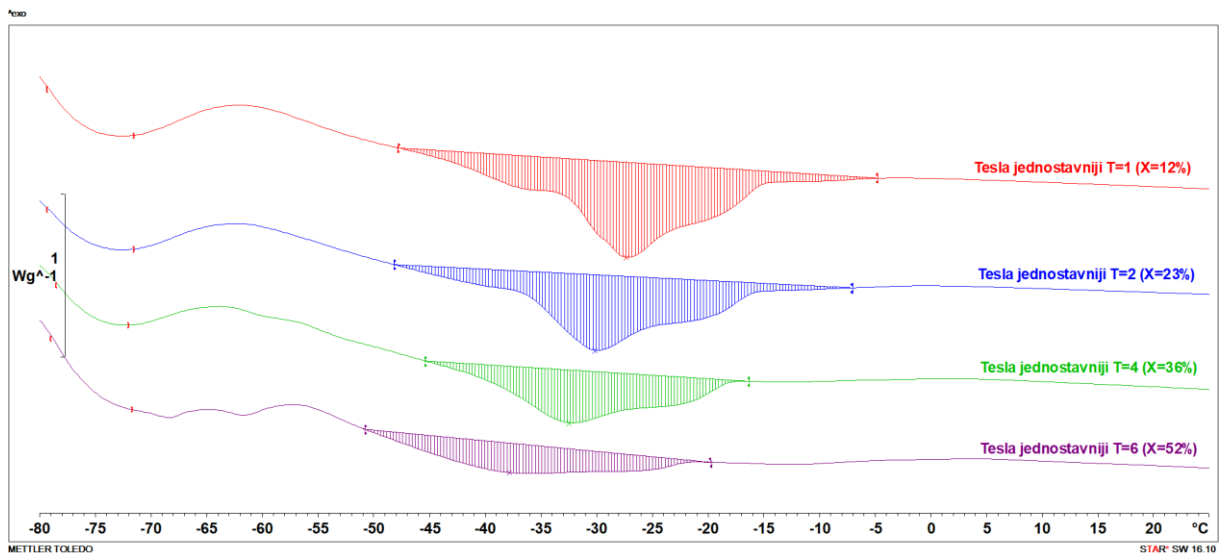
**Slika 35.** Usporedba krivulje FAME i uzorka iz reaktora sa složenijim Teslinim strukturama pri najvećem vremenu zadržavanja

Integrirana su područja na krivuljama na slikama 36.-38. koja odgovaraju taljenju. Iz integriranih površina dobivene su vrijednosti entalpija taljenja (Tablica 6.). Može se uočiti da promjene na krivuljama u području taljenja postaje sve manje izraženo povećanjem vremena zadržavanja te da se entalpije taljenja smanjuju. Krivulja najmanjeg vremena zadržavanja najbližija je krivulji ulja (Slika 34.) zbog najmanje konverzije i najveće prisutnosti ulja u uzorku. Ovakvi trendovi prisutni su kod uzoraka iz sva tri reaktora i odgovaraju konverzijama dobivenim FTIR analizom.

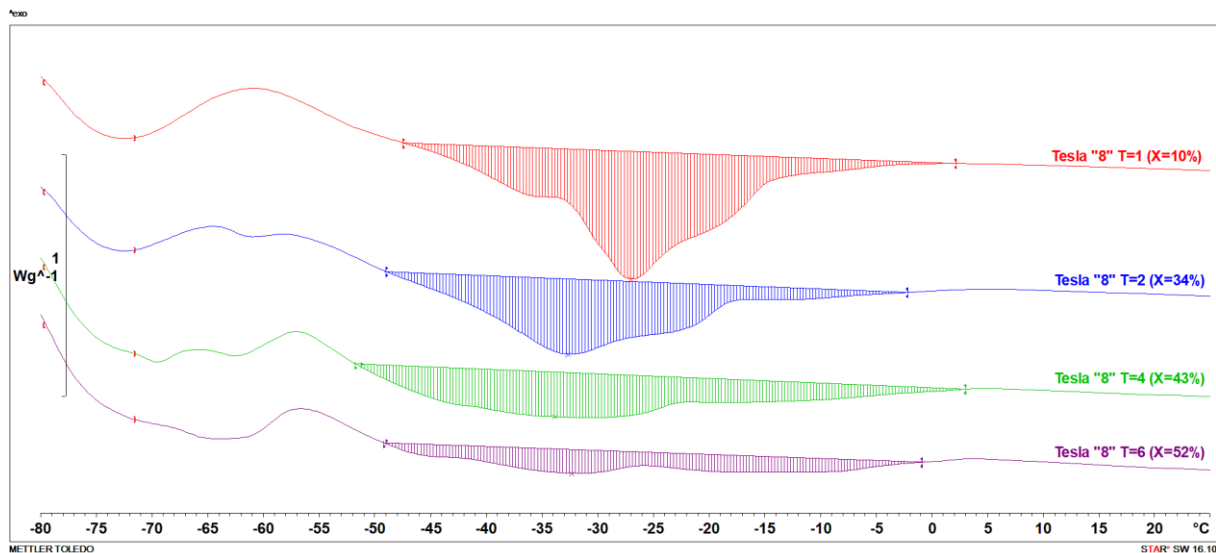
Krivulja najvećeg vremena zadržavanja (Slika 35.) koja odgovara najvećoj konverziji za taj reaktor ne pokazuje karakterističnu endotermnu promjenu taljenja koja se može vidjeti kod uzorka FAME. Konverzija je vjerojatno premala da bi došlo do takve promjene.



**Slika 36.** Endotermna promjena za uzorak iz reaktora sa složenijim Teslinim strukturama pri svim vremenima zadržavanja



**Slika 37.** Endotermna promjena za uzorak iz reaktora s jednostavnijim Teslinim strukturama pri svim vremenima zadržavanja



**Slika 38.** Endotermna promjena za uzorak reaktora s Teslinim strukturama oblika „osmice“ pri svim vremenima zadržavanja

**Tablica 6.** Entalpije kristalizacije i taljenja

REAKTOR	Vrijeme zadržavanja	Entalpija kristalizacije [J g <sup>-1</sup> ]	Entalpija taljenja [J g <sup>-1</sup> ]
TESLA JEDNOSTAVNIJI	1	17,5	-52,37
	2	14,13	-41,77
	4	10,89	-27,84
	6	7,22	-19,83
TESLA SLOŽENIJI	1	19,64	-50,13
	2	10,53	-48,23
	4	7,33	-35,04
	6	5,8	-26,21
TESLA „8“	1	16,49	-51,61
	2	11,63	-36,56
	4	7,34	-34,28
	6	5,84	-17,13
ULJE	-	19,4	-45,12
FAME	-	-	-55,84

#### 4.4 UTJECAJ STATIČKIH MIJEŠALICA I VREMENA ZADRŽAVANJA

Statičke miješalice i vrijeme zadržavanja utječu na konverziju ulja u FAME što se može zaključiti iz konverzija dobivenih FTIR analizom te rezultata DSC analize. Pri vremenima zadržavanja od 1 do 4 minute mogu se uočiti razlike među reaktorima. Reaktor sa složenijim Teslinim strukturama pokazuje veće konverzije od druga dva reaktora. Pri vremenu zadržavanja od 6 minuta konverzije sva tri reaktora su podjednake uz to da su konverzije reaktora s jednostavnijim Teslinim strukturama i reaktora s Teslinim strukturama u obliku „osmice“ nešto veće od reaktora sa složenijim Teslinim strukturama. U diplomskom radu Sokolić M. *Proizvodnja milireaktorskih sustava sa statičkim miješalicama* provedena je reakcija dobivanja biodizela od suncokretovog ulja na cijevnom reaktoru. Vremena zadržavanja bila su: 0,5 min, 1 min, 2 min, 4 min i 6 min. Konverzije dobivene FTIR analizom i iznosile su 23 % za vrijeme zadržavanja 1 minute, 27 % za 2 minute i 25 % za 4 minute. Usporedbom dobivenih konverzija (Tablica 5.) reaktora s različitim strukturama može se uočiti utjecaj statičkih miješalica koje povećavaju konverziju reakcije pogotovo pri većim vremenima zadržavanja. Fluid se prolaskom kroz statičke miješalice zabija u prepreke gdje se njegov tok razdvaja na dva ili više dijelova čime se povećava dodirna površina između reaktanata.<sup>41</sup>

Protjecanje fluida kroz milireaktor je segmentirano. Metanol izgleda kao dugački mjehurić koji zauzima cijeli promjer kanala dok protječe kroz reakcijski prostor.



## 5 ZAKLJUČAK

---

Cilj rada bio je izrada milireaktora aditivnom tehnologijom stereolitografije (SLA). Dizajnirana su i ispisana tri reaktora sa statičkim miješalicama na principu Teslinih struktura, odnosno ventila. Prvi reaktor s jednostavnijim Teslinim strukturama, drugi s Teslinim strukturama oblika „osmice“ i treći sa složenijim Teslinim strukturama. Provedena je sinteza biodizela (FAME) u sva tri milireaktora. Konverzija je određena FTIR metodom. Pri vremenima zadržavanja od 1 i 4 minute mogu se uočiti razlike među reaktorima. Reaktor sa složenijim Teslinim strukturama pokazuje veće konverzije od druga dva reaktora. Pri vremenu zadržavanja od 6 minuta konverzije sva tri reaktora su podjednake uz to da su konverzije reaktora s jednostavnijim Teslinim strukturama i reaktora s Teslinim strukturama u obliku „osmice“ nešto veće od reaktora sa složenijim Teslinim strukturama.

Uspoređen je utjecaj statičkih miješalica i strujanje fluida na konverziju. Milireaktori sa statičkim miješalicama različitih oblika Teslinih struktura pokazuju veće konverzije od običnog cijevnog milireaktora. Statičke miješalice pridonose boljem miješanju fluida te većoj međufaznoj površini između reaktanata. Prilikom prolaska fluida kroz statičku miješalicu njegov tok se razbija i time pridonosi boljem miješanju. Povećanje vremena zadržavanja povećava konverziju reakcije.

DSC analiza provedena je na svim uzorcima. Zbog male konverzije nisu uočeni maksimumi metilnih estera kiselina koje se nalaze u njoj. DSC krivulje uzoraka s malim konverzijama nalikuju krivulji čistog ulja i mogu se uočiti egzotermne i endotermne promjene. Promjene na krivuljama promjenom vremena zadržavanja odgovaraju rezultatima dobivenim FTIR analizom. Krivulje pri najmanjem vremenu zadržavanja najsličnije su ulju, a povećanjem vremena zadržavanja, a time i konverzije krivulje se sve više počinju razlikovati od čistog ulja.

Milireaktori proizvedeni tehnologijom SLA pokazali su se pogodnima za sintezu biodizela.

## 6 POPIS SIMBOLA

---

KRATICA	OPIS
3D	Trodimenzionalno
AM	Aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive Manufacturing</i> )
CAD	Računalno potpomognuti dizajn (engl. <i>Computer-aided design</i> )
DSC	Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i> )
FAME	Metilni esteri masnih kiselina (engl. <i>Fatty Acid Methyl Ester</i> )
FFF	Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. <i>Fused Filament Fabrication</i> )
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (engl. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
SLA	Stereolitografija (engl. <i>Stereolithography</i> )
SLS	Selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective Laser Sintering</i> )

## 7 LITERATURA

---

- (1) Squires, T. M.; Quake, S. R. *Microfluidics: Fluid Physics at the Nanoliter Scale*; Departments of Applied Physics and Physics, California Institute of Technology, Pasadena, **2005**
- (2) Chen, L.; Xiao, Y.; Yan, X. E. M. *Millifluidics, Microfluidics, and Nanofluidics: Manipulating Fluids at Varying Length Scales*; Elsevier, **2021**
- (3) *Milli- and Microfluidics: an insight*. <https://www.bionicsurface.com/en/milli-and-microfluidics-an-insight/> (pristup: 7.5.2022.)
- (4) Schumacher, L. G.; Gerpen, J. van; Adams, B. *Biodiesel Fuels*, Encyclopedia of Energy, 151–162., **2004**
- (5) Gibson, I.; Rosen, D.; Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, Second Edition*, 2.izd, 1–498, **2015**
- (6) Strobl, G. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 2.izd., Springer, Berlin, **2007**
- (7) *Polimer - Opis, primjeri, vrste, materijal, upotrebe i činjenice* | Britannica <https://www.britannica.com/science/polymer> (pristup: 5.7.2022.)
- (8) McCrum, N. G.; Buckley, C. P.; Bucknall, C. B. *Principles of Polymer Engineering*, 2.izd.; Oxford University Press; Oxford, **1997**
- (9) Whiteley, K. S.; Heggs, T. G.; Koch, H.; Mawer, R. L.; Immel, W. *Polyolefins*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**
- (10) J.R. Fried. *Polymer Science and Technology*, 3.izd., Prentice Hall, New York, **2014**
- (11) *A Level Chemistry Revision: Organic Chemistry – Polymers* /. <https://chemicals.ie/blog/a-level-chemistry-revision-organic-chemistry-polymers/> (pristup: 6.9.2022).
- (12) Janović, Ž. *Polimerizacija i Polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, 71 (3), A27–A28, **1998**
- (13) *Polymers: an overview*. <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html> (pristup: 6.8.2022.).
- (14) *Čvrstoća* | *Hrvatska enciklopedija*. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=13558> (pristup: 17.8.2022.)
- (15) Callister, W. D.; Rethwisch, D. *Materials Science and Engineering - An Introduction*, 8.izd., John Wiley & Sons, Danvers, **2010**
- (16) *Tvrdoća* | *Hrvatska enciklopedija*. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=62873> (pristup: 17.8.2022.)

- (17) *density / Definition, Symbol, Units, Formula, & Facts / Britannica.*  
<https://www.britannica.com/science/density> (pristup 17.8.2022).
- (18) Šimunić, Ž, *Polimeri u Graditeljstvu*; Građevinski fakultet, Zagreb, **2006**
- (19) Hrnjak -Murgić, Z. *Interna Skripta-Prirodni i Sintetski Polimeri*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, **2021**
- (20) Guo, N.; Leu, M. C. *Additive Manufacturing: Technology, Applications and Research Needs*, *Frontiers of Mechanical Engineering*, 215–243, **2013**
- (21) *SLA 3D Printing* [http://fabacademy.org/2021/labs/lamachinerie/students/jules-topart/assignments/6b\\_sla/](http://fabacademy.org/2021/labs/lamachinerie/students/jules-topart/assignments/6b_sla/) (pristup: 17.8.2022.)
- (22) Wirth T. *Micoreactors in Organic Chemistry and Catalysis*, 2.izd., WILEY-VCH Verlag Gmb&Co. KGaA, Weinheim, **2013**
- (23) Watts, P.; Wiles, C. *Recent Advances in Synthetic Micro Reaction Technology*, Royal Society of Chemistry, **2007**
- (24) Rossi, E. *Micro/Meso-Structured Reactors for Chemical Synthesis: Applications in Materials Science and Medicinal Chemistry*, Università degli studi di Padova, Padova, **2012**
- (25) Šalić A.; Tušek, A.; Kurtanjek Ž; Zelić B. *Mikroreaktori*; **2010**
- (26) Sun, B.; Jiang, J.; Shi, N.; Xu, W. *Application of Microfluidics Technology in Chemical Engineering for Enhanced Safety*; John Wiley and Sons Inc., Danvers, **2016**
- (27) Gretić, Z. H.; Rahelić, T.; Vrsaljko, D. *Materijali Za Izradu Mikroreaktora*; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, **2017**
- (28) Hossain, S.; Ansari, M. A.; Husain, A. Analysis and Optimization of a Micromixer with a Modified Tesla Structure. *Chemical Engineering Journal*, 305–314, **2010**
- (29) Wang, X.; Yang, L.; Sun, F. *CFD Analysis and RSM Optimization of Obstacle Layout in Tesla Micromixer*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2021**
- (30) Flores, I. S.; Godinho, M. S.; de Oliveira, A. E.; Alcantara, G. B.; Monteiro, M. R.; Menezes, S. M. C.; Lião, L. M., *Discrimination of Biodiesel Blends with <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy and Principal Component Analyses*, *Fuel*, 40–44, **2012**
- (31) Parlov Vuković, J.; Parlov Vuković J., *Primjena Spektroskopije NMR u Analizi Biodizela*, **2014**
- (32) Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H. *A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification*, *Appl Energy*, 1083–1095, **2010**
- (33) Ma, F.; Hanna, M. A, *Biodiesel Production: A Review*, *Bioresour Technol*, 1–15, **1999**

- (34) Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M., *Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2012**
- (35) Bassilakis, R.; Carangelo, R. M.; Wójtowicz, M. A. *TG-FTIR Analysis of Biomass Pyrolysis*, Fuel, 1765–1786, **2001**
- (36) Lukić, M.; Rahelić, T.; Vrsaljko, D., *Cijevni Milireaktori Izrađeni Aditivnom Proizvodnjom*, Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, 95–106 **2018**
- (37) Fiket, L., *Proizvodnja mikroreaktora tehnologijom aditivne proizvodnje*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, **2020**
- (38) Menczel, J. D.; Prime, B. R., *THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**
- (39) 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**
- (40) Ivanoiu, I. A., *Thermal Analysis of Biodiesel from Soybean and Sunflower Oils*, Revista de Chimie, Bukurešt, **2010**.
- (41) Sokolić, M., *Proizvodnja milireaktorskih sustava sa statičkim miješalicama*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, **2021**