

Mikroreaktori

KUI – 11/2010
Prispjelo 16. listopada 2009.
Prihvaćeno 5. ožujka 2010.

A. Šalić,^a A. Tušek,^b Ž. Kurtanjek^b i B. Zelić^{a*}

^a Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

^b Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

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 10 μm – 500 μm urezanih u čvrstu pločicu (staklo, silikon, polimeri...). Male dimenzije mikroreaktora osiguravaju višestruke prednosti naspram klasičnih makroreaktorskih sustava. Kao posljedica malog promjera kanala strujanje kapljevine u sustavu je većinom laminarno. Mikroreaktore karakterizira izrazito velik omjer međufazne površine i volumena reaktora, zbog čega je prijenos tvari i topline učinkovitiji, a količina i broj otpadnih procesnih struja znatno smanjen. Primjena mikroreaktora omogućava preciznu regulaciju procesa te uporabu malih količina reaktanata i katalizatora, a pogodni su i za obavljanje reakcija koje su izrazito egzotermne/endotermne ili čak reakcija koje su eksplozivne i zahtijevaju upotrebu opasnih kemikalija. Uporabom mikroreaktora prijenos u veće mjerilo (eng. *scale-up*) znatno je pojednostavljen jer se jednostavno provodi povezivanjem procesnih jedinica (eng. *numbering-up*), čime su uklonjeni visoki troškovi projektiranja i skraćeno je vrijeme potrebno za prenošenje iz laboratorijskog mjerila na industrijsku primjenu. Do danas su razvijeni mikroreaktori u kojima je moguće provođenje nekoliko istovremenih reakcija, separacija i analiza komponenata sustava u jednom mikrokanalu.

U ovom radu dan je pregled osnovnih karakteristika mikroreaktorskih sustava (struktura, izvedba i svojstva). Prikazani su reakcijski procesi (jednofazni i višefazni sustavi) koji se mogu provoditi i njihove karakteristike. Zbog složenosti procesa u mikroreaktorskim sustavima za njihov se opis primjenjuju složeni matematički modeli, pa je u ovom radu dan pregled metodologije za postavljanje matematičkih modela procesa koji se odvijaju u mikroreaktorima.

Ključne riječi: *Mikroreaktor, jednofazni/višefazni procesi, matematičko modeliranje, mikro-biotransformacije*

Uvod

Kemijski i biokemijski procesi koji se provode u laboratorij-skom i industrijskom mjerilu obično se sastoje od dva procesna stupnja, (i) sinteze – kemijske reakcije i (ii) separacije – razdvajanja željenih produkata od ostalih komponenata reakcijske smjese. Glavni problemi koji se javljaju u tim makrosustavima su stvaranje koncentracijskih i temperaturnih gradijenta, koji za posljedicu imaju smanjenje učinkovitosti i ekonomičnosti procesa, a u ekstremnim slučajevima mogu rezultirati različitim havarijama. Neposredne posljedice postojanja koncentracijskog i temperaturnog gradijenta su nastajanje neželjenih sporednih produkata, smanjenje produktivnosti procesa, trovanje katalizatora, nastajanje lokalnih područja s povišenom temperaturom i slično. Zbog toga se pri razvoju reaktora i separacijskih uređaja koji se upotrebljavaju u današnje vrijeme najviše pozornosti pridaje analizi tokova tvari i energije u reakcijskoj smjesi. Poznavanjem zakonitosti fenomena prijenosa tvari i energije može se izravno utjecati na najvažnije karakteristične veličine procesa

kao što su reakcijsko vrijeme, konverzija, produktivnost, iskorištenje, tip miješanja/strujanja, regulacija temperature i međufazni kontakt u višefaznim sustavima.

Pri razvoju bilo kojeg procesa ili proizvoda potrebno je voditi računa o trima glavnim smjernicama: (1) biti prvi na tržištu, (2) postići visoku cijenu konačnog proizvoda i (3) imati minimalne proizvodne troškove. Vodeći se ovim glavnim smjernicama razvoja održivih procesa, današnja istraživanja kemijskih i biokemijskih procesa dovela su do stvaranja takozvanih mikrosustava. Glavna karakteristika tih sustava je smanjenje volumena procesne opreme na red veličine od desetak nanolitara do jednog mililitra. Uobičajeno se procesni uređaj te veličine u kojoj se provode kemijske i biokemijske reakcije naziva nanoreaktor ili milireaktor, a naziv koji se najčešće upotrebljava i koji je u literaturi našao široku primjenu je mikroreaktor.¹ Pojam mikroreaktora u osnovi se veže s malim dimenzijama njegove osnovne strukturne jedinice – mikrokanala čije su tipične dimenzije u rasponu 10 μm – 500 μm .²

Smanjenje dimenzija i specifična izvedba mikroreaktora rezultirali su mnogostrukim prednostima i proširili njihove mogućnosti primjene u odnosu na postojeće makroskopske reaktorske sustave. Male dimenzije mikroreaktora povećava-

* Autor za korespondenciju: Bruno Zelić
e-adresa: bzelic@fkit.hr
Tel: + 385 (0)1 4597 146
Fax: + 385 (0)1 4597 133

vaju multifunkcionalnost cjelokupnog sustava jer se nekoliko fizikalno-kemijskih procesa, reakcija, separacija i analiza, istodobno mogu odvijati u jednoj ćeliji mikroreaktora.³ Zbog toga se kemijski i biokemijski procesi koji se provode u mikroreaktorima mogu znatno razlikovati od procesa koji se provode u velikim reakcijskim sustavima. Smanjenje veličine procesnog prostora ima kao posljedicu povećanje učinkovitosti, produktivnosti i sigurnosti procesa.⁴ 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. Zbog toga mikroreaktori nalaze nove mogućnosti primjene ponajviše u medicini i farmaceutskoj industriji. Glavni nedostatak mikroreaktora je u tome što se još uvijek ne mogu primijeniti kao zamjena za sve postojeće sustave, a zbog malog promjera mikrokanala u radu s viskozim i čvrstim sustavima može doći do njihovog začepljenja. Treba napomenuti da je volumen mikroreaktora i dalje prevelik da bi imao znatnijeg utjecaja na ponašanje procesa na molekularnoj razini, međutim utjecaj mikrokanala na prijenos tvari i topline je neupitan.

Usporedbom mikroreaktora s makroskopskim (klasičnim/konvencionalnim) reaktorima može se izdvojiti nekoliko specifičnih razlika:

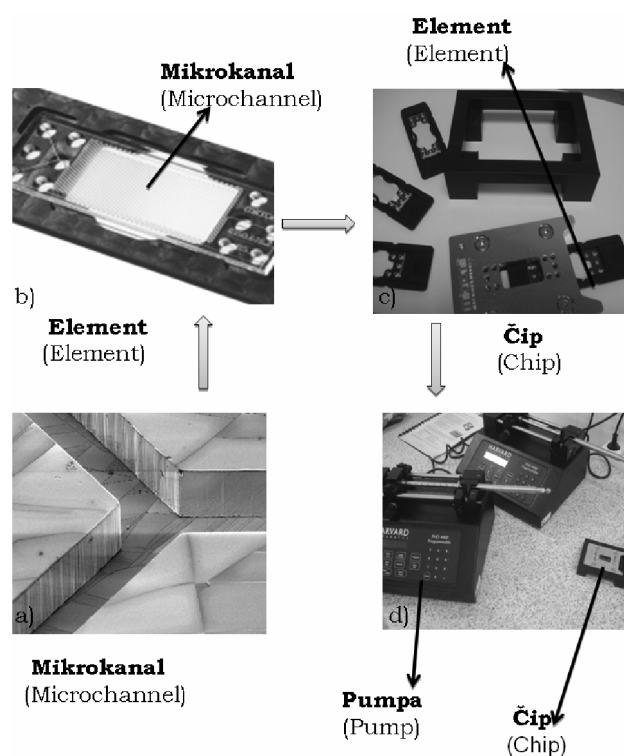
1. tok fluida u mikroreaktorima obično je laminaran, za razliku od strujanja u makroskopskim reaktorima;
2. put prijenosa tvari i topline veoma je kratak, zbog čega su mikroreaktori veoma pogodni za reakcije u kojima su prijenos topline i tvari ograničavajući čimbenici;
3. mikroreaktori imaju izrazito velik omjer površine i ukupnog volumena. Omjer površine i volumena raste sa smanjenjem promjera reaktora. Za mikroreaktore, omjer površine i volumena u rasponu je veličina $10^3 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} - 10^5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, dok je ta vrijednost za makroskopske reaktore oko $10^2 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$.^{1,5} Primjerice, prenošenjem procesa iz reaktora volumena 1 dm^3 u reaktor volumena 30 m^3 (nisu geometrijski slični sustavi), omjer površine i volumena smanjuje se 30 puta. U slučaju prenošenja procesa u mikroreaktor volumena 30 cm^3 taj omjer raste 3000 puta.⁶
4. stijenka mikrokanala ima mnogo veći utjecaj na strujanje fluida nego kod makroskopskih reaktora.⁷

U mikroreaktorima prijenos tvari može biti veoma učinkovit, vrijeme zadržavanja se vrlo precizno može ugađati, a povratno miješanje smanjiti.⁶ Laminaran tok kapljevine znatno olakšava problem postavljanja procesnog modela u mikroreaktorskom sustavu,⁸ no kod mikroreaktora, smanjenjem specifične dimenzije reaktora (obično se definira kao širina četverokutnog ili promjer mikrokanala kružnog presjeka), postaju važni drugi procesi: difuzija tvari, karakteristike površine stijenke mikrokanala i prijenos topline.^{3,9} Smanjenjem specifične dimenzije mikrokanala smanjuje se Reynoldsova značajka (Re), a strujanje u reaktoru prelazi u laminarno.

U ovom radu dan je prikaz osnovnih karakteristika mikroreaktorskih sustava, njihova konstrukcija i primjena. Prikazane su osnovne smjernice za postavljanje matematičkih modela procesa koji se odvijaju u mikroreaktorima.

Struktura, izvedba i svojstva mikroreaktora

Osnovna strukturna jedinica mikroreaktora je mikrokanal (slika 1a). Mikrokanal može biti pravokutnog ili kružnog oblika, a površina poprečnog presjeka mikrokanala je od nekoliko μm^2 do nekoliko mm^2 . Ovisno o kasnijoj primjeni, mikrokanali se različitim tehnikama izrade (mokra jetkanje, fotolitografija, lijevanje u kalupe)¹⁰ urezuju u pogodan materijal (najčešće staklo). Primijenjena tehnika urezivanja i materijal u koji se mikrokanal urezuje izravno utječu na svojstva površine mikrokanala (hrapavost), što kao posljedicu može imati različite oblike strujanja fluida u mikrokanalima za iste brzine strujanja, a samim time i različit utjecaj na karakteristike provedenog procesa.

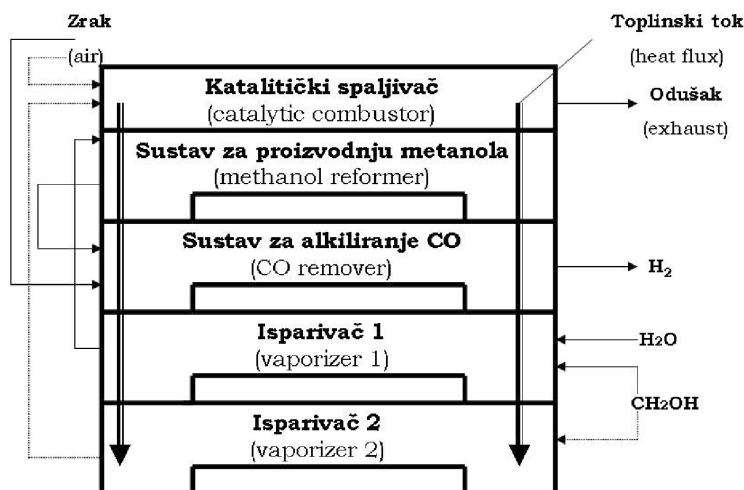


Slika 1 – Osnovne strukturne jedinice mikroreaktorskog sustava
Fig. 1 – Basic structural units of microreactor system

Mikrokanali se urezuju u pravokutne pločice (prosječne dimenzije širina : debljina : duljina = 15 mm : 2 mm : 45 mm), koje se nazivaju elementi mikroreaktora (slika 1b). Elementi mikroreaktora mogu biti izvedeni s nekoliko ulaznih/izlaznih procesnih tokova koji se spajaju/razdvajaju u zajedničke/odvojene tokove pomoću "Y" (slika 1a) ili "T"-spojnica. Kako bi se povećala stabilnost sustava i omogućilo jednostavno i sigurno spajanje elemenata s pumpama za dovod fluida i detektorima (slika 1d) te spajanje dvaju ili više elemenata serijski ili paralelno, element mikrokanala ugrađuje se u kućište (slika 1c), opremljeno otvorima za spajanje vanjskih cijevi (najčešće kapilarnih) s mikrokanalom. Element mikroreaktora ugrađen u kućište često se naziva i mikroreaktorski čip.

Radi povećanja ukupnog protoka i učinkovitosti mikroreaktorskog sustava više se čipova međusobno može povezati u ćeliju (slika 2). Pri tome se često, primjerice u jednom čipu

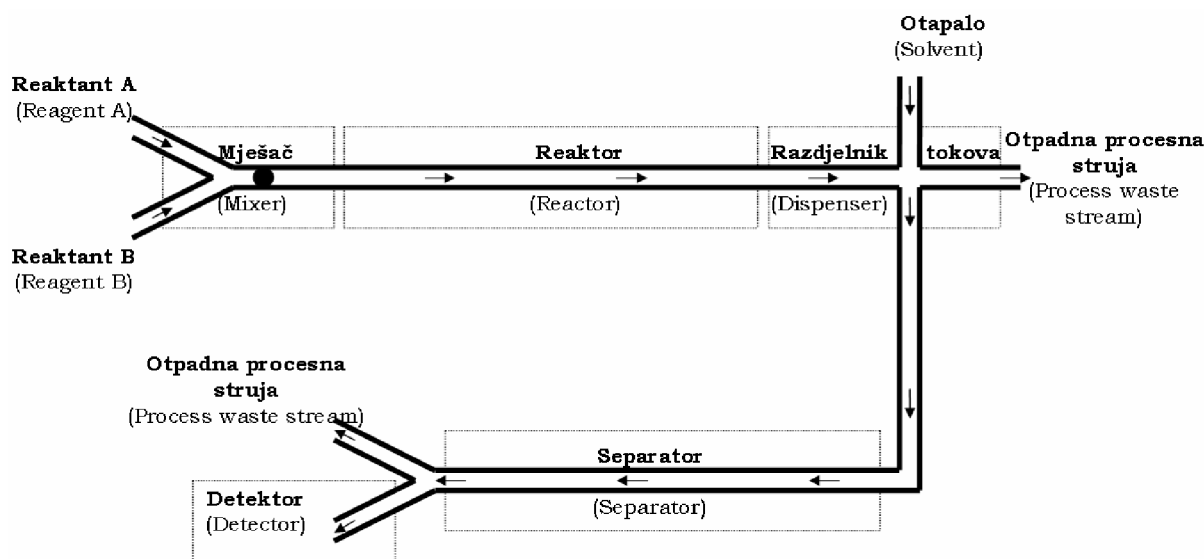
provodi miješanje procesnih struja, u drugom reakcija, u trećem separacija, u četvrtom koncentriranje, a peti čip služi kao detektor. Alternativno je moguće paralelno ili serijski povezati i elemente, pa tako postoje mikroreaktori s preko nekoliko tisuća međusobno povezanih elemenata. Međutim niti element niti ćelija ne mogu funkcionirati samostalno, već su povezani s preciznim visokotlačnim pumpama (najčešće klipnim) i različitim detektorima bitnih procesnih veličina (slika 1d).



Slika 2 – Primjer povezivanja više čipova u jednu cjelinu: sustav za proizvodnju metanola¹¹

Fig. 2 – Example of connecting multiple chips into a single cell: methanol reforming system¹¹

Većina današnjih istraživanja vezanih uz primjenu mikrokanala usmjerena je prema razvoju mikrosustava za provedbu i analizu procesa (eng. *micro-total-analysis-systems*, μ -TAS) (slika 3). U idealnim uvjetima takvi sustavi istodobno obavljaju pripremu uzorka, miješanje, separaciju, detekciju i



Slika 3 – Shematski prikaz mikrosustava za provedbu i analizu procesa (μ -TAS)

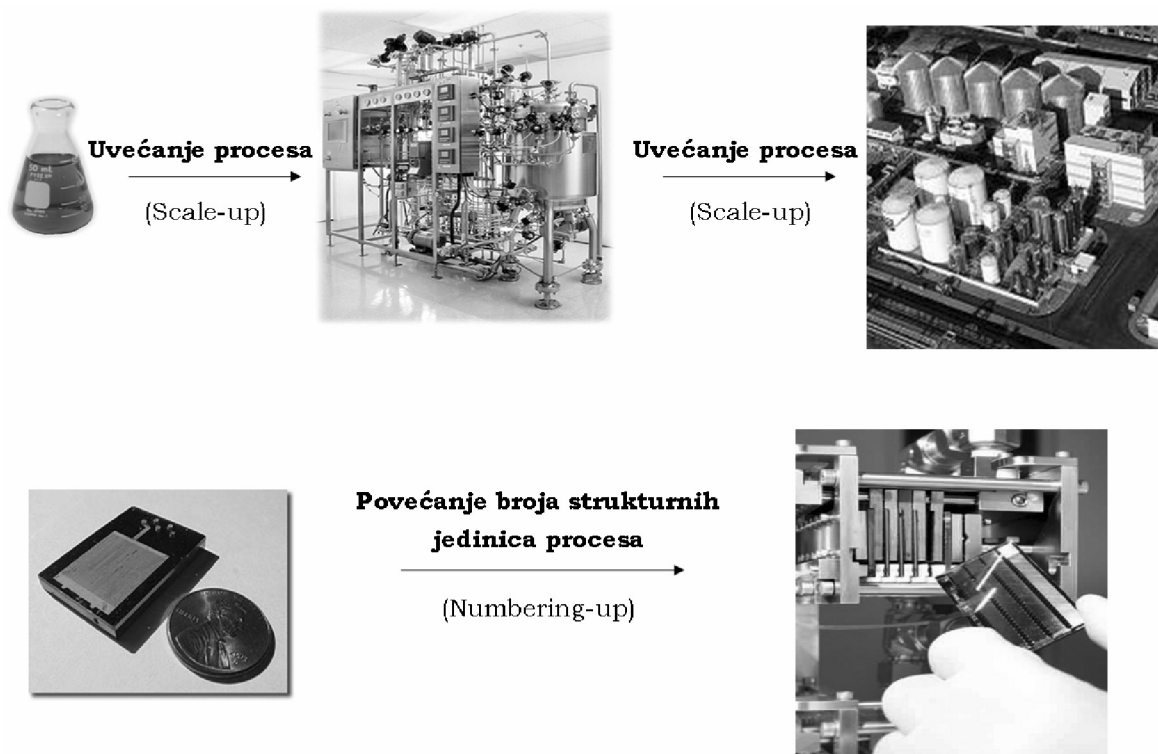
Fig. 3 – Micro-total-analysis-system diagram (μ -TAS)

obradu podataka. Smatra se da će se zbog mogućnosti dobrog ugađanja protoka i male koncentracije potrebnih reaktanata takvi sustavi moći ugraditi na teško dostupna mjesta (ljudsko tijelo, dijelovi postrojenja, dna oceana, vrhovi planina, pustinje, polovi, svemirske letjelice i slično) te kontinuirano pratiti kemijske i biokemijske procese koji se tamo odvijaju. Trenutačno je najviše pozornosti usmjereno prema istraživanju i razvoju μ -TAS, koji se primjenjuju u analizi DNA i ključnih metabolita vezanih uz različite bolesti.¹²

Povećanje kapaciteta i uvećanje mjerila kod mikroreaktora riješeno je paralelnim spajanjem pojedinih čipova u jednu cjelinu (eng. *numbering-up* ili *scaling-out*)¹³, koje je znatno jednostavnije (slika 4) od skupog, dugotrajnog i često kompliciranog klasičnog uvećanja procesa (eng. *scale-up*). Dodatna prednost uvećanja procesa primjenom mikroreaktorskih sustava je nesmetano odvijanje kontinuiranih procesa u slučaju prestanka rada pojedine podjedinice – čipa mikroreaktora. U tom slučaju moguća je zamjena jednog čipa bez prekidanja procesa koji se odvijaju u paralelnim jedinicama. Zbog međusobnog serijskog ili paralelnog spajanja elemenata ili čipova mikroreaktori ukupnim volumenom nisu nužno svedeni na male dimenzije, odnosno razvijeni su i mikroreaktori koji su svojim dimenzijama veći od konvencionalnih laboratorijskih reaktora.²

Sinteza *n*-butirilacetamida provedena u šest paralelno spojenih čipova mikroreaktora¹⁴ pokazala je mogućnosti ovakvog oblika uvećanja procesa. Za navedenu reakciju zabilježeni su iskorištenje veće od $Y = 88\%$ i čistoća produkta u rasponu od 88% do 99% . Iskorištenja za navedeni produkt u reakciji koja je provedena u mikroreaktoru sa samo jednim čipom iznosila su od $Y = 87$ do 100% , ovisno o protoku reaktanata. Niža iskorištenja zabilježena su kod većih protoka.

Postoje dva osnovna pristupa uvećanju procesa kod mikroreaktora, (i) vanjsko povećanje broja strukturnih jedinica (eng. *external numbering-up*) i (ii) unutarnje povećanje broja strukturnih jedinica (eng. *internal numbering-up*). Vanjsko se povećanje odnosi na povezivanje više čipova s jed-



Slika 4 – Usporedba metodologije uvećanja procesa kod makroreaktora i mikroreaktora
 Fig. 4 – Comparison of scale-up methodology in macroreactor and microreactor systems

nim elementom u paralelne sustave, a unutarnje povećanje podrazumijeva serijsko povezivanje više elemenata unutar jednog čipa i uključuje zajednički ulazni tok i jedan izlazni tok odnosno jedan zajednički spremnik za produkt. Glavni nedostatak unutarnjeg povećanja je ograničen broj jedinica koje se mogu ugraditi na jedan čip jer takvo povezivanje elemenata ima kao posljedicu izrazito velik pad tlaka u sustavu. Zbog toga se češće primjenjuje vanjsko uvećanje iako takva organizacijska struktura zauzima više prostora i ekonomski je, zbog proizvodnje i utroška materijala za izradu čipova, manje isplativa.¹⁴

Materijali koji se primjenjuju za izradu mikrokanala ovise ponajprije o reakcijskom sustavu. Temperatura, tlak, vodljivost, toplinski kapacitet, razdioba temperature, broj elemenata i čipova kao i mnoge druge veličine utječu na odabir pogodnog materijala za izradu mikrokanala. Prilikom odabira materijala najčešće se u obzir uzima kompatibilnost materijala s komponentama reakcijske smjese i s metodom detekcije koja se primjenjuje u analizi. Primjerice, kvarc je prikladniji od stakla, ako se za izravnu analizu sastava reakcijske smjese upotrebljava IR-detektor.¹⁵ Kao materijali za izradu mikrokanala najčešće se upotrebljavaju silicij, staklo, kvarcno staklo, nehrđajući čelik, metal i polimeri. Najširu je primjenu našlo staklo, s obzirom da je prozirno, što omogućava i vizualno praćenje procesa, a inertno je prema većini reaktanata i otapala¹⁶ koji se primjenjuju u kemijskim i biokemijskim procesima. Najveći nedostatak mikrokanala izrađenih od stakla i silicija izrazita je krhkost koja otežava rukovanje s njima.

Mikrokanali izrađeni od silicija presvučeni slojem metalnog katalizatora po svojim svojstvima vrlo su slični onima izrađenim od stakla. Zbog svoje visoke toplinske vodljivosti, za

razliku od stakla, mikrokanali izrađeni od silicija pronašli su široku primjenu u reakcijama koje su izrazito egzotermne/endotermne, a zahtijevaju provedbu pri konstantnoj temperaturi ili se provode pri vrlo visokim/niskim temperaturama.¹⁷

Postavljajući matematičke modele za egzotermne sinteze ($\Delta H = -300 \text{ kJ mol}^{-1}$) organskih komponenata u različitim mjerilima i različitim tipovima reaktora *Lomel i sur.*¹⁸ demonstrirali su prednosti mikroreaktora u odnosu na konvencionalne makroskopske reaktorske sustave koji se danas najviše primjenjuju. U tablici 1 su prikazani dobiveni rezultati.

Uspoređujući ukupni koeficijent prolaza topline, omjer aktivne površine i ukupnog volumena reaktora te ukupno prosječno vrijeme provedbe reakcije, više je nego očita prednost mikroreaktora u odnosu na uspoređene mini- i makro-reaktorske sustave.

Podjela mikroreaktora

Mikroreaktore se uobičajeno dijeli u dvije skupine i to na one u kojima se provode kemijske i one u kojima se provode biokemijske reakcije. Međutim bez obzira na specifične zahtjeve koje postavljaju kemijske i biokemijske reakcije, velik broj mikroreaktora je razvijen tako da udovoljava potrebama oba područja istraživanja.

Od mikroreaktora koji se upotrebljavaju za provedbu biokemijskih procesa najčešće se primjenjuju enzimatski mikroreaktori. U takvim sustavima enzimi su najčešće imobilizirani ili na nosače ili na stijenke mikrokanala, a moguća je i

Tablica 1 – Usporedba makro- i mikroreaktorskih sustava¹⁸
 Table 1 – Comparison of macro- and micro-reactor system¹⁸

Reaktor Reactor	$\frac{d}{m}$	$\frac{U}{W m^{-2} K^{-1}}$	$\frac{A/V}{m^{-1}}$	Prosječno vrijeme zadržavanja, $\bar{\tau}$ Average residence time, $\bar{\tau}$
kotlasti reaktor s dotokom (idealno miješanje) fed batch reactor (ideal mixing)	2	200	2,4	7 h
protočni kotlasti reaktor (idealno miješanje) continuous stirred tank reactor (ideal mixing)	2	200	2,4	5,6 h
minireaktor (idealno strujanje) mini-reactor (ideal flow)	0,001	2200	4000	1,5 s
mikroreaktor (idealno strujanje) micro-reactor (ideal flow)	0,0001	22000	40000	$1,5 \cdot 10^{-2}$ s

uspješna primjena slobodnih, neimobiliziranih enzima.¹⁹ Ta se vrsta mikroreaktora može podijeliti u tri skupine, ovisno o funkciji koju obavljaju. U prvu skupinu ulaze mikroreaktori koji se upotrebljavaju za kvalitativno i kvantitativno određivanje komponenata koje se zbog svoje kompleksne strukture teško analiziraju. Ti mikroreaktori su zapravo senzori koji se upotrebljavaju primjerice za određivanje koncentracije proteina (razgradnjom na peptide) ili glukoze (oksidacijom pomoću glukoza-oksidaze). U obje se reakcije mjeri kemiluminiscencija luminola oksidiranog vodikovim peroksidom nastalim u primarnoj reakciji.²⁰ U drugu skupinu ulaze mikroreaktori namijenjeni procjeni kinetičkih parametara enzimskih procesa, a u treću mikroreaktori za provedbu procesa enzimski kataliziranih sinteza. Tako su *Kanno i sur.*²¹ proveli reakciju hidrolize *p*-nitrofenil- β -D-galaktopiranozoida s ciljem proizvodnje šećera galaktoze upotrebom enzima β -galaktozidaze porijeklom iz *Escherichia coli*. U ovom je procesu postignuta volumna produktivnost pet puta veća nego u klasičnom makroskopskom reaktoru.

Oksidacija 3,4-dihidroksi-L-fenilalanina (L-DOPA) provedena je u mikroreaktoru s "Y"-spojnicom pomoću enzima lakaze iz *Trametes versicolor* u vodenoj otopini zasićenoj kisikom. U vremenu od $t = 110$ s zabilježena je konverzija L-DOPE od $X = 87$ %. Radi usporedbe procesa, pri istim početnim uvjetima provedena je oksidacija u šaržnom reaktoru s dotokom uz idealno miješanje i konstantnu dobavu čistog kisika. Ista je konverzija postignuta nakon $t = 240$ s.²²

U kontinuiranom mikroreaktoru proučavana je sinteza izoamil-acetata pomoću enzima lipaze iz *Candida antarctica*.²³ Uspostavom paralelnog, laminarnog toka kapljevina između faza je došlo do difuzije komponenata (octena kise-

lina i izoamilni alkohol; $c = 0,5$ mol dm⁻³) i reakcije, a konverzija od $X = 35$ % pri temperaturi $\vartheta = 45$ °C zabilježena je u vremenu od $t = 36,5$ s, što je mnogo brže od reakcija koje su do sada opisane u literaturi. Istu reakciju, samo u šaržnom reaktoru, proveli su *Romero i sur.*²⁴ i u vremenu od $t = 2,5$ h postigli konverziju od $X = 20$ % pri temperaturi od $\vartheta = 40$ °C i koncentraciji reaktanata od $c = 0,8$ mol dm⁻³.

U tablici 2 navedeni su neki primjeri upotrebe mikroreaktora za provedbu različitih kemijskih reakcija. Za provedbu tih reakcija upotrijebljeni su mikroreaktori izrađeni od različitih materijala, a reakcije su provedene u različitim, često i agresivnim organskim otapalima.

Mikroreaktore je moguće podijeliti i s obzirom na tip procesa koji se u njima provode, pa se tako razlikuju mikroreaktori za šaržne i kontinuirane procese.¹

Strujanje u mikrokanalima

Tok plinske faze

Kemijski procesi u mikroreaktorima odvijaju se prema istim fizikalno-kemijskim zakonitostima kao i procesi u makroskopskim sustavima, pa se za opis oba sustava mogu upotrijebiti iste jednadžbe. Za opis hidrodinamičkih uvjeta strujanja u mikroreaktorima može se upotrijebiti Navier-Stokesova jednadžba.⁴⁰ Za višefazne sustave te jednadžbe dobivaju se primjenom drugog Newtonovog zakona na tok fluida uz pretpostavku da je naprezanje fluida zbroj članova zbog viskoznog naprezanja i pada tlaka.¹ Ako je u sustavu plinska faza, primjenjuje se Navier-Stokesova jednadžba za stlačive fluide (jed. (1)):

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) \right] \quad (1)$$

gdje je u_i komponenta brzine strujanja u smjeru i , ρ gustoća fluida, μ dinamička viskoznost, p tlak, g_i ubrzanje sile teže i δ_{ij} Kroneckerov simbol. U gornjem izrazu u i g su vektorske veličine, dok su i, j i k komponente vektora. Uz Navier-Stokesovu jednadžbu koja opisuje prijenos količine gibanja fluida, za opis strujanja primjenjuje se i jednadžba kontinuiteta (jednadžba očuvanja mase, jed. (2)):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (2)$$

Jednadžba kontinuiteta podrazumijeva da se element fluida giba, u gibanju dolazi do prijenosa količine gibanja, pri čemu se prijenos količine gibanja događa samo ako je udovoljena bilanca tvari. Kad je riječ o plinskoj fazi, rarefikacija (razrjeđivanje), viskozno zagrijavanje, hrapavost površine i stlačivost imaju znatan utjecaj na tok i prijenos topline, pojedinačno ili simultano.⁴¹

Tok kapljevite faze

Kod opisa toka kapljevine u mikroreaktorima primjenjuje se oblik Navier-Stokesove jednadžbe za nestlačivi fluid (jed. (3)):

$$\frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial t} + \mathbf{u}_j \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mathbf{g}_i + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial x_j} \right) \quad (3)$$

Tablica 2 – Prikaz nekih kemijskih reakcija provedenih u mikroreaktorima^{12,15}

Table 2 – Review of some chemical reactions performed in microreactors^{12,15}

Reakcija Reaction	Materijal izrada mikroreaktora Chip material	Otapalo Solvent	Konverzija X/% Conversion X/%	Referencija Reference
Suzukijeva Suzuki	staklo glass	tetrahidrofuran (aq) tetrahydrofuran (aq)	67	25
Kumadino sparivanje Kumada coupling	polipropilen polypropylene	tetrahidrofuran tetrahydrofuran	60	26
Aldolna Aldol	staklo glass	tetrahidrofuran tetrahydrofuran	100	27
Nitriranje Nitration	staklo glass	benzen benzene	65	28
Wittigova Wittig	staklo glass	metanol methanol	39–59	29
Enamin Enamine	staklo glass	metanol methanol	42	30
Sinteza peptida Peptide synthesis	staklo glass	metanol methanol	100	31
Diazosparivanje Diazo coupling	staklo glass	metanol, acetonitril methanol, acetonitrile	37	32
Michaelova adicija Michael addition	staklo glass	etilbenzen ethylbenzene	95–100	33
Dehidracija Dehydration	staklo/polidi- metilsiloksan glass/polydi- methylsiloxane	etanol ethanol	85–95	34
Prijenos faza Phase transfer	staklo glass	etil-acetat ethyl acetate	100	35
Fluoriranje Fluorination	nikal ili bakar nickel or copper	dušik nitrogen	90–99	36
Fotokemijska Photochemical	silicij/kvarc silicon/quartz	2-hidroksipropan 2-hydroxypro- pane	60	37
Oksidacija Oxidation	aluminij aluminum	-	75–99	38
Esterifikacija Esterification	staklo/polidi- metilsiloksan glass/polydi- methylsiloxane	etanol ethanol	30	39

Kod toka fluida u cijevima, kao što je slučaj i u mikrokanalu, moguće je provesti pojednostavljenije Navier-Stokesove jednačbe uz pretpostavku da je tok stacionaran i da postoji konstantan pad tlaka, pri čemu se dobiva izraz (jed. (4)):

$$Q = \frac{\Delta p}{l} \frac{\pi d^4}{128 \mu} \quad (4)$$

Gornji izraz poznat je kao Hagen-Poiseuilleov tok, gdje su l i d duljina i promjer kapilare. Karakteriziraju ga maksimalna brzina strujanja u sredini mikrokanala, minimalna brzina strujanja na stijenkama mikrokanala (uz uvjet da nema "klijanja"), i proporcionalnost protoka i pada tlaka. Na slici 5 prikazane su raspodjele brzina strujanja nakon ulaska u pravokutni mikrokanal izravnim spajanjem (s "T"-spojnicom, odnosno bez miješala) dvaju ulaznih tokova.

Stacionarni oblik Navier-Stokesove jednačbe za jednofazno strujanje kapljevine pri konstantnom aksijalnom gradijentu brzine strujanja ima za analitičko rješenje raspodjelu brzine strujanja uz navedene rubne uvjete:⁴²

$$\mathbf{u}_\xi(\psi, \omega) = \frac{\Delta \bar{p} h / 2^2 \omega (\omega - \omega_{\max})}{2 l \mu \left(1 + \exp \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{-\omega (\omega - \omega_{\max})}} \right) \right)} \cdot \left(\exp \left[\frac{\sqrt{2} (1 - \psi)}{\sqrt{-\omega (\omega - \omega_{\max})}} \right] - 1 - \exp \left[\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{-\omega (\omega - \omega_{\max})}} \right] + \exp \left[\frac{\sqrt{2} (1 + \psi)}{\sqrt{-\omega (\omega - \omega_{\max})}} \right] \right) \quad (5)$$

$$\mathbf{u}_\xi(\psi = \pm 1, \omega) = 0$$

$$\mathbf{u}_\xi(\psi, \omega = 0) = 0$$

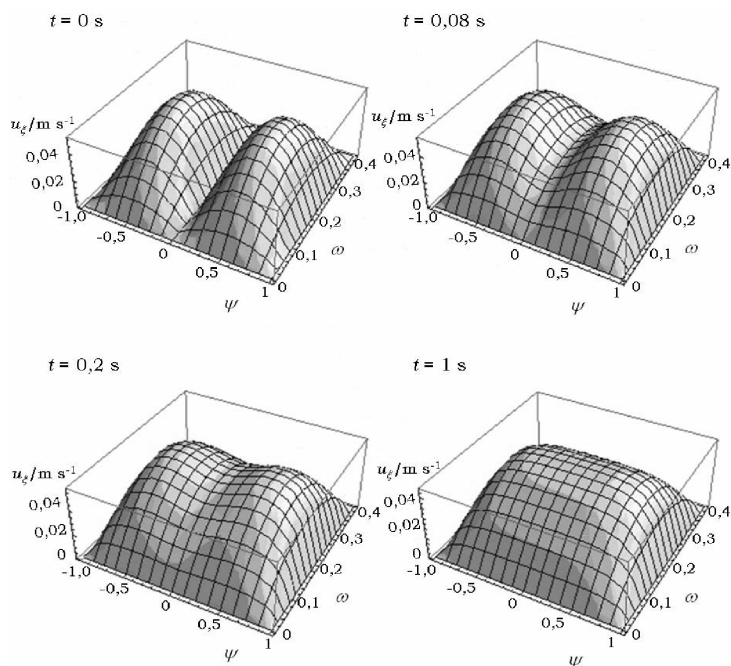
$$\mathbf{u}_\xi(\psi, \omega = \omega_{\max}) = 0$$

gdje su relativne dimenzije kanala: ψ širina, ω dubina, l duljina, w maksimalna širina, i ω_{\max} maksimalna dubina. Na slici 6 prikazana je usporedba profila raspodjela brzina strujanja dobivenih analitičkim i numeričkim rješenjem u središtu kanala.

Primjena mikroreaktora

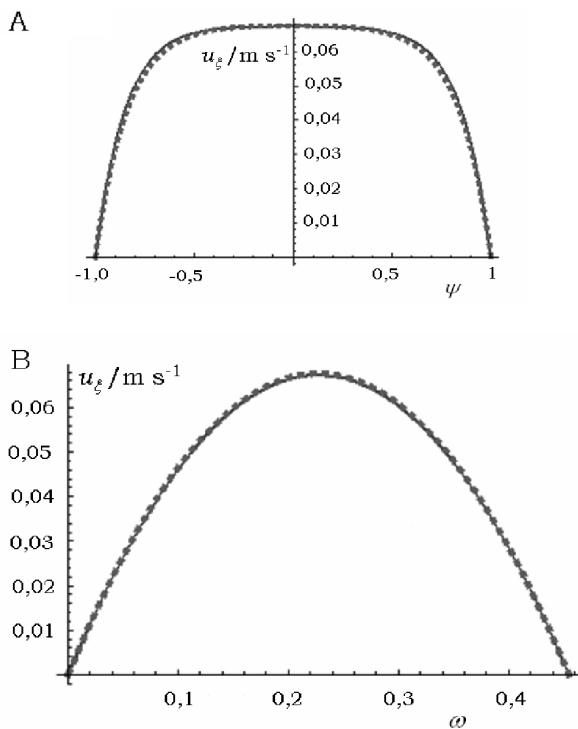
Mikroreaktor je pogodan za provedbu procesa koji se odvijaju u jednofaznim plinskim ili kapljevitim sustavima, u dvofaznim sustavima kapljevine-kapljevine, kapljevine-krutina i plin-kapljevine¹ te trofaznim sustavima plin-kapljevine-krutina i plin-plin-krutina.⁴³ Pri provedbi reakcija u višefaznim sustavima osnovni naglasak je na ostvarivanju dobrog miješanja i difuzije, jer brzina reakcija ne ovisi samo o koncentraciji reaktanata nego i o brzini prijenosa između faza.

Konstrukcija i mogućnosti koje pružaju mikroreaktori za dvofazne sustave temeljeni su ponajprije na procesu difuzije i kontaktnoj površini između faza. U trofaznim sustavima uvodi se još i treća dimenzija koja ima znatan utjecaj na odvijanje samih reakcija.



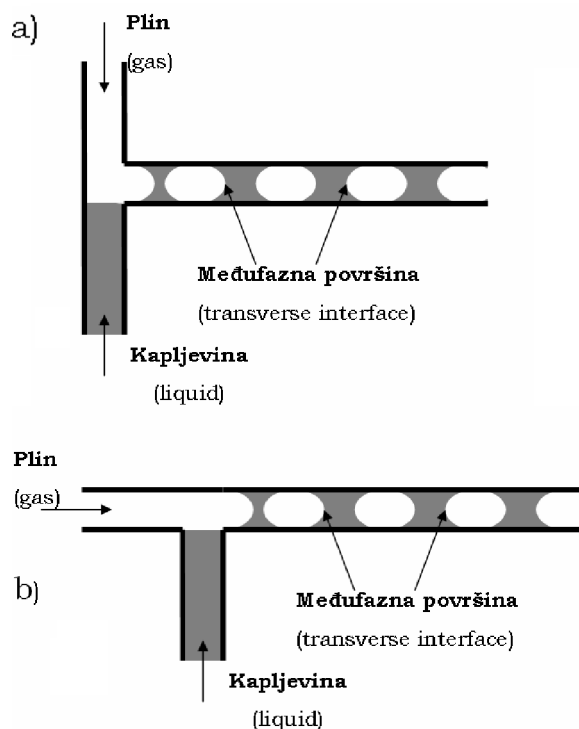
Slika 5 – Laminarna raspodjela aksijalne brzine strujanja, $u_x(\psi, \omega)$, za vodu pri $Re = 27$ na ulasku u mikrokanal nakon spajanja dvaju tokova, ovisno o vremenu t i položaju na presjeku (ψ, ω su osi u smjeru širine i visine kanala)

Fig. 5 – Laminar distribution of the axial stream velocity, $u_x(\psi, \omega)$ of water at $Re = 27$ at a microchannel entrance after two flow merge in time and position (ψ, ω are axes in directions of width and height of a microchannel)



Slika 6 – Usporedba analitičkog rješenja (–) i numeričke simulacije (■), raspodjela brzina $u_x(\psi, \omega)$ po A) širini ψ i B) visini ω u središtu mikrokanala

Fig. 6 – Comparison of the analytical (–) and numerical simulation (■) of the velocity profiles $u_x(\psi, \omega)$ in direction of the A) width ψ and B) height ω in the middle of a microchannel



Slika 7 – Prikaz načina uvođenja plina u kapljevinu u mikrokanalu pomoću “T”-spojnice⁴³

Fig. 7 – Illustration of the introduction of gas phase into the microchannel liquid using “T”-junction⁴³

Višefazni sustavi plin-kapljevina

Sustavi plin-kapljevina zahtijevaju učinkovitu metodu disperzije plina u kapljevinu kako bi se što više povećala kontaktna međufazna površina i održao jednolik protok plina kroz cijeli sustav mikroreaktora u željenom razdoblju. Plin i kapljevina mogu biti uvedeni u sustav protustrujno, upotrebom “T”-spojnice (slika 7a). Na mjestu kontakta dviju faza dolazi do stvaranja mjehurića plina koji se dalje prenose u kanal mikroreaktora. Kapljevina se također pomoću “T”-spojnice može uvoditi u plinsku struju koja struji kontinuirano (slika 7b).

Proces adicije fluora na toluen, upotrebom elementarnog fluora, proveden je u mikroreaktoru s padajućim filmom (eng. *falling film microreactor*) u sustavu plin-kapljevina. Formiranjem tankog sloja kapljevine na stijenkama mikrokanala postignuta je izrazito velika međufazna površina od $4 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, što je nekoliko tisuća puta veće od površina u do tada upotrebljivanim makroskopskim sustavima. Iskorištenje na monofluoriranim *orto*- i *para*-produktima od $Y = 28 \%$ i konverzija toluena od $X = 76 \%$ u skladu su s vrijednostima koje se dobivaju u industrijskom makroskopskom reaktoru primjenom Schiemannovog procesa. Međutim usporedbom troškova i jednostavnosti tehničke izvedbe tih dvaju sustava do izražaja dolaze sve prednosti mikroreaktora⁴⁴ od kojih je posebno potrebno istaknuti 3–4 reda veličine veće volumne produktivnosti u odnosu na vrijednosti postignute u makroskopskom cijevnom reaktoru.

Upotrebom kapilarnog mikroreaktora ili mikroreaktorâ povezanih u ćeliju, čije su silikonske stijenke bile presvučene katalizatorom Pb/C, Maehara i sur.⁴⁵ proveli su sintezu vo-

dikova peroksida iz vodika i kisika. U prijašnjim istraživanjima, u kojima je upotrijebljen makroskopski reaktor s ugrađenim elektrodama, maksimalna koncentracija H_2O_2 postignuta u 3 sata provedbe reakcije iznosila je $c = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Upotrebom mikroreaktora, reakcijsko vrijeme je skraćeno na $t = 93 \text{ s}$, a maksimalna postignuta koncentracija H_2O_2 iznosila je $c = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. U oba reaktorska sustava reakcija je provedena na $\vartheta = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, a zanimljivo je istaknuti da je proces u makroreaktoru proveden uz prisutnost $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine HCl, dok je u mikroreaktoru proizvodnja H_2O_2 uspješno provedena u vodenoj otopini.

Višefazni sustavi kapljevin-kapjevina

Dvije kapljevine u mikrokanal mogu biti dovedene pomoću vanjskih pumpi upotrebom "Y"-spojnice. Ako se pretpostavi paralelni, linearni tok kapljevin, na longitudinalnoj površini po duljini cijelog mikrokanala, između dviju faza dolazi do difuzije komponenata i reakcije (slika 8a).

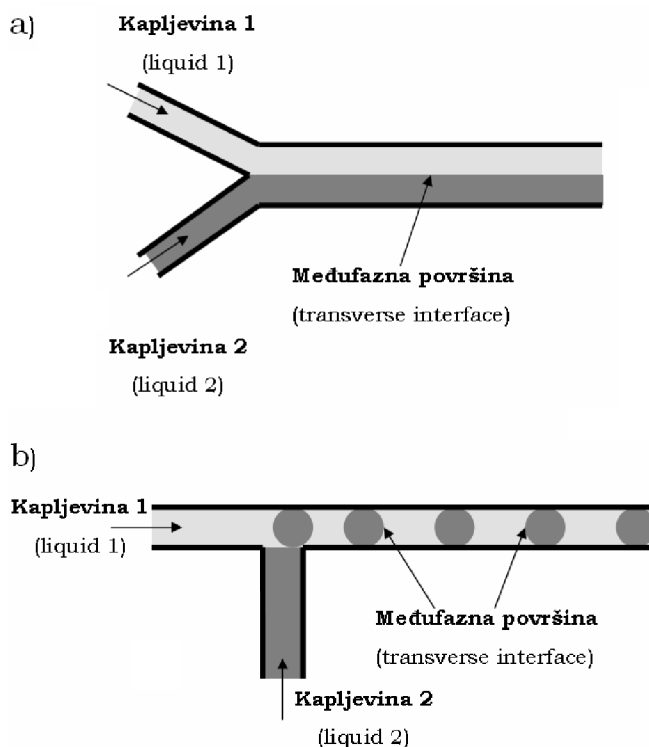
Druga mogućnost uključuje uvođenje jedne kapljevine u glavni tok druge pomoću "T"-spojnice (slika 8b). Difuzija i reakcija u takvim sustavima pospješeni su primjerice izmjenom lipofilnih svojstava nepolarnih kapljevin u procesu dodavanjem ionskih čestica (npr. kvaternih amonijevih soli), formiranjem micela ili stvaranjem mikroemulzija, tzv. ulje u vodi (eng. *oil-in-water*), upotrebom odgovarajućih površinski aktivnih tvari.⁴³

Hisamoto i sur.³⁵ upotrebom $250 \mu\text{m}$ širokog, $100 \mu\text{m}$ visokog i 3 cm dugog mikrokanala, uz vrijeme zadržavanja od $t = 2,3 \text{ s}$ i omjer međufazne površine i volumena mikrokanala od 80 cm^{-1} postigli su gotovo 100 %-tnu konverziju u reakciji 4-nitrobenzendiazonijeva tetrafluoroborata ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) i 5-metilrezorcinola ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) otopljenog u etil-acetatu (sustav kapjevina-kapjevina). Pri tome nije došlo do nastajanja nusproizvoda (diaz) što je uobičajeno u provedbi ove reakcije u makroreaktorima.

Wörz i sur.⁶ u reakciji heksana i koncentrirane sumporne kiseline provedenoj u mikroreaktoru pri temperaturi $50 \text{ }^\circ\text{C}$ i uz vrijeme zadržavanja od $t = 4 \text{ s}$ postigli su konverziju od $X = 80$ do 85% . To je znatno više u odnosu na konvencionalne laboratorijske makroreaktore, u kojima je pri istim procesnim uvjetima konverzija od $X = 25 \%$ postignuta uz vrijeme zadržavanja od $t = 2 \text{ min}$. Kada je ta reakcija provedena u mikroreaktoru pri temperaturi $20 \text{ }^\circ\text{C}$, uz istu početnu koncentraciju reaktanata, konverzija od $X = 90$ do 95% postignuta je za vrijeme zadržavanja od $t = 30 \text{ s}$ uz istodobno 10 %-tno smanjenje količine nastalih nusprodukata.

Višefazni sustavi kapjevina-krutina

Kemijske reakcije koje imaju reaktante, međuprodukte ili produkte u čvrstom agregatnom stanju neprikladne su za provođenje u mikroreaktorima zbog mogućeg začepjenja kanala i prekida toka. Zato se najčešće pri provedbi reakcija u višefaznim sustavima kapjevina-krutina čvrsta faza primjenjuje kao katalizator. Za provedbu takvih reakcija razvijeno je nekoliko tehničkih rješenja. Tako se primjerice katalitički aktivni metali mogu primijeniti za oblaganje unutarnjih stijenki mikroreaktora ili se njima mogu obložiti nosači koji se onda umeću u mikrokanale. Moguće je umrežavanje katalizatora s polimerima, koji se potom upotrebljavaju za ispunjavanje mikrokanala.⁴⁶



Slika 8 – Prikaz načina uvođenja jedne kapljevine u drugu pomoću a) "Y"-spojnice i b) "T"-spojnice⁴³

Fig. 8 – Illustration of the introduction of one liquid phase into the other using a) "Y"-junction and b) "T"-junction⁴³

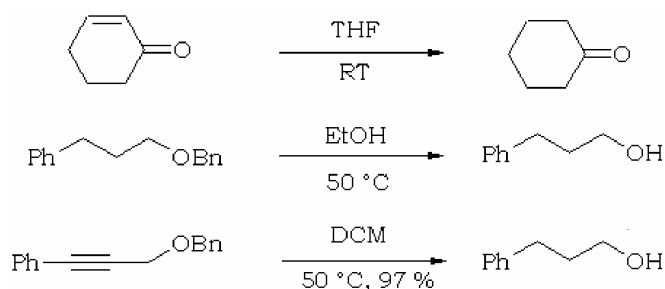
U staklenom mikroreaktoru s imobiliziranim slojem katalizatora, Wilson i McCreey⁴⁷ su proveli reakciju dehidratacije heksan-1-ola u heks-1-en. Katalizator (sulfonirani cirkonij) nanosen je na staklene pločice, na kojima su mikrokanali izrezani procesom fotolitografije, a u trenutku povezivanja pločica došlo je do imobilizacije katalizatora na površinu mikrokanala. Konverzija heksan-1-ola u heks-1-en iznosila je $X = 85 - 95 \%$, a osim što je znatno veća u odnosu na industrijski proces proveden u makroskopskom reaktoru, nije bilo ni nastajanja sporednih produkata.

Višefazni sustavi plin-kapjevina-krutina

Disperzija plina u kapljevitom fazi, održavanje hidrodinamičkih uvjeta disperzije duž cijele duljine reaktora za širok raspon vremena zadržavanja, nanošenje čvrste faze u mikrokanal tako da osigura što veću kontaktnu površinu za reaktante, osnovni su praktični problemi pri provedbi reakcija u mikrokanalima za višefazne sustave plin-kapjevina-krutina. U literaturi je do sada opisano tek nekoliko mikroreaktora u kojima se provode reakcije u višefaznom sustavu plin-kapjevina-krutina.

Najčešće su upotrebljavani monolitni mikroreaktori u kojima je čvrsta faza, katalizator, imobilizirana u kanalima u obliku tanke porozne membrane⁴⁸⁻⁵⁰ i prokapni mikroreaktori za provođenje reakcija hidrogeniranja.⁵¹⁻⁵³

Upotrebom mikroreaktora s kanalima obloženim paladijem, Kobayashi i sur.⁵⁴ reducirali su benzilnu skupinu te dvostruku i trostruku (slika 9) vezu različitih organskih spojeva u višefaznom sustavu plin-kapjevina-krutina. Produkti



Slika 9 – Reakcijska shema hidrogeniranja različitih organskih spojeva, provedenog u mikroreaktoru s paladijem⁵⁴

Fig. 9 – Reaction scheme of the hydrogenation process of different organic compounds carried out in microreactor with palladium⁵⁴

su dobiveni već nakon 2 minute provedbe reakcije za različite supstrate uz stupanj konverzije od $X = 97\%$ (3. reakcija). Aktivna površina za provedbu reakcije upotrijebljena u pokusima provedenim u mikroreaktoru ($1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) bila je više od 100 puta veća u odnosu na klasične makroreaktorske sustave ($100 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$). Postignuta volumna produktivnost bila je $14 \cdot 10^4$ puta veća od one zabilježene u pokusima provedenim u laboratorijskom makroreaktoru.

Sustavi plin-plin-krutina

Sustavi plin-plin-krutina, kao i sustavi plin-kapljevina-krutina, za integraciju čvrste faze koriste se monolitima ili prokapnim slojem katalizatora, dok je miješanje plinskih faza u potpunosti postignuto "T"-spojnicama.^{38,55}

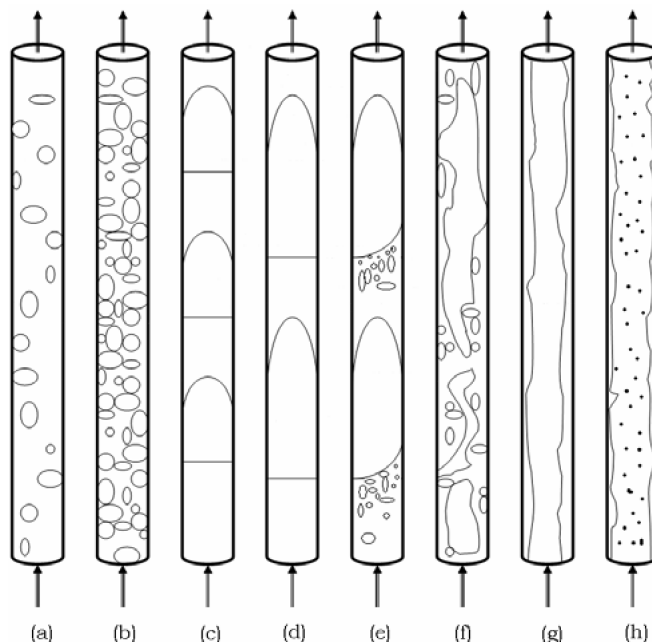
Dietzsch i sur.³⁸ upotrebom mikroreaktora s mikrokanalima izrađenim od smjese Pb/Zn i paralelnim oksidacijskim i redukcijским ciklusima, uz dodatak ugljikovog dioksida u tragovima, postigli su konverziju od $X = 99,9\%$ i selektivnost od $S = 98\%$ u procesu hidriranja 1,5-ciklooktadiena u ciklooktan.

Strujanje fluida kroz mikrokanal

Opisani su mnogi načini strujanja fluida u dvofaznim sustavima, a kako su objektivne metode za određivanje tipa strujanja još uvijek u razvoju,⁵⁶ ocjena tipa strujanja uglavnom se svodi na subjektivnu procjenu. Na slici 10 shematski su prikazani tipični oblici strujanja fluida u mikrokanalu u slučaju dvofaznog sustava plin-kapljevina.

Bez obzira na broj opisanih pojava oblika strujanja, istraživači ih danas svrstavaju u pet kategorija:

1. Pri vrlo malim linearnim brzinama strujanja od nekoliko mm s^{-1} , ostvaruje se strujanje u filmu u kojem se kapljevina giba silazno niz stijenke kanala, a plinska faza prolazi kroz sam centar slijedeći tok kapljevine ili strujeći protustrujno.
2. Kod mjehuričastog strujanja u mikrokanalu plin protječe u obliku sitnih mjehurića kroz kontinuirani tok kapljevine, a koalescencija je minimalna.
3. Segmentirano strujanje ili čepoliko strujanje (Taylorovo) obilježava formiranje velikih, dugačkih mjehurića u obliku čepa koji zauzimaju cijeli promjer kanala. Duljina im ovisi o



Slika 10 – 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 strujanje⁵⁷

Fig. 10 – Fluid flow in microchannels: (a, b) bubbly flow, (c, d) segmented (Taylor) flow, (e) transitional slug/churn flow, (f) churn flow, (g) film flow, (h) annular flow⁵⁷

geometrijskim karakteristikama i o materijalu izrade mikrokanala, a u svom radu Kreutzer i sur.⁵⁸ opisali su mjehuriće različitih dimenzija nastalih kao posljedica promjene uvjeta provedbe procesa.

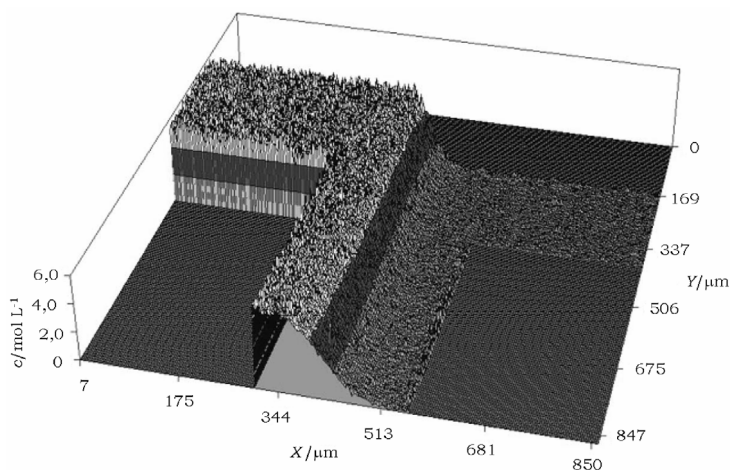
4. Pri većim brzinama strujanja plinovite faze, mali mjehurići se pojavljuju na rubovima većih,⁵⁹ a povećanjem brzine strujanja u sustav se unosi nered i nastaje tzv. uzburkano strujanje.

5. Pri velikim brzinama strujanja plinske faze javlja se anularno strujanje ili prstenasti tok. Kapljevina struji stijenkom kapilare u obliku tankog filma, a unutrašnjost kapilare ispunjena je plinskom fazom i kapljicama kapljevine.⁵⁷

Najveće probleme u postizanju i održavanju pojedinih oblika strujanja stvaraju: linearna brzina strujanja, svojstva kapljevina, geometrija kanala i materijali od kojih su kanali izgrađeni.⁶⁰ Zbog toga se radi postizanja željene vrste strujanja sve te veličine trebaju uzeti u obzir.

Mikromiješalice i miješanje fluida u mikrokanalu

Tehnologija se mikromiješalice sve više razvija posljednjih nekoliko godina, paralelno s razvojem mikroreaktora i do sada su ostvareni izvrsni rezultati njihovom ugradnjom u μ -TAS. U uobičajenim μ -TAS, bez mikromiješalice, pri brzinama strujanja kapljevina $0,1 \text{ mm s}^{-1} - 1 \text{ mm s}^{-1}$ ostvaruje se laminarno strujanje (Reynoldsova značajka ≈ 10), a miješanje dviju procesnih struja posljedica je difuzije. Difuzijsko miješanje dviju kapljevina prikazano je na slici 11.¹²



Slika 11 – 3D-prikaz difuzijskog miješanja (ovisnost koncentracije o položaju unutar "T"-spojnice)¹²

Fig. 11 – 3D plot of diffusive mixing (concentration versus position within a "T"-junction)¹²

Da bi se poboljšao taj način miješanja, često se primjenjuju ili izrazito male vrijednosti brzine strujanja ili se strujanje zaustavlja, na taj način produljujući vrijeme kontakta dviju kapljevina. Druga opcija je primjena većih brzina strujanja ili manjih kanala, a kada je to moguće primjenjuju se mikromiješalice.

Mikromiješalice se mogu podijeliti u dvije kategorije: pasivne i aktivne miješalice. Aktivne miješalice zahtijevaju primjenu vanjskog rada, a iako često daju bolje rezultate, zbog većih troškova proizvodnje, većeg utroška energije, uništavanja uzoraka i otopina, kad god je moguće, upotrebljavaju se pasivne.

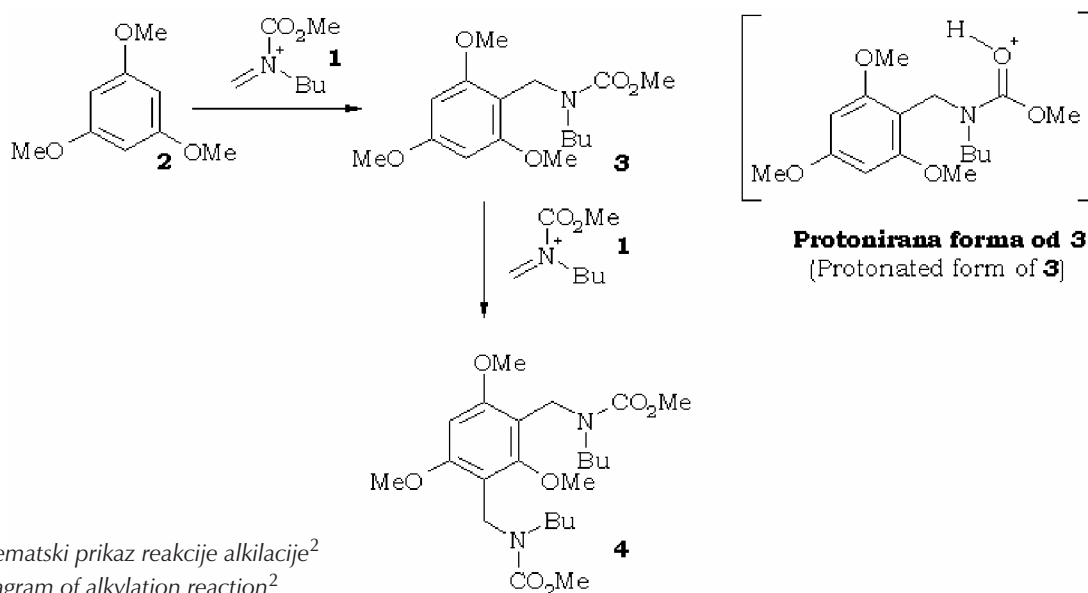
U aktivne mikromiješalice ubrajaju se one koje se koriste: *ultrazvukom* (upotrebom ultrazvuka i piezoelektrične keramike postiže se miješanje u zatvorenom volumenu mikromokore⁶¹), *zvučnim vibracijama* (mjhurići kapljevina generiraju se u zvučnom polju, a posljedica je da se površina mjehurića ponaša kako vibrirajuća membrana^{62,63}), *elektrokinetičkim nestabilnostima* (miješanje se postiže fluktu-

cijama električnog polja pri čemu se najčešće primjenjuju sinusoidne oscilacije⁶⁴), *periodičkim promjenama brzine strujanja* (dinamička promjena brzine strujanja⁶⁵), *višeelektrodnim poljem* (upotrebom višeelektrodnog polja razbijaju se spojeni (koalescirani) mjehurići plina⁶⁴), *piezoelektričnim membranama* (princip rada se temelji, slično ultrazvuku, na pobuđenim piezoelektričnim membranama⁶⁶), *magnetohidrodinamičkim miješalima* (iskorištavaju električno polje koje stvaraju elektrode integrirane u mikrokanale⁶⁷) *mikromiješalima* (izrazito pogodna za μ -TAS zbog prilagodbe dimenzija, dvopoložajne regulacije i fleksibilnosti⁶⁸) i *integriranim mikroventilima* (ugradnjom mikroventila omogućava se nekontinuirano miješanje difuzijom⁶⁹).

Za postizanje pasivnog miješanja primjenjuju se: *protustrujni tok* (fluidi se uvode u mikroreaktor protustrujno, miješalo je u obliku proreza u kojima se provodi miješanje⁷⁰), *paralelni tok* (fluidi se uvode u miješalicu u dva paralelna toka; zbog posebne strukture miješala, struje se lome na dvije podstruje nakon čeka dolazi do njihovog međusobnog ukrštavanja i miješanja, a proces se ponavlja nekoliko puta⁷¹), *recirkulacija* (cik-cak konfiguracija kanala, pri visokom vrijednostima Re uzrokuje optočni tok, a time i miješanje⁷²), *sudar mlazova* (prilikom sudara mlazova fluida vrlo velikih brzina strujanja dolazi do međusobnog turbulentnog miješanja^{73,74}) i kao poseban slučaj *Coandă-miješanje* (temelji se na postojanju skretnica dijela toka fluida i njihovog ponovnog vraćanja u glavni tok fluida čija je posljedica miješanje⁷⁵).

Pasivne miješalice konstruirane u obliku slova Y najjednostavnije su oblikovane miješalice, a upotrebljavaju se za miješanje plinova i kapljevina. Unatoč jednostavnoj izvedbi, miješanje koje se postiže vrlo je učinkovito. Ispitivanjem triju izvedbi "Y"-miješalice (-45° i $+45^\circ$ orijentacija i Venturijeva cijev) postignute su različite duljine zona miješanja. Najbolje rezultate pokazala je -45° orijentacija (zona duljine miješanja 2,12 mm), a najlošijom se pokazalo "Y"-miješalice sa suženjem (Venturijeva cijev).⁷¹

Želeći pokazati utjecaj vrste miješanja na reakciju alkilacije (slika 12), *Yoshida i sur.*² pratili su tijek odvijanja reakcije u makroskopskom šaržnom reaktoru s mješalom, mikroreak-



Slika 12 – Shematski prikaz reakcije alkilacije²

Fig. 12 – Diagram of alkylation reaction²

toru s aktivnim mikromiješalom "T"-oblika ($\phi = 500 \mu\text{m}$) te u mikroreaktoru s pasivnim miješanjem.

Upotrebom različitih načina miješanja postignuta su različita iskorištenja na monoalkilacijskom (3) i dialkilacijskom produktu (4). Prilikom provedbe reakcije u makroskopskom šaržnom reaktoru iskorištenje na oba produkta je iznosilo oko $Y = 50 \%$. Slični rezultati su postignuti upotrebom "T"-oblikovanog mikromiješala, međutim upotrebom pasivnog mikromiješanja postignuto je iskorištenje na monoalkilacijskom produktu od $Y = 92 \%$, dok je iskorištenje na dialkilacijskom produktu iznosilo svega $Y = 4 \%$.

U reakciji trimetilnog estera borne kiseline i fenilmagnezijeva bromida, koja se industrijski upotrebljava za dobivanje fenilborne kiseline, isti su istraživači postigli znatne promjene u iskorištenju upotrebom mikromiješala u odnosu na uobičajeni makroskopski šaržni proces. Iskorištenje na fenilbornoj kiselini iznosilo je $Y = 70,6 \%$ u laboratorijskom makroskopskom šaržnom reaktoru, a upotrebom mikromiješala postignuto je iskorištenje od $Y = 93,9 \%$.

Prijenos tvari i topline

Zbog malih dimenzija kanala mikroreaktora ($10 - 500 \mu\text{m}$)⁷⁶ i velike specifične površine ($1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$)⁷⁷ moguće je ostvariti intenzivan prijenos topline, a ukupni koeficijenti prijenosa topline mogu iznositi i do $\kappa = 25\,000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.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.

Wörz i sur.⁶ iskorištavanjem učinkovitog prijenosa topline u mikroreaktorima uspjeli su postići selektivnost od $S = 95 \%$ i konverziju od $X = 55 \%$ u procesu oksidativne dehidrogenacije primjenom dodatnog srebrnog mikroizmjenjivača topline na uobičajenu konfiguraciju mikroreaktora. Reakcija je egzotermna i odvija se pri temperaturi od $\vartheta = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ uz prisustvo srebra kao katalizatora. Bez dodatnog izmjenjivača topline postignuta je selektivnost od $S = 90 \%$ uz konverziju od $X = 55 \%$.

Međusobnom suradnjom BASF-a i IMM-a (Institut für Mikrotechnik Mainz) razvijen je mikroreaktor sa šest čipova povezanih u cjelinu koji omogućava provedbu višestupnjevitih reakcija. U tom je sustavu ukupni koeficijent prijenosa topline dvadeset puta veći u usporedbi s ukupnim koeficijentom prijenosa topline klasičnih izmjenjivača topline. Provedbom reakcije proizvodnje formaldehida iz metanola postignuta je konverzija od $X = 100 \%$, a selektivnost je povećana sa $S = 70 \%$ (uobičajena za klasične makroreaktore) na $S = 80 \%$.⁷⁸

Wießmeier i sur.⁷⁹ su izvijestili o prednostima mikroreaktora za provedbu procesa hidrogenacije *cis,trans,trans*-1,5,9-ciklododekatriena u ciklododekan pri visokim temperaturama (393 K) i visokom tlaku (110 kPa). Provedbom reakcije u monolitnom mikroreaktoru zabilježili su iskorištenje i konverziju od $Y = 90 \%$ odnosno $X = 98 \%$, što je znatan pomak u odnosu na $Y = 62 \%$ -tno iskorištenje i $X = 80 \%$ -tne konverzije u postojećim komercijalnim makroreaktorima.

Prednosti upotrebe mikroreaktora kod izrazito egzotermnih ili endotermnih reakcija su i u boljoj kontroli sekundarnih reakcija. Primjerice, brzo hlađenje sintetiziranog produkta, nakon što je reakcija završena, rezultira većom čistotom gotovog proizvoda.

Velike prednosti mikroreaktora u odnosu na postojeće sustave vidljive su i pri prijenosu tvari. Upotrebljavajući model tankog filma za procjenu prijenosa tvari, uspoređivane su vrijednosti volumetrijskog koeficijenta prijenosa kisika k_{La} za mikroreaktor i laboratorijski prokapni reaktor. Vrijednosti koje su zabilježene za mikroreaktor ($k_{La} = 5 - 15 \text{ s}^{-1}$) uvelike su nadmašile one zabilježene za makroreaktor ($k_{La} = 0,01 - 0,08 \text{ s}^{-1}$).⁵¹

U svom su radu *Dessimoz i sur.*⁶⁰ usporedili prijenos tvari u reakciji neutralizacije trikloracetata i natrijeva hidroksida u staklenim mikroreaktorima s "T" i "Y"-spojnicama. Rezultirajući tok u obje konfiguracije mikroreaktora bio je identičan, a varirao je, ovisno o brzini strujanja, od paralelnog toka do čepolikog strujanja. Neovisno o tipu spojnice i vrsti strujanja, ostvareni koeficijent prijenosa tvari iznosio je $k = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$.

Modeliranje prijenosa topline

Zbog vrlo malih dimenzija u mikroreaktorima može doći do vrlo brzog prijenosa topline, što rezultira učinkovitom kontrolom raspodjele temperature. Osnovna jednadžba koja opisuje prijenos topline uključuje konvektivni i difuzijski prijenos topline. Kad je riječ o fluidima, dominantan je konvektivni prijenos. U slučaju prijenosa topline kroz čvrstu stijenku konvektivni prijenos jednak je nuli i prijenos topline odvija se isključivo kondukcijom. Općeniti oblik jednadžbe koja opisuje prijenos topline može se prikazati kao (jednadžba 6):

$$\rho \left(\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{u}_i \frac{\partial e}{\partial x_i} \right) + p \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \dot{q}_v + \dot{q} \quad (6)$$

gdje je e gustoća toplinske energije, ρ gustoća tvari, \mathbf{u}_i polje brzine strujanja, p tlak, T temperatura, λ toplinska vodljivost, \dot{q}_v iskazuje izvor topline kao posljedice viskoznog rasipanja ($\dot{q}_v = \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \mathbf{u}_k}{\partial x_i} \right)$) dok \dot{q} označuje ostale izvore

topline. U nestlačivom mediju izraz se pojednostavljuje u (jed. (7)):

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u}_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{1}{\rho c_p} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \dot{q}_v + \dot{q} \right] \quad (7)$$

gdje je c_p specifični toplinski kapacitet kod konstantnog tlaka.

Problem određivanja temperaturnog profila u četverokutnom kanalu može biti znatno složeniji od određivanja profila protjecanja. U većini se slučajeva kao rubni uvjet primjenjuje iščezavanje smične brzine na stijenci (eng. *no slip velocity*) reaktora za opis toka fluida, no rubni uvjeti za prijenos topline mogu biti bitno drugačiji. Za uspješan dizajn mikroizmjenjivača topline potrebno je detaljno razumijevanje procesa na mikrorazini. Detaljna mjerenja i predviđanje lokalnih temperatura i gustoće toka topline nužni su za razvoj učinkovitih i pouzdanih sustava.⁸⁰ Radi boljeg ra-

zumijevanja toka i prijenosa topline kondukcijom i konvekcijom postavljen je 3D matematički model koji uključuje Navier-Stokesovu jednadžbu za nestlačivi fluid.⁸⁰ Prijenos topline kombinacijom konvekcije i kondukcije ima za posljednicu stvaranje trodimenzionalnog polja temperature u kojem dolazi do stvaranja toplinskih vrtloga. U području vrtloga lokalna gustoća toka topline i lokalni koeficijent konvektivnog prijenosa topline (Nusseltova značajka) poprimaju negativnu vrijednost, jer srednja temperatura nije dobar odabir za referentnu vrijednost koja bi opisivala tok topline lokalno na bilo kojem mjestu. U radu *van Male i sur.*⁸¹, uporabom CFD (eng. *computational fluid dynamics* – računalna dinamika fluida) alata FLUENT analiziran je prijenos topline u četverokutnom mikroreaktoru. Radi boljeg razumijevanja složenih procesa u mikroreaktorima kao alat za analizu često se upotrebljava CFD. Alati CFD-a opisuju tokove fluida jednadžbama očuvanja tvari i momenta količine gibanja, a mogu uključivati i jednadžbe očuvanja energije. Rezultirajući sustav parcijalnih diferencijalnih jednadžbi osigurava kontinuirane podatke o polju protjecanja, ali njegovo izravno rješavanje nije moguće. Domena protjecanja podijeli se na prostornu mrežu i parcijalne diferencijalne jednadžbe se diskretiziraju u čvorovima te mreže kako bi se dobio sustav algebarskih jednadžbi koji se rješava iterativnim postupkom. Kako bi se izračunao prijenos topline na svakoj od četiri stijenke mikrokanala, postavljen je izraz za određivanje Nusseltove značajke na određenoj koordinati (jed. (8)):

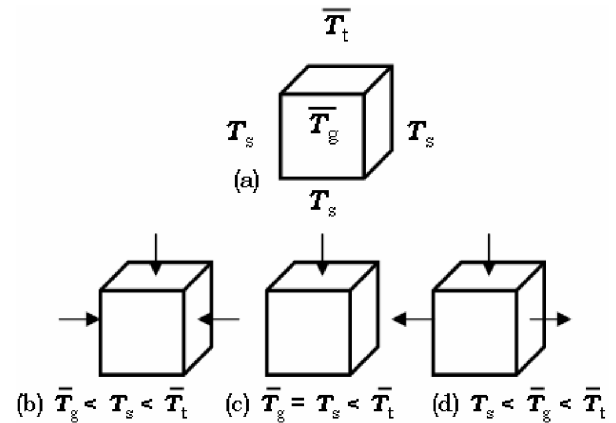
$$Nu_i = \frac{q_i d}{\lambda_i (\bar{T}_i - \bar{T}_g)} \quad (8)$$

pri čemu su Nu_i Nusseltova značajka na stijenci i , q_i gustoća toka topline na stijenci i , d hidraulički promjer mikrokanala, λ_i toplinska vodljivost plina, \bar{T}_i srednja temperatura stijenske i , te \bar{T}_g srednja temperatura plina. Nusseltova značajka je primijenjena za izračunavanje srednje temperature plina u mikrokanalu, prema bilanci tvari (jed. (9)):

$$\frac{G}{\lambda} d^2 \left(\frac{\partial c_p \bar{T}_g}{\partial z^2} \right) = d a_{v,t} Nu_t (\bar{T}_t - \bar{T}_g) + d a_{v, sb} Nu_{sb} (\bar{T}_s - \bar{T}_g) \quad (9)$$

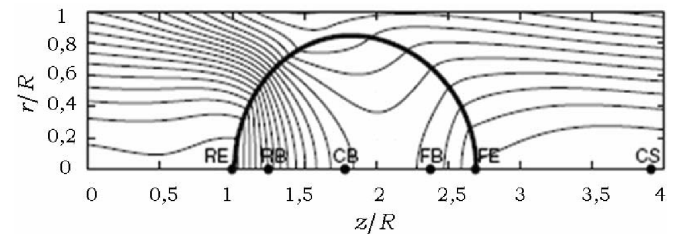
gdje su G gustoća masenog toka, $a_{v,t}$ specifična površina gornje, $a_{v, sb}$ specifična površina donje i bočne stijenske, Nu_t Nusseltova značajka na gornjoj stijenci i Nu_{sb} srednja Nusseltova značajka na bočnoj (Nu_s) i donjoj stijenci (Nu_b). Smjer toplinskog toka kroz stijenske mikrokanala dan je na slici 13.

Provedene su simulacije za laminarno i za čepoliko strujanje, a u oba je slučaja uočena promjena smjera strujanja na bočnim i na donjoj stijenci reaktora kada je temperatura tih stijenci viša od temperature plina koji se unosi u reaktor. Promjena smjera strujanja opisana je korelacijama za Nusseltovu značajku. Rješavanjem sustava Navier-Stokesovih jednadžbi za dvofazni sustav (zrak-voda), kod kojeg dolazi do konvektivnog prijenosa topline u segmentnom strujanju u nizu, pokazano je da je lokalna Nusseltova značajka velika ispod mjehurića zbog male razlike u temperaturi između stijenske i srednje temperature sustava. Prijenos topline pojačan je u segmentima kapljevine zbog optoćnog strujanja.⁸² Prikaz temperaturnog polja dan je na slici 14.



Slika 13 – Shematski prikaz smjera toka topline (strelice) kroz stijenske mikrokanala pri različitim temperaturama⁸¹

Fig. 13 – Schematic representation (arrows) of the heat flux direction through the channel walls at different temperatures⁸¹



Slika 14 – Prikaz temperaturnog polja kod male vrijednosti gradijenta tlaka; mjehurić zadržava sferni oblik⁸²

Fig. 14 – Contours of dimensionless temperature under low-value pressure gradient; bubble shape is kept spherical⁸²

Matematički modeli mikroreaktorskih sustava

Mikroreaktori s reakcijskim sustavom plin-kapljevine

Zbog raznolikosti procesa koji se mogu provoditi u mikroreaktorima,⁴⁶ većina postavljenih modela vrijedi za specifičan proces i reaktor te omogućava predviđanje hidrodinamičkih uvjeta strujanja kao i prijenos tvari i energije za točno definirani sustav s određenom točnošću.⁷ Za postavljanje modela višefaznog sustava potrebno je dobro poznavati hidrodinamičke uvjete strujanja u reaktoru.⁸³ Važnu funkciju u definiranju matematičkih modela procesa u mikroreaktorima ima primjena računalne simulacije.⁸⁴

Dvofazni tok plin-kapljevine u mikroreaktorskim sustavima predmet je istraživanja posljednjih godina zbog potencijalne široke primjene takvih sustava kao mikroizmenjivača topline, mikroprocesnih tehnoloških jedinica te u provedbi biotehnoloških procesa.⁸⁵ Višefazni mikroreaktori nalaze primjenu u industrijski važnim kemijskim procesima kao što su sinteza vodikova peroksida, dehidrogenacija u sustavu plin-kapljevine, nitracija nemješljivih kapljevine. Veoma važnu ulogu kod projektiranja mikroreaktora ima hidrodinamika sustava. Hidrodinamički uvjeti strujanja u mikrokanalima razlikuju se od hidrodinamičkih uvjeta strujanja u makroskopskim sustavima. U reaktorima čiji je promjer veći od nekoliko milimetara, dvofazni tok određen je gravitacijom, dok je kod mikroreaktora s promjerom kanala ispod

100 μm oblik strujanja određen međufaznim naprezanjem, viskoznošću fluida i silom trenja sa stijenkama mikrokanala.^{83,86} Prijenos tvari u mikroreaktorima (pri laminarnom strujanju) dominantno se odvija difuzijom. Konvekcija je određena miješanjem u sustavu.⁸⁷

Za karakteriziranje toka dvofaznog sustava plin-kapljevina u mikroreaktorima može se primijeniti osam bezdimenzijskih značajki (tablica 3). U slučaju nemješljivih i nestlačivih fluida koji struje u mikroreaktoru s glatkim stijenama mogu se kod adijabatskih uvjeta postaviti:^{7,88,89}

– Bondova značajka – Bo (omjer gravitacijskih sila i površinske napetosti). Kod malog promjera mikrokanala, Bondova je značajka manja od 1, pa je djelovanje gravitacijskih sila jako malo.

– Eötvösova značajka – EO (slična Bondovoj značajki; razlika je u tome što karakteristična dimenzija može biti duljina, l). Slično kao i kod značajke Bo , značajka EO postaje važna kod veoma malih brzina strujanja. *Brauner* i *Moalem-Maron*⁹⁰ postavili su kriterij koji određuje kada površinska napetost postaje dominantna: $EO \ll (2\pi)^2$.

– Weberova značajka – We (omjer unutarnje sile i sile površinske napetosti). Služi za analizu djelovanja površinske napetosti i unutarnjih sila na oblik strujanja u mikroreaktoru.

– Reynoldsova značajka – Re (omjer inercijske sile i viskozne sile). Mali hidraulički promjer mikroreaktora ima za posljedicu malu vrijednost Re ; u rasponu od 100 – 1000 ili čak i manje vrijednosti za male promjere.

– Kapilarna značajka – Ca (omjer viskoznosti i površinske napetosti). Važna za procjenu debljine kapljevitoz filma oko Taylorovih mjehurića (tanki film, mala vrijednost kapilarne značajke).⁹¹

– Froudeova značajka – Fr (omjer inercijskih i gravitacijskih sila). Važna za tok mjehurića.

– Ohnesorgeova značajka – Γ (omjer viskozne sile prema kvadratnom korijenu produkta unutarnjih sila i površinske napetosti). Niža vrijednost Γ znači manje gubitke energije trenjem zbog viskoznih sila, većina energije unesene u mikroreaktor prevodi se u energiju površinske napetosti (mogu se formirati kapljice). Kod viših vrijednosti Γ dominantno je unutarnje viskozno rasipanje.

– Suratmanova značajka – Su (omjer površinske napetosti prema prijenosu momenta). Važna kod analize promjene oblika (hidrodinamički uvjeta strujanja) dvofaznog toka.⁹²

Uobičajen pristup u modeliranju višefaznog toka u mikroreaktorima je matematička analiza razvoja međufazne površine.⁷ Hidrodinamika se opisuje jednadžbama očuvanja količine tvari i količine gibanja te jednadžbom koja opisuje međufaznu površinu plin-kapljevina. Za nestlačivi Newtonski fluid:⁸⁷

a) jednadžba kontinuiteta (jed. (10))

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \mathbf{u} = 0 \quad (10)$$

b) jednadžba prijenosa količine gibanja (jed. (11))

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u} \mathbf{u}^T) = -\nabla p + \nabla(\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)) + \rho \mathbf{g} + \mathbf{F} \quad (11)$$

jednadžba volumnog udjela (eng. *volume fraction equation*) (jed. (12))

$$\frac{\partial \varphi_G}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \varphi_G = 0 \quad (12)$$

gdje je F vanjska sila a φ_G je volumni udjel plinovite faze. Smatra se da je segmentirano strujanje najpogodnije za provedbu reakcija u sustavu plin-kapljevina.⁹³ Velika prednost

Tablica 3 – Bezdimenzijske značajke za sustav plin-kapljevina u mikroreaktorima⁷

Table 3 – Dimensionless numbers for two phase (gas-liquid) flow in microchannels⁷

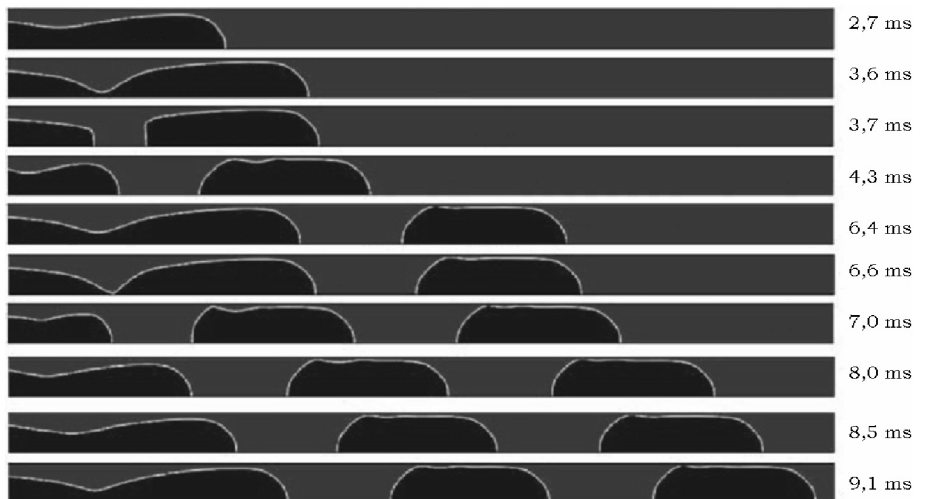
Bezdimenzijska značajka Dimensionless number	Iznos za konvencionalni reaktor Value for conventional reactor	Iznos za mikroreaktor Value for microreactor
Bondova značajka Bond number $Bo = \frac{g(\rho_L - \rho_G)d^2}{\sigma}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Eötvösova značajka Eötvös number $EO = \frac{g(\rho_L - \rho_G)l^2}{\sigma}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Weberova značajka Weber number $We_{LS(GS)} = \frac{u_{LS(GS)}^2 d_H \rho_{L(G)}}{\sigma}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Reynoldsova značajka Reynolds number $Re_{LS(GS)} = \frac{u_{LS(GS)} d_H}{\nu_{L(G)}}$	$1 \cdot 10^6$	1
kapilarna značajka capillary number $Ca = \frac{\mu u_{LS}}{\sigma}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Froudeova značajka Froude number $Fr_{LS(GS)} = \frac{u_{LS(GS)}^2}{g d_H}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ohnesorgeova značajka Ohnesorge number $\Gamma = \frac{\mu_L}{\sqrt{\sigma d_H \rho_L}}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Suratmanova značajka Suratman number $Su = \frac{\sigma \rho_L d_H}{\mu_L^2}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^3$

segmentiranog strujanja je u znatnom smanjenju utjecaja aksijalnog miješanja⁹⁴ i poboljšanju radialnog miješanja.⁹⁵ Prijenos tvari između plinske i kapljevite faze poboljšan je kao posljedica recirkulacijskog strujanja. Hidrodinamika i prijenos tvari kod segmentiranog strujanja određeni su duljinom segmenta fluida.⁹⁶ Osim toga, radi optimiranja prijenosa tvari u mikrokanelu potrebno je poznavati debljinu filma kapljevine koji odvaja mjehuriće plina od stijenke reaktora i raspodjelu veličine segmenata pojedine faze duž osi reaktora.⁹⁷ Film kapljevine osigurava kratak put difuzije plinske faze do stijenke reaktora.⁹⁸ Kod segmentiranog toka u mikroreaktorima kod male vrijednosti kapilarne značajke debljina filma kapljevite faze teži prema nuli i brzina strujanja mjehurića približno je jednaka sumi srednje linearne brzine plinske i kapljevite faze.⁸⁷

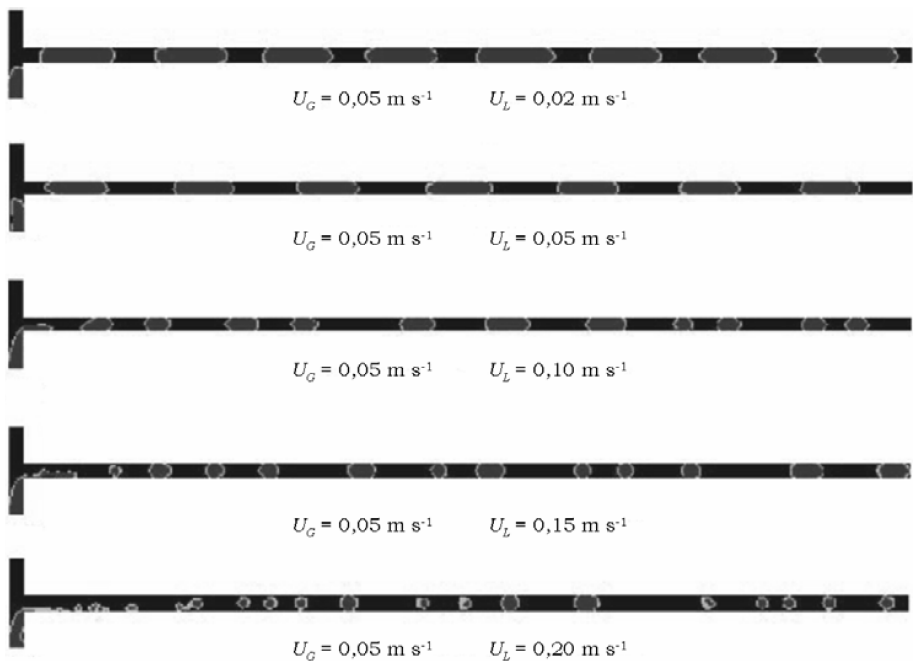
U radu Gupta i sur.,⁹⁹ polje segmentiranog strujanja dvofaznog sustava plin-kapljevina opisano je 2D asimetričnom geometrijom (sustav jednačbi očuvanja količine tvari, količine gibanja i opis međufazne površine), kako bi se skratilo vrijeme računanja. Odabrani su uvjeti kod kojih je vrijednost kapilarne značajke bila mala (tanki film kapljevine). Za simulaciju je upotrijebljen FLUENT (programski paket CFD). Velik problem kod provođenja CFD-simulacija čini izbor mreže. Na slici 15 dan je prikaz rasta i promjene oblika mjehurića dobiven simulacijom CFD s promjenjivom mrežom (različiti oblik mreže na ulazu od oblika mreže u sredini mikrokanela). Uočeno je da mjehurić raste s vremenom, tako da ispuni gotovo cijeli promjer mikrokanela. Nakon otkidanja (3,6 ms) giba se bez promjene.

Qian i Lawal⁸⁷ su upotrijebili CFD za modeliranje nastajanja mjehurića pri segmentiranom strujanju u mikroreaktoru s "T"-spojnicom. Plinska i kapljevita faza uvođene su svaka s jedne strane, a analizirane su brzine strujanja plinske i kapljevite faze te karakteristike segmentiranog strujanja na osnovi Navier-Stokes jednačbi uz jednačbu koja opisuje međufaznu površinu.

Duljina segmenata nije jednaka kroz mikrokanel; s porastom brzine strujanja kapljevite faze ta nejednakost postaje izraženija (slika 16). Duljina segmenata također znatno ovisi o konfiguraciji ulazne sekcije reaktora. Dimenzijskom analizom osnovnih jednačbi za opis procesa postavljene su empirijske korelacije za predviđanje duljine segmenata (l_G i l_L) ovisno o radnim uvjetima (jed. (13), (14) i (15)):



Slika 15 – Prikaz nastajanja i promjene oblika mjehurića tijekom vremena⁹⁹
Fig. 15 – Bubble formation and reshaping with time⁹⁹



Slika 16 – Prikaz raspodjele plinske faze u mikrokanelu⁸⁷
Fig. 16 – Contour plots of volume fraction of air in microchannel⁸⁷

$$\frac{l_G + l_L}{d} = 1,637 \varphi_G^{-0,893} (1 - \varphi_G)^{-1,05} Re^{-0,075} Ca^{-0,0687} \quad (13)$$

$$\frac{l_G}{d} = 1,637 \varphi_G^{0,107} (1 - \varphi_G)^{-1,05} Re^{-0,075} Ca^{-0,0687} \quad (14)$$

$$\frac{l_L}{d} = 1,637 \varphi_G^{-0,893} (1 - \varphi_G)^{-0,05} Re^{-0,075} Ca^{-0,0687} \quad (15)$$

Korelacije vrijede za: $0,09 < \varphi_G < 0,91$, $15 < Re < 1500$, $0,000278 < Ca < 0,01$, dok su $\varphi_G = \frac{l_G}{l_G + l_L}$,

$\varphi_L = \frac{l_L}{l_G + l_L}$ (volumni udjel plinske i kapljevite faze). Mogu se također primijeniti za procjenu pada tlaka, ukupnog koeficijenta prijenosa topline te koeficijenta prijenosa tvari.

U radu *Fukagata i sur.*⁸² provedena je numerička simulacija dvodimenzionalnog, osno-simetričnog, periodičnog segmentiranog strujanja u mikroreaktoru promjera $d = 20 \mu\text{m}$. Izračunati su oblik mjehurića i polja protjecanja oko mjehurića kako bi se primijenili u određivanju srednje prividne linearne brzine strujanja plinske i kapljevite faze. S porastom gradijenta tlaka (α) rastu srednja prividna linearna brzina strujanja plinske faze (\bar{u}_G , jed. (16)), srednja linearna brzina strujanja kapljevite faze (\bar{u}_L , jed. (17)) i srednja brzina strujanja sustava plin-kapljevina (\bar{u}_{CL} , jed. (18)):

$$\bar{u}_G = \frac{Q_G}{\varphi A} \quad (16)$$

$$\bar{u}_L = \frac{Q_L}{(1-\varphi)A} \quad (17)$$

$$\bar{u}_{CL} = \frac{Q_G + Q_L}{A} \quad (18)$$

Razlog tome je promjena oblika mjehurića; s porastom gradijenta tlaka mjehurić se izdužuje u sredini mikrokanala i manje je pod utjecajem stijenke mikrokanala. Vrijeme zadržavanja mjehurića znatno utječe na oblik strujanja te na prijenos količine gibanja. Prijenos količine gibanja određen je optokom, čija brzina se može odrediti kao produkt polumjera mjehurića (r_b) i gradijenta brzine strujanja (jed. (19) i (20)):

$$\mathbf{u}_c \approx r_b \left| \frac{\partial \mathbf{u}_z}{\partial r} \right| \approx r_b \frac{\bar{u}_{TP}}{r_t} \quad (19)$$

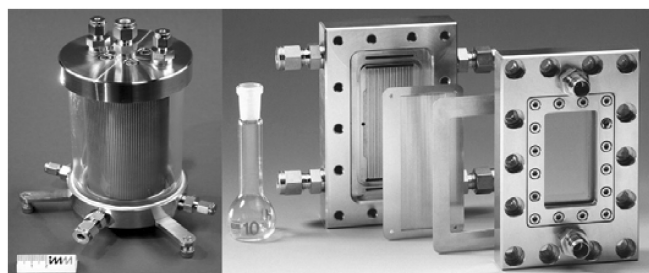
$$\frac{\mathbf{u}_c}{\bar{u}_{TP}} \approx \frac{r_b}{r_t} \quad (20)$$

U makroreaktorskim sustavima je odnos $r_b/r_t \ll 1$, dok su kod mikroreaktora te dvije dimenzije približno jednakog reda veličine i optočni tok postaje jako izražen. Problem hidrogenacije i dehidrogenacije u mikroreaktoru s kontinuiranim tokom opisan je stohastičkim modelom odjeljaka.⁴ Predmet analize bilo je vrijeme zadržavanja, pri čemu je pretpostavljeno da je reaktor podijeljen na odjeljke jednake veličine u kojima je miješanje bilo idealno. Usporedbom rezultata dobivenih simulacijom i eksperimentalnih podataka pokazano je da model najbolje opisuje eksperiment kada se cijeli reaktor promatra kao jedan idealno miješani odjeljak. Poznavanje vremena zadržavanja omogućava preciznu procjenu o iskorištenju za reakcije prvog reda i približnu procjenu prinosa za druge tipove reakcijske kinetike.¹⁰⁰ Na osnovi iznosa vremena zadržavanja moguće je procijeniti uporabna svojstva reaktora i nužne karakteristike miješanja.

Reaktori s padajućim filmom

Reaktori s padajućim filmom koriste se gravitacijskom silom, pri čemu nastaje tanki padajući film u mikrokanalima (slika 17). Tok kapljevite faze koja stvara film znatno se razlikuje od filma na glatkoj ploči. Zbog malih dimenzija kana-

la i djelovanja kapilarnih sila površina kapljevitoz filma u mikrokanalima s padajućim filmom obično poprima oblik padajuće kuglice, a ne potpuno ravnog filma.¹⁰¹



Slika 17 – Fotografije cilindričnog i pločastog reaktora s padajućim filmom¹⁰²

Fig. 17 – Photographs of cylinder and plate falling film microreactor¹⁰²

U radu *Schuster i sur.*³ predmet istraživanja bio je mikroreaktor s padajućim filmom za fluoriranje toluena. Analiziran je prijenos tvari iz plinske u kapljevitu fazu i pretpostavljena je glatka površina padajućeg filma. Proces apsorcije plinske u kapljevitu fazu može se podijeliti u tri dijela: prijenos molekula plina iz mase plina do međufazne površine, prijenos kroz međufaznu površinu te prijenos od međufazne površine kroz difuzijski granični sloj do mase kapljevite faze. Prijenos tvari pojačan je stvaranjem vrtloga, a hidrodinamički uvjeti strujanja u filmu razlikuju se na osnovi vrijednosti Re značajke filma:¹⁰³

$Re < 20$ glatki laminarni film

$20 < Re < 200$ laminarni film s kapilarnim valovima

$200 < Re < 4000$ film s kotrljajućim valovima

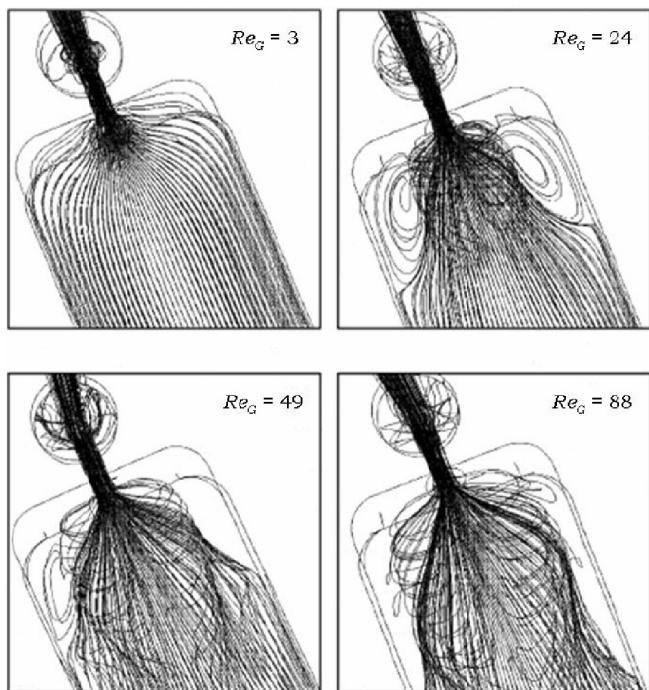
$4000 < Re$ glatki turbulentni film

*Schuster i sur.*³ postavili su matematički model koji se temelji na jednadžbama očuvanja tvari i količine gibanja (Navier-Stokesove jednadžbe), glatkim laminarnim hidrodinamičkim uvjetima strujanja. Prijenos tvari opisan je korelacijom za Sherwoodovu značajku ($Sh = \frac{k d_H}{D}$) kod niske vrijednosti Re značajke (jed. (21)).

$$Sh = 0,78 Re_{rel}^2 + 0,43 Re_{rel} + 5,07 \quad (21)$$

Sherwoodova značajka za plinsku fazu funkcija je brzine strujanja plinske faze i profila toka. S porastom brzine strujanja plinske faze dolazi do promjene profila toka iz konkavnog u parabolni, a opada vrijednost Sh . Postavljena korelacija pokazuje da Re za plinsku fazu ima znatan utjecaj na tok plinske faze, pri čemu je potrebna kontrola prijelaza s difuzivnog na konvektivni tok.

U mikroreaktorskim se sustavima radi određivanja raspodjele vremena zadržavanja (eng. *residence time distribution*, RTD) primjenjuju inertni plin, obilježeni plin i određena detekcijska metoda. Primjerice, eksperiment određivanja raspodjele vremena zadržavanja može se provesti uporabom toka kisika s ozonom kao obilježenim plinom uz kontinuirano mjerenje UV-absorbancije. U radu *Commenge i sur.*¹⁰⁴ CFD simulacijom riješene su Navier-Stokesove jednadžbe za laminarno područje (slika 18).



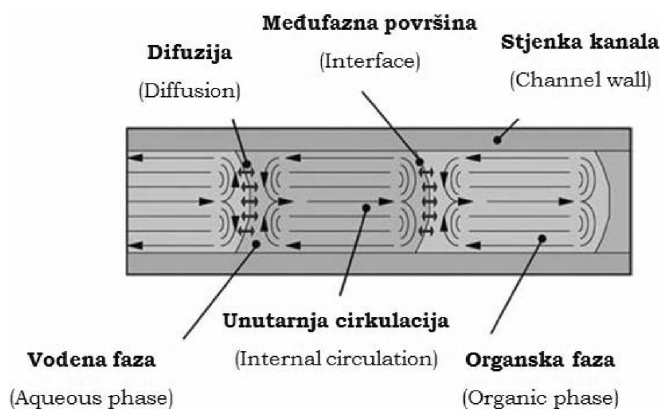
Slika 18 – Prikaz strujnica na ulazu u dodirnu sekciju plin-kapljevina kod različitih vrijednosti Re^{104}

Fig. 18 – Flow pathlines at the entrance of gas-liquid contact zone for different values of Reynolds number¹⁰⁴

Dva hidrodinamička učinka proširuju raspodjelu vremena zadržavanja. Stvaranje optočne petlje i djelovanje mlaznice na ulazu plinske faze znatno pojačava miješanje u plinskoj fazi i sprječava oblikovanje čepolikog strujanja.

Reaktori s reakcijskim sustavom kapljevina-kapljevina

U slučaju reakcijskog sustava kapljevina-kapljevina pojavljuju se tri hidrodinamička uvjeta strujanja, paralelno strujanje, segmentirano strujanje i paralelno strujanje koje prelazi u segmentirano strujanje.¹⁰⁵ Segmentirano strujanje u sustavu kapljevina-kapljevina po izgledu je jednako onome u slučaju plin-kapljevina. Budući da se dvije faze gibaju svaka zasebno, svaki djelić se može promatrati kao zasebna podjedinica. Svaki podvolumen ima definiranu međufaznu površinu za prijenos tvari.¹⁰⁶ U uvjetima pojave segmentiranog strujanja u reakcijskom sustavu kapljevina-kapljevina predmet istraživanja postaju hidrodinamički uvjeti strujanja, veličina segmenta, međufazna površina i pad tlaka. Prijenos tvari određen je geometrijom segmenta i načinom cirkuliranja. Padu tlaka pridonose površinska napetost i pad tlaka duž mikrokanala.¹⁰⁷ Dobro razvijeno segmentirano strujanje u sustavu kapljevina-kapljevina osigurava uniformnu međufaznu površinu i na taj način omogućava prijenos tvari. Duljina segmenta određena je brzinom strujanja, geometrijom kanala, viskoznošću kapljevina i svojstvima površine mikrokanala.¹⁰⁸ Numerički model koji opisuje segmentirani tok u mikroreaktoru temeljen na CFD-u (Navier-Stokesove jednačbe) postavili su *Harries i sur.*¹⁰⁹ Segmentirani tok čine naizmjenično vodena i organska faza, pri čemu se faze miješaju, ali dolazi i do prijenosa tvari preko međufazne površine. Gibanjem elemenata fluida duž mikroreaktora dolazi do formiranja unutarnjih vrtloga (slika 19) koji doprinose prijenosu tvari.



Slika 19 – Shematski prikaz segmentnog strujanja u mikroreaktoru¹⁰⁹

Fig. 19 – Schematic representation of slug flow in the microreactor¹⁰⁹

Proširenje modela koji su postavili *Harries i sur.*¹⁰⁹ provedeno je uključivanjem učinka viskoznosti, a postavili su ga *Kashid i sur.*¹¹⁰ Cilj rada bio je postaviti model koji bi se mogao koristiti za svaki sustav kapljevina-kapljevina s definiranim položajem međufazne površine, te s kemijskom reakcijom ili bez nje. Sustav Navier-Stokesovih jednačbi riješen je za brzinu strujanja i tlak kako bi se bolje razumjeli hidrodinamički uvjeti strujanja i njegov utjecaj na prijenos tvari. Na osnovi rezultata simulacija zaključeno je da je strujanje među segmentima u sustavu kapljevina-kapljevina neovisno o viskoznosti. Za opis procesa nitiranja jednoprstenastih aromata dušičnom kiselinom u kapilarnom mikroreaktoru korišten je model koji uključuje prijenos tvari između faza u razvijenom režimu segmentiranog strujanja i homogenu reakciju u vodenoj fazi.¹¹¹ Eksperimenti s prijenosom tvari kod različitih brzina strujanja i jednakih vremena zadržavanja pokazali su da brzina strujanja određuje konverziju.

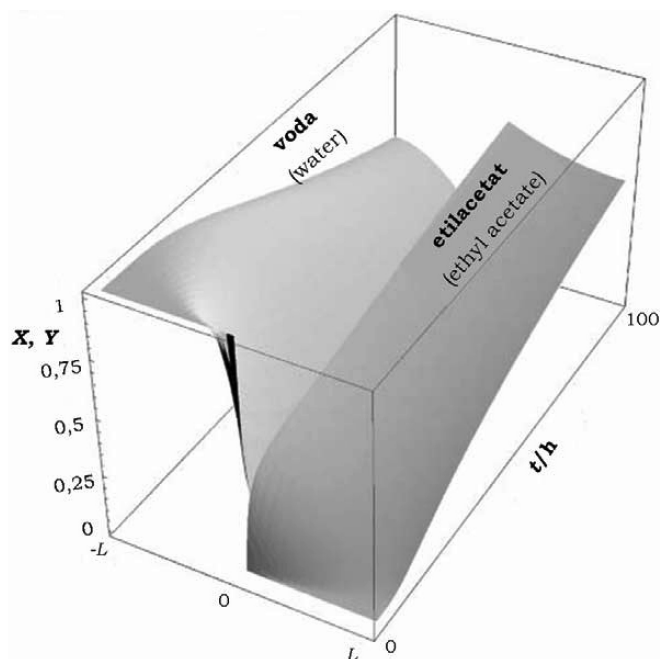
U radovima *Žnidaršič-Plazl i Plazla*⁸ te *Tišme i sur.*²² korišteni su mikroreaktori u "Y" izvedbi spojnice te je postignut paralelni tok kapljevina-kapljevina u sustavu. U prvom radu provedena je kontinuirana ekstrakcija progesterona i 11- α -hidroksiprogesterona kod različitih brzina protoka, dok je u radu *Tišme i sur.*²² analizirana oksidacija L-DOPA s lakazom u "Y"-mikroreaktoru kod različitih vremena zadržavanja. Strujanje fluida u oba reakcijska sustava opisano je Poiseuilleovim tipom toka, uz pretpostavke o stacionarnosti toka, nestlačivosti kapljevina i zanemarivanju utjecaja gravitacije (jed. (22)):

$$0 = \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \eta \left[\frac{\partial^2 \mathbf{u}_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{u}_x}{\partial z^2} \right] \quad (22)$$

Proces ekstrakcije progesterona opisan je trodimenzijskim matematičkim modelom, a primjer bilance tvari za steroid dan je jed. (23):

$$\mathbf{u}_\xi(\psi, \omega) \frac{\partial Y}{\partial \xi} = \frac{D_{S/EA}}{h/2} \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 Y}{\partial \psi^2} + \frac{\partial^2 Y}{\partial \omega^2} \right) \quad (23)$$

gdje je Y relativna koncentracija, a ξ, ψ, ω su relativne duljine. Model uključuje konvekciju u smjeru strujanja i difuziju u svim smjerovima.⁸ Diskretizacija je provedena metodom



Slika 20 – Dinamički koncentracijski profil nestacionarne difuzije progesterona iz vodene faze u etil-acetat u procesu bez miješanja (rezultati simulacije modela procesa)⁸

Fig. 20 – Time evolution of non-steady-state diffusion of progesteron from water into ethyl acetate without mixing (simulation result)⁸

konačnih razlika na 3D Kartezijevoj mreži. Rezultati simulacije prikazani su na slici 20.

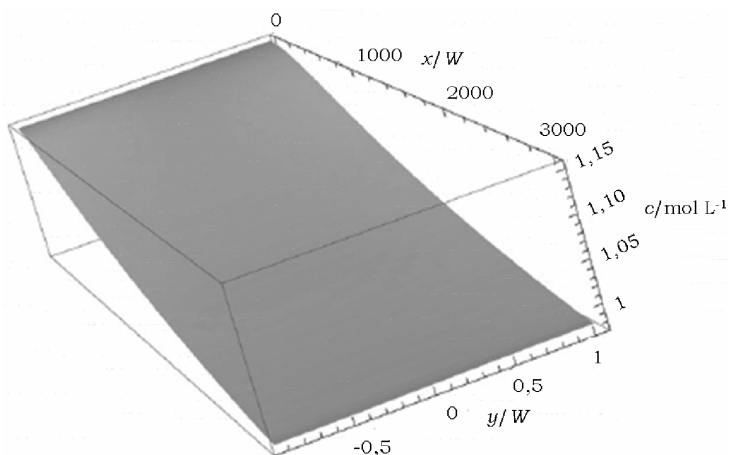
U radu *Tišme i sur.*²² postavljen je dvodimenzijanski matematički model (temeljen na parcijalnim diferencijalnim jednadžbama u bezdimenzijском obliku), koji uključuje konvekciju, difuziju i enzimsku reakciju (za reaktante i enzim). Definirana je bilanca tvari, primjerice za kisik (jed. (24)):

$$u_{\xi}(\psi) \frac{\partial c_{O_2}}{\partial \xi} = \frac{D_{O_2/EtA}}{h/2} \left[\frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial \psi^2} \right] - \frac{h/2 v_{\max} c_E c_{LD}}{K_{m,LD} + c_{LD}} \cdot \frac{c_{O_2}}{K_{m,O_2} + c_{O_2}} \quad (24)$$

gdje je c_{O_2} koncentracija otopljenog kisika. Enzimska kinetika opisana je dvosupstratnom Michaelis-Menteničinom kinetikom, v_{\max} je maksimalna brzina strujanja a K_m su konstante saturacije. Simulacija modela procesa je provedena rješavanjem sustava diferencijalnih jednadžbi primjenom neekvidistantnih konačnih razlika, uz zadane rubne i početne uvjete. Simulacijom su dobiveni profili brzina strujanja i koncentracijski profili za komponente u reakcijskom sustavu (slika 21).

Membranski mikroreaktori

Membranski se mikroreaktori mogu upotrebljavati kao sustavi u kojima se kombinirano provodi reakcija i separacija. U slučaju membranskih reaktora postavljanje modela procesa još je kompliciranije zbog prisutnosti polupropusne membrane. U radu Alfadhela i Kotharea⁹ istraživana je stacionarni tok plinske faze u četvrtastom membranskom mik-



Slika 21 – Koncentracijski profil kisika dobiven simulacijom u reakciji oksidacije L-DOPA-e katalizirane lakazom u kisikom zasićenoj vodenoj otopini u mikrokanalu s “Y”-ulazom²²

Fig. 21 – Concentration profile for oxygen in laccase-catalyzed L-DOPA oxidation in an oxygen-saturated water slution in a “Y”-shape mirochannel obtained by numerical simulation²²

roreaktoru. Hidrodinamika tog sustava određena je s d_H , hidrauličkim promjerom ($d_H = 4(A/O)$ (pri čemu su A površina poprečnog presjeka strujanja, a O oplakivani opseg). Mali hidraulički promjer odgovoran je za mali Re i povišenu vrijednost Knudsenove značajke (Kn), koji se definira kao odnos srednjeg puta čestica plina i hidrauličkog promjera (jed. (25)).¹¹²

$$Kn = \frac{\lambda}{d_H} \quad (25)$$

Za idealni plin srednji slobodni put čestica definira se kao funkcija temperature i tlaka¹¹³ (jed. (26)):

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p \sigma_c^2} \quad (26)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, T temperatura, p tlak i σ_c udaljenost između centara dviju molekula koje su se sudarile. Kad je srednji slobodni put molekule manji od dimenzije domene toka, zadovoljena je pretpostavka kontinuiteta Navier-Stokesove jednadžbe. Na osnovi vrijednosti Kn značajke mogu se definirati četiri režima toka:

- $Kn < 10^{-3}$ kontinuirani tok
- $10^{-3} < Kn < 10^{-1}$ režim smicanja
- $10^{-1} < Kn < 10$ prijelazni tok
- $Kn > 10$ slobodni molekulski tok^{113–115}

Iznos Knudsenove značajke određuje stupanj razrjeđivanja (širenja) plina.^{9,113,114} Navier-Stokesove jednadžbe mogu se izravno primijeniti u slučaju kontinuiranog toka. Kada je vrijednost Kn značajke između 0,001 i 0,1, Navier-Stokesove jednadžbe se nadopunjuju uvjetima za tangencijalnu smičnu brzinu.^{9,113,114} Numerički najzahtjevniji je slučaj kada je $Kn > 10$, jer se u tom slučaju sustav rješava primjenom metode Boltzmannove rešetke,¹¹⁵ pri čemu se uzima u obzir sljedeće pretpostavke:

1. nema vanjskih sila koje utječu na polje toka,
2. tok je nestlačiv kod niskog Re ,

3. prijenos topline zračenjem je zanemariv,
4. polje protjecanja nije pod utjecajem kemijske reakcije,
5. kemijska reakcija ne utječe na temperaturno polje.¹¹⁶

Metoda se temelji na dvije funkcije distribucije f i g koje povezuju polje protjecanja i temperaturno polje. Funkcije raspodjele gustoće i temperature definirane su kao vjerojatnosti nalaženja čestice na mjestu x u vremenu t koja se giba brzinom u za vrijeme intervala Δt u svakom djeliću rešetke u smjeru i .¹¹⁶ Obje se distribucije aproksimiraju Bhatnagar-Gross-Krookovom aproksimacijom.¹¹⁷

U radu *Alfadhela i Kotharea*⁹ sustav je opisan Navier-Stokesovim jednadžbama s rubnim i graničnim uvjetima i riješen metodom konačnih Fourierovih transformacija. Tom metodom eliminira se potreba za primjenom skupih numeričkih alata.

ZAHVALA

Ovaj se tekst temelji na radu koji je financirala Nacionalna zaklada za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj Republike Hrvatske.

Popis simbola List of symbols

A	– površina poprečnog presjeka, m^2 – cross-sectional area, m^2	k_{La}	– volumetrijski koeficijent prijenosa kisika, s^{-1} – volumetric oxygen transfer coefficient, s^{-1}
a_v	– specifična površina, $m^2 m^{-3}$ – specific surface area, $m^2 m^{-3}$	l	– duljina (segmenta), m – length (slug), m
A/V	– omjer površine i volumena, $m^2 m^{-3}$ – surface to volume ratio, $m^2 m^{-3}$	G	– gustoća masenog protoka, $kg m^{-2} s^{-1}$ – mass flux, $kg m^{-2} s^{-1}$
Bo	– Bondova značajka – Bond number	Nu	– Nusseltova značajka – Nusselt number
c	– koncentracija, $mol dm^{-3}$ – concentration, $mol dm^{-3}$	\bar{p}	– srednji tlak, Pa ($kg m^{-1} s^{-2}$) – mean pressure, Pa ($kg m^{-1} s^{-2}$)
Ca	– kapilarna značajka – capillary number	p	– tlak, Pa ($kg m^{-1} s^{-2}$) – pressure, Pa ($kg m^{-1} s^{-2}$)
c_p	– specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, $J kg^{-1} K^{-1}$ – specific heat capacity, $J kg^{-1} K^{-1}$	q	– gustoća toplinskog toka, $W m^{-2}$ – heat flux, $W m^{-2}$
D	– koeficijent difuzije, $m^2 s^{-1}$ – diffusion coefficient, $m^2 s^{-1}$	Q	– volumni protok, $m^3 s^{-1}$ – volume flow rate, $m^3 s^{-1}$
d	– promjer kanala, m – channel diameter, m	\dot{q}	– izvor topline, $kg m^{-1} s^{-3}$ – heat source, $kg m^{-1} s^{-3}$
d_h	– hidraulički promjer kanala, m – hydraulic channel diameter, m	\dot{q}_v	– izvor topline kao posljedica viskoznog rasipanja, $W m^{-3}$ – heat transfer due to viscous dissipation, $W m^{-3}$
e	– gustoće toplinske energije, $m^4 s^{-2}$ – thermal energy density, $m^4 s^{-2}$	r_b	– polumjer mjehurića, m – bubble radius, m
Eo	– Eötvösova značajka – Eötvös number	Re	– Reynoldsova značajka – Reynolds number
F	– sila, N ($kg m s^{-2}$) – force, N ($kg m s^{-2}$)	r_t	– polumjer cijevi, m – tube radius, m
Fo	– Froudeova značajka – Froude number	S	– selektivnost, % – selectivity, %
g	– gravitacijsko ubrzanje, $m s^{-2}$ – gravitational acceleration, $m s^{-2}$	Sh	– Sherwoodova značajka – Sherwood number
k	– koeficijent prijenosa tvari, $m s^{-1}$ – mass transfer coefficient, $m s^{-1}$	Su	– Suratmanova značajka – Suratman number
		t	– vrijeme, s – time, s
		T	– temperatura, K – temperature, K
		\bar{u}	– srednja brzina strujanja, $m s^{-1}$ – mean velocity, $m s^{-1}$
		U	– ukupni koeficijent prijenosa topline, $W m^{-2} K^{-1}$ – overall heat transfer coefficient, $W m^{-2} K^{-1}$
		u	– lokalna brzina strujanja, $m s^{-1}$ – local stream velocity, $m s^{-1}$
		u_c	– brzina optjecanja, $m s^{-1}$ – volume circulating flux, $m s^{-1}$
		V	– volumen, m^3 – volume, m^3
		u_x	– brzina strujanja u smjeru x , $m s^{-1}$ – x -directional stream velocity, $m s^{-1}$
		$h/2$	– poluvšina mikrokanala, m – microchannel half-width, m
		We	– Weberova značajka – Weber number
		X	– konverzija, % – conversion, %
		x	– koordinata u smjeru duljine mikrokanala, m – coordinate in the direction of channel length, m

Y	– iskorištenje, % – yield, %
Y_{EA}	– bezdimenzijska koncentracija steroida u fazi etil-acetata – dimensionless concentration of steroid in ethyl acetate phase
y	– koordinata u smjeru širine kanala, m – coordinate in the direction of channel width, m

Grčka slova Greek letters

Γ	– Ohnesorgeova značajka – Ohnesorge number
Δ	– promjena – difference, variation
φ	– volumni udjel – volume fraction
δ	– Kroneckerov simbol – Kronecker symbol
η	– dinamička viskoznost, Pa s – dynamic viscosity, Pa s
κ	– koeficijent prijenosa topline, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ – heat transfer coefficient, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
λ	– toplinska vodljivost, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ – heat conductivity, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
ρ	– gustoća, $kg\ m^{-3}$ – density, $kg\ m^{-3}$
σ	– površinska napetost, $N\ m^{-1}$ – surface tension, $N\ m^{-1}$
ξ	– bezdimenzijska duljina mikrokanala – dimensionless microchannel length
ψ	– bezdimenzijska širina mikrokanala – dimensionless microchannel width
$\bar{\tau}$	– prosječno vrijeme zadržavanja, s – average residence time, s
ϑ	– Celsiusova temperatura, °C – Celsius temperature, °C
χ	– bezdimenzijska koncentracija steroida u vodenoj fazi – dimensionless concentration of steroid in water phase
ω	– bezdimenzijska visina mikrokanala – dimensionless microchannel height

Indeksi Index

b	– donja stijenka – bottom wall
i	– unutar kanala – inside of channel
i, j, k	– komponente jediničnog vektora – unit vector components
G, (g)	– plinska faza – gas phase
L	– kapljevina – liquid
max	– maksimalna vrijednost – maximum

S	– čvrsta faza – solid
s	– bočna stijenka – side wall
sb	– bočna i donja stijenka – side and bottom wall
TP	– dvije faze – two phase
t	– gornja strana – top side
z	– longitudinalno – longitudinal

Kratice Abbreviations

CB	– središnji dio mjehurića – central part of bubble
CS	– središnji dio segmenta kapljevine – central part of liquid slug
DCM	– diklormetan – dichloromethane
EtOH	– etanol – ethanol
FB	– prednja strana mjehurića – front part of bubble
FE	– prednji kraj mjehurića – front end of bubble
RB	– stražnji dio mjehurića – rear part of bubble
RE	– rep mjehurića – rear end of bubble
THF	– tetrahidrofuran – tetrahydrofuran

Literatura: References:

1. W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000, str. 1–69.
2. J. Yoshida, A. Nagaki, T. Iwasaki, S. Suga, *Chem. Eng. Technol.* **28** (2005) 259.
3. A. Schuster, K. Sefiane, J. Ponton, *Chem. Eng. Res. Des.* **86** (2008) 527.
4. R. Nassar, J. Hu, J. Palmer, W. Dai, *Catal. Today* **120** (2007) 121.
5. Y. Matsushita, T. Ichimura, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, H. Tanibata, T. Murata, *Pure. Appl. Chem.* **79** (2007) 1959.
6. O. Wörz, K. P. Jäckel, T. Richter, A. Wolf, *Chem. Eng. Technol.* **24** (2001).
7. V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. Wiley-VCH Weinheim, 2004, str. 125–247.
8. P. Žnidaršič-Plazl, I. Plazl, *Lab. Chip.* **7** (2007) 883.

9. K. A. Alfadhel, M. V. Kothare, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 2911.
10. T. McCreedy, *Trend. Anal. Chem.* **19** (2000) 396.
11. T. Terazaki, M. Nomura, K. Takeyama, O. Nakamura, T. Yamamoto, *J. Power Sources* **145** (2005) 691.
12. P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. Zhan, *Tetrahedron* **58** (2002) 4735.
13. J. C. Carpentier, *Chem. Eng. Technol.* **28** (2005) 255.
14. R. Schenk, V. Hessel, C. Hofmann, J. Kiss, H. Löwe, A. Ziogas, *Chem. Eng. J.* **101** (2004) 421.
15. P. Watts, S. J. Haswell, *Chem. Eng. Technol.* **28** (2005) 290.
16. S. J. Haswell, P. Watts, *Green Chem.* **5** (2003) 240.
17. D. M. Ratner, E. R. Murphy, M. Jhunjhunwala, D. A. Snyder, K. F. Jensen, P. H. Seeberger, *Chem. Commun.* **2005**, 578.
18. S. Lomel, L. Falk, J. M. Commenge, J. L. Hozelot, K. Ramdani, *Chem. Eng. Res. Des.* **84** (2006) 363.
19. P. L. Urban, D. M. Goodall, N. C. Bruce, *Biotechnol. Adv.* **24** (2006) 42.
20. E. L'Hostis, P. E. Michel, G. C. Fiaccabrino, D. J. Strike, N. F. de Rooij, M. Koudelka-Hep, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **64** (2000) 156.
21. K. Kanno, H. Maeda, S. Izumo, M. Ikuno, K. Takeshita, A. Tashiro, M. Fujii, *Lab. Chip.* **2** (2002) 15.
22. M. Tišma, B. Zelić, Đ. Vasić-Rački, P. Žnidaršič-Plazl, I. Plazl, *Chem. Eng. J.* **149** (2009) 383.
23. P. Žnidaršič-Plazl, I. Plazl, *Process Biochemistry* **44** (2009) 1115.
24. M. D. Romero, L. Calvo, C. Alba, A. Daneshfar, H. S. Ghaziaskar, *Enzyme Microb. Technol.* **37** (2005) 42.
25. G. M. Greenway, S. J. Haswell, D. O. Morgan, V. Skelton, P. Styring, *Sensor. Actuat. B* **63** (2000) 157.
26. S. J. Haswell, B. O'Sullivan, P. Styring, *Lab. Chip.* **1** (2001) 164.
27. C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, *Lab. Chip.* **1** (2001) 100.
28. G. N. Doku, S. J. Haswell, T. McCreedy, G. M. Greenway, *Analyst* **126** (2001) 14.
29. V. Skelton, G. H. Greenway, S. J. Haswell, P. Styring, D. O. Morgan, B. Warrington, S. Y. F. Wong, *Analyst* **126** (2001) 7.
30. M. Sands, S. J. Haswell, S. M. Kelly, V. Skelton, D. O. Morgan, P. Styring, B. H. Warrington, *Lab. Chip.* **1** (2001) 64.
31. P. Watts, C. Willes, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, P. J. Styring, *Chem. Commun.* **2001**, 990.
32. H. Salimi-Moosavi, T. Tang, D. J. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 8716.
33. C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, *Lab. Chip.* **2** (2002) 62.
34. N. G. Wilson, T. J. McCreedy, *Chem. Commun.* **9** (2000) 733.
35. H. Hisamoto, T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara, T. Kitamori, *Chem. Commun.* **2001**, 2662.
36. R. D. Chambers, R. C. H. Spink, *Chem. Commun.* **1999**, 883.
37. H. Lu, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Lab. Chip.* **1** (2001) 22.
38. E. Dietzsch, D. Hönicke, M. Fichtner, K. Schubert, G. Wießmeier, Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology. Atlanta, 2000, str. 89.
39. T. McCreedy, N. G. Wilson, *Analyst* **126** (2001) 21–23.
40. B. Xu, K. T. Ooti, N. T. Wong, W. K. Chou, *Int. Commun. Heat. Mass.* **27** (2000) 1165.
41. A. Beskok, G. E. Karniadakis, *J. Thermophys. Heat Tr.* **8** (1994) 355.
42. Ž. Kurtanjek (to be published) (2010).
43. G. N. Doku, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, A. van den Berg, *Tetrahedron* **61** (2005) 2733.
44. K. Jähnisch, M. Bearns, V. Hessel, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, H. Löwe, C. Wille, A. Guber, *J. Fluorine Chem.* **105** (2000) 117.
45. S. Maehara, M. Taneda, K. Kusakabe, *Chem. Eng. Res. Des.* **86** (2008) 410.
46. K. Geyer, J. D. C. Codée, P. H. Seeberger, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 8434.
47. N. G. Wilson, T. J. McCreedy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **9** (2000) 733.
48. V. Hatziantoniou, B. Andersson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23** (1984) 82.
49. R. Dittmeyer, V. Hollein, K. I. Daub, *J. Mol. Catal.* **173** (2001) 135.
50. M. H. Aldahhan, F. Larachi, M. P. Dudukovic, A. Laurent, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 3929.
51. M. W. Losey, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 2555.
52. M. W. Losey, R. J. Jackman, S. L. Firebaugh, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *J. Microelectromech. S.* **11** (2002) 709.
53. K. F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 293.
54. J. Kobayashi, Y. Mori, K. Okomoto, R. Akiyama, M. Ueno, T. Kitamori, S. Kobayashi, *Science* **304** (2004) 1305.
55. A. Kursawe, E. Dietzsch, S. Kah, D. Hönicke, M. Fichtner, K. Schubert, G. Wießmeier, Proceedings of the 3th International Conference on Microreaction Technology. Frankfurt, 1999, str. 213.
56. D. C. Dowe, K. S. Rezakallah, *Int. J. Multiphas. Flow*, **25** (1999) 433.
57. M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. J. Heiszwolf, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 5895.
58. M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, J. A. Moulijn, Proceedings of the First International Conference on Microchannels and Minichannels. Rochester, 2003, str. 153–159.
59. N. Reinecke, D. Mewes, *Int. J. Multiphas. Flow*, **25** (1999) 1373.
60. L. Dessimoz, L. Cavin, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. Sci.* **63** (2008) 4035.
61. Z. Yang, S. Matsumoto, H. Goto, M. Matsumoto, R. Maeda, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **93** (2001) 266.
62. R. H. Liu, J. Yang, M. Z. Pindera, M. Athavale, P. Grodzinski, *Lab. Chip.* **2** (2002) 151.
63. R. H. Liu, R. Lenigk, R. L. Druyor-Sanchez, J. Yang, P. Grodzinski, *Anal. Chem.* **75** (2003) 1911.
64. P. Palk, V. K. Pamula, R. B. Fair, *Lab. Chip.* **3** (2003) 253.
65. I. Glasgow, N. Aubry, *Lab. Chip.* **3** (2003) 114.
66. P. Woias, K. Hauser, E. Yacoub-George, *Micro Total Analysis System*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**, 277–282.
67. J. West, B. Karamata, B. Lillis, J. P. Gleeson, J. Alderman, J. K. Collins, W. Lane, A. Mathewson, H. Berney, *Lab. Chip.* **2** (2002) 224.
68. L. H. Lu, K. S. M. Ryu, C. Liu, *Micro Total Analysis System*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, str. 28–30.
69. J. Voldman, M. L. Gray, M. A. Schmidt, *Micro Total Analysis System*. Kluwer academic publishers, Dordrecht, 1998, str. 181–184.
70. F. G. Bessoth, A. J. de Mello, A. Manz, *Anal. Commun.* **36** (1999) 213.
71. V. Hessel, H. Löwe, F. Schönfeld, *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 2479.
72. V. Mengeaud, J. Josserand, H. H. Girault, *Anal. Chem.* **74** (2002) 4279.
73. B. Penth, Method and device for carrying out chemical and physical processes, WO 061275, 2000.

74. B. Penth, VDE World Microtechnologies Congress. Hannover, 2000, str. 401–405.
75. C. C. Hong, J. W. Choi, C. H. Ahn, Micro total analysis system. Kluwer academic publishers, Dordrecht, 2001, str. 31–33.
76. H. Löwe, W. Ehrfeld, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3679.
77. K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Bearns, *Angew. Chem. Int. Edit.* **43** (2004) 406.
78. S. H. DeWitt, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **3** (1999) 350.
79. G. Wießmeier, K. Schubert, D. Hönicke, Proceedings of the first International Conference on Microreaction Technology, Frankfurt, 1997, str. 20–26.
80. G. Fedorov, R. Viskanata, *Int. J. Heat Mass Trans.* **43** (2000) 399.
81. P. Van Male, M. H. J. M. de Croon, R. M. Tiggelaar, A. van den Berg, J. C. Schouten, *Int. J. Heat Mass Trans.* **47** (2004) 87.
82. K. Fukagata, N. Kasagi, P. Ua-arayaporn, T. Himeno, *Int. J. Heat Fluid Fl.* **28** (2007) 72.
83. S. Waelchli, P. R. von Rohr, *Int. J. Multiphas. Flow* **32** (2006) 791.
84. K. L. Yeung, X. Zhang, W. N. Lau, R. Matrin-Aranda, *Catal. Today* **110** (2005) 26.
85. N. Shao, A. Gavriilidis, P. Angeli, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 2749.
86. A. Serizawa, Z. Fen, Z. Kawara, *Exp. Thermal. Fluid. Sci.* **26** (2002) 703.
87. D. Qian, A. Lawal, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 7609.
88. M. K. Akbar, D. A. Plummer, S. M. Chiaasiaan, *Int. J. Multiphas. Flow* **29** (2003) 855.
89. S. G. Kanlikar, *J. Heat. Transf.* **126** (2004) 8.
90. N. Brauner, D. Moalem-Maron, *Int. Commun. Heat Mass* **19** (1992).
91. L. Yang, B. Palm, B. R. Sehgal, *Int. J. Heat. Mass. Trans.* **45** (2002) 631.
92. S. Jayawardena, V. Balakotaiah, L. C. Witte, *AIChE. J.* **43** (1997) 1637.
93. R. Pohorecki, K. Kula, *Chem. Eng. Res. Des.* **86** (2008) 997.
94. W. Salman, A. Gavriilidis, P. Angeli, *Chem. Eng. J.* **101** (2004) 391.
95. J. M. van Baten, R. Krishna, *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 2535.
96. M. Kreuzer, Hydrodynamics of Taylor Flow in Capillaries and Monolith Reactors. Delft University Press, Delft, 2003.
97. D. M. Fries, F. Trachsel, P. R. von Rohr, *Int. J. Multiphas. Flow* **34** (2008) 1108.
98. M. J. F. Warnier, E. V. Rebrov, M. H. J. M. de Croon, V. Hessel, J. C. Schouten, *Chem. Eng. J.* **135** (2008), 153.
99. R. Gupta, D. F. Fletcher, B. S. Haynes, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 2941.
100. D. Bošković, S. Loebbecke, *Chem. Eng. J.* **135** (2008) 138.
101. G. Chen, J. Yue, Q. Yuan, *Chinese J. Chem. Eng.* **16** (2008) 663.
102. M. Al-Rawashdeh, V. Hessel, P. Löb, K. Mevissen, F. Schönfeld, *Chem. Eng. Sci.* **63** (2008) 5149.
103. J. D. Killion, S. Garimell, *Int. J. Refrig.* **24** (8) (2001) 755.
104. J.-M. Commenge, T. Obein, G. Genin, X. Framboisier, S. Rode, V. Schanen, P. Pitiot, M. Matlosz, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 597.
105. S. Aljbour, H. Yamada, T. Tagawa, Proceeding of the World Congress on Sciences, Engineering and Technology (WCSET 2009). Havana, 2009, str. 980–983.
106. M. N. Kashid, F. Platte, D. W. Agar, S. Turek, *J. Comput. Appl. Math.* **203** (2007) 487.
107. M. N. Kashid, D. W. Agar, S. Turek, *Chem. Eng. J.* **131** (2007) 1.
108. J. R. Burns, C. Ramshaw, *Lab. Chip.* **1** (2001) 10.
109. N. Harries, J. R. Burns, D. A. Barrow, C. Ramshaw, *Int. J. Heat. Mass. Trans.* **46** (2003) 3313.
110. M. N. Kashid, D. W. Agar, S. Turek, *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 5102.
111. G. Dummann, U. Quittmann, L. Gröschel, D. W. Agar, O. Wörtz, K. Morgenschweis, *Catalysis Today* **79–80** (2003) 433.
112. R. B. Bird, W. E. Steward, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.
113. R. W. Barber, D. R. Emerson, *Adv. Fluid. Mech.* **4** (2002) 207.
114. G. L. Morini, M. Spiga, P. Tartarini, *Superlattice. Microst.* **35** (2004) 587.
115. D. A. Perumal, V. Krishna, G. Sarvesh, A. K. Dass, *Int. J. Recent Trends Eng.* **1** (2009) 15.
116. P. H. Kao, T. F. Ren, R. J. Yang, *Int. J. Heat Mass Trans.* **50** (2007) 4243.
117. Y. Zhang, R. Qin, D. R. Emerson, *Phys. Rev. E.* **71** (2005) 47702.

Napomena glavnog urednika: Autori ovoga rada nisu prihvatili sve sugestije metrologa.

SUMMARY

Microreactors

A. Šalić,^a A. Tušek,^b Ž. Kurtanjek,^b and B. Zelić^a

Nowadays, microreactors are finding increasing application in many fields, from the chemical industry and biotechnology to the pharmaceutical industry and medicine. They offer many fundamental and practical advantages over classical macroreactors (large surface to volume ratio, excellent mass and heat transfer, shorter retention time (Table 1), smaller amount of reagents, catalysts and waste products, laminar flow, effective mixing). Microreactors consist of a network of microsized channels etched into solid substrate (Fig. 1). Typical dimensions of microchannels are in the range from 10 μm to 500 μm . They are connected to a series of reservoirs for chemical reagents and products to form a complete device called "chip". Microreactors can be produced from glass, silicon, quartz, metals and polymers. Optimal material depends on chemical compatibility with solvents and reagents, costs and detection methods used in process control. The most commonly used material is glass since it is chemically inert and transparent.

One of the aims of today's research in the field of microtechnology is developing of so-called micro-total-analysis-systems (μ -TAS; Fig. 3). Such a device would perform sampling, sample preparation, detection and data processing in integrated manner. The most μ -TAS research has been made in biomedical field (analysis of DNA and proteomics).

Using microreactors, the complex process of scale up is replaced with numbering up (replication of microreactor units), eliminating time and costs necessary for transfer from laboratory to industrial production. Numbering up can be performed in two ways: external numbering up (connection of many devices in parallel) and internal numbering up (parallel connection of functional elements, incomplete devices (Fig. 2)). One of the biggest advantages of numbering up is that continuous operation is uninterrupted if one of the units fails, because it can be easily replaced with no effect on other parallel units.

Research has confirmed that microreactor methodology is applicable for performing gas and liquid phase reactions. They can be used for different single/multiple phase reactions (Fig. 7–8) and even for explosive and flammable reactions or those that use highly toxic components (Table 2). Depending on the microchannel's geometry, material and physical properties of solvents, the contact between two phases can create different flow patterns (Fig. 10). A chemical process in microchannels can be described with the same equations as the process in macroreactors. A standard approach for modeling transport phenomena (mass and heat) in the field of reactor engineering is based on convection-diffusion equations. Gas phase and liquid phase flows are usually described by Navier-Stokes equations (solution in Fig. 5–6). Due to small thermal diffusion path, microreactors allow fast heat transfer and efficient control of temperature distribution (Fig. 13–14).

In cases of technical applications, multi-phase systems (gas-liquid or liquid-liquid) are mostly used. For their modeling, the detailed knowledge is required on the multiphase flow pattern, volumetric gas content, pressure drop, liquid film thickness and internal mixing. For better understanding of those processes, dimensionless numbers are used very often (Table 3). The most common flow regime in multiphase systems is the slug regime; in this regime, slugs of one phase flow through the microchannel alternately with slugs of the other phase (Fig. 15–16). Since both phases move alternately, each slug serves as an individual processing subvolume. The mass transfer takes place with two mechanisms, convection (due to the internal circulations) within the slug and diffusion (because of concentration gradients) between slugs (Fig. 19). For solving the equations describing those complex systems, CFD is used. Using CFD, the flow domain is divided into a mesh of volumes and partial differential equations are discretized over the computational mesh, yielding a set of algebraic equations which are then solved by an iterative calculation procedure (Fig. 15–16, 18).

Many of the models in the literature have been developed for specific processes and reactors, and allow the prediction of flow, mass and heat transfer for that specific case with a high degree of accuracy (Fig. 20–21).

^a Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

Received October 16, 2009

Accepted March 5, 2010

^b Faculty of Food Technology and Biotechnology,
University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia