Analiza efektivne difuzivnosti komponenata oscilirajućih reakcija u mikroreaktoru

Šafranko, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:807755

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

prehrambeno biotehnološki fakultet

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016. **Martina Šafranko**

681/BP

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016. **Martina Šafranko**

681/BPI

ANALIZA EFEKTIVNE DIFUZIVNOSTI KOMPONENATA OSCILIRAJUĆIH REAKCIJA U MIKROREAKTORU

Diplomski rad je izrađen u Kabinetu za osnove inženjerstva Zavoda za procesno inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Mirjane Čurlin i uz pomoć dr.sc. Ane Jurinjak Tušek.

Financijska sredstva za izradu diplomskog rada osigurana su u okviru projekta „Primjena mikroreaktora u praćenju antioksidacijske aktivnosti samoniklog bilja (MICRO-AA)“, projektni broj HR.3.2.01-0069, koji je financiran iz Europskog socijalnog fonda (ESF) putem Operativnog programa Razvoj ljudskih potencijala.

Najljepše zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Mirjani Čurlin i dr. sc. Ani Jurinjak Tušek, koje su mi svojim stručnim znanjem i brojnim savjetima pomogle pri izradi i pisanju ovog rada. Posebno zahvaljujem svojoj obitelji na podršci, razumijevanju i potpori tijekom čitavog školovanja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu **Diplomski rad**
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za procesno inženjerstvo
Kabinet za osnove inženjerstva

Znanstveno podrucje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija

ANALIZA EFEKTIVNE DIFUZIVNOSTI KOMPONENATA OSCILIRAJUĆIH REAKCIJA U MIKROREAKTORU

Martina Šafranko, 681/BPI

Sažetak: Efektivna difuzivnost komponenata oscilirajućih reakcija (kalijev jodat, malonska kiselina, škrob, vodikov peroksid, manganov sulfat, sulfatna kiselina, kalijev bromat i kalijev bromid) analizirana je u mikroreaktoru s glatkim stijenkama. Provedeni su eksperimenti za različite protoke faza od q = 2-400 μL min^{-1} u mikroreaktoru s 2 ulaza i 2 izlaza ukupnog volumena V = 4 μL. Određeni su profili koncentracija pojedine komponente u obje faze pri različitim vremenima zadržavanja. Na osnovi literaturnih podataka o vrijednosti koeficijenata efektivne difuzivnosti pojedine komponente, primjenom aproksimativne metode s dva idealna cijevna reaktora, provedena je simulacija 2D matematičkog modela prijenosa tvari u mikroreaktoru. Iz rezultata je vidljivo da se trend promjene koncentracije može opisati odabranim modelom uz odstupanja pri malim vremenima zadržavanja. S obzirom da su izračunata difuzijska vremena za mikroreaktorski sustav kraća za tri reda veličine u odnosu na klasični makroskopski sustav može se zaključiti da su ovi sustavi pogodniji za provedbu i bolju kontrolu oscilirajućih rerakcija.

Ključne riječi: Efektivna difuzivnost, mikroreaktor, oscilirajuća reakcija, matematički model

Rad sadrži: 44 stranica**,** 17 slika, 4 tablice, 26 literaturnih navoda, 8 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf format) pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Mirjana Čurlin

Pomoć pri izradi: dr. sc. Ana Jurinjak Tušek, viši asistent

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof.dr.sc. *Božidar Šantek*
2. Izv.prof.dr.sc. *Mirjana Čurlin* (mentor)
3. Izv.prof.dr.sc. *Tonči Rezić*
4. Izv.prof.dr.sc. *Blaženka Kos* (zamjena)

Datum obrane: 30.09.2016.

BASIS DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb **Graduate Thesis**
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Process Engineering
Section for Fundamental Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Biotechnology

ANALYIS OF THE EFFECTIVE DIFFUSIVITY OF THE OSCILLATING RECTIONS COMPONENTS IN A MICROREACTOR

Martina Šafranko, 681/BPI

Abstract: Effective diffusivity of the oscillating reaction components (potassium iodate, malonic acid, starch, hydrogen peroxide, magnesium sulphate, sulphuric acid, potassium bromate, potassium bromide) was analysed in a microreactor with no surface roughness. Experiment were performed at the flow rates for q = 2-400 μL min^{-1} using microreactor equipped with 2 Y-shaped inflows and 2 Y-shaped outflows with total working volume of V = 4 μL. Concentration profiles for both phases were obtained at different residence times. Using literature available data on effective diffusivity of the analysed components and applying approximatively method based on two ideal plug flow reactors, mathematical 2D model for the descriptions of the mass transfer in a microreactor was simulated. Results show that selected model describes the experimental data very well with small dispersion at low residence times. Calculated values of the diffusion times show that diffusion process is three fold faster in a microreactor comparing to classical macroreactor and based on that it can be concluded that microreactors are more suitable for preforming and controlling oscillating reactions.

Keywords: Effective diffusivity, microreactor, oscillating reation, mathematical model

Thesis contains: 44 Pages, 17 Figures, 4 Table, 28 References, 8 Supplementary

Original in: Croatian

Graduate thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: Ph.D. Mirjana Čurlin, Assistant Professor

Technical support and assistance: Ph.D. Ana Jurinjak Tušek, Scientific Assistant

Reviewers:

1. Ph.D. *Božidar Šantek*, Full Professor
2. Ph.D. *Mirjana Čurlin*, Assistant Professor (mentor)
3. Ph.D. *Tonči Rezić*, Assistant Professor
4. Ph.D. *Blaženka Kos*, Assistant Professor (substitute)

Thesis defended: 30.09.2016.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2

2.1. Mikroreaktori 2

2.1.1. Struktura, izvedba i svojstva mikroreaktora 3

2.1.2. Prednosti i nedostaci mikroreaktora 4

2.1.3. Primjena mikroreaktora 6

2.2. Dinamički sustavi 7

2.2.1. Oscilirajuće reakcije 7

2.3. Prijenos tvari u mikroreaktoru 10

2.3.1. Difuzija u mikroreaktoru 11

2.3.2. Modeliranje prijenosa tvari u sustavu kapljevina-kapljevina u mikroreaktoru . 12

3. EKSPERIMENTALNI DIO 14

3.1. Materijali 14

3.1.1. Kemikalije i otopine 14

3.1.2. Oprema, uređaji i programski paketi 14

3.2. Metode rada 15

3.2.1. Određivanje koncentracija analiziranih komponenata 15

3.2.2. Analiza profila strujanja vodenog dvofaznog sustava u mikroreaktoru 17

3.2.3. Analiza efektivne difuzivnosti komponeneta oscilirajućih reakcija u mikroreaktoru 18

3.2.3.1. Matematički model prijenosa tvari u mikroreaktoru 20

3.2.4. Proračun difuzijskog vremena 22

4. REZULTATI I RASPRAVA 24

4.1. Analiza profila strujanja vodenog dvofaznog sustava u mikroreaktoru 24

4.2. Analiza efektivnih difuzivnosti komponeneta oscilirajućih reakcija u mikroreaktoru 26

4.3. Proračun difuzijskog vremena 36

5. ZAKLJUČCI 38
6. LITERATURA 38
7. PRILOZI 41
7.1. Baždarni dijagrami 40

1. UVOD

Mikroreaktori su reaktorski sustavi izvedeni u mikroskopskom mjerilu, koji su u cijelosti ili barem djelomično, proizvedeni primjenom metodologije mikrotehnologije i mikroinženjerstva. Čini ih mreža mikrokanala tipičnih dimenzija promjera od 10 μm do 500 μm urezanih u čvrstu pločicu. Ovaj koncept u proizvodnji, analizi i istraživanjima pronalazi sve veću primjenu u različitim područjima znanosti i tehnologije. Mikrotehnologija je otkrila nova znanstvena rješenja i izazove u širokom rasponu područja, od elektronike, medicinske tehnologije i proizvodnje goriva do biotehnologije, kemijske industrije te zaštite okoliša. Pod određenim uvjetima, mikroreaktori mogu ponuditi bolju selektivnost, poboljšane prinose, povećanu kontrolu procesa, veću sigurnost, uvećanje procesa povezivanjem više mikroreaktora, fleksibilnu proizvodnju, ali i priliku da se pokrene proizvodnja novih kemikalija čija proizvodnja prije nije bila moguća.

Jedna od ključnih prednosti mikroreaktora pred klasičnim makroreaktorskim sustavima je brz i efikasan prijenos tvari koji se u osnovi bazira na dva fenomena prijenosa, konvekciji, koja opisuje prijenos tvari u smjeru gibanja i difuziji, koja omogućava prijenos tvari u dva smjera. Zbog malih promjera mikrokanala mikroreaktora, dolazi do bržeg prijenosa tvari što omogućava brže odvijanje reakcija u spomenutom reaktorskom sustavu.

U ovom radu provest će se analiza efektivne difuzivosti kemijskih komponenata uključenih u oscilirajuće kemijske reakcije s ciljem definiranja limitirajuće komponente za provođenje istih u kontinuiranom režimu na mikro razini. Ispitat će se primjenjivost 2D matematičkog modela za opis procesa difuzije analiziranih komponenata u mikroreaktoru.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Mikroreaktori

Mikroreaktori (Slika 1) su reakcijski sustavi mikrometarske veličine kanala konstruirani za provedbu kemijskih i biokemijskih reakcija. Glavna karakteristika tih sustava je smanjenje volumena reaktora na red veličine od desetak nanolitara do jednog mililitra. Uobičajeni naziv za takav sustav je „mikroreaktor", a ostali nazivi koje se rijetko koriste su nano-, mili- ili mini-reaktori (Urban i sur., 2006). Mikroreaktori se, u najjednostavnijem obliku, sastoje od mreže mikrokanala, promjera od 10 do 500 μm, urezanih u čvrsti materijal.

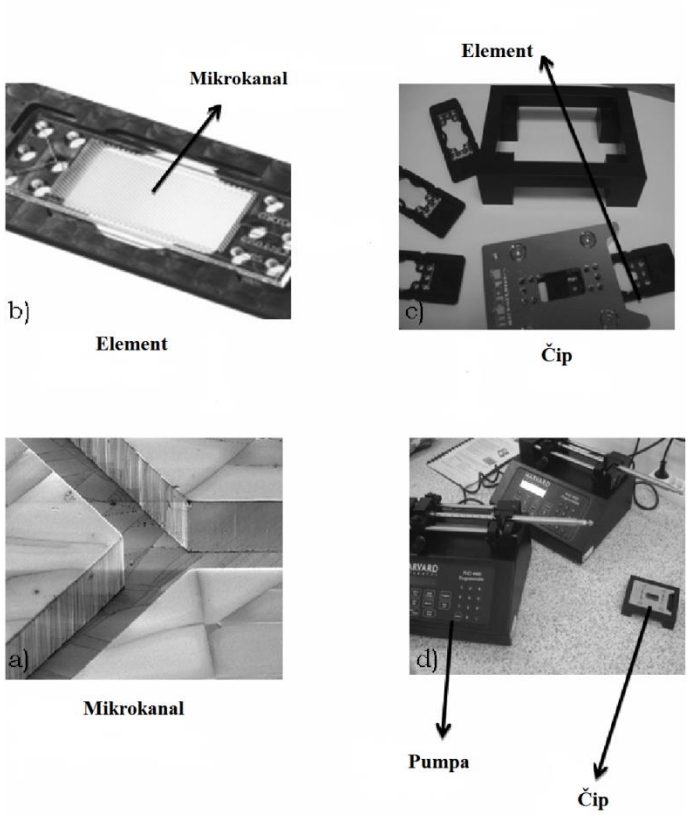
Smanjenje dimenzija kanala je rezultiralo mnogostrukim prednostima i proširilo mogućnosti primjene mikroreaktora u odnosu na postojeće makroskopske reaktorske sustave. Male dimenzije kanala mikroreaktora povećavaju funkcionalnost cjelokupnog sustava jer se nekoliko fizikalno-kemijskih procesa i operacija (reakcija, separacija i analiza) istovremeno mogu odvijati u jednoj ćeliji mikroreaktora. Smanjenje veličine procesnog prostora ima za posljedicu povećanje učinkovitosti, produktivnosti i sigurnosti procesa. Zbog učinkovitije regulacije procesnih uvjeta, upotrebe malih količina reaktanata i katalizatora, znatno većeg omjera međufazne površine i volumena reaktora, dolazi do intenzivnijeg prijenosa tvari i energije i smanjenja količine otpadnih procesnih struja u odnosu na procese koji se odvijaju u konvencionalnim reaktorima (Šalić i sur., 2010).



Slika 1. Mikroreaktori (Anonymus 1, 2012).

2.1.1. Struktura, izvedba i svojstva mikroreaktora

Osnovna strukturna jedinica mikroreaktora je mikrokanal, koji može biti pravokutnog ili kružnog poprečnog presjeka, površine od nekoliko μm^2 do nekoliko mm^2. Mikrokanali se urezuju u pravokutne pločice, koje se nazivaju elementi mikroreaktora (Slika 2b). Elementi mikroreaktora mogu biti izvedeni s nekoliko ulaznih/izlaznih procesnih tokova koji se spajaju/razdvajaju u zajedničke/odvojene tokove pomoću "Y" (Slika 2a) ili "T"-spojnica. Kako bi se povećala stabilnost sustava i omogućilo jednostavno i sigurno spajanje elemenata s pumpama za dovod fluida i detektorima (Slika 2d) te spajanje dvaju ili više elemenata serijski ili paralelno, element mikrokanala se ugrađuje u kućište (Slika 2c), opremljeno otvorima za spajanje vanjskih cijevi (najčešće kapilarnih) s mikrokanalom. Element mikroreaktora ugrađen u kućište često se naziva mikroreaktorski čip (Šalić i sur., 2010).



Slika 2. Osnovne strukturne jedinice mikroreaktorskog sustava: a) mikrokanal, b) element, c) čip, d) pumpe (Šalić i sur., 2010).

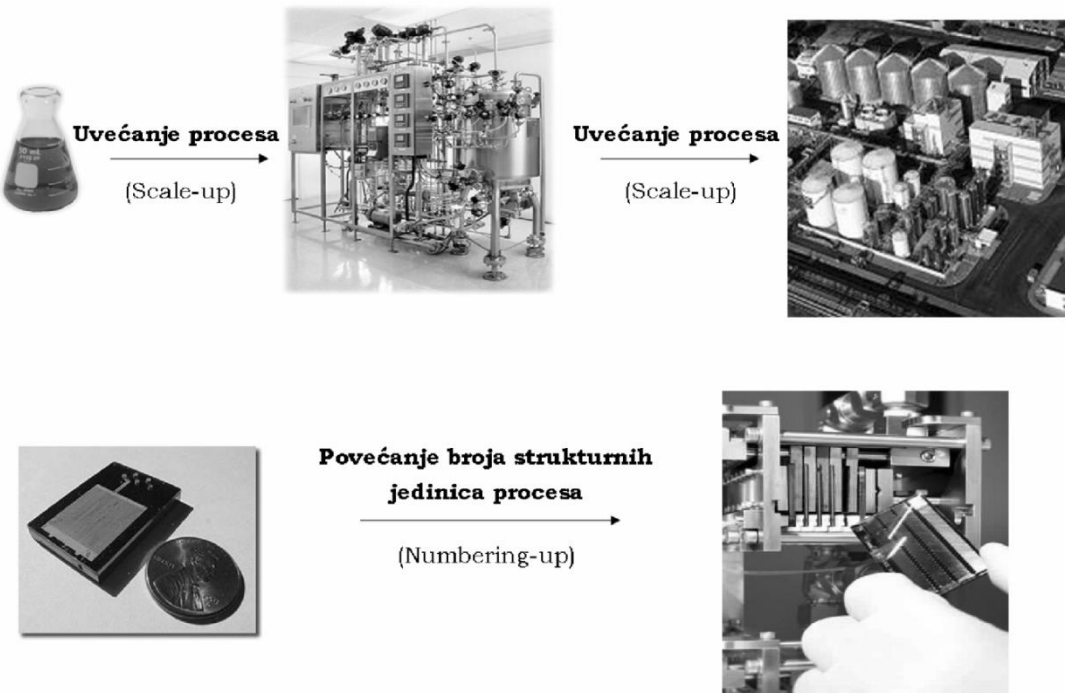
Ovisno o namjeni mikroreaktora, koriste se različite tehnike urezivanja mikrokanala u pogodan materijal. Primijenjena tehnika urezivanja i materijal u koji se mikrokanal urezuje izravno utječu na svojstva površine mikrokanala u kojima se odvijaju kemijske i biokemijske reakcije, dok svojstva stijenke mikrokanala utječu na oblik strujanja, a time i na tijek izvođenja procesa. Metode urezivanja mikrokanala koje se najčešće koriste su mokro jetkanje, lijevanje u kalupe i fitolitografija. Za izradu mikroreaktora mogu se koristiti različiti materijali, kao npr. staklo, silikon, kvarc, nehrđajući čelik i polimeri, kao što je polidimetilsiloksan. Najčešće se koristi staklo, budući da je kemijski inertno, hidrofilno, neporozno, jeftino i prozirno, što omogućuje vizualno praćenje rada mikroreaktora (McCreedy, 2000). Izbor materijala ovisi o primjeni mikroreaktora.

2.1.2. Prednosti i nedostaci mikroreaktora

Mikroreaktori pokazuju brojne prednosti u odnosu na konvencionalne makroreaktorske sustave. Male dimenzije kanala mikroreaktora omogućuju korištenje malih količina reagensa pri strogo kontroliranim uvjetima te se reakcija može lako nadgledati, pritom osiguravajući sveukupnu sigurnost procesa. Osim toga, izvrstan je prijenos tvari i topline. Ukupni koeficijenti prijenosa topline mogu iznositi i do κ = 25 000 W m^{-2} K^{-1}. Uz to, često se u mikroreaktore ugrađuju izmjenjivači topline, koji dodatno poboljšavaju regulaciju izmjene topline i vrlo su učinkoviti kada se u mikroreaktorima provode izrazito egzotermne ili endotermne reakcije (Šalić i sur., 2010). Nadalje, vrijeme zadržavanja je kratko, smanjena je količina reagensa, sustav je lagan i kompaktan, miješanje je učinkovito, a potrošnja energije je mala (Ehrfeld i sur., 2000). U mikroreaktorima mogu biti integrirane i tehnike detekcije i izdvajanja proizvoda, uključujući i predtretman uzorka i to se sve može odvijati u samo jednom čipu. No, jedan od glavnih prednosti upotrebe mikroreaktorskih sustava je povećanje volumne produktivnosti.

S obzirom na male dimenzije, režim strujanja je obično laminaran. Takav tip strujanja pogoduje kontroli i modeliranju reakcije, te osigurava visok omjer površine i volumena što je vrlo bitno, posebno kod višefaznih sustava. Kod višefaznih sustava, dvije ili više faza se zasebno dovode u mikroreaktor, gdje se formiraju različiti oblici strujanja. Kod sustava plin-kapljevina u mikroreaktoru, može se uspostaviti nekoliko tipova strujanja: mjehurićasto strujanje,

segmentirano strujanje, uzburkano strujanje, strujanje u filmu i anularno strujanje (Sobieszuk i sur., 2010). U sustavu kapljevina-kapljevina uspostavlja se paralelno ili segmentirano strujanje. Segmentirano strujanje u mikrokanalu je karakterizirano serijama segmenata jedne faze odvojenih segmentima druge faze. Formiranje uzorka ovisi o linearnoj brzini, omjeru faza, svojstvima fluida, geometriji kanala te materijalu od kojeg je izrađen mikroreaktor. Pri kontroli protoka, uzimaju se u obzir svi navedeni parametri. Zbog visokog omjera međufazne površine i volumena u mikroreaktorima, u mikro mjerilu je moguće odvijanje izuzetno brzih i egzotermnih reakcija, budući da se prijenos mase odvija brže. Nadalje, pri kontinuiranim procesima s paralelno spojenim mikroreaktorskim čipovima, u slučaju prestanka rada jednog čipa, moguća je zamjena tog čipa bez prekidanja procesa u ostalima (Šalić i sur., 2010). Važna karakteristika i prednost jest da je povećanje kapaciteta i uvećanje mjerila kod mikroreaktora riješeno paralelnim spajanjem pojedinih čipova u jednu cjelinu (eng. *numbering up* ili *scaling out*) koje je znatno jednostavnije (Slika 3) od dugotrajnog, skupog i često kompliciranog klasičnog uvećanja procesa (eng. *scale up*).



Slika 3. Usporedba metodologije uvećanja procesa kod makroreaktora i mikroreaktora (Šalić i sur., 2010).

Iako mikroreaktorski sustavi imaju brojne prednosti, postoje i određeni nedostaci, kao npr. još uvijek relativno visoka cijena sustava, rad s relativno malim protocima, začepljivanje te slabo korištenje u industrijskom mjerilu. Zbog malih dimenzija mikrokanala, jedan od najvećih problema je začepljivanje ako se u fazama pojavljuju krutine. Također je važno napomenuti da se pri radu s mikroreaktorima mogu postići vrlo mala vremena zadržavanja, pa je potrebno da se reakcije odvijaju vrlo brzo. Brze reakcije zahtijevaju vrlo aktivan katalizator koji je stabilan u mikroreaktorskom sustavu, tako da se mikroreaktori ipak ne mogu koristiti kao zamjena za sve tradicionalne procese. Sljedeći važan problem je analitika. Najviše se koristi indirektna (eng. *off-line*) analitika, tako da je potreban dug vremenski period za skupljanje dovoljne količine uzoraka za obavljanje analize. Ipak, mnogo se truda ulaže u razvoj direktnih (eng. *on-line*) analitičkih tehnika za mikroreaktorske uređaje.

2.1.3. Primjena mikroreaktora

Mikroreaktori su pogodni za provedbu procesa koji se odvijaju u jednofaznim, dvofaznim i trofaznim sustavima. Pri provedbi reakcija u višefaznim sustavima osnovni naglasak je na ostvarivanju dobrog miješanja i prijenosa tvari, zbog toga što brzina reakcije ne ovisi samo o koncentraciji reaktanata nego i o brzini prijenosa između faza.

Ova nova tehnologija ima važan utjecaj na kemijsku industriju, biotehnologiju, farmaceutsku industriju, medicinu, kliničku dijagnostiku i okoliš te su ove industrije samo manji dio primjera gdje tehnologija mikroreaktora može naći svoju primjenu. Broj publikacija vezanih uz istraživanja o primjeni mikroreaktora u raznim područjima uključujući višefazne kemijske reakcije, katalitičke reakcije, elektrokemijske reakcije, kao i reakcije koje uključuju reaktivne i potencijalno opasne kemikalije stalno raste (Zhang i sur., 2004). Mikroreaktori se koriste za provedbu kemijskih reakcija (organske sinteze, polimerne reakcije, itd.), biokemijskih (enzimskih) reakcija, u biomedicini, istraživanjima u metaboličkom inženjerstvu, itd. Prema istraživanju koje su proveli Roberge i sur. (2004), zaključeno je da bi 50 % svih reakcija koje se provode u farmaceutskoj industriji šaržnim postupkom, uvelike profitiralo da se procesi prevedu u kontinuirani način rada i to u mikroreaktorima.

2.2. Dinamički sustavi

Dinamički sustavi su sustavi koji opisuju promjene tijekom vremena do kojih dolazi u nekom prostoru. To su uređene cjeline u kojima dolazi do brojnih procesa, prijenosa tvari i energije, a odlikuju se stalnim promjenama. Takvi sustavi nas svakodnevno okružuju i postoje svuda oko nas, ali i u nama, počevši od najjednostavnijih primjera poput otapanja šećera u šalici čaja do promjena u Sunčevom sustavu, nastajanja gužve u prometu, promjene vremena, nastanka epidemija, ekonomskih promjena, sve do biokemijskih reakcija u stanici, najmanjoj strukturnoj i funkcionalnoj jedinici svih organizama. Primjera dinamičkih sustava je zaista nebrojeno mnogo. Dinamički sustav se može smatrati modelom kojim se opisuje napredak nekog sustava, jer se vremenom mijenjaju njegove karakteristike. Sustavi koji opisuju promjene u vremenu i u prostoru, vrlo su važni u području bioprocesnog inženjersva, koje se bavi proučavanjem prijenosa momenta, tvari i energije tijekom biokemijskih procesa u procesnoj industriji.

Oscilirajuće kemijske reakcije su dobar primjer dinamičkog sustava. Najčešće se primjenjuju u analitičke svrhe, za određivanje farmaceutskih i biološki važnih tvari, kao što je npr. metoda određivanja antioksidacijske aktivnosti bioloških tvari.

2.2.1. Oscilirajuće reakcije

Oscilirajuće kemijske reakcije predstavljaju kompleksne dinamičke sustave u kojima se koncentracije reaktanata i produkata mijenjaju kaskadno, a koncentracije međuprodukata oscilatorno, što dovodi do periodične promjene njihovih brzina. Većina procesa u biokemijskim sustavima u živim organizmima mogu pri određenim uvjetima pokazati neku vrstu periodičnosti. Oscilirajuće reakcije su jedne od najfascinantnijih kemijskih reakcija te su stoga izazov svima koji ih proučavaju. Oscilacije se vidljivo očituju kroz niz promjena boja, emitiranje emisija plinova, pojavu pjene i sl. Najpoznatije oscilirajuće reakcije su Bray-Liebhafsky (BL), Belousov–Zhabotinskii (BZ) i Briggs- Rauscher (BR) reakcije.

Dugo se smatralo da se periodičnosti odvijaju samo u heterogenim sustavima i da oscilirajući procesi, odnosno reakcije, nisu moguće u homogenim reakcijskim sustavima. Međutim, Bray je 1921. g. uočio nemonotono nastajanje plinovitog kisika pri homogenom razlaganju vodikovog

peroksida u kiseloj sredini u prisustvu jodata te time otkrio prvu osc ilirajuću kemijsku reakciju. U isto je vrijeme njegov suradnik Liebhafsky proučavao reakcije pod različitim uvjetima između vodikovog peroksida, jodatnog iona i joda, te je nakon duge pauze ponovno počeo proučavati oscilirajuće reakcije. Rezultat ovog rada bio je bolje razumijevanje BL reakcije.

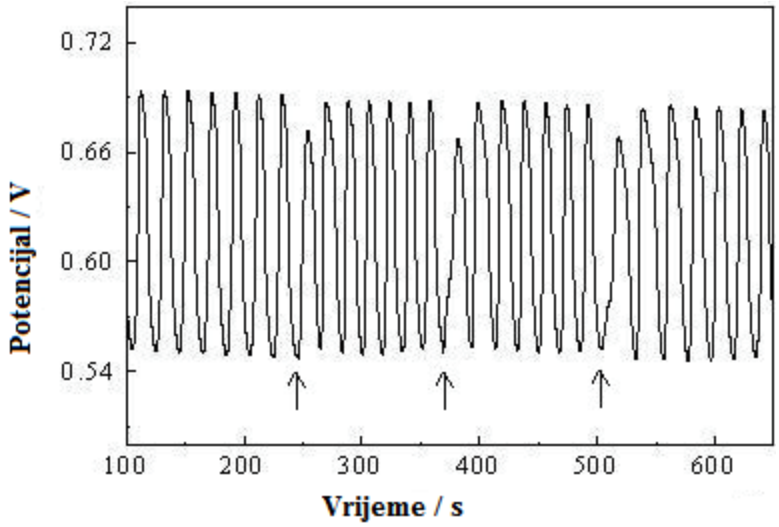
1951. g. B.P. Belousov je otkrio drugu oscilirajuću reakciju koja se odvija u homogenom sustavu, redukciju bromata limunskom kiselinom kataliziranu parom Ce(IV)/ Ce(III) u otopini sulfatne kiseline. Nakon početne skepse, istraživanje je ipak objavljeno nakon nekoliko godina. Zamijetio ga je A. M. Zabotinsky i počeo sustavno istraživanje te reakcije. Njegov rad je bio prekretnica u povijesti oscilirajućih reakcija u homogenim sustavima. Nedugo zatim, otkrivene su mnoge varijante BZ reakcije, te je ona postala zajednički naziv za sve oscilirajuće reakcije kojima je zajednička oksidacija organskog supstrata redukcijom bromata (Schmitz, 2015).

1973. Briggs i Rauscher su otkrili treću oscilirajuću reakciju koja je praktično najčešće koristi za prikazivanje kemijskih oscilirajućih reakcija jer lako dolazi do promjene boja, od svijetložute do tamnoplave s učestalošću od nekoliko ciklusa u minuti. Po svom sastavu (jodat, vodikov peroksid, malonska kiselina te manganov ion kao katalizator u kiseloj otopini) ona se čini kao kombinacija BL i BZ reakcija, no eksperimentalni podaci pokazuju da ima zasebne karakteristike. Postoje razne varijante provedbe reakcije sa i bez katalizatora.

Teorijskim istraživanjem odvijanja oscilirajuće reakcije, moguće je utvrditi put kako do njih dolazi. Reakcijski mehanizmi svih poznatih oscilirajućih reakcija imaju barem tri zajednička obilježja:

1. Kad dođe do oscilacije, reakcijska smjesa je još uvijek daleko od ravnoteže te dolazi do reakcije oslobađanja energije koja uspostavlja oscilacije,
2. Reakcija oslobađanja energije se može pratiti kroz dva različita puta te se reakcija povremeno prebacuje s jednog puta na drugi,
3. Jedan od tih puteva stvara određeni intermedijer, dok ga drugi put troši te koncentracija tog intermedijera funkcionira kao “okidač” za mijenjanje s jednog puta na drugi. Dakle, ovisno o koncentraciji međuprodukta, reakcija se prebacuje s jednog puta na drugi (Scott i sur., 1995).

U uvjetima daleko od termodinamičke ravnoteže, ovi nelinearni sustavi, u zavisnosti od početnih eksperimentalnih uvjeta, mogu se nalaziti u različitim dinamičkim stanjima, koja se ostvaruju u uvjetima kontinuiranog protočnog kotlastog reaktora (eng. *continuos stirred tank reactor* – CSTR). U zavisnosti od početnih eksperimentalnih uvjeta nastaju različite dinamičke strukture koje se mogu održavati nepromijenjenim sve dok se dani eksperimentalni uvjeti ne promijene, ili se kontrolirano mijenjaju promjenom nekog kontrolnog parametra (temperature, protoka ili koncentracije reaktanta (Pejić i sur., 2009).

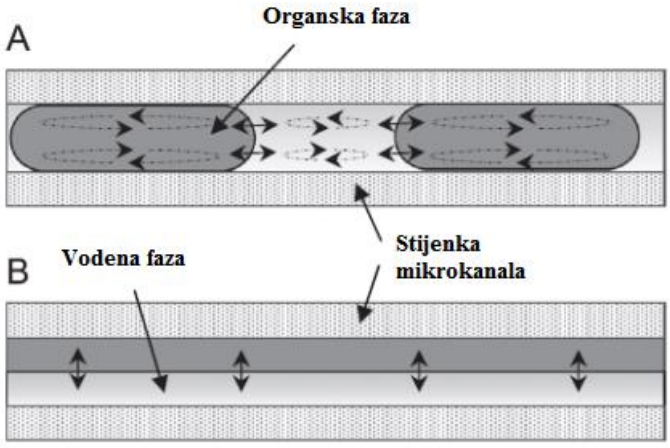


Slika 4. Tipičan oscilatorni profil dobiven u odsustvu i prisustvu perturbatora. Strelice označavaju trenutak injektiranja analita (Gao i sur., 2007).

Pejić i sur. (2009) su proveli istraživanje vezano uz primjenu oscilirajućih reakcija u analitici i pokazali praktičnost korištenja oscilirajućih reakcija za analitička određivanja različitih spojeva. Stabilnom se sustavu dodaje tvar (analit) koja narušava ustaljeni red i izaziva određenu oscilirajuću reakciju (Slika 4). Glavne prednosti njihove primjene su jednostavnost provođenja i niska cijena, kao i činjenica da za analizu analita često nije potreban nikakav predtretman uzorka koji se ispituje, osim njegove razgradnje, Oscilirajuće reakcije se mogu koristiti u svakodnevnim rutinskim analizama, kao npr. u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, laboratorijima za kontrolu kvalitete te istraživačkim laboratorijima.

2.3. Prijenos tvari u mikroreaktoru

Kod opisivanja dinamičkih sustava, veoma je važno definirati prijenos tvari. U okviru ovog rada, naglasak je stavljen na mikroreaktorski sustav. Dessimoza i sur. (2008) su proučavali mehanizme stvaranja segmenta i paralelnog toka u mikroreaktoru te su usporedili prijenos tvari kroz ta dva modela strujanja. Da bi se definirali reakcijski uvjeti i postavio mikroreaktorski sustav za određenu kemijsku rekaciju, potrebno je detaljno poznavanje hidrodinamičkih uvjeta u mikrokanalu. Kontrolirani hidrodinamički uvjeti omogućuju smanjenje pad tlaka, poboljšanje prijenosa tvari i olakšavanje izdvajanje proizvoda iz reakcijske smjese. Uobičajeni modeli strujanja u dvofaznom sustavu kapljevina-kapljevina su segmentirano i paralelno strujanje (Slika 4), a ponekad se javlja i paralelno strujanje koje prelazi u segmentirano. Kod segmentiranog strujanja, poznata su dva mehanizma odgovorna za prijenos tvari: a) unutarnji vrtlozi unutar svakog segmenta i b) gradijent koncentracije između dva susjedna segmenta dovode do difuzije između faza. Prijenos tvari određen je geometrijom segmenta i načinom cirkuliranja. U slučaju paralelnog strujanja, tok je laminaran i prijenos tvari između dvije faze će se odvijati samo difuzijom.



Slika 4. Modeli strujanja u dvofaznom sustavu kapljevina-kapljevina u staklenom mikroreaktoru: A) segmentirano strujanje, B) paralelno strujanje (Némethné-Sóvágó i sur., 2014).

2.3.1. Difuzija u mikroreaktoru

Općenito, difuzija je spontano gibanje molekula ili čestica u plinu, tekućini i čvrstom tijelu s mjesta više koncentracije prema mjestu niže koncentracije, uslijed Brownovog gibanja molekula što rezultira postupnom miješanju tvari. Difuzija prestaje kada nestane gradijent koncentracije, najbrže se odvija u plinovima, sporije u tekućinama, a najsporije u čvrstim tijelima. Ona je jedan od mehanizama odgovornih za prijenos mase u nekom sustavu. Teorijska osnova difuzije dana je Fickovim zakonom navedenim u jednadžbi 1,

$$J = \frac{dc}{dx} \cdot D \qquad [1]$$

koji kaže da je tok difundirajuće tvari J proporcionalan koncentracijskom gradijentu $\frac{dc}{dx}$, a D označava koeficijent proporcionalnosti, koji se naziva i koeficijent difuzivnosti.

Koeficijent difuzivnosti D za manje molekule u vodi i pri temperaturi od T = 20 °C ima karakterističnu vrijednost $D \approx 10^{-9}$ m^2 s^{-1}. Vrijednost koeficijent difuzivnosti uvelike ovisi o svojstvima komponenata (oblik i veličina molekule), njihovim interakcijama s otapalom, o temperaturi te o viskoznosti otapala. Difuzivnost fluida u poroznoj sredini je manja od difuzivnosti slobodnog fluida. Taj se efekt modelira uvođenjem dodatnog geometrijskog parametra koji se naziva tortuoznost τ (eng. *tortuosity*). Tortuoznost je makroskopski geometrijski koeficijent koji izražava utjecaj mikroskopske plohe koja ograničava tok fluida na difuzivni tok. Vrijednost koeficijenta difuzivnosti D izmjerena u slobodnom fluidu jednostavno se pomnoži s koeficijentom tortuoznosti τ kako bi se dobila vrijednost relevantna za poroznu sredinu $D_{ef} = \tau \cdot D$ (efektivni koeficijent difuzije) (Jurak, 2015).

Pri promatranju difuzije iona i molekula u otopinama, korisno je procijeniti vrijeme potrebno za odvijanje difuzije u određenom putu, tj. difuzijsko vrijeme. Difuzijsko vrijeme je važna karakteristika difuzije u nekom sustavu, a definirano je omjerom kvadrata puta kojeg prijeđe difundirajuća tvar i koeficijenta efektivne difuzivnosti te tvari kao što je prikazano jednadžbom 2,

$$t = \frac{d^2}{D_{ef}} \qquad [2]$$

gdje je t vrijeme (s) potrebno za difuziju kroz neku udaljenost, npr. promjer reaktora d (m), a D_{ef} koeficijent difuzivnosti ($m^2\ s^{-1}$).

Smanjenjem specifičnih dimenzija u mikroreaktoru u odnosu na makroreaktorske sustave, tj. smanjenjem udaljenosti koje tvar mora proći kako bi difundirala, dolazi do intenzivnijeg prijenosa tvari i energije te posljedično i do većih brzina odvijanja reakcija.

2.3.2. Modeliranje prijenosa tvari u sustavu kapljevina-kapljevina u mikroreaktoru

Standardni pristup modeliranju prijenosa tvari u mikroreaktoru u području (bio)kemijskog inženjerstva je baziran na jednadžbama konvekcije i difuzije. Konvekcija je fizikalni proces do kojeg dolazi pri protoku fluida (kapljevina i plinova) u kojem se prijenos tvari i energije odvija u smjeru u kojem fluid struji, dok je difuzija fizikalni proces do kojeg dolazi pri protoku fluida, a kod kojeg se prijenos odvija uz spontano gibanje molekula. Za opis ovog fenomena koristi se nelinearna parcijalna diferencijalna Navier-Stokes jednadžba koja određuje okosnicu za opisivanje gibanja kapljevina i plinova (Hessel i sur., 2004). Za razliku od plinova, kapljevine su gotovo potpuno nestlačlive. Za nestlačivi fluid, npr. s konstantnom gustoćom ρ, Navier-Stokes jednadžba i odgovarajuća jednadžba očuvanja mase navedene su u jednadžbama 3 i 4,

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x_i} + g_i + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu \frac{\partial y}{\partial x_j} u_i\right) \qquad [3]$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \qquad [4]$$

gdje je u_i brzina i-te komponente fluida, μ i ρ gustoća i dinamička viskoznost, p tlak, g_i gravitacijski vektor i-te komponente (Hessel i sur., 2004). Rješavajući jednadžbe, za određene rubne uvjete, koji određuju prijenos tvari iz okoline na ulazu reaktora, predviđa se brzina fluida i njegov tlak. Zbog kompleksnosti, jednadžbe se rješavaju numerički.

Za analizu režima strujanja u mikroreaktorskim sustavima često se primjenjuju bezdimenzijski značajke. U tablici 1 dan je popis važnih bezdimenzijskih značajki koje se primjenjuju za opis strujanja u sustavima kapljevina-kapljevina u mikroreaktoru.

Tablica 1. Važne bezdimenzijske značajke za opis strujanja u sustavu kapljevina-kapljevina u mikroreaktoru.

Bezdimenzijska značajka	Opis
$Ca = \frac{\mu \cdot v}{\sigma}$	Omjer viskozne sile i površinske napetosti
$m = \frac{c_1^*}{c_2^*}$	Omjer koncentracije zasićenja topljive tvari u fazama 1 i 2
$Fo = \frac{t \cdot D}{r^2}$	Omjer realnog vremena i vremena potrebnog za postizanje stacionarnog stanja
$Pe = \frac{d^2 \cdot v}{D \cdot L}$	Omjer prijenosa tvari konvekcijom i molekularnom difuzijom
$\mathrm{Re} = \frac{v \cdot \rho \cdot d}{\mu}$	Omjer inercijske i viskozne sile
$D_R = \frac{D_1}{D_2}$	Omjer difuzivnosti topljive tvari u fazama 1 i 2
$\mu_R = \frac{\mu_1}{\mu_2}$	Omjer viskoznosti topljive tvari 1 i 2

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije i otopine

U ovom istraživanju korištene su slijedeće kemikalije:

- Kalijev jodat, KIO_3, Fisher Chemical, Velika Britanija
- Malonska kiselina, $C_3H_4O_4$, Fisher Chemical, Velika Britanija
- Manganov (II) sulfat monohidrat, $MnSO_4 \cdot H_2O$, Fisher Chemical, Velika Britanija
- Sulfatna kiselina, H_2SO_4, Carlo Erba, Italija
- Vodikov peroksid, H_2O_2, Carlo Erba, Italija
- Škrob, $(C_6H_{12}O_6)_n$, Fisher Chemical, Velika Britanija
- Kalijev bromid, KBr, Kemika, Hrvatska
- Kalijev bromat, $KBrO_3$, Kemika, Hrvatska
- Amonij metavanadat, NH_4VO_3, Fisher Chemical, Velika Britanija
- Coomassie Briliant Blue G 250, Fluka, Švicarska

U ovom radu sve kemikalije, koje su korištene, su p.a., dok je za pripremu otopina korištena destilirana voda.

3.1.2. Oprema, uređaji i programski paketi

- Mikroreaktor (Microunit Microfluidics B.V., Nizozemska)
- Klipne pumpe (PHD 4400 Syringe Pumpe Series, Harvard Apparatus, SAD)
- Klipovi za pumpe (10 mL, Harvard Apparatus, SAD)
- Konduktometar (Seven Compact™, Mettler Toledo, Kanada)
- Spektrofotometar (Biocrom Libra S11, Velika Britanija)
- Microsoft Excel, Microsoft Corporation, SAD
- Wolfram Mathematica 10.0, Wolfram Research, SAD
- Mikroskop (Motic B1-220A, binokularni, Weltzer,Njemačka)
- Fotoaparat (Olimpus FE-230, Japan)

3.2. Metode rada

3.2.1. Određivanje koncentracija analiziranih komponenata

Koncentracije kalijevog jodata, malonske kiseline, manganovog sulfata monohidrata, sulfatne kiseline, škroba, kalijevog bromata i kalijevog bromida određene su konduktometrijski.

- Baždarni pravac za određivanje koncentracije kalijevog jodata (KIO_3) pripremljen je kod različitih poznatih koncentracija standardne otopine kalijevog jodata (γ = 0 - 43 g L^{-1}). Standardna otopina koncentracije γ = 43 g L^{-1}, pripremljena je otapanjem 0,43 g kalijevog jodata u 10 mL destilirane vode. Pripremljenim otopinama kalijevog jodata poznatih koncentracija izmjerena je vodljivost te je iz parova podataka koncentracija kalijevog jodata – vodljivost napravljen baždarni pravac (Prilog 1). Korištenjem dobivene jednadžbe pravca (y = 394,940 · x + 315,210) određena je koncentracija kalijevog jodata u uzorcima na temelju vodljivosti uzoraka.

- Za određivanje koncentracije malonske kiseline ($C_3H_4O_4$) pripremljen je baždarni pravac kod različitih poznatih koncentracija standardne otopine malonske kiseline (γ = 0 - 15 g L^{-1}). Standardna otopina koncentracije γ = 15 g L^{-1}, pripremljena je otapanjem 0,3 g malonske kiseline u 2 mL destilirane vode. Pripremljenim otopinama poznatih koncentracija izmjerena je vodljivost te je iz parova podataka koncentracija malonska kiselina – vodljivost napravljen baždarni pravac (Prilog 2). Na temelju vodljivosti uzoraka i dobivene jednadžbe pravca (y = 0,679 · x + 3,015) određena je koncentracija malonske kiseline u uzorcima.

- Baždarni pravac za određivanje koncentracije manganovog sulfata monohidrata ($MnSO_4 \cdot H_2O$) pripremljen je kod različitih poznatih koncentracija standardne otopine manganovog sulfata (γ = 0 - 4 g L^{-1}). Standardna otopina koncentracije γ = 4 g L^{-1}, pripremljena je otapanjem 0,008 g manganovog sulfata monohidrata u 2 mL destilirane vode. Pripremljenim otopinama poznatih koncentracija izmjerena je vodljivost te je iz parova podataka koncentracija manganov sulfat monohidrat – vodljivost napravljen baždarni pravac (Prilog 3). Koristeći dobivenu jednadžbu pravca (y = 759,430 · x) na

temelju vodljivosti određena je koncentracija manganovog sulfata monohidrata u uzorcima.

- Pri određivanju koncentracije sulfatne kiseline (H_2SO_4) pripremljen je baždarni pravac pomoću različitih poznatih volumnih udjela standardne otopine sulfatne kiseline (φ = 0 - 0,005%,). Standardna otopina volumnog udjela sulfatne kiseline φ = 0,005%, pripremljena je otapanjem 10 µL kiseline u 2 mL destilirane vode. Pripremljenim otopinama poznatih volumnih udjela sulfatne kiseline izmjerena je vodljivost te je iz parova podataka koncentracija sulfatna kiselina – vodljivost napravljen baždarni pravac (Prilog 4). Korištenjem dobivene jednadžbe pravca (y = 158025 · x) određen je volumni udio sulfatne kiseline u uzorcima na temelju vodljivosti uzoraka.

- Baždarni pravac za određivanje koncentracije škroba $(C_6H_{12}O_6)_n$ pripremljen je kod različitih poznatih koncentracija standardne otopine škroba (γ = 0 - 1 g L^{-1}). Standardna otopina koncentracije γ = 1 g L^{-1}, pripremljena je otapanjem 0,1 g škroba u 100 mL destilirane vode, te je otopina kuhala pola sata pri temp T = 80 °C. Pripremljenim otopinama poznatih koncentracija izmjerena je vodljivost te je iz parova podataka koncentracija škrob – vodljivost napravljen baždarni pravac (Prilog 5). Koristeći dobivenu jednadžbu pravca (y = 33,548 · x) određena je koncentracija škroba u uzorcima na temelju vodljivosti uzoraka.

- Za određivanje koncentracije kalijevog bromata pripremljen je baždarni pravac kod različitih poznatih koncentracija standardne otopine kalijevog bromata (γ = 0 - 4 g L^{-1}). Standardna otopina koncentracije γ = 4 g L^{-1}, pripremljena je otapanjem 0,008 g soli u 2 mL destilirane vode. Pripremljenim otopinama poznatih koncentracija izmjerena je vodljivost te je iz parova podataka koncentracija kalijev bromat – vodljivost napravljen baždarni pravac (Prilog 6). Korištenjem jednadžbe pravca (y = 837,560 · x) na temelju vodljivosti uzoraka, određena je određena je koncentracija kalijevog bromata u uzorcima.

- Baždarni pravac za određivanje koncentracije kalijevog bromida pripremljen je kod različitih poznatih koncentracija standardne otopine kalijevog bromida (γ = 0 - 119 g L^{-1}). Standardna otopina koncentracije γ = 119 g L^{-1}, pripremljena je otapanjem 0,238 g soli u 2 mL destilirane vode. Pripremljenim otopinama poznatih koncentracija izmjerena je vodljivost te je iz napravljen baždarni pravac (Prilog 7) iz parova podataka vodljivost – koncentracija kalijev bromid. Korištenjem dobivene jednadžbe pravca (y = 1012,600 · x) određena je koncentracija kalijevog bromida u uzorcima na temelju vodljivosti uzoraka.

Koncentracija vodikovog peroksida određena je amonij-metavanadatnom metodom. U tikvice volumena 10 mL dodano je 1 mL zakiseljene otopine (c = 2 mol L^{-1} sulfatne kiseline), 1 mL otopine amonij metavanadata molarne koncentracije c = 0,06 mol L^{-1}, 8 mL destilirane vode i 1 mL uzorka. Dobivena smjesa se homogenizira te se mjeri apsorbancija na valnoj duljini λ = 450 nm. Slijepa proba je pripremljena s 1 mL zakiseljene otopine amonij-metavanadata i 9 mL destilirane vode. Baždarni pravac za određivanje koncentracije vodikovog peroksida (H_2O_2) je pripremljen od različitih poznatih volumnih udjela standardne otopine vodikovog peroksida (φ = 0 – 2 %). Standardna otopina volumnog udjela vodikovog peroksida φ = 2 % je pripremljena otapanjem 300 µL 30 %-tne otopine vodikovog peroksida u 1,700 mL destilirane vode. Korištenjem amonij- metavanadatne metode, izmjena je apsorbancija te je iz parova podataka volumnog udjela vodikovog peroksida i apsorbancije napravljen baždarni pravac (Prilog 8). Korištenjem dobivene jednadžbe pravca (y = 3,146 · x) određen je volumni udio vodikovog peroksida u uzorcima na temelju izmjerene apsorbancije.

3.2.2. Analiza profila strujanja vodenog dvofaznog sustava u mikroreaktoru

Analiza profila strujanja vodenog dvofaznog sustava provedena je u mikroreaktoru volumena V= 4 µL sa dva ulaza (Y-oblika) i dva izlaza (Y-oblika). Dvije klipne pumpe korištene su za uvođenja faza u reaktor. Reaktor je postavljen u metalno kučište kako bi se povezao s dovodnim pumpama. Tok je u reaktoru promatran pomoću mikroskopa pod povećanjem 40 puta. Kako bi se faze bolje razlikovale, jedna je bila obojana u plavo s Coomassie Briliant Blue G 250. Svi

eksperimenti su provedeni pri jednakim omjerima protjecanja faza. Profili strujanja su fotografirani pri različitim ukupnim protocima.

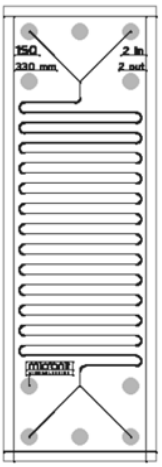
Za analizirane ukupne protoke izračunate su vrijednosti Reynoldsove značajke.

3.2.3. Analiza efektivne difuzivnosti komponeneta oscilirajućih reakcija u mikroreaktoru

Svi eksperimenti analize efektivne difuzivnosti komponenata oscilirajućih reakcija provedeni su u staklenom mikroreaktoru aktivnog volumena $V = 4$ µL izvedenog s "Y"-oblikom ulaza i izlaza bez hrapavosti unutarnje površine mikrokanala. Dimenzije mikrokanala korištenog mikroreaktora dane su u tablici 2, a izgled na slici 5.

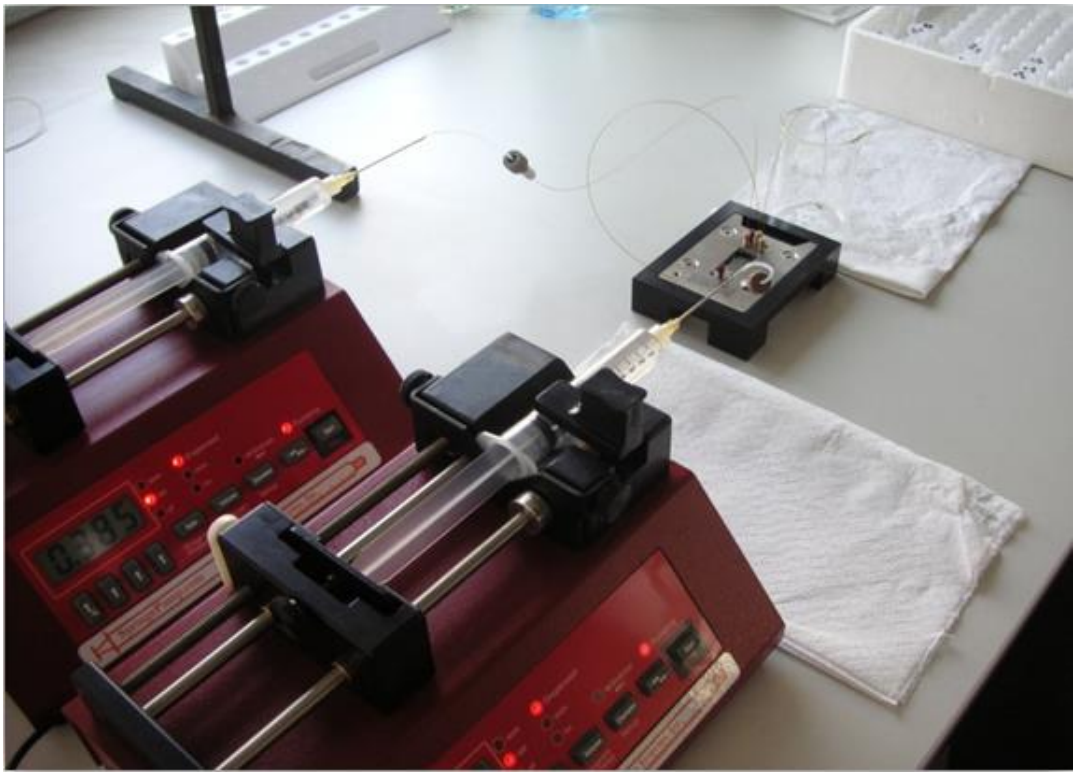
Tablica 2. Dimenzije mikrokanala mikroreaktora upotrijebljenog u eksperimetima.

Oznaka	V/µL	Broj i oblik ulaza	Broj i oblik izlaza	Širina-visina-duljina mikrokanala/ µm-µm-mm	h.p./ µm
A	4	2Y	2Y	250-50-330	0



Slika 5. Mikroreaktor volumena 4 µL upotrijebljen u eksperimentima.

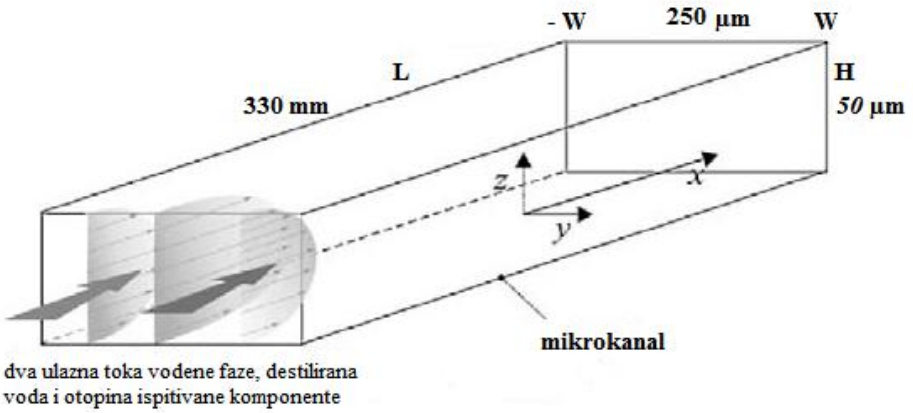
Mikroreaktor je bio smješten u metalno kućište te pomoću dovodnih cjevčica povezan s klipnim pumpama za unos dviju faza, destilirane vode i otopine ispitivane komponenete (vodikov peroksid, malonska kiselina, škrob, sulfatna kiselina, manganov sulfat, kalijev jodat, kalijev bromat i kalijev bromid). Fotografija korištene aparature prikazana je na slici 6. Na izlazu iz mikroreaktora skupljani su uzorci iz svake od faza pri različitim ukupnim protocima te u istima određivana koncentracija ispitivane komponenete. Koncentracije malonske kiseline, škroba, sulfatne kiseline, manganovog sulfata, kalijevog jodata, kalijevog bromata i kalijevog bromida određivane su konduktometrijski, dok je koncentracija vodikovog peroksida određena pomoću amonij-metavanadatne metode. Eksperimenti su provedeni pri sljedećim ukupnim protocima q = 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 µL min^{-1}. Svi eksperimenti provedeni su u tri paralele.



Slika 6. Fotografija aparature korištena za analizu efektivne difuzivnosti komponenata oscilirajućih reakcija u mikroreaktorima.

3.2.3.1. Matematički model prijenosa tvari u mikroreaktoru

Tijekom eksperimenta u mikrokanal su uvođene dvije vodene faze: destilirana voda i vodena otopina ispitivane komponente oscilirajućih reakcija (Slika 7). Budući da su obje faze jednakih viskoznosti uvođene u mikrokanal jednakim protocima, zauzimaju jednaki prostor u mikrokanalu, tj. uspostavlja se paralelan laminaran tok tvari. Za analizu procesa korišten je matematički model koji uključuje prijenos tvari difuzijom postavljen za mikroreaktor pravokutnog poprečnog presjeka s dva ulaza i dva izlaza.



Slika 7. Shema mikrokanala ($2W$ = 250 µm, H = 50 µm, L = 330 mm) (Tišma i sur., 2009).

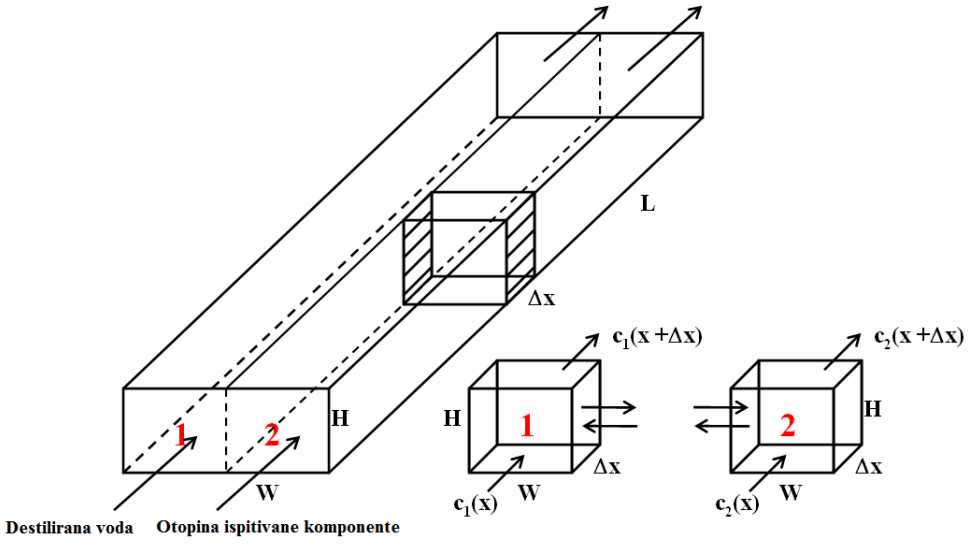
Tišma i sur. (2009) su postavili matematički model procesa difuzije u mikroreaktoru na temelju pretpostavki da je strujanje u reaktoru laminarno, da je viskoznost obiju faza jednaka, da reaktor radi u izotermnim uvjetima te da se prijenos tvari odvija prisilnom konvekcijom u smjeru gibanja (smjer x) te difuzijom u dva smjera (x, y). Bezdimenzijska parcijalna diferencijalna jednadžba za uvjete stacionarnog stanja i odgovarajući početni i rubni uvjeti za svaku ispitivanu komponentu prikazani su jednadžbom 5.

$$v \cdot \frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{D_A}{W} \cdot \left[\frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2} \right] \qquad [5]$$

$$c(0, \psi) = c \qquad -1 \leq \psi < 0$$
$$c(0, \psi) = 0 \qquad 0 < \psi \leq 1$$
$$\frac{\partial c}{\partial \xi}\left(\frac{L}{W}, \psi \right) = 0 \qquad -1 \leq \psi \leq 1$$
$$\frac{\partial c}{\partial \xi}(\xi, \pm 1) = 0 \qquad 0 \leq \xi \leq \frac{L}{W}$$

pri čemu su ξ *i* ψ nezavisne bezdimenzijske varijable $\xi = x/W$, $\psi = y/W$, a x i y su koordinate u smjeru duljine (L) i širine ($2W$) mikrokanala. D_A je koeficijent efektivne difuzivnosti određene tvari pri sobnoj temperaturi u vodenoj otopini.

Za rješavanje matematičkog modela koji opisuje prijenos tvari u mikroreaktoru korištena je aproksimativna metoda. Ona se temelji na podjeli kanala mikroreaktora na dva idealna paralelna cijeva reaktora između kojih dolazi do prijenosa tvari difuzijom. Svaka od dviju faza u mikroreaktoru matematički je opisana kao idealni cijevni reaktor u stacionarnom stanju (Slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz dva paralelna idealna cijevna reaktora pravokutnog presjeka. U reaktor 1 uvodi se destilirana voda, a u reaktor 2 otopina ispitivane komponente (Ptičar, 2010).

Prijenos tvari između faza (idealnih cijevnih reaktora) odvija se difuzijom koja je opisana jednostavnim kvocijentom razlika koncentracija između dvije točke i udaljenosti između njih. Ako je na poziciji x_1 (m) koncentracija tvari c_1 (g L^{-1}), a na poziciji x_2 (m) koncentracija tvari c_2 (g L^{-1}) koncentracijski gradijent opisan je izrazom u jednadžbi 6:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} \qquad [6]$$

Kako bi se istaknuo utjecaj prijenosa tvari difuzijom, bit će izveden model prijenosa ispitivane komponente između vodenih faza difuzijom. Model se temelji na jednadžbama 7 i 8:

$$v \frac{\partial}{\partial x} c_1 = \frac{D_{ef}}{W} \cdot (c_2 - c_1) \qquad [7]$$

$$v \frac{\partial}{\partial x} c_2 = \frac{D_{ef}}{W} \cdot (c_2 - c_1) \qquad [8]$$

gdje je v brzina protoka (m s^{-1}), x duljina mikrokanala reaktora (m), D_{ef} koeficijent difuzivnosti (m^2 s^{-1}), W polovica širine mikrokanala (m), a eksponenti 1 i 2 uz c (g L^{-1}) označavaju koncentracije tvari u dvije faze. Provedena je simulacija modela numeričkim rješavanjem diferencijalnih jednadžbi u programskom sustavu W.R. Mathematica 10.0.

3.2.4. Proračun difuzijskog vremena

Velika prednost mikroreaktorskih sustava, između ostalih, jest ta da je difuzijsko vrijeme (s) koje je definirano omjerom kvadrata udaljenosti koju prolazi tvar koja difundira i koeficijenta efektivne difuzivnosti određene tvari, znatno smanjeno u odnosu na šaržni proces. Uz poznat

promjer mikrokanala korištenog mikroreaktora i literaturne podatke koeficijenata efektivne difuzivnosti osam ispitivanih tvari, izračunato je difuzijsko vrijeme ispitivanih komponenata i uspoređeno s difuzijskim vremenima istih tvari u šaržnom reaktoru (prema jednadžbi 2 , teorijski dio). U tablici 3 i 4 su navedeni promjeri mikroreaktora i šaržnog reaktora te literaturni podaci koeficijenata difuzivnosti ispitivanih tvari.

Tablica 3. Karakteristični promjeri kotlastog makroreaktora i mikrokanala mikroreaktora.

Tip reaktora	**d [m]**
Kotlasti makroreaktor	$2{,}0 \cdot 10^{0}$
Mikroreaktor	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$

Tablica 4. Koeficijenti efektivne difuzivnosti (D_{ef}) osam ispitivanih komponenata u vodenim otopinama.

Tvar	**D_{ef} [m^2s^{-1}]**
Kalijev jodat	$4{,}500 \cdot 10^{-9}$ (Adekunle i sur., 2012)
Malonska kiselina	$8{,}020 \cdot 10^{-10}$ (Teixeira i sur., 1994)
Vodikov peroksid	$8{,}796 \cdot 10^{-10}$ (van Store-Biezen i sur., 1993)
Škrob	$9{,}900 \cdot 10^{-13}$ (Juna i sur., 2011)
Manganov sulfat	$7{,}350 \cdot 10^{-10}$ (Emanul i Olander, 1963)
Sumporna kiselina	$1{,}962 \cdot 10^{-9}$ (Leaist, 1984)
Kalijev bromid	$1{,}975 \cdot 10^{-9}$ (Flury i sur., 2002)
Kalijev bromat	$1{,}551 \cdot 10^{-9}$ (Katsounaros i sur., 2010)

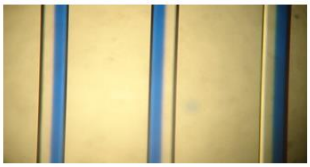
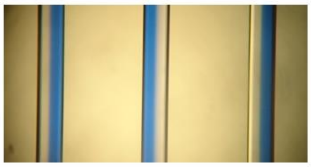
4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom diplomskom radu provedena je analiza profila strujanja vodenog dvofaznog sustava te analiza efektivnih difuzivnosti u mikroreaktoru za osam komponenata oscilirajućih reakcija. Dvije faze (vodena otopina pojedine komponente i destilirana voda) su istim protokom uvođene u mikroreaktor s dva ulaza i dva izlaza. Eksperimenti su provođeni pri različitim ukupnim protocima. Na izlazu iz reaktora skupljani su uzorci iz svake od faza u tri paralele te je u uzorcima određena koncentracija analizirane komponente. Eksperimentalni rezultati raspodjele koncentracije analizirane tvari uspoređeni su s podacima dobivenim simulacijom 2D matematičkog modela prijenosa tvari u mikroreaktoru.

4.1. Analiza profila strujanja vodenog dvofaznog sustava u mikroreaktoru

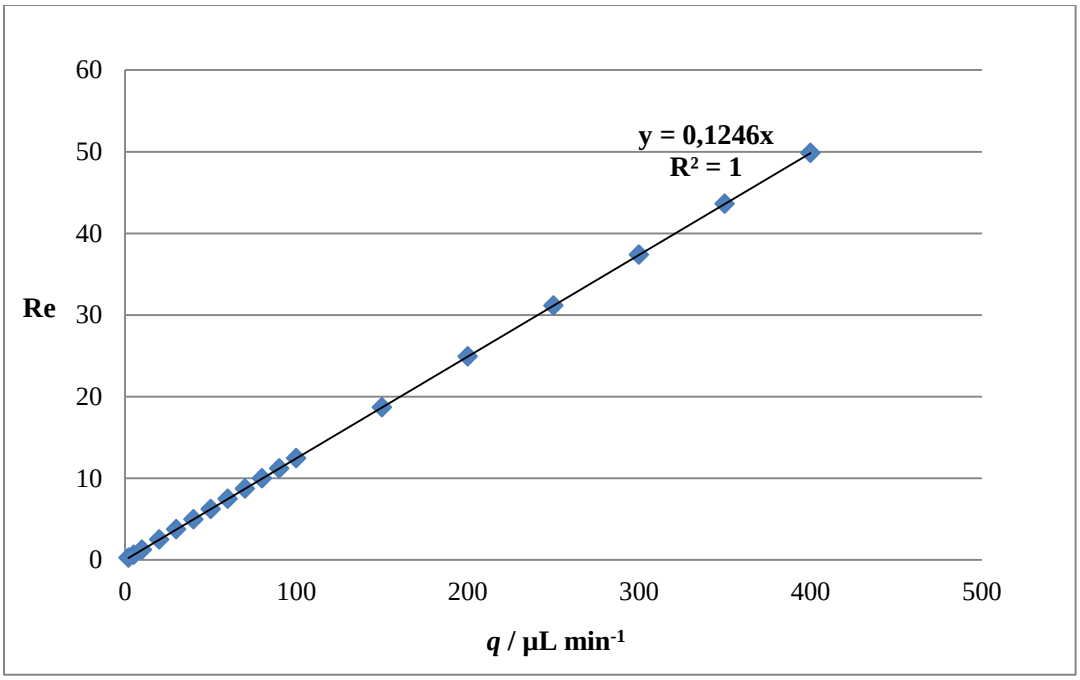
U okviru ovog rada provedena je analiza profila strujanja vodenog dvofaznog sustava u mikroreaktoru volumena V = 4 µL sa dva ulaza (Y-oblika) i dva izlaza (Y-oblika). U reaktor su pomoću klipnih pumpi uvođene dvije faze. Kako bi se razlikovale, jedna je bila obojana u plavo s Coomassie Briliant Blue G 250 te su svi pokusi provedeni pri jednakim omjerima protjecanja faza. Tok je u reaktoru promatran pomoću mikroskopa te su profili strujanja na ulazu u reaktor, središnjem dijelu te izlazu iz reaktora fotografirani pri različitim ukupnim protocima (Slika 9).

Budući da dvije korištene vodene faze imaju istu viskoznost, pri ulasku u mikrokanal mikroreaktora zauzimaju približno jednak volumen te je kod svih ispitivanih ukupnih protoka uočeno formiranje paralelnog režima strujanja. Na slici 9 vidljivo je da međufazna površina veličine 1,65 $\cdot 10^{-5}$ m^2 ostaje očuvana od ulaza faza u reaktor do njihovog izlaska iz reaktora pri svim analiziranim protocima. Veličina međufazne površine određena je produktom visine i duljine kanala korištenog mikroreaktora. Analizom profila strujanja uočeno je također da pri malim ukupnim protocima (2 µL min^{-1}) ne dolazi do miješanja faza (nije uočena difuzija plave boje iz jedne faze u drugu). Pri ukupnom volumnom protoku od 200 µL min^{-1} vidljivo je da srednja prividna linearna brzina strujanja utječe na miješanje faza (uočena je blaga promjena boje kapljevine koja je primarno bila bezbojna).

q / μL min^{-1}	Ulaz u reaktor	Središnji dio reaktora	Izlaz iz reaktora
2			
40			
200			

Slika 9. Fotografije profila strujanja vodenog dvofaznog sustava u mikroreaktoru pri različitim ukupnim protocima na tri mjesta u mikroreaktoru.

Kako bi se potvrdilo da su eksperimenti provedeni pri laminarnom režimu strujanja, za sve analizirane ukupne protoke izračunate su vrijednosti Reynoldsove značajke prema formuli danoj u tablici 1. Grafički prikaz ovisnosti Reynoldsove značajke o protoku q (μL min^{-1}) dan je na slici 10. Proračun Re-značajke proveden je uz pretpostavku da se dodatkom boje ne mijenja gustoća i viskoznost vodene otopine, pa su korišteni podaci za gustoću i viskoznost pri T = 25 °C. Prema definiciji, Re-značajka stavlja u omjer inercijske i viskozne sile. Prema izračunatim vrijednostima Re-značajke prikazanim na slici 3 vidljivo je da su svi eksperimenti provedeni pri vrijednostima Re-značajke < 100, na temelju čega se može zaključiti da su svi eksperimenti provedeni u laminarnom režimu strujanja. Isto tako, može se uočiti da su kod ukupnih protoka manjih od 10 μL min^{-1} u analiziranoj geometriji mikrokanala inercijske sile dominantne nad viskoznim silama, a kod ukupnih protoka većim od 10 μL min^{-1} viskozne sile postaju dominantne nad inercijskim silama.



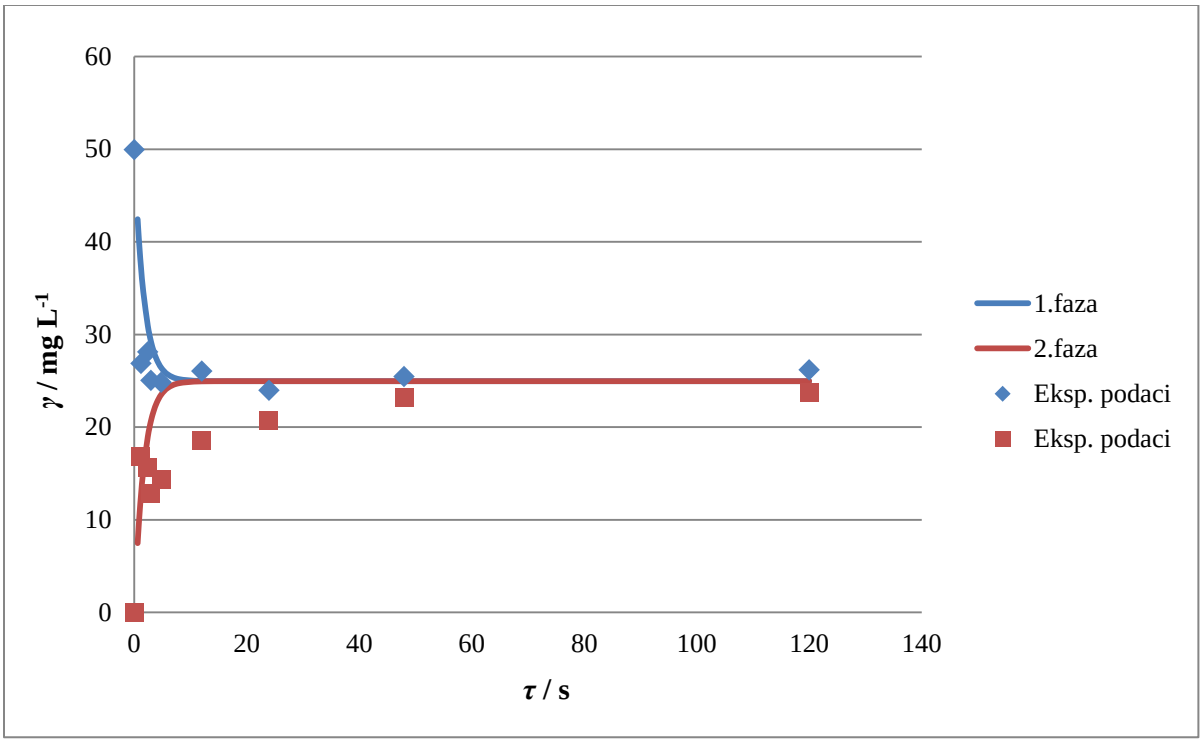
Slika 10. Prikaz ovisnosti Reynoldsove značajke o protoku u dvofaznom vodenom sustavu u mikroreaktoru.

4.2. Analiza efektivnih difuzivnosti komponeneta oscilirajućih reakcija u mikroreaktoru

Iz literature je poznato da zbog svoje geometrije mikroreaktori predstavljaju idealni reakcijski sustav za analizu kinetike kemijskih i biokemijskih reakcija, jer ne postoji otpor prijenosu tvari. Budući da mikrokanal mikroreaktora ima površinu poprečnog presjeka u rasponu od nekoliko μm^2 do nekoliko mm^2, velik je omjer međufazne površine prema volumenu reaktora; u rasponu je veličina od 10^3 do 10^5 m^2 m^{-3}, dok je ta vrijednost za makroskopske reaktore oko 10^2 m^2 m^{-3}. Posljedično, dolazi do boljeg prijenosa tvari i energije te veće produktivnosti procesa u odnosu na makroskopske sustave. U dvofaznom vodenom sustavu prijenos tvari između faza odvija se difuzijom. Količina prenesene tvari ovisi o količini dodirne površine i vremenu kontakta između faza, tj. u ovom slučaju o vremenu zadržavanja faza.

U okviru ovog rada provedena je analiza efektivnih difuzivnosti komponenata oscilirajućih reakcija u mikroreaktoru s ciljem definiranja komponente koje bi bila limitirajuća za provedbu

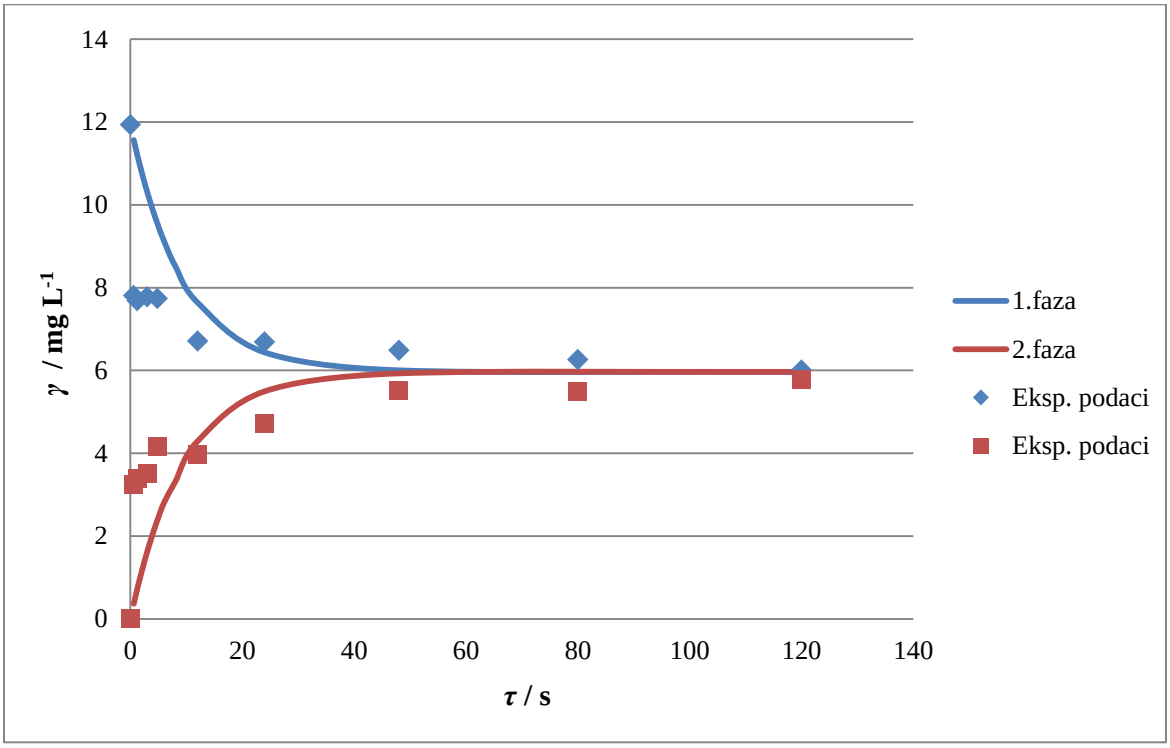
oscilirajućih reakcija u kontinuiranom režimu. Analizirano je osam komponenata (kalijev jodat, malonska kiselina, škrob, vodikov peroksid, manganov sulfat monohidrat, sulfatna kiselina, kalijev bromat i kalijev bromid) pri različitim vremenima zadržavanja kako bi se ispitao utjecaj vremena zadržavanja na raspodjelu koncentracija analiziranih komponenata u pojedinoj fazi. Na slikama 11-19 prikazani su profili koncentracija analiziranih komponenata pri različitim vremenima zadržavanja u korištenom mikroreaktoru. Na slikama je također prikazana usporedba eksperimentalnih rezultata s rezultatima simulacija 2D modela prijenosa tvari u mikroreaktoru. Parcijalna diferencijalna jednadžba koja opisuje konvekciju u smjeru strujanja i difuziju u dva smjera riješena je u programskom paketu WR Mathematica 10.0. primjenom aproksimativne metode koja se zasniva na opisu mikroreaktora s dva idealna cijevna reaktora te opisuje prijenos tvari između dva zamišljena reaktora.



Slika 11. Usporedba ovisnosti promjene koncentracija kalijevog jodata o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (γ_u = 43 g L^{-1}; D_{ef} = 4,500·10^{-9} m^2 s^{-1}). R^2 (1. faza) = 0,311, R^2 (2. faza) = 0,246.

Eksperimenti analize efektivne difuzivnosti **kalijevog jodata** provedeni su u rasponu vremena zadržavanja od τ = 0 s do τ = 140 s. Iz rezultata prikazanih na slici 11 vidljivo je da kalijev jodat veoma brzo prelazi iz jedne faze u drugu te da se već nakon τ = 20 s uspostavlja ravnoteža koncentracija kalijevog jodata u obje od analiziranih faza. Iz rezultata na slici 11 vidljivo je također da korišteni matematički model opisuje trend promjene dobivenih eksperimentalnih vrijednosti. Vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja pokazuju da je bolje slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti dobivenih simulacijom modela postignutu za fazu kojm se uvodi ispitivana komponenta u mikroreaktor. Za očekivati je da korištenje aproksimativne metode računanja umanjuje preciznost dobivenog rezultata pa i samim time za posljedicu ima veće odstupanje od eksperimentalnih rezultata nego da se matematički model rješava nekom od numeričkih metoda za rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednadžbi. Taj efekt uočen je kod

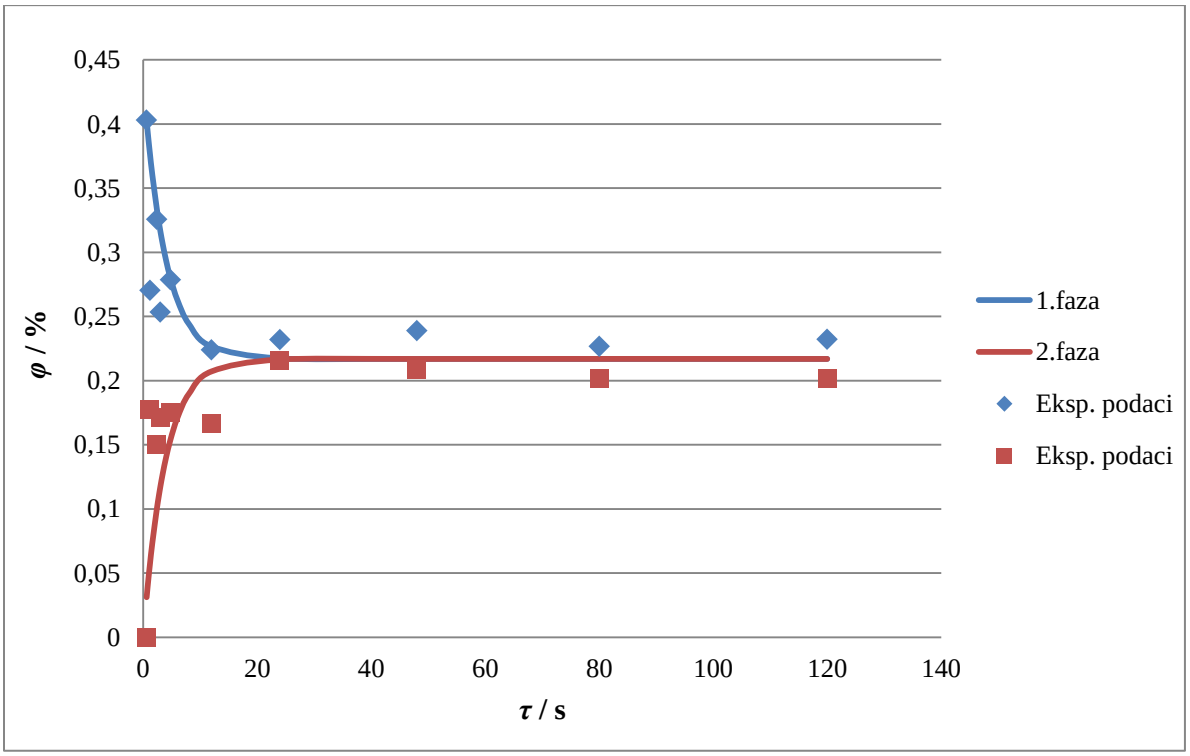
malih vremena zadržavanja gdje postoji veće raspršenje između eksperimentalnih vrijednosti koncentracija i vrijednosti koncentracija dobivenih simulacijom matematičkog modela. Korišteni matematički model predviđa bržu uspostavu ravnoteže koncentracija kalijevog jodata u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi nego što je to postignuto eksperimentom.



Slika 12. Usporedba ovisnosti promjene koncentracija malonske kiseline o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (γ_u = 15 g L^{-1}; D_{ef} = 8,020·10^{-10} m^2 s^{-1}). R^2 (1.faza) = 0,892, R^2 (2.faza) = 0,846.

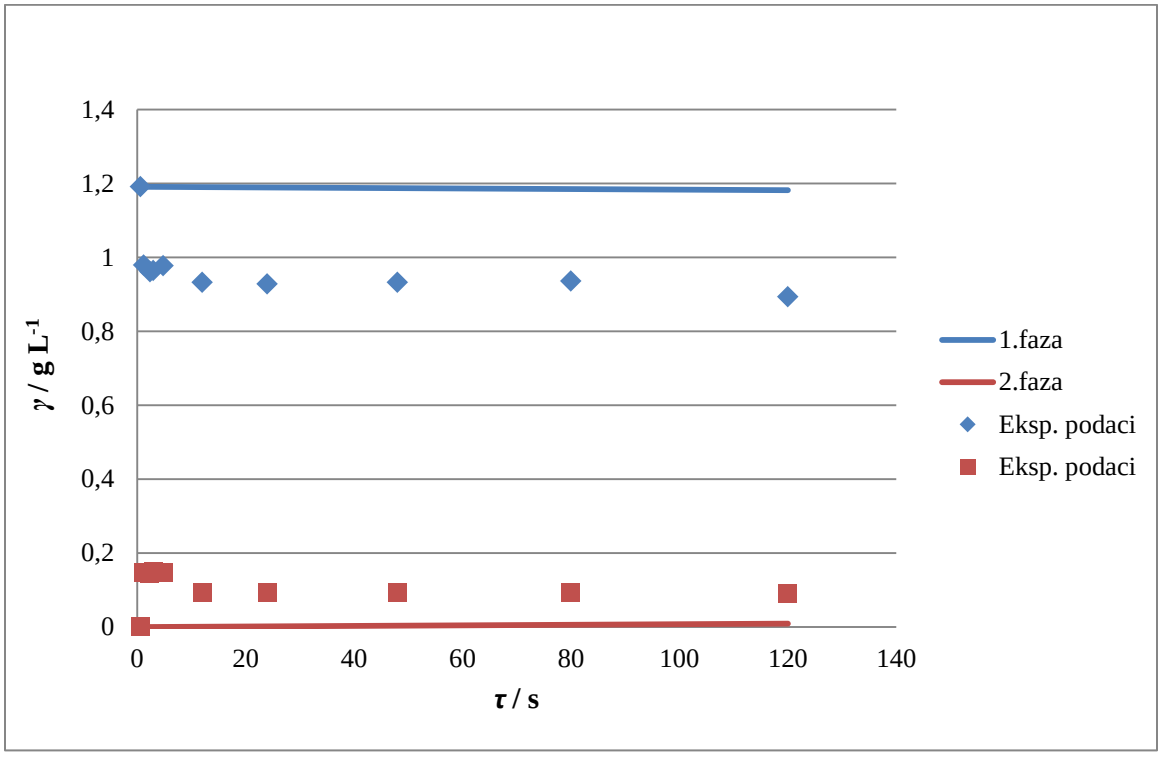
Analiza efektivne difuzivnosti **malonske kiseline** provedena je u rasponu vremena zadržavanja od τ = 0 s do τ = 140 s. Iz rezultata prikazanih na slici 12 vidljivo je da se nakon τ = 60 s uspostavlja ravnoteža koncentracija malonske kiseline u obje od analiziranih faza. Produženjem vremena zadržavanja tvari u mikroreaktoru osigurava se vrijeme potrebno da malonska kiselina difundira iz jedne faze u drugu. Iz rezultata sa slike 10 također je vidljivo da odabrani

matematički model vrlo dobro opisuje eksperimentalne rezultate. Vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalnih podataka i rezultata dobivenih simulacijom modela veće su od R^2 = 0,8 za obje analizirane faze, što upućuje na jaku vezu između eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti dobivenih simulacijom modela. U usporedbi s rezultatima dobivenim za kalijev jodat vidljivo je da matematički model puno bolje opisuje eksperimentalne profile koncentracija malonske kiseline pri malim vremenima zadržavanja, što se može objasniti razlikom u vrijednosti koeficijenta efektivne difuzvnosti analiziranih komponenata. Koeficijent efektivne difuzivnosti kalijevog jodata je za red veličine veći od koeficijenta efektivne difuzivnosti malonske kiseline.



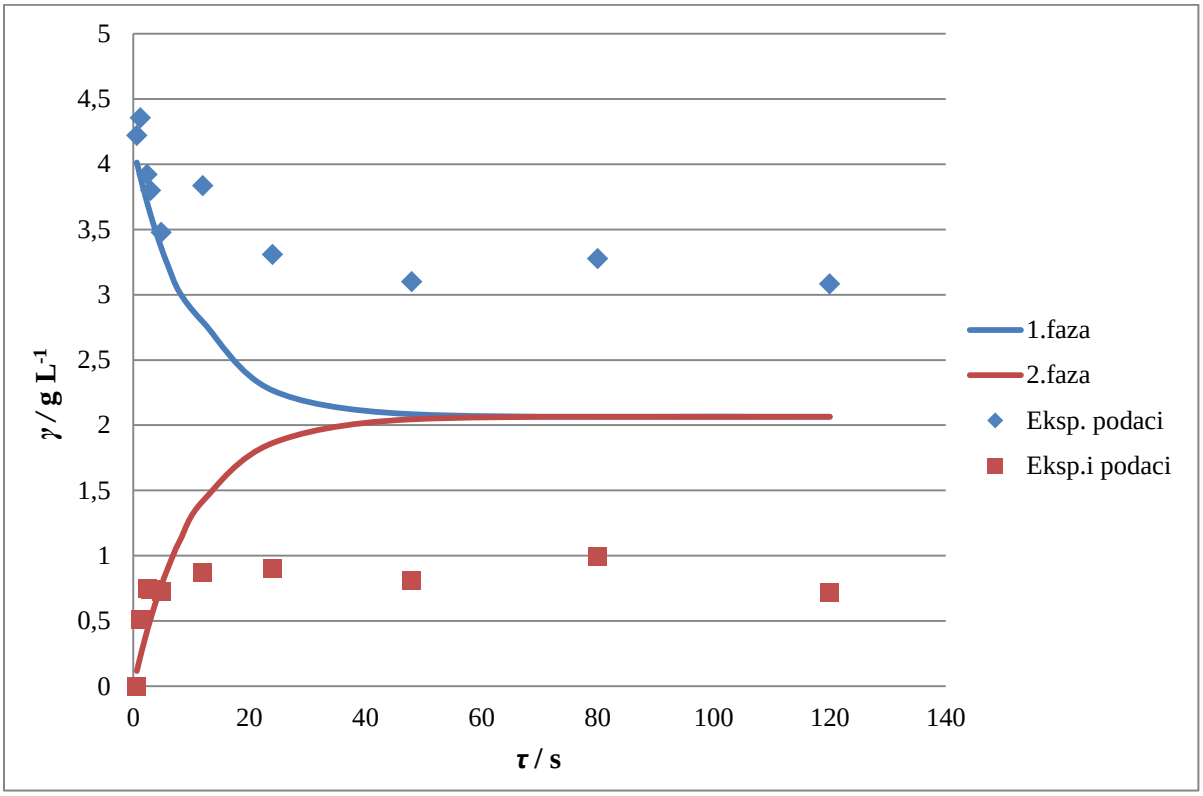
Slika 13. Usporedba ovisnosti promjene volmnih udjela sulfatne kiseline o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (φ_u = 0,4%; D_{ef} = 1,962·10^{-9} m^2 s^{-1}). R^2 (1. faza) = 0,664, R^2 (2. faza) = 0,539.

Ispitivanje efektivne difuzivnosti **sulfatne kiseline** provedeno je u mikroreaktoru u rasponu vremena zadržavanja od τ = 0 s do τ = 140 s. Iz rezultata prikazanih na slici 13 vidljivo je da se ravnoteža koncentracija sulfatne kiseline u obje analizirane faze uspostavlja vrlo brzo, nakon τ = 30 s. Iz rezultata na slici 13 je također vidljivo da korišteni matematički model prijenosa tvari difuzijom dobro opisuje dobivene eksperimentalne vrijednosti pri većim vremenima zadržavanja. Uočena su raspršenja između ekperimentalnih vrijednosti koncentracije sulfatne kiseline i vrijednosti koncentracija sulfatne kiseline dobivenih simulacijom korištenog matematičkog modela pri vremenima zadržavanja manjim od τ = 20 s. Na temelju vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja vidljivo je da matematički model podjednako dobro opisuje eksperimentalne vrijednosti i za ekstraktnu i za rafinatnu fazu.



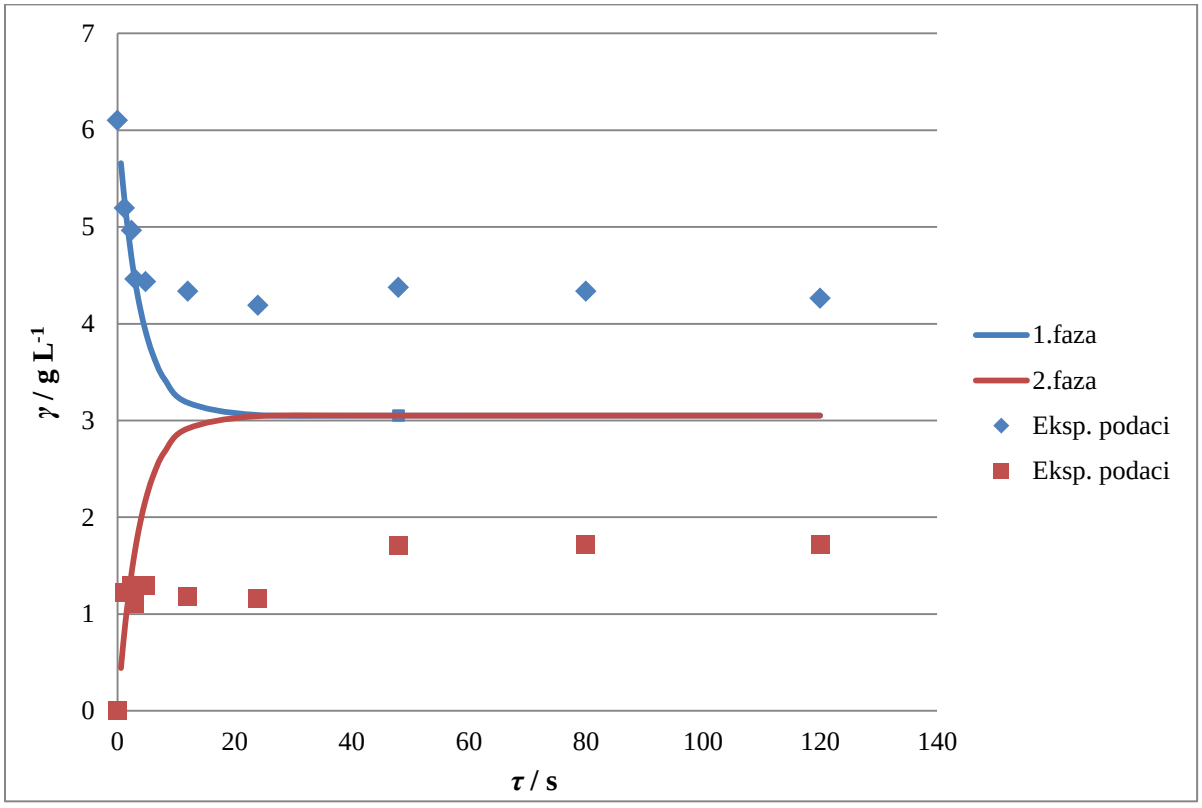
Slika 14. Usporedba ovisnosti promjene koncentracija škroba o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (γ_u = 1 g L^{-1}; D_{ef} = 9,900·10^{-13} m^2 s^{-1}). R^2 (1.faza) = 0,232, R^2 (2.faza) = 0,032.

Rezultati simulacije matematičkog modela temeljenog na jednadžbama 7-8 ukazuju da molekule **škroba** zaostaju u ekstraktnoj fazi za sve analizirane protoke u korištenoj geometriji mikroreaktora. To se može objasniti činjenicom da je molekula škroba vrlo velika i da je njena brzina difuzije vrlo mala, što se može potkrijepiti vrijednošću koeficijenta efektivne difuzivnosti, koji se od ostalih ispitivanih tvari razlikuje za nekoliko redova veličine; D_{ef} škroba iznosi $9{,}900 \cdot 10^{-13}$ m^2 s^{-1}. Zbog dimenzija korištenog mikroreaktora nije moguće provesti eksperimente pri većim vremenima zadržavanja, koja bi bila dovoljna za difuziju molekula škroba iz jedne faze u drugu. Kao rješenje, moguća je upotreba mikroreaktora s mikromješačima, dulje vrijeme predobrade (kuhanja) škrobne otopine, manja koncentracija škrobne otopine upotrijebljene za oscilirajuću reakciju i sl.



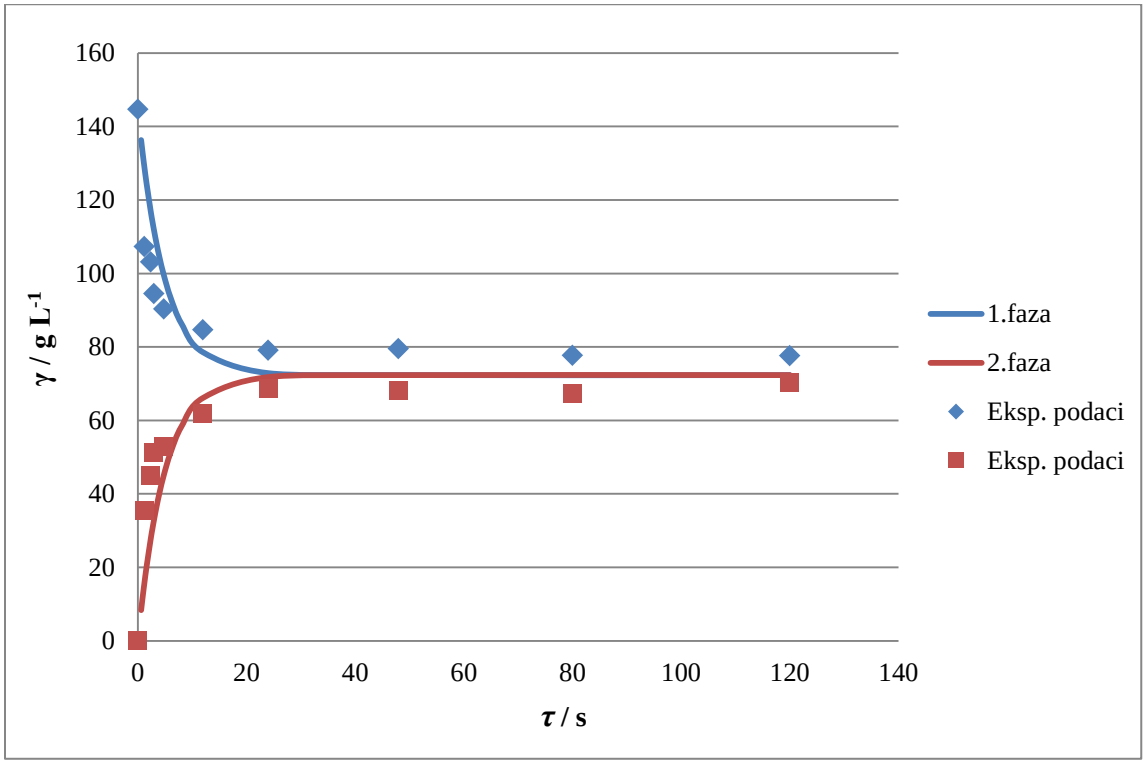
Slika 15. Usporedba ovisnosti promjene koncentracija manganovog sulfata monohidrata o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (γ_u = 4 g L^{-1}; D_{ef} = $7{,}350 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}). R^2 (1.faza) = 0,812, R^2 (2.faza) = 0,364.

Eksperimenti analize efektivne difuzivnosti **manganovog sulfata monohidrata** provedeni su u rasponu vremena zadržavanja od τ = 0 s do τ = 140 s. Iz rezultata prikazanih na slici 15 vidljivo je da bi se, oslanjajući se na matematički model simulacije difuzije, nakon τ = 70 s uspostavila ravnoteža koncentracija manganovog sulfata monohidrata u obje od analiziranih faza. Na temelju vrijednosti srednjih kvadratnih odstupanja vidljivo je da model bolje opisuje vrijednosti za ekstraktnu fazu nego za rafinatnu. Rezultati simulacije modela pokazuju da se nakon τ = 60 koncentracija ispitivane komponente ujednačuje u obje faze, što nije postignuto eksperimentalnim vrijednostima koncentracije.



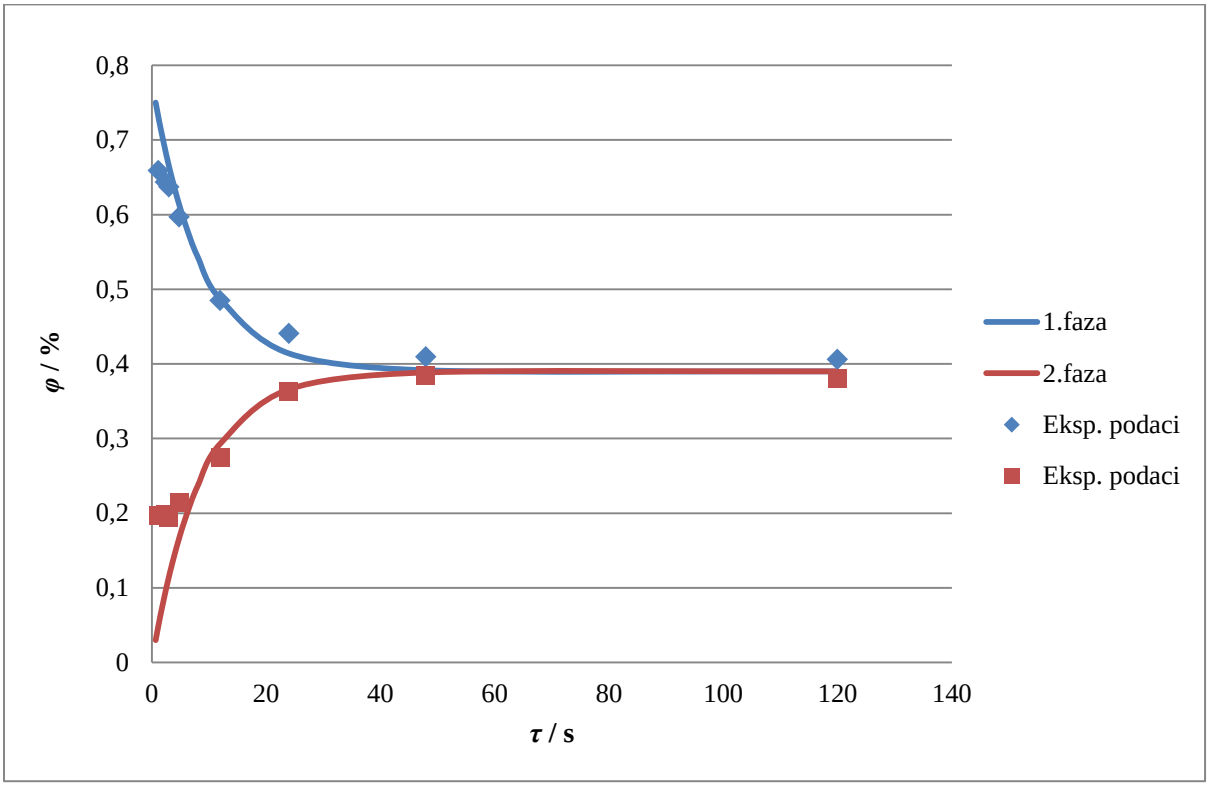
Slika 16. Usporedba ovisnosti promjene koncentracija kalijevog bromata o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (γ_u = 4 g L^{-1}; D_{ef} = 1,551·10^{-9} m^2 s^{-1}). R^2 (1.faza) = 0,796, R^2 (2.faza) = 0,491.

Ispitivanje efektivne difuzivnosti **kalijevog bromata** provedeno je u mikroreaktoru u rasponu vremena zadržavanja od τ = 0 s do τ = 140 s. Iz rezultata prikazanih na slici 16 vidljivo je da je simulacija matematičkog modela prijenosa tvari difuzijom, temeljenom na jednadžbama 7-8 u skladu s teorijom, Korišteni matematički model predviđa da se koncentracija ispitivane komponente ujednačuje u ekstraktnoj i rafinatnoj fazi nakon τ = 25 s. Na temelju srednjih kvadratnih odstupanja vidljivo je da model bolje opisuje vrijednosti za ekstraktnu nego za rafinatnu fazu.



Slika 17. Usporedba ovisnosti promjene koncentracija kalijevog bromida o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (γ_u = 160 g L^{-1}; D_{ef} = 1,975·10^{-9} m^2 s^{-1}). R^2 (1.faza) = 0,963, R^2 (2.faza) = 0,967.

Eksperimenti analize efektivne difuzivnosti **kalijevog bromida** provedeni su u rasponu vremena zadržavanja od τ = 0 s do τ = 140 s. Iz rezultata prikazanih na slici 17 vidljivo je da kalijev bromid veoma brzo prelazi iz jedne faze u drugu te da se već nakon τ = 30 s uspostavlja ravnoteža koncentracija kalijevog bromida u obje analizirane faze. Vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalnih podataka i rezultata dobivenih simulacijom modela veće su od R^2 = 0,9 za obje analizirane faze, što upućuje na jaku vezu između eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti dobivenih simulacijom modela.



Slika 18. Usporedba ovisnosti promjene koncentracija vodikovog peroksida o vremenu zadržavanja u mikroreaktoru dobivena eksperimentalno i simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode (φ_u = 0,7%; D_{ef} = 8,796·10^{-10} m^2 s^{-1}). R^2 (1.faza) = 0,992 , R^2 (2.faza) = 0,343.

Analiza efektivne difuzivnosti **vodikovog peroksida** provedena je u rasponu vremena zadržavanja od τ = 0 s do τ = 140 s. Iz rezultata prikazanih na slici 16 vidljivo je da se nakon τ = 50 s uspostavlja ravnoteža koncentracija vodikovog peroksida u obje od analiziranih faza. Na temelju srednjih kvadratnih odstupanja, vidljivo je da da model bolje opisuje vrijednosti za ekstraktnu nego za rafinatnu fazu.

4.3. Proračun difuzijskog vremena

Važna značajka u procesnoj industriji je i difuzijsko vrijeme koje je definirano omjerom kvadrata promjera reaktora i koeficijentom efektivne difuzivnosti određene tvari. Difuzijsko vrijeme je u mikroreaktorima znatno smanjeno u odnosu na konvencionalne kotlaste reaktore. U tablici 4 su navedena izračunata difuzijska vremena tvari u navedenim reaktorima, prema jednadžbi 2 navedenoj u teorijskom dijelu rada i podacima navedenim u tablicama 2-3 u eksperimentalnom dijelu rada.

Tablica 4. Usporedba difuzijskih vremena za ispitivane tvari u kotlastom makroreaktoru i mikroreaktoru.

	Difuzijsko vrijeme [s]	
Tvar	**Kotlasti makroreaktor**	**Mikroreaktor**
Kalijev jodat	$8{,}88 \cdot 10^{8}$	13,88
Malonska kiselina	$4{,}98 \cdot 10^{9}$	77,93
Vodikov peroksid	$4{,}54 \cdot 10^{9}$	71,05
Škrob	$4{,}04 \cdot 10^{12}$	$6{,}31 \cdot 10^{4}$
Manganov sulfat	$5{,}44 \cdot 10^{9}$	85,03
Sumporna kiselina	$2{,}08 \cdot 10^{9}$	32,55
Kalijev bromid	$2{,}02 \cdot 10^{9}$	31,64
Kalijev bromat	$2{,}58 \cdot 10^{9}$	40,29

Iz izračunatih vrijednosti difuzijskih vremena prikazanih u tablici 4 vidljivo je da postoji značajno skraćivanje difuzijskih vremena ispitivanih komponenta primjenom mikrorektora (za približno osam redova veličine) u odnosu na klasične makroreaktorske sustave. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su mikroreaktori veoma dobra alternativa klasičnim makroreaktorskim sustavima za brzo provođenje oscilirajućih reakcija. Izračunate vrijednosti difuzijskih vremena pokazuju također da bi za provođenje oscilirajućih reakcija u kontinuiranom režimu u mikro reaktoru limitirajuća komponenta bio škrob. Izračunato difuzijsko vrijeme za škrob je za tri reda veličine duže od difuzijskih vremena ostalih analiziranih komponenata te molekule škroba ne stignu preći iz jedne faze u drugu u ispitivanoj geometriji mikroreaktora. Da bi se osigurao efikasniji prijenos tvari, potrebno bi bilo osigurati miješanje faza kako bi škrob čim brže došao u kontakt s ostalim komponentama oscilirajući reakcija. Moguće miješanje bilo bi primjena mikroreaktora s mikromješačima u kojima dolazi do brzog efikasnog miješanja komponenata reakcijske smjese.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih istraživanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Analiza efektivnih difuzivnosti komponenata oscilirajućih reakcija (kalijev jodat, malonska kiselina, škrob, vodikov peroksid, manganov sulfat monohidrat, sulfatna kiselina, kalijev bromat i kalijev bromid) pokazala je da su mikroreaktori pogodni za provedbu oscilirajućih reakcija u kojima sudjeluju ispitivane komponente pri čemu škrob predstavlja limitirajuću komponentu.

2. Profili koncentracija komponenata oscilirajućih reakcija u mikroreaktoru mogu se opisati 2D modelom prijenosa tvari u mikroreaktoru koji uključuje konvekciju i difuziju. Postignuto je dobro slaganje eksperimentalnih vrijednosti koncentracija i vrijednosti dobivenih simulacijom matematičkog modela procesa primjenom aproksimativne metode uz srednje kvadratno odstupanje u rasponu od $R^2 = 0{,}300$ do $R^2 = 0{,}992$.

3. Difuzijska vremena kalijevog jodata, malonske kiseline, škroba, vodikovog peroksida, manganovog sulfata monohidrata, sulfatne kiseline, kalijevog bromata i kalijevog bromida su za približno osam redova veličine kraća u ispitivanoj geometriji mikroreaktora u odnosu na klasični makroreaktor.

6. LITERATURA

Adekunle, A. S., Arotiba, O., Mamba, B. (2012) Electrochemical Studies and Sensing of Iodate, Periodate and Sulphite Ions at Carbon Nanotubes/ Prussian Blue Films Modified Platinum Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 8503 – 8521.

Anonymus 1 (2012) Microreactor technology for continuous enzymatic reactions catalyzed by C-C bond forming enzymes. < http://pierre.fkit.hr/miten/Partners.htm>, Pristupljeno 24.8.2016.

Dessimoza, A. L., Cavin, L., Renken, L., Minsker, A. K. (2008) Liquid –liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors. *Chem. Eng. Sci.* **63**, 4035–4044.

Ehrfeld, W., Hessel, V., Lowe, H. (2000) Microreactors: New Technology for Modern Chemistry, Wiley-VCH Verlag Gmbh, 15, Weinheim.

Emanuel, A., Olander, D.R. (1963) Diffusion coefficients of copper sulfate in water and water in n-butyl alcohol. *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 31-32.

Flury, M., Gimmi, T. (2002) Solute diffusion. U: Methods of Soil Analysis, Physical Methods, (J.H. Dane i G.C. Tropp, ured.), Soil Science Society of America, Washington, str. 1323-1351.

Gao, J. D. L., Yang, W., Wei, X., Qu, J., Chen, H., Dai, H., Ren, J. (2007) Determination of sulfanilamide based on the Mn(II)-catalyzed oscillating chemical reaction. *Cen. Eur. J. Chem*. **5**, 581−589.

Hessel, V., Hardt, S., Lowe, H. (2004) Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions, 1.izd., Wiley-VCH, Weinheim, str. 127-137.

Juna, S., Huber, A. (2011) Translational Diffusion Coefficients and Hydrodynamic Radii of Normal Corn Starch in Aqueous Media from Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Experiments. PhD Thesis, Institute of Chemistry, University of Graz, Austria.

Jurak, M. (2015) Matematički modeli transporta kroz poroznu sredinu I i II, skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Katsounaros, I., Polatides, C., Matziaris, K., Kyriakou, G. (2010) Electrochemical reduction of bromate ions in aqueous solutions on a tin cathode. School of Chemical Engineering. PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, Greece.

Leaist, D. G. (1984) Diffusion in aqueous solutions of sulfuric acid. Department of Chemistry. PhD Thesis, University of Western Ontario, London.

McCreedy, T. (2000) Fabrication techniques and materials commonly used for the production of microreactors and micro total analytical systems. *Trend. Anal. Chem*. **19**, 396–401.

Némethné-Sóvágó, J., Benke, M. (2014) Microreactors: a new concept for chemical synthesis and technological feasibility. *Material. Sci. Eng*. **39**, 89–101.

Pejić, N., Maksimović, J., Ribič, D., Kolar-Anić, Lj. (2009) Dynamic states of the Bray Liebhafsky reaction when sulfuric acid is the control parameter. *R. J. Phys. Chem*. **83,** 1666−1671.

Ptičar, A. (2010) Numeričke aproksimacije modela enzimske oksidacije L-DOPA u mikroreaktoru. Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Roberge, D.M., Ducry, L., Bieler, N., Cretton, P., Zimmermann, B. (2004) Microreactor Technology: A Revolution for the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries? *Chem. Eng. Technol*. **28**, 67-80.

Šalić, A., Tušek, A., Kurtanjek, Ž., Zelić, B. (2010) Mikroreaktori. *Kem. Ind.* **59**, 227-248.

Schmitz, G. (2015) Historical overview of the oscillating reactions: Contribution of Professor Slobodan Anic. *Reac Kinet Mech Cat*, Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, doi:10.1007/s11144-015-0968-3.

Scott, E. S., Schreiner, R., Sharpe, L. R. , Shakhashiri, B. Z., Dirreen, G. E. (1995) Flow injection study of the Belousov–Zhabotinskii reaction. *Anal. Proc*. **32**, 3-5.

Sobieszuk, P., Cyganski, P., Pohorecki, R. B. (2010) Lengths in the gas–liquid Taylor flow in microchannels. *Chem. Eng. Res. Des*. **88**, 263–269.

Teixeira, J.A., Mota, M., Venancio, A. (1994) Model identification and diffusion coefficients determination of glucose and malic acid in calcium alginate membranes. *Chem. Eng. J.* **56**, 9-14.

Tišma, M., Zelić, B., Vasički-Rački, Đ., Žnidaršić-Plazl, P., Plazl, I. (2009) Modelling of laccase-catalyzed l-DOPA oxidation in a microreactor. *Chem. Eng. J.* **149**, 383–388.

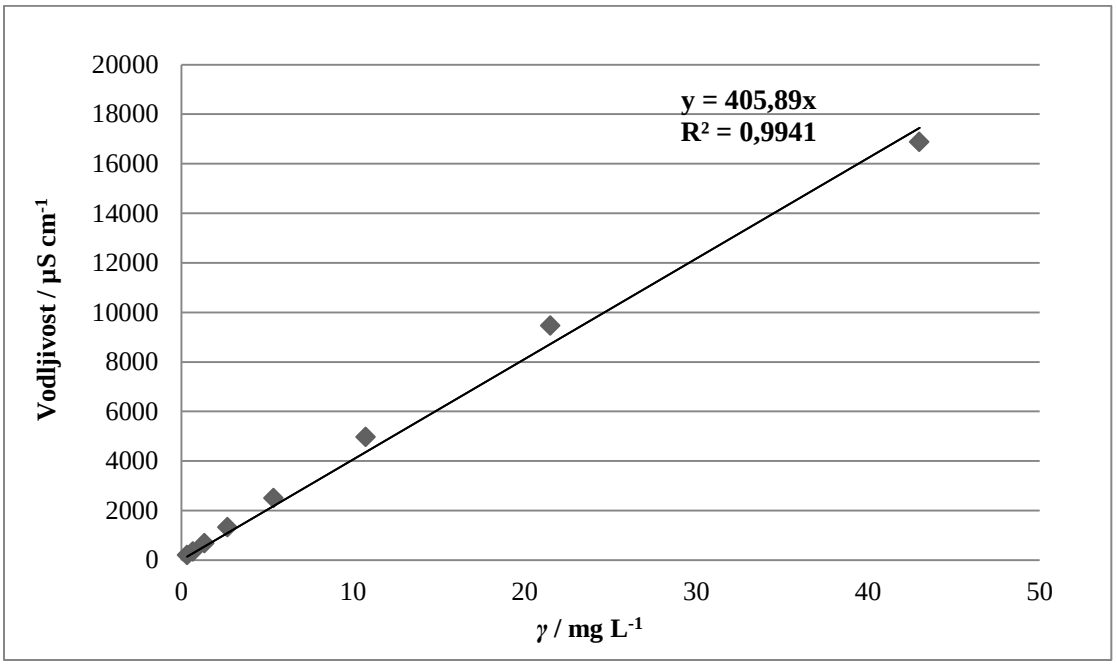
Urban, P. L., Goodall, D. M., Bruce, N. C. (2006) Enzymatic microreactors in chemical analysis and kinetic studies. *Biotechnol. Adv*. **24**, 42–57.

van Stroe-Biezen, S.A.M., Everaerts, F.M., Janssen, L.J.J., Tacken, R.A. (1993) Diffusion coefficients of oxygen, hydrogen peroxide and glucose in a hydrogel. *Anal. Chim. Acta*. **273**, 553-560.

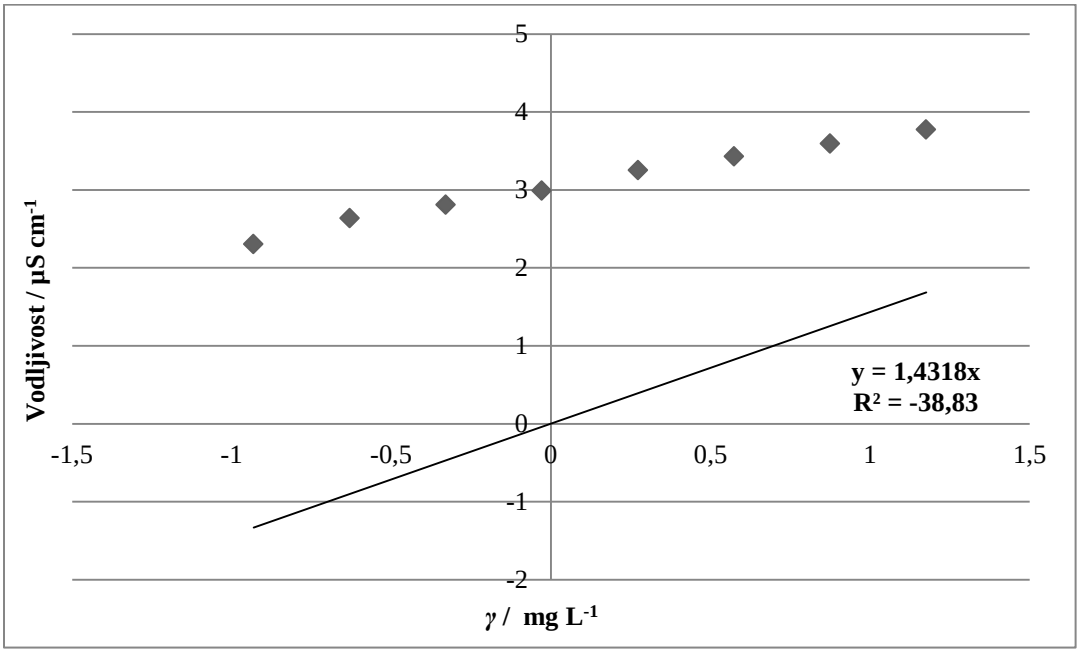
Zhang, H., Stefanick, S., Villani, F. J. (2004) Application of Microreactor Technology in Process Development. *Org. Process Res. Dev.* **8**, 455−460.

7. PRILOZI

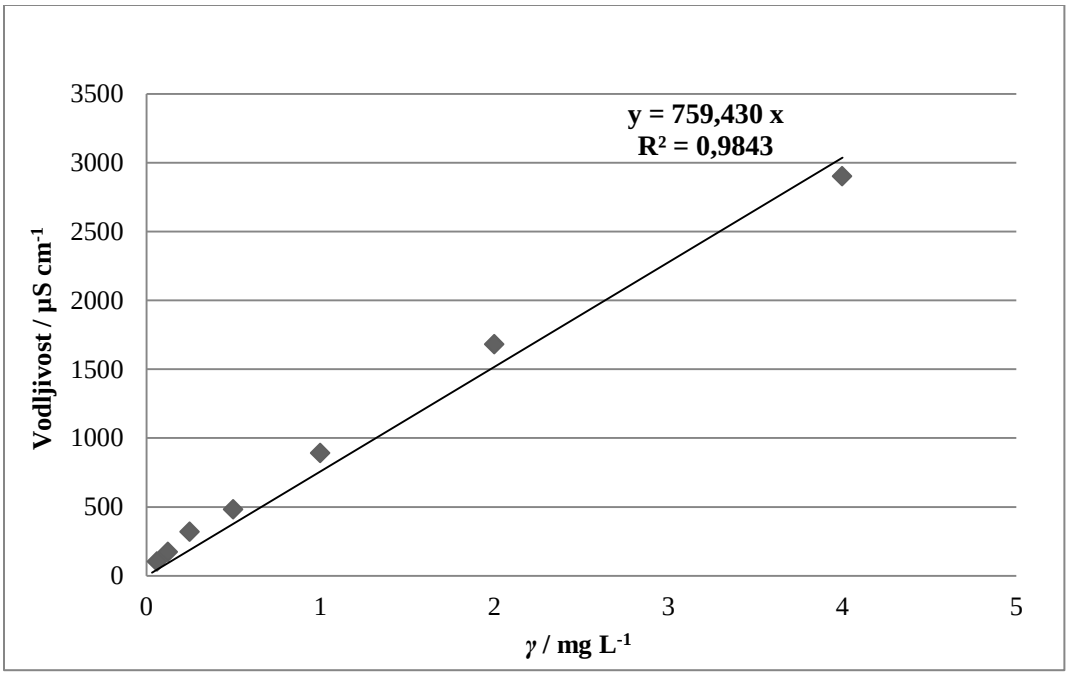
7.1. Baždarni dijagrami



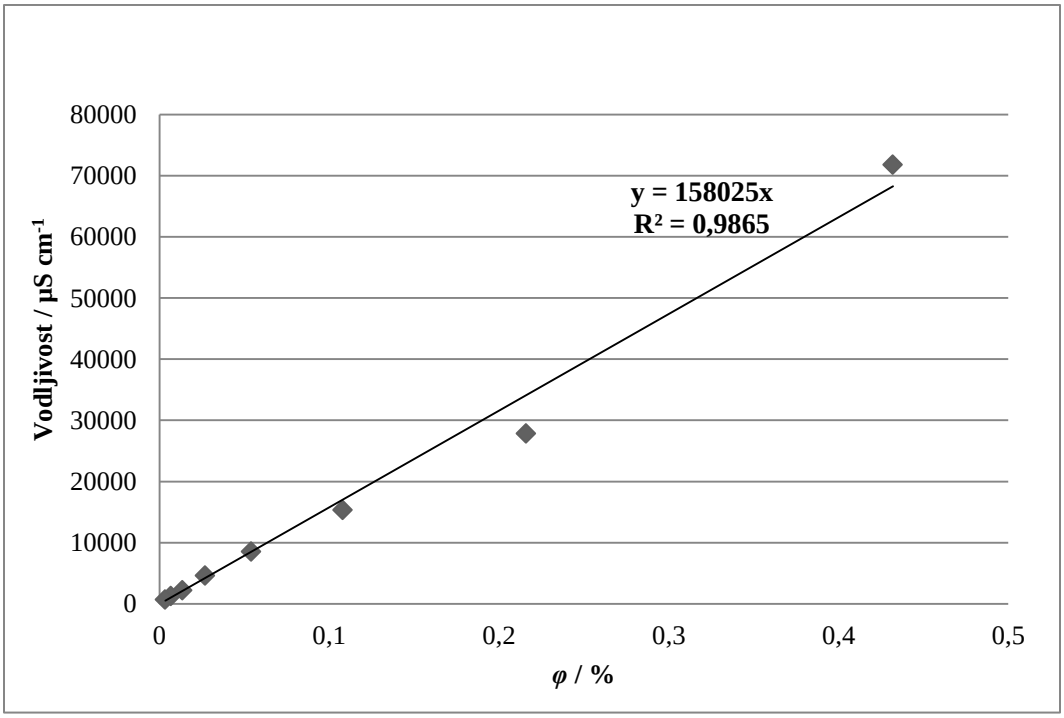
Prilog 1. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o koncentraciji za kalijev jodat.



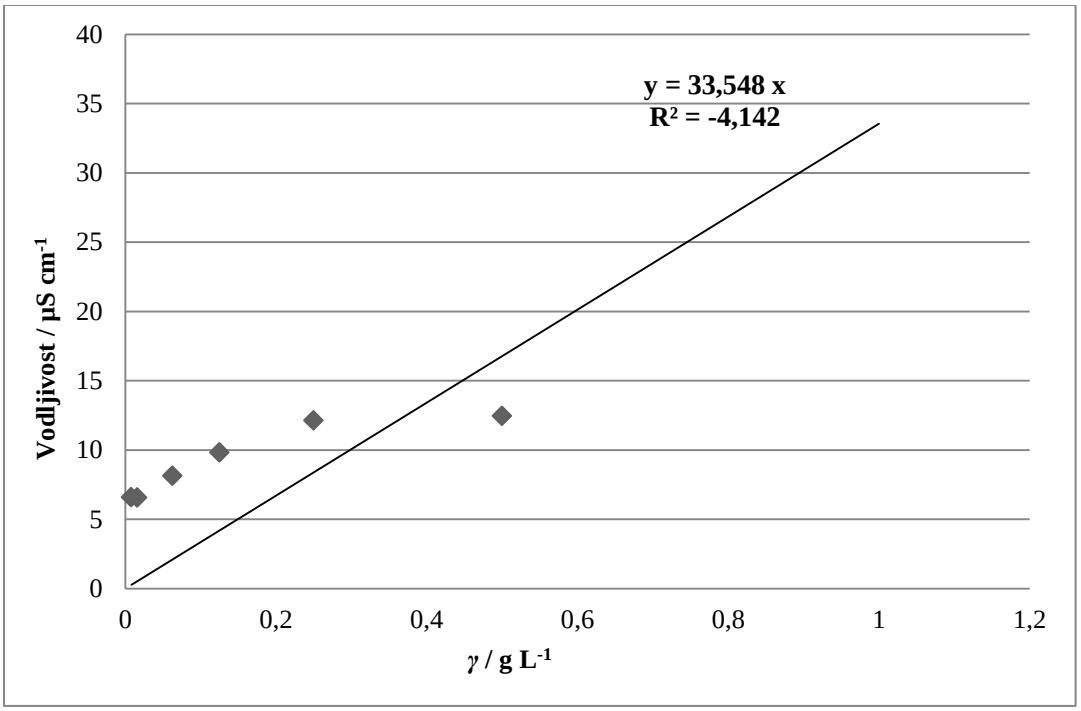
Prilog 2. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o koncentraciji za malonsku kiselinu.



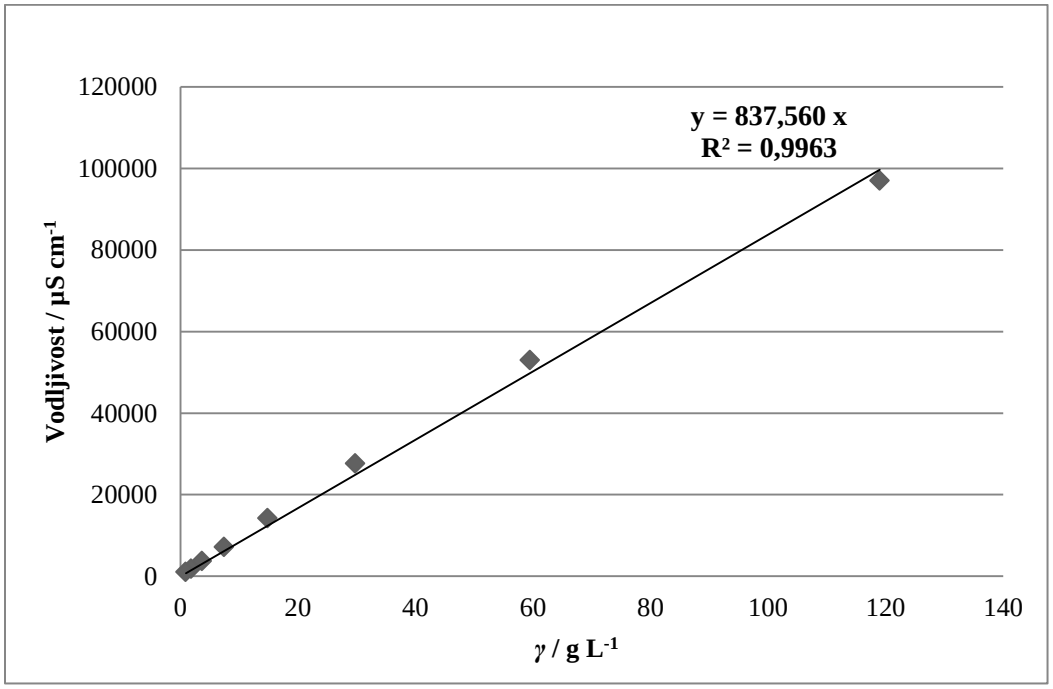
Prilog 3. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o koncentraciji za manganov sulfat monohidrat.



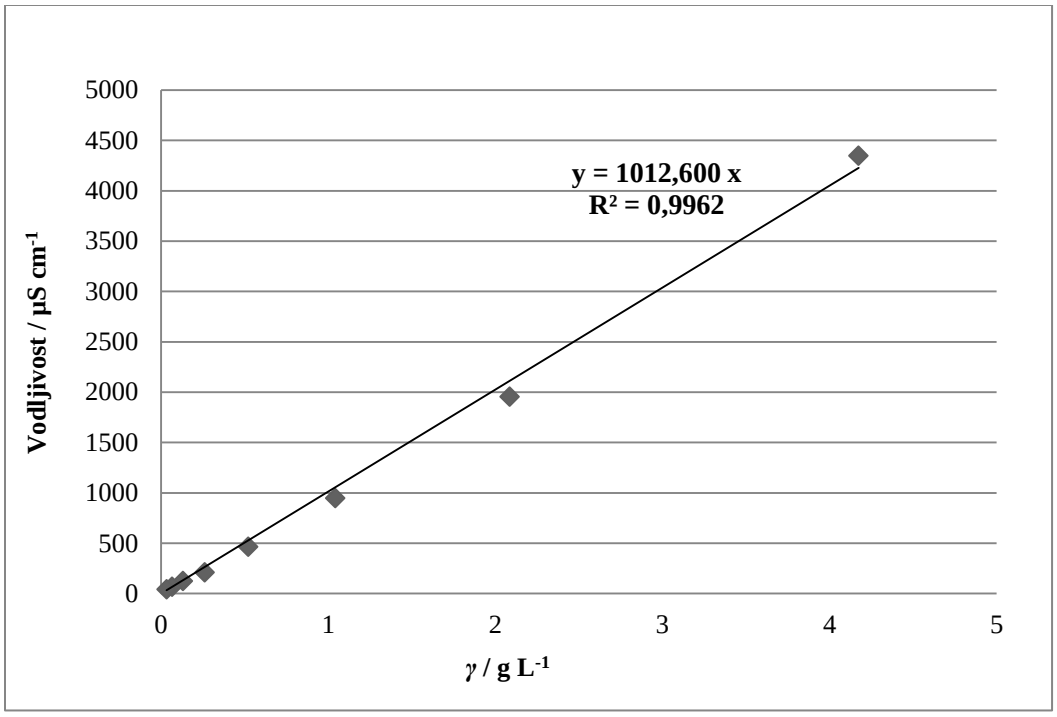
Prilog 4. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o volumnom udjelu za sulfatnu kiselinu.



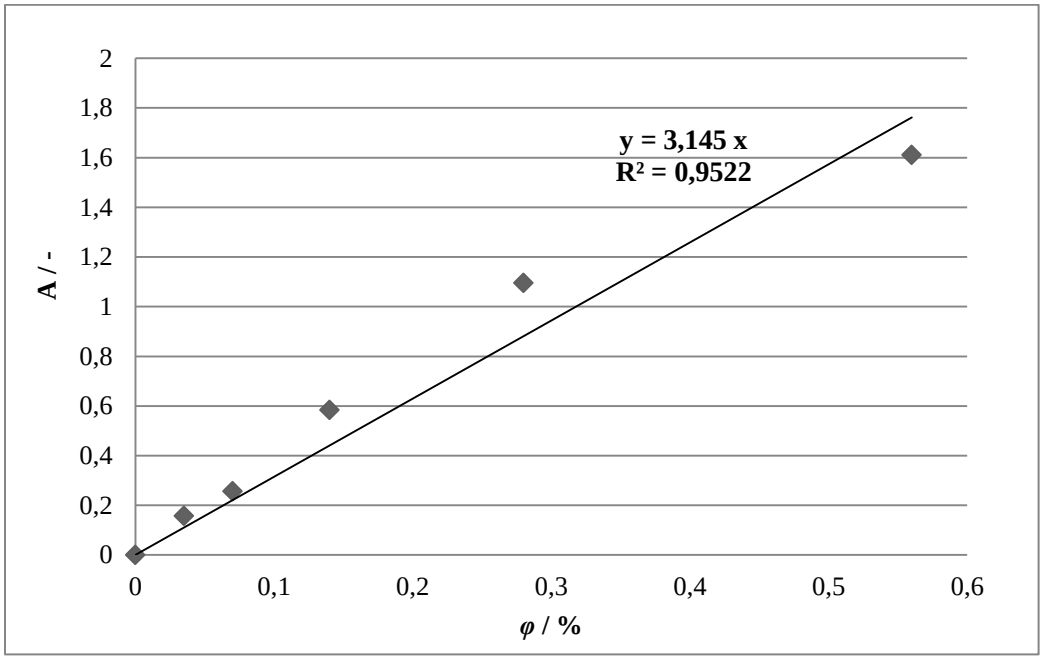
Prilog 5. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o koncentraciji za škrob.



Prilog 6. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o koncentraciji za kalijev bromat.



Prilog 7. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o koncentraciji za kalijev bromid.



Prilog 8. Baždarni dijagram ovisnosti vodljivosti o volumnom udjelu vodikovog peroksida.