

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Hidrodinamikai Rendszerek Tanszék

Ammónia, buborékok és szonokémia: energiaigény optimalizálása ultrahang impulzussal

Szerző: Molnár Sára

Konzulensek: Dr. Hegedűs Ferenc

Kubicsek Ferenc

2024. évi TDK konferencia

A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24-3-BME-234 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni konzulenseimnek Dr. Hegedűs Ferencnek és Kubicsek Ferencnek, akik szakértelmükkel és iránymutatásukkal hozzájárultak ezen tudományos diákköri dolgozat elkészültéhez. Köszönöm, hogy az irodalomkutatás és a kutatás minden terén segítséget nyújtottak számomra, akár a heti rendszerességű konzultációkon, akár azokon kívül.

Köszönettel tartozom Kozák Áronnak és Kubicsek Ferencnek a kód fejlesztéséért, ami a szimulációk elengedhetetlen kelléke volt.

Hálás vagyok családomnak és barátaimnak, hogy támogattak a dolgozat megírása közben. Nekik köszönhetem, hogy a munka mellett mindig volt lehetőségem a kikapcsolódásra is. Köszönöm, hogy mindig bízattatok és nem engedtétek, hogy feladjam.

Tartalom

Absztrakt	6
Abstract	7
1. Bevezetés.....	8
2. A matematikai modell.....	12
2.1. A reakciómechanizmus általános leírása	12
2.1.1. A reakciósebességi állandó korlátozása	14
2.2. Harmadiktest-reakciók.....	15
2.3. Nyomásfüggő reakciók.....	16
2.3.1. Lindemann-típusú nyomásfüggő reakciók.....	18
2.3.2. Troe-típusú nyomásfüggő reakciók.....	18
2.3.3. SRI-típusú nyomásfüggő reakciók.....	19
2.3.4. PLOG-reakciók	19
2.4. Duplikált reakciók	20
2.5. Irreverzibilis reakciók.....	21
2.6. A teljes buborékmodell	22
2.7. Az alkalmazott kémiai modell erősségei	28
3. A numerikus módszer és az alkalmazott paraméterek.....	29
4. Az energiaigény és a kémiai kihozatal fogalma	30
5. Eredmények.....	31
5.1. Eredmények 25 kHz gerjesztési frekvenciával, légköri alapnyomáson	31
5.2. Az alapnyomás változtatásának hatása	33
5.3. A gerjesztési frekvencia változtatásának hatása	35
5.4. Eredmények összefoglalása.....	42
5.5. Eredmények értékelése	43
6. Összefoglalás.....	46
Felhasznált irodalom	49

Absztrakt

A szerves vegyipar egyik vezető ágazata a nitrogénipar, melynek kulcsfontosságú vegyülete az ammónia. Az ammónia műtrágyák, műanyagok, gyógyszerek gyártásának alapanyaga, emellett napjainkban egyre elterjedtebben használják energiahordozóként is. Előállítása elemeiből, jellemzően a katalitikus Haber-Bosch eljárással történik, magas hőmérsékleten és nyomáson. Az eljárás sokat fejlődött az elmúlt évszázadban, azonban a szintézis jelentős költségekkel jár, ebből kifolyólag a folyamatosan növekvő ammóniaigény kielégítésére érdemes energetikailag kedvezőbb alternatívát keresni. Az én megközelitésem egy szonokémiai reaktor optimalizálása volt.

A szonokémia ultrahang keltette kémiai reakciókkal foglalkozik. A szonokémiának számos felhasználása lehetséges, például a szennyvízkezelésben, a gyógyszeriparban és a szerves kémiában. Az ultrahanggal besugárzott folyadékban több ezer, mikron méretű, radiálisan pulzáló buborék keletkezik, melyekben összeroppanásuk során kémiai reakciók is lejátszódhatnak. A buborékklaszter modellezése rendkívül bonyolult lenne, ezért én vizsgálatomat egyetlen, gömbszimmetrikus buborékon végeztem. A buborék első egy vagy két összeroppanása során a kialakuló hőmérséklet és nyomás megfelelő az ammónia termelődéséhez. A buboréksugár idő szerinti változását leíró módosított Keller-Miksis-egyenletből, és a kémiai reakciókat leíró egyenletekből egy közös differenciálegyenlet-rendszer állt elő, amit numerikusan oldottam meg egy Python-kód segítségével.

Kutatásom fő célja az energiaigény minimalizálása volt. Ehhez az egyik feladat a gerjesztési paraméterek optimalizálása. A szimulációk készítése során először az egyensúlyi buboréksugarat és a gerjesztési nyomásamplitúdót, majd az alapnyomást és a gerjesztési frekvenciát változtattam, és vizsgáltam ezek hatását az ammóniatermelés energiahatékonyságára vonatkozóan. Elmondható, hogy minden nyomásértékhez rendelhető egy optimális buboréksugár és egy gerjesztési amplitúdó, ahol az energiaigény minimális. Azt tapasztaltam, hogy az alapnyomás növelése csökkenti az energiaigényt, miközben az optimális pont eltolódik. A legjobb általam szimulált esetben az energiahatékonyság egy nagyságrenddel elmaradt a Haber-Bosch-szintézis energiahatékonyságától.

Abstract

One of the leading sectors of the inorganic chemical industry is the nitrogen industry, where ammonia is a key chemical. Ammonia is used as a raw material in producing of fertilizers, plastics and pharmaceuticals, and is also used as an energy carrier. It is produced from its elements, typically by the catalytic Haber-Bosch process, at high temperatures and pressures. The process has evolved considerably over the last century, but the synthesis process is expensive. It's worth looking for a more energy-efficient alternative to meet the ever-increasing demand for ammonia. My approach was to optimize a sonochemical reactor.

Sonochemistry deals with ultrasound-induced chemical reactions. Sonochemistry has many potential applications for example, in wastewater treatment, pharmaceuticals, and organic chemistry. Thousands of micron-sized radially pulsating bubbles are formed in the ultrasonically irradiated liquid, which can undergo chemical reactions when they collapse. Modeling a cluster of bubbles would be extremely complicated, so I have carried out my study on a single, spherically symmetric bubble. During the first one or two collapses of the bubble, the temperature and pressure generated are sufficient to produce ammonia. From the modified Keller-Miksis equation describing the time variation of the bubble radius and the equations describing the chemical reactions, I obtained a system of ordinary differential equations, which I solved numerically using a Python code.

The main goal of my research was to minimize the energy demand. One of the tasks was to optimize the excitation parameters. To perform the simulations, I first varied the equilibrium bubble radius and the excitation pressure amplitude, then the base pressure and the excitation frequency, and investigated their effects on the energy efficiency of ammonia production. It can be said that for each pressure value, an optimal bubble radius and excitation amplitude can be assigned, where the energy demand is minimized. I found that increasing the base pressure reduces the energy demand while the optimum point shifts. In my best-simulated case, the energy efficiency was an order of magnitude below the energy efficiency of the Haber-Bosch synthesis.

1. Bevezetés

A szervesetlen vegyipar egyik vezető ágazata a nitrogénipar, melynek kulcsfontosságú vegyülete az ammónia. A globálisan előállított ammónia körülbelül 70%-át műtrágyák gyártására fordítják [1]. A műtrágyák hozzájárulnak a talaj termékenységének növeléséhez és a termés hozamok fokozásához, ami az egyre növekvő világnépesség mellett elengedhetetlen az élelmiszerigények kielégítéséhez [2]. Mezőgazdasági jelentőségén túl az ammónia számos ipari alkalmazásban is létfontosságú szerepet játszik. Alapanyagként szolgál különböző vegyi anyagok, köztük robbanóanyagok, textíliák, műszálak előállításához [3], nélkülözhetetlen salétromsav és karbamid előállításához [1]. Az utóbbi években az ammónia, mint potenciális energiahordozó is figyelmet kapott, mivel égése során nem képződik szén-dioxid. Ez az ammóniát az energiaszektorban kiemelt kutatási témává tette, különösen, mivel a fosszilis tüzelőanyagok alternatíváinak keresése már rég óta folyamatban van [4].

Az ammónia egyik legígéretesebb alkalmazása az energiatermelésben rejlik. Nagy energiasűrűségének és könnyű tárolhatóságának [5] köszönhetően az ammónia hatékony közegként szolgálhat a megújuló energia tárolásához és a villamosenergia-termeléshez. A hidrogénnel ellentétben, amelynek tárolása és szállítása költséges és kihívást jelent (a hidrogén molekulák kis méretük miatt hajlamosak a szivárgásra és a csővezeték anyagának meggyengülését is előidézheti), az ammónia viszonylag alacsony nyomáson cseppfolyósodik [6], és már jól kiépített globális infrastruktúra támogatja [7]. Számos technológiát vizsgálnak az ammónia energiatermelésre történő hasznosítására. Az ammónia közvetlenül elégethető az erőművekben [5], akár önmagában, akár más tüzelőanyagokkal, például földgázzal vagy szénnel együtt, ami alacsonyabb szén-dioxid-kibocsátást eredményez. Ezenkívül szilárdoxid-üzemanyagcellákban (SOFC) [6] és lúgos üzemanyagcellákban [4] is felhasználható, amelyek elektrokémiai reakciók révén nagyobb hatékonysággal és kevesebb szennyező anyaggal termelnek villamos energiát, mint a hagyományos égetési módszerek.

Jelenleg az ammóniát elsősorban az immár több mint száz éves Haber-Bosch-eljárás révén állítják elő. Ez a módszer a levegőből származó nitrogén szintézisét jelenti földgázból vagy szénből származó hidrogénnel, magas hőmérsékleten és nyomáson. Bár a Haber-Bosch-eljárás rendkívül hatékony, egyben rendkívül energiaigényes is. Az eljárás a globális energiafogyasztás mintegy 2 %-áért és a globális CO₂-kibocsátás mintegy 1,4 %-áért felelős [1], elsősorban azért, mert a hidrogén előállítása fosszilis tüzelőanyagokra támaszkodik [6]. A Haber-Bosch-eljárás jelentős energiabefektetést igényel a 400 °C feletti hőmérséklet és a 200

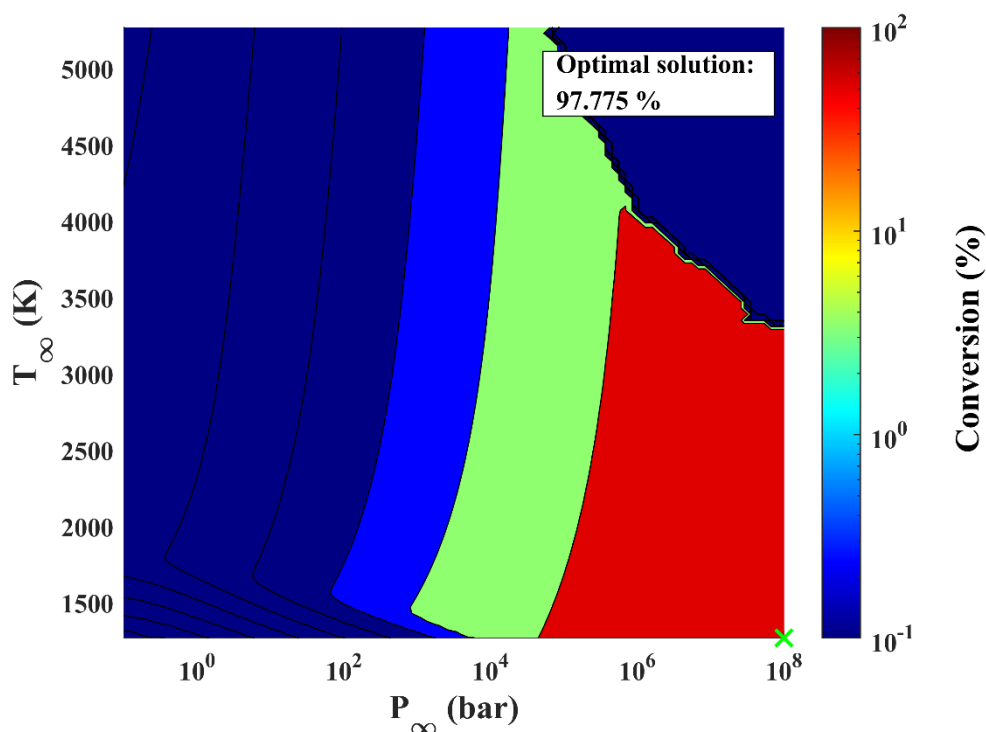
bar körüli nyomás fenntartásához [8]. A globális ammóniagyártás nagyságrendjét tekintve ez az energiaigény jelentős környezeti következményekkel is jár. E kihívások kezelése érdekében egyre nagyobb az érdeklődés az ammónia előállítására szolgáló alternatív módszerek kifejlesztése iránt, amelyek fenntarthatóbbak és kevesebb szén-dioxidot termelnek.

A Haber-Bosch-eljárás lehetséges helyettesítőjeként több ígéretes alternatíva is megjelenik. Az egyik leginnovatívabb megközelítés az elektrokémiai nitrogénredukció (eNRR) [9], amely során a nitrogént közvetlenül, villamos energia felhasználásával alakítják át ammóniává, fosszilis tüzelőanyagokból származó hidrogén nélkül [5]. Ez a módszer a hidrogént víz elektrolíziséből nyeri, a nitrogén redukcióját pedig megújuló villamos energiával hajtja végre. Bár még a fejlesztés korai szakaszában van, az elektrokémiai nitrogén redukció képes lehet jelentősen csökkenteni az ammónia előállításához kapcsolódó energiafogyasztást és szén-dioxid-kibocsátást. Egy másik alternatíva a zöld ammónia előállítása, amelynek során a hidrogént nem földgázból, hanem megújuló energiaforrások használatával, például szél- vagy napenergiával, vízelektrolízissel állítják elő [7]. Ez a folyamat teljesen megkerüli a fosszilis tüzelőanyagok szükségességét. A megújuló hidrogén előállításának magasabb költsége azonban jelentős kihívást jelent. Ezenfelül, mivel a megújuló energiák időszakos jellegűek, az ammóniaüzemek hatékony működtetése akadályokba ütközik állandó energia-bevitel nélkül [3]. Említésre méltó módszer még a metánpirólízis, ahol a metánt hidrogénre és szilárd szénre bontják [8]. Ez a hidrogén előállításának alacsony kibocsátású módját kínálja [1]. A keletkező szilárd szén tárolható vagy hasznosítható. A magas hőmérsékletű szilárdoxid-elektrolízis (SOE) egy másik megközelítés, amely az ammóniaüzemek hulladékhőjét hasznosítja [7]. Ez a módszer integrálható a meglévő Haber-Bosch-létesítményekbe, és drámaian csökkentheti az ammónia előállításának energiaköltségeit. Ígérete ellenére a szilárdoxid-elektrolízis még mindig a kereskedelmi hasznosítást megelőző szakaszban van, és hosszú távú megbízhatóságát magas hőmérsékleten még nem sikerült teljes mértékben bizonyítani [5].

A Haber-Bosch reakciómechanizmusában a nitrogén és a hidrogén közvetlen reakciója ammóniává gyenge hatékonysággal megy végbe katalizátor nélkül, még extrém körülmények között is. Ennek indoka, hogy a nitrogén molekula nagyon stabil, mivel háromszoros kovalenskötéssel kapcsolódnak az atomok egymáshoz, ennek felbontásához nagy energiára van szükség. Az ipari Haber-Bosch-eljárás során általában vasalapú katalizátorokat alkalmaznak, amelyek jelentősen növelik a konverziós rátát [1]. Míg katalizátorok nélkül a konverzió csupán néhány százalék lehet, katalizátorral és optimális körülmények között (400-500 °C, 200-300

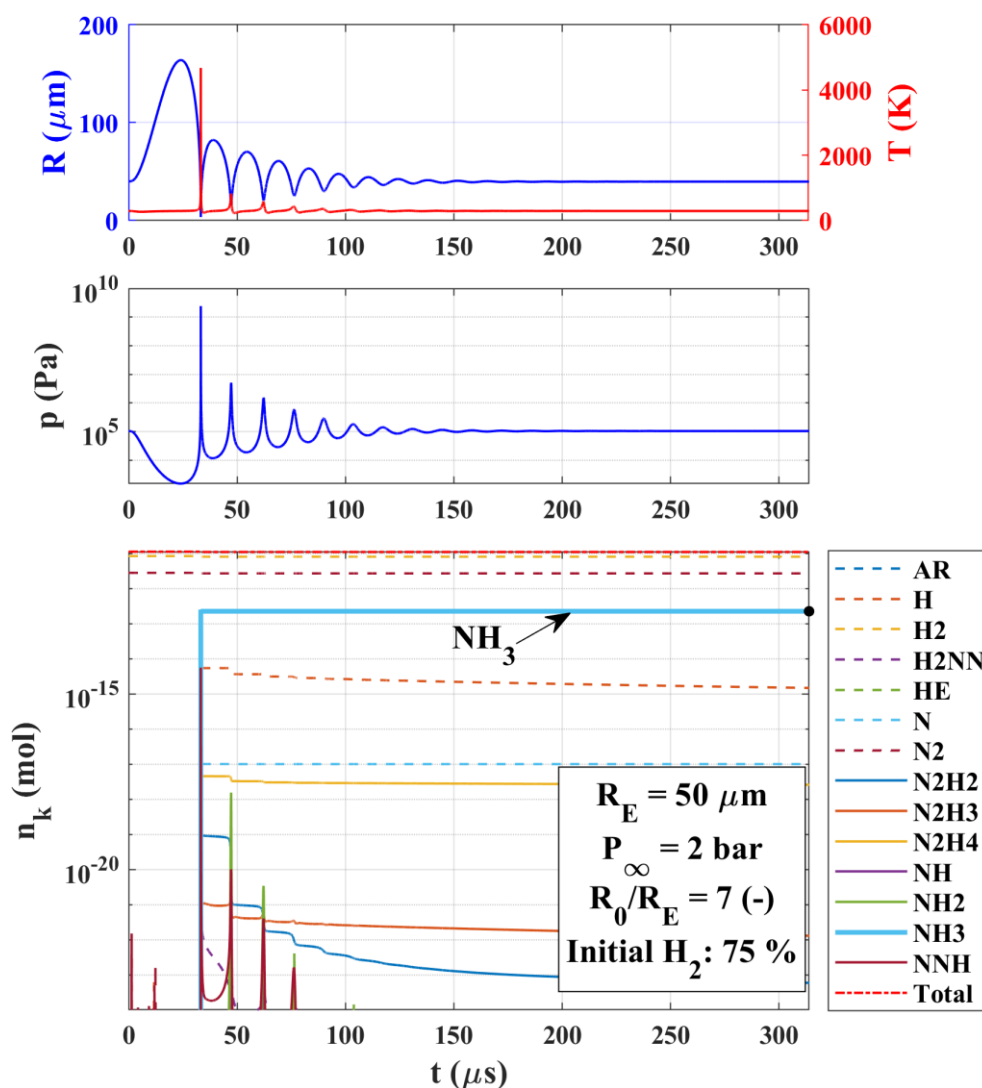
bar) a konverziós ráta 10-20%-ra növelhető [10]. Katalizátor nélkül a kiindulási anyagok töredék része alakulna csak ammóniává a Haber-Bosch-szintézis körülményei között.

A folyamat hatékonysága azonban továbbra is kompromisszumokkal jár. Magasabb hőmérsékleten gyorsabb reakciók érhetők el, de az egyensúly visszafelé tolódik, ami csökkenti az ammóniatermelést [11]. Ahhoz, hogy ezt a negatív hatást ellensúlyozzuk, nagyobb nyomás szükséges. A konverzió elméletben tovább javítható a nyomás drasztikus emelésével, ám ilyen szélsőséges körülményeket egy átlagos reaktorban körülményes lenne előidézni [11]. Az 1. ábrán is látható, hogy minél magasabb a nyomás, annál jobb a konverzió, ám a hőmérséklet növelése nem okoz ilyen változást, ugyanis az ammónia képződése exoterm, így az endoterm disszociáció kerül előtérbe.



1. ábra: A konverzió alakulása nyomás és a hőmérséklet függvényében.

A szonokémia a kémia azon ágára utal, amely nagyfrekvenciás ultrahang hullámokat használ kémiai reakciók beindítására [12]. Ez egy kavitációnak nevezett folyamaton keresztül működik, amikor a folyadék egy pontján a nyomás a telítési gőznyomás alá csökken, ezáltal a folyadék lokálisan elforr és mikroméretű buborékok jönnek létre [13]. Ezek a buborékok gyorsan oszcillálnak, növekednek és összeroppannak, és nagyon rövid idő alatt extrém körülményeket, például magas hőmérsékletet (több ezer kelvin) és nyomást (több száz atmoszféra) hoznak létre [14], mint ahogy az a 2. ábrán is látható.



2. ábra: Egy buborék relatív buboréksugár- és hőmérséklet-idő görbéje (fent), a buborék belsejében uralkodó nyomás alakulása az időben (középen), illetve a buborékban lévő anyagok anyagszáma az idő függvényében (lent).

Ez a szélsőséges mikrokörnyezet olyan kémiai reakciókat indíthat be, amelyekhez egyébként sokkal több energiára vagy más körülményekre lenne szükség [15]. Az ammónia előállítás szempontjából a szonokémia számos előnnyel jár. Az oszcilláló buborékok összeroppanása elég magas hőmérsékletet és nyomást tud elérni ahhoz, hogy a molekuláris nitrogén és hidrogén disszociáljon, megkönnyítve az ammónia szintézisét anélkül, hogy a hagyományos Haber-Bosch-folyamatban jellemzően alkalmazott magas nyomásra és hőmérsékletre lenne szükség. A szonokémia lokalizált, nagy energiájú környezetek létrehozásával potenciálisan csökkentheti az ammónia előállításához szükséges energiaszintet. A szonokémia jelenlegi alkalmazásával a folyamat energiaigénye magasabb, mint az iparban használatos eljárások energiaigénye [16]. A paraméterek optimalizálására irányuló, folyamatban lévő kutatások azonban segíthetnek áthidalni a szonokémia és a Haber-

Bosch-folyamat közötti szakadékok. Kutatásom célja a szonokémiai technológiák egyik legnagyobb kihívásnak megoldása, az energiaigény optimalizálása.

2. A matematikai modell

A bevezetésben említett szonokémiai reaktorban az ultrahangos besugárzás hatására buborékklaszterek keletkeznek, bennük több ezer buborékkal, amelyek kölcsönhatnak egymással. A teljes rendszer modellezése nagyon bonyolult és időigényes feladat lenne, ezért ezen dolgozatban egy darab buborékot vizsgálok. Feltételezem, hogy a buborék gömbszimmetrikus, hiszen ennek az alakzatnak a legjobb az energiafókuszáltsága. A buborék környezetében víz van, belsejében kezdetben csak nitrogén és hidrogén, 3:1 arányban. A szimulációk készítése során a párolgástól eltekintek. A buborékot szinuszos, impulzuszerű ultrahanghullámmal gerjesztem, majd az oszcilláció végeztével beálló egyensúlyi helyzetben leolvasott ammónia koncentrációból és a befektetett energiából energiaigényt számolok. Egy korábbi cikk [17] a szükséges energiát 882353 GJ/t-ra becsüli, ám ennél már születtek jobb eredmények a kutatócsoporton belül, ahol 719,5 GJ/t volt az optimum [18].

A buborékokban lezajló reakciók vizsgálatához a modellt két fő részre bonthatjuk: a fizikai és a kémiai modellre. A kémiai modell a reakciókinetikát írja le, míg a fizikai modell a buborék méretének időbeli változásait és a belső nyomás, hőmérséklet alakulását mutatja be.

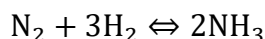
2.1. A reakciómechanizmus általános leírása

A reakciókat reakcióegyenletekkel írhatjuk le, ezek összességét pedig reakciómechanizmusokkal. Egy K anyagra és I egyensúlyi reakcióra felírt reakcióegyenlet:

$$\sum_{k=1}^K v_{k_i}^f \cdot \chi_k \Leftrightarrow \sum_{k=1}^K v_{k_i}^b \cdot \chi_k \quad (i=1,\dots,I) \quad (2.1)$$

ahol v a sztöchiometriai együttható, χ az anyag vegyjelét vagy képletét jelöli. A nyíl bal oldalán a reagensek, jobb oldalán a termékek találhatók. Alsó indexben k az anyagra vonatkozik. Felső indexben f az átalakulást, b a visszaalakulást jelöli.

Írjuk fel példaként az ammónia képződésének és disszociációjának reakcióegyenletét:



Itt a nitrogén sztöchiometriai együtthatója 1, míg a hidrogéné 3, az ammóniáé 2. Átalakuláskor a nitrogénből és hidrogénből ammónia keletkezik, visszaalakuláskor az ammónia nitrogénre és hidrogénre bomlik

Első lépésben a reakciósebességet tudjuk kiszámolni, a következőképpen:

$$q_i = k_{f_i} \cdot \prod_{k=1}^K c_k^{v_{k_i}^f} - k_{b_i} \cdot \prod_{k=1}^K c_k^{v_{k_i}^b} \quad (2.2)$$

ahol k a reakciósebességi együttható, c_k pedig a k -adik anyag moláris koncentrációja. A koncentráció kitevőjébe a reakció adott anyagra megadott részrendje kerül, ami elemi reakciók esetén megegyezik a sztöchiometriai együtthatóval.

A reakciósebesség megmutatja, hogy a reakció hányszor játszódik le egységnyi idő alatt, értéke lehet pozitív és negatív is attól függően, hogy az előre- vagy a visszafele menő reakciók vannak túlsúlyban.

A reakciósebességekből képződési sebességeket tudunk számolni, amelyek az adott komponens anyagmennyiségének a reakciók következtében történő egységnyi idő alatti megváltozását fejezik ki, egységnyi térfogatban:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I v_{k_i} \cdot q_i \quad (k = 1, \dots, K) \quad (2.3)$$

A v_{k_i} együtthatókat a következőképpen számíthatjuk ki:

$$v_{k_i} = v_{k_i}^f - v_{k_i}^b \quad (2.4)$$

Az előremenő reakciósebességi állandókat a kiterjesztett Arrhenius-egyenlet alapján lehet meghatározni:

$$k_{f_i} = A_i \cdot T^{b_i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R_g \cdot T}\right) \quad (2.5)$$

ahol A a preexponenciális tényező, b a hőmérséklet kitevője, E az aktiválási energia, R_g az univerzális gázállandó, és T az abszolút hőmérséklet.

A visszafele menő reakciósebességi együtthatókat a legtöbb szonokémiai cikktől eltérő módon számítjuk ki [18]. Ehhez először a K_{c_i} egyensúlyi állandókat kell definiálni:

$$K_{c_i} = \frac{k_{f_i}}{k_{b_i}} \quad (2.6)$$

Az egyensúlyi állandókat a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$K_{ci} = K_{pi} \cdot \left(\frac{P_{atm}}{R_g \cdot T} \right)^{\sum_{k=1}^K v_{ki}} \quad (2.7)$$

ahol P_{atm} az atmoszférikus nyomás, K_{pi} értékét a következőképpen lehet meghatározni:

$$K_{pi} = \exp \left(\frac{\Delta S_i}{R_g} - \frac{\Delta H_i}{R_g \cdot T} \right) \quad (2.8)$$

ahol ΔS az entrópia megváltozása, ΔH pedig az entalpia megváltozása. Ezeket a következőképpen kapjuk meg:

$$\frac{\Delta S_i}{R_g} = \sum_{k=1}^K v_{ki} \cdot \frac{S_k}{R_g} \quad (2.9)$$

$$\frac{\Delta H_i}{R_g \cdot T} = \sum_{k=1}^K v_{ki} \cdot \frac{H_k}{R_g \cdot T} \quad (2.10)$$

ahol S a T abszolút hőmérsékleten vett entrópia, H az entalpia.

A legtöbb reakciót teljeskörűen le lehet írni az előbb ismertetett módon, de van néhány reakció, ahol bonyolultabb modell szükséges. Ezeket a következő alfejezetekben taglalom.

2.1.1. A reakciósebességi állandó korlátozása

Mivel egy numerikus szimulációval dolgozunk, könnyen előfordulhat, hogy a számolt értékek nem megfeleltethetők a valósággal, ezért ennek folyamatos vizsgálata nem elhanyagolható. A fizikailag lehetségesnél gyorsabb reakciók azonosítása és korrigálása fontos lépés a számítások során [19]. Ezt én az unimolekuláris reakciósebességi együtthatók vizsgálatával végeztem el.

Egy unimolekuláris reakció során egyetlen reaktáns molekula megy keresztül kémiai átalakuláson, amelynek eredményeként egy vagy több termék képződik. Az unimolekuláris reakciók sebességi együtthatóinak ellenőrzésére rendelkezésünkre áll egy algoritmus, amely csak azokat a reakciókat vizsgálja, amelyek kizárólag a hőmérséklettől függenek azokat, amelyek más részecskét igényelnek vagy nyomásfüggőek nem.

Az általános átmenetiállapot-elméleti képlet a reakciósebességi együtthatók kiszámításához a következő:

$$k^\ddagger(T) = \gamma(T) \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{p^\circ} \right)^{m-1} \cdot \exp \left(\frac{S^\ddagger}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{H^\ddagger}{R \cdot T} \right) \quad (2.11)$$

ahol $\gamma(T)$ az átviteli együttható, k_B a Boltzmann-állandó (J/K), h a Planck-állandó (J·s), p° a standard nyomás, ami általában 101325 Pa, és m a reakció molekularitása (unimolekuláris reakciónál $m=1$). $S^\ddagger$ az entrópiaváltozás (J/mol·K), és $H^\ddagger$ az entalpiaváltozás (J/mol).

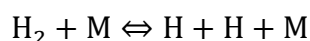
Az unimolekuláris reakció sebességi együtthatójánál a molekularitás 1. Ha az átviteli együtthatót 1-nek vesszük, és feltételezzük, hogy az entrópia és az entalpia változása nulla (azaz az átmeneti állapot nem különbözik a reaktánstól), akkor egy konzervatív küszöbértékhez jutunk a reakciósebességi együttható esetében:

$$k^\ddagger(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} \quad (2.12)$$

amely 300 K hőmérsékleten $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, míg 3000 K-en $6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ és a két érték között lineárisan változik.

2.2. Harmadiktest-reakciók

A harmadiktest-reakciók olyan reakciók, amelyhez a reakciópartnereken kívül egy harmadik részecske jelenléte is szükséges, amely elnyeli a reakció során keletkezett energiát, így stabilizálva a terméket. Általánosan elmondható, hogy a nagyobb méretű részecskék alkalmasabbak az energia elnyelésére. Ennek mértéke a harmadiktest-hatékonysági faktor, amely reakciónként különböző lehet az egyes anyagokra nézve. A reakcióegyenletekben „M” jelzi a reakcióban részt nem vevő, ütköző részecskét. Például a hidrogénmolekula atomokra bomlása is ilyen reakció:



A harmadiktest-reakciókban a (2.2) egyenlet alapján számolt reakciósebességeket még módosítani kell a (2.14) egyenletben látható faktorról, és a képződési sebességeket is ezzel a módosított reakciósebességgel kell kiszámolni. A módosított reakciósebesség:

$$q_i' = q_i \cdot [M] \quad (2.13)$$

$$[M] = \sum_{k=1}^K \alpha_{k_i} \cdot c_k \quad (2.14)$$

ahol $[M]$ a harmadiktest-anyagok effektív összkoncentrációja, és α a harmadiktest-hatékonysági faktorok mátrixa.

2.3. Nyomásfüggő reakciók

A harmadiktest-reakciók között vannak olyanok, ahol a reakciósebességi együttható nyomásfüggő. A harmadiktest-reakciónál két fő típust különböztetünk meg a nyomásfüggő reakciósebességi együtthatók szempontjából: egymolekulás (keletkezés-bomlás típusú) és kétmolekulás reakciókat. Az egymolekulás reakciók esetében a reakcióegyenlet egyik oldalán csak egy anyag van, míg a kétmolekulás reakcióknál mindkét oldalt legalább két anyag található. Az egymolekulás reakciónál a nyomás növelésével a reakciósebességi együttható kezdetben nő, majd egy konstans értékre áll be, míg a kétmolekulás reakcióknál a reakciósebességi együttható először nő a nyomás csökkentésével, majd szintén beáll egy állandó értékre. Az előbb említett észrevételek a 4-5. ábráról is leolvashatók.

A reakciók leírására több modellt alkalmazunk (Lindemann-, Troe-, SRI-, és PLOG-modelleket), melyek közül a legjobbat a mérési eredményekhez illeszkedő ábrák alapján választjuk ki. A Lindemann-, Troe- és SRI-modell esetén a nyomásfüggő reakciókat zárójelben „M” betűvel jelöljük, míg a PLOG-modell esetében ez nem szükséges, mivel ezek nem harmadiktest-reakciók.

Lindemann-, Troe-, SRI-modelleknél létezik egy alsó (k_0) és egy felső (k_∞) nyomáshoz tartozó reakciósebességi együttható, melyeket az Arrhenius-egyenlet alapján lehet kiszámítani:

$$k_\infty = A_\infty \cdot T^{b_\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_\infty}{R_g \cdot T}\right) \quad (2.15)$$

$$k_0 = A_0 \cdot T^{b_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{R_g \cdot T}\right) \quad (2.16)$$

Egymolekulás reakciónál a reakciósebességi együttható:

$$k'_{fi} = k_\infty \cdot F \cdot \frac{P_r}{1 + P_r} \quad (2.17)$$

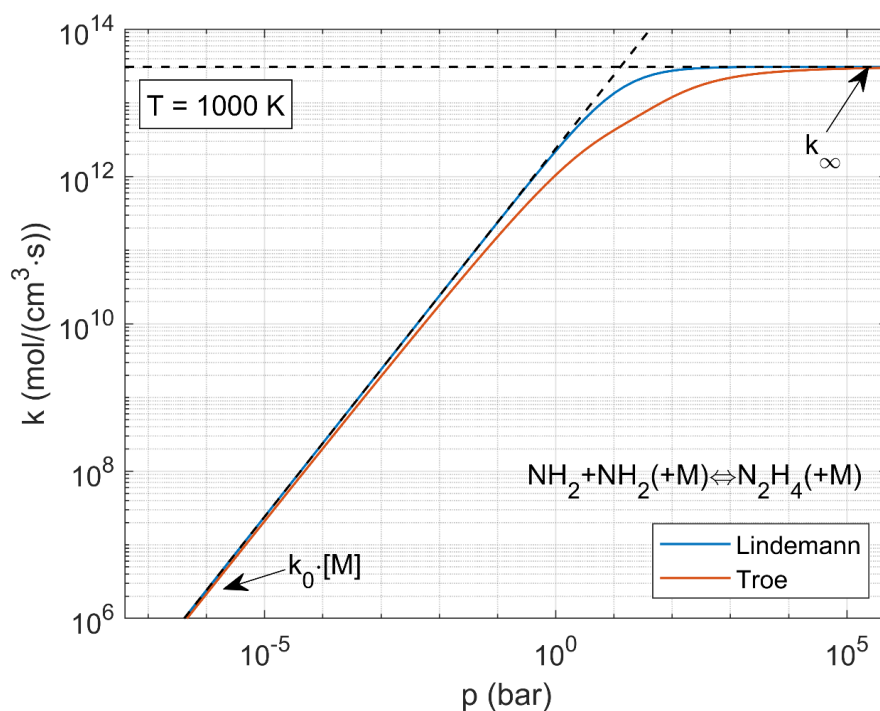
kétmolekulás reakciónál pedig

$$k'_{fi} = k_0 \cdot F \cdot \frac{P_r}{1 + P_r} \quad (2.18)$$

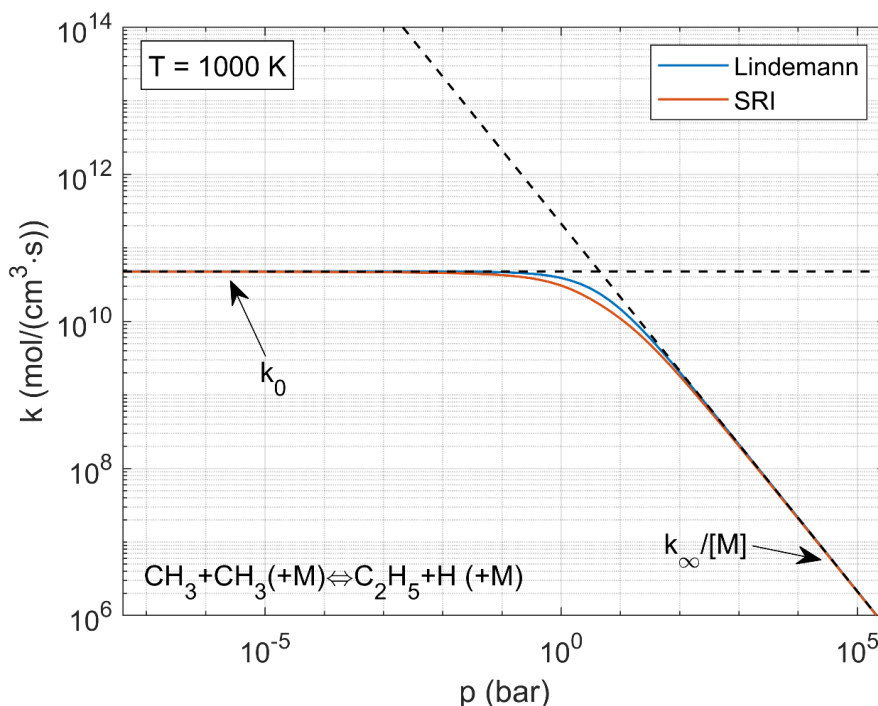
ahol a P_r a redukált nyomás:

$$P_r = \frac{k_0}{k_\infty} \cdot [M] \quad (2.19)$$

A 3-4. ábrákon látható, hogy egymolekulás reakcióknál $p \rightarrow \infty$ esetén $k'_{fi} \rightarrow k_\infty$, $p \rightarrow 0$ esetén pedig $k'_{fi} \rightarrow k_0 \cdot [M]$, míg kétmolekulás reakcióknál $p \rightarrow \infty$ esetén $k'_{fi} \rightarrow k_\infty / [M]$, $p \rightarrow 0$ esetében pedig $k'_{fi} \rightarrow k_0$. A k_{bi}' értékeket továbbra is a 2.1. fejezetben ismertetett módon lehet meghatározni k'_{fi} felhasználásával. A harmadiktest-effektust itt a redukált nyomás kiszámításánál már figyelembe vettük.



3. ábra: A reakciósebességi együttható nyomásfüggése egymolekulás reakciók esetén.



4. ábra: A reakciósebességi együttható nyomásfüggése kétmolekulás reakciók esetén.

2.3.1. Lindemann-típusú nyomásfüggő reakciók

A Lindemann-típusú reakciókhoz csak a két határnyomáshoz tartozó Arrhenius-paraméter van meghatározva. Ilyenkor a (2.17) egyenletbe és a (2.18) egyenletbe 1-et kell behelyettesíteni F helyére. Az általam használt reakciómechanizmusban nincs példa ilyen reakcióra.

2.3.2. Troe-típusú nyomásfüggő reakciók

A Troe-típusú nyomásfüggő reakciók leírására a két határnyomáshoz tartozó Arrhenius-paramétereken kívül további, úgynevezett Troe-paraméterekre (T^* , T^{**} , és T^{***}) is szükség van. Ezen reakcióknál F értéke nem 1, és a következőképpen lehet kiszámolni:

$$\log_{10} F = \left[1 + \left[\frac{\log_{10} P_r + c}{n - d \cdot \log_{10} P_r + c} \right]^2 \right]^{-1} \cdot \log_{10} F_{cent} \quad (2.20)$$

Ezen egyenlet eddig ismeretlen paraméterei:

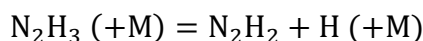
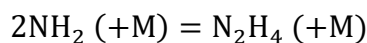
$$c = -0,4 - 0,67 \cdot \log_{10} F_{cent} \quad (2.21)$$

$$n = 0,75 - 1,27 \cdot \log_{10} F_{cent} \quad (2.22)$$

$$d = 0,14 \quad (2.23)$$

$$F_{cent} = (1-\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-T}{T^{***}}\right) + \alpha \cdot \exp\left(\frac{-T}{T^*}\right) + \exp\left(\frac{-T^{**}}{T}\right) \quad (2.24)$$

Két példa Troe-típusú nyomásfüggő reakcióra:



2.3.3. SRI-típusú nyomásfüggő reakciók

Említésre méltó még az SRI-típusú reakció. Egy SRI reakció esetén az Arrhenius-paramétereken kívül öt további paraméterre is szükség van (a, b, c, d, e). Egy SRI-reakció esetén F értékét a következőképpen kell kiszámítani:

$$F = d \cdot \left[a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right) + \exp\left(-\frac{T}{c}\right) \right]^X \cdot T^e \quad (2.25)$$

ahol

$$X = \frac{1}{1 + \log^2 P_r} \quad (2.26)$$

2.3.4. PLOG-reakciók

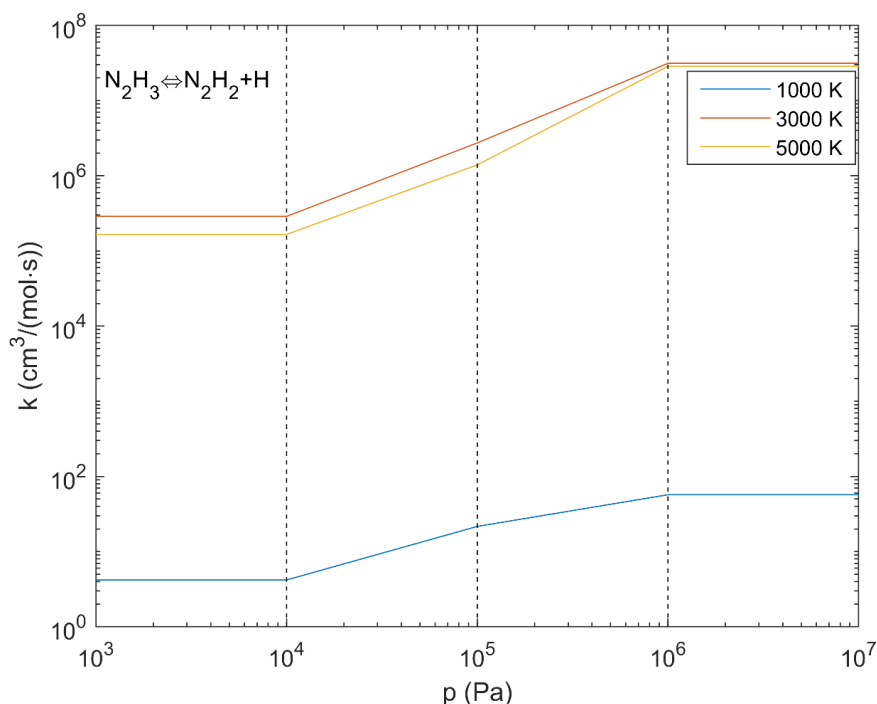
A PLOG-reakciók esetén a nyomásfüggés jelentősen eltér az eddig ismertetettől. A reakciósebességi együttható logaritmusa a nyomás logaritmusától függ. Általában adott 5-6 nyomásszint (P_j) van megadva, amelyekhez egy-egy Arrhenius-paraméterhármas tartozik (A_j, β_j, E_j). Jelen reakciómechanizmus kivételesnek számít, mivel itt minden PLOG-reakciónál három nyomásszint van megadva. A j -edik megadott nyomáshoz tartozó átalakulás reakciósebességi együtthatója:

$$k_j = k(T, P_j) = A_j \cdot T^{\beta_j} \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{R \cdot T}\right) \quad (2.27)$$

A megadott paraméterek között a j -edik nyomásszint 1%-os környezetében a reakciósebességi együttható k_j -nek tekinthető. Ha a nyomás a j -edik és a $j + 1$ -edik nyomásszint között van, a meghatározott nyomásoktól számított 1 %-os környezeten kívül, akkor a keresett reakciósebességi együttható logaritmikus interpolációval meghatározható (innen származik a PLOG kifejezés):

$$\ln k = nl k_j + \frac{\ln P - \ln P_j}{\ln P_{j+1} - \ln P_j} \cdot (\ln k_{j+1} - \ln k_j) \quad (2.28)$$

Ha pedig a nyomás kisebb a legkisebb vagy nagyobb a legnagyobb megadott nyomásnál, akkor annak értékét egyenlőnek vesszük a legutolsó megadott nyomással.



5. ábra: PLOG-reakciók reakciósebességi együtthatói, a nyomásfüggvényében 1000, 3000, 5000 K-en.

A 5. ábrán megjelenített reakcióhoz megadott nyomásszintek 10^4 , 10^5 és 10^6 Pa. Ennél kisebb nyomáson a reakciósebességi együttható értékét a 10^4 Pa-on használttal feleltetjük meg, nagyobb nyomáson a 10^6 Pa-on megjelölt értéket alkalmazzuk.

2.4. Duplikált reakciók

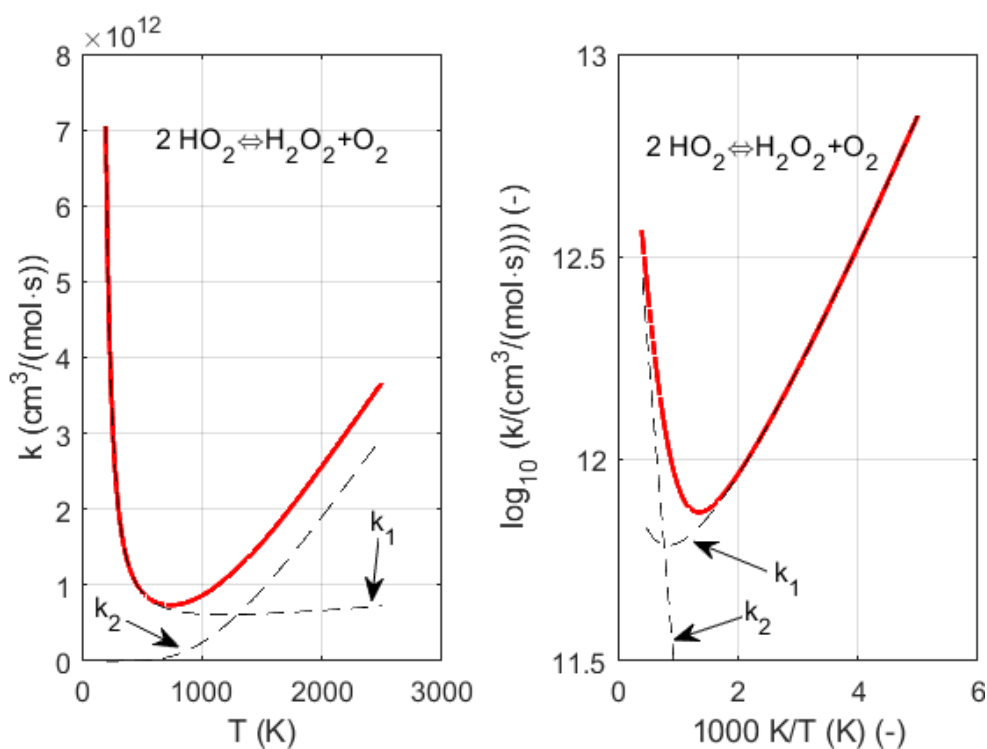
A reakciók általában csak a hőmérséklettől és a molekuláris mechanizmusoktól függenek, de előfordulnak olyanok is, amelyek azonos kiindulási anyagokból, más reakcióút mentén, de azonos végtermékekhez vezetnek. Ezek a reakciók lehetnek egymás versenytársai, vagy akár egymást erősítő mechanizmusok is. Az ilyen reakciókat duplikált reakcióknak nevezzük, és két különböző Arrhenius-paraméterhármassal tudjuk őket modellezni.

A reakciótípusra egy példát az 1. táblázat mutat be. A reakció kétféle hőmérsékletfüggését a 6. ábra szemlélteti, amelyen a reakciósebességi együtthatókat ábrázoltam a hőmérséklet függvényében, két különböző skálán. Mivel a két hőmérsékletfüggés

jelentősen eltér, először külön-külön kell kiszámítani az 1-es és a 2-es reakció sebességi együtthatót, majd a reakciósebesség számításakor ezeket össze kell adni.

Reakció		A_i $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right)$	b_i (-)	E_i $\left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)$
$2\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	k_1	$1,2 \cdot 10^9$	0,7712	-1825
	k_2	$1,3 \cdot 10^{12}$	0,295	7397

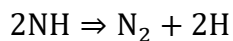
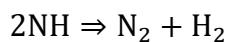
1. táblázat: Egy duplikált reakció Arrhenius-paraméterei.



6. ábra: A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggése.

2.5. Irreverzibilis reakciók

Vannak olyan reakciók, ahol a visszaalakulás reakciósebességi együtthatója elhanyagolhatóan kicsi, ezért 0-val közelítjük. Ezeket irreverzibilis reakcióknak nevezzük. A reakciótípust előremutató nyíllal ($\Rightarrow$) jelöljük az egyensúlyi reakcióktól ($\rightleftharpoons$) való megkülönböztetés végett. A modellben erre két példa található:



2.6. A teljes buborékmodell

A buborék rezgésének dinamikájára legnagyobb hatással a folyadék tehetetlensége van. A nagy kompressziós arány – vagyis az, hogy a buborék sugara jelentős mértékben lecsökken – annak köszönhető, hogy a folyadék az összeroppanás során keletkező rendkívül nagy nyomás miatt megáll (ez a nyomás akár több ezer atmoszféra is lehet). Mivel a folyadék nagy térfogatváltozáson megy keresztül, a sűrűségváltozást is figyelembe kell venni. Így a buboréksugar időbeli változása egy másodrendű, nemlineáris közönséges differenciálegyenlettel írható le, amely a módosított Keller-Miksis-egyenlet néven ismert [20]:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c_L}\right) \cdot R \cdot \ddot{R} + \left(1 - \frac{\dot{R}}{c_L}\right) \cdot \frac{3}{2} \cdot \dot{R}^2 = \left(1 + \frac{\dot{R}}{c_L} + \frac{R}{c_L} \cdot \frac{d}{dt}\right) \cdot \frac{(p_L(R, t) - p_\infty(t))}{\rho_L} \quad (2.29)$$

ahol R a buboréksugár, t az idő, c_L a hangsebesség a folyadékban, ρ_L pedig a folyadék sűrűsége. A buborék belsejében uralkodó nyomás értéke p , míg a buborékfalnál mérhető nyomás p_L . Az ezek közötti összefüggést az alábbi egyenlet írja le:

$$p = p_L + \frac{2 \cdot \sigma}{R} + 4 \cdot \mu_L \cdot \frac{\dot{R}}{R} \quad (2.30)$$

ahol σ a felületi feszültség, μ_L pedig a folyadék dinamikus viszkozitása.

A folyadékban a buboréktól végtelen távol lévő nyomás $p_\infty(t)$ két részből tevődik össze: a statikus p_∞ nyomásból és a szonokémiai reaktor által kibocsátott harmonikus komponensből. Az értéke az alábbi módon számítható:

$$p_\infty(t) = p_\infty + p_A \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t) \quad (2.31)$$

Az egyenletben p_A jelöli a gerjesztés harmonikus komponensének amplitúdóját, f pedig a gerjesztési frekvenciát.

A reakciósebességi együtthatók kiszámításához ismernünk kell a buborékban lévő hőmérsékletet és nyomást, mivel a buborék térfogata az oszcilláció miatt folyamatosan változik. Emellett szükség van a gázkeverék entrópiájának és entalpiájának értékére is. Az entrópia és az entalpia azonban a hőmérséklettől függ [21] (a nyomásfüggést elhanyagoljuk). Feltételezve, hogy a buborékban lévő gázkeverék ideális gáz, a nyomás az alábbi egyenletből számítható:

$$p = M \cdot R_g \cdot T \quad (2.32)$$

Itt M még mindig a buborékban lévő gázkeverék összkoncentrációját jelöl, R_g pedig az egyetemes gázállandót, melynek értéke 8,31446 J/(mol·K).

A buborék belsejében lévő hőmérséklet idő szerinti deriváltját a hőtan első főtételenek alkalmazásával lehet megkapni:

$$\dot{T} = \frac{-p \cdot \frac{\dot{V}}{V} - \sum_{k=1}^K (\dot{\omega}_k \cdot H_k) + \sum_{k=1}^K (\dot{\omega}_k \cdot R_g \cdot T) + \frac{\dot{Q}_{th}}{V}}{M \cdot \bar{C}_v} \quad (2.33)$$

Az egyenletben V jelöli a buborék térfogatát (mivel a buborék gömb alakú ez $4 \cdot R^3 \cdot \pi / 3$ -mal egyezik meg), $\dot{Q}_{th}$ a hővezetéssel közölt vagy elvont hőáramot, $\bar{C}_v$ pedig az anyagok átlagos, állandó térfogaton vett fajhőjét, amely a következőképpen számítható:

$$C_{v,k} = C_{p,k} - R_g \quad (2.34)$$

A következő lépés az egyes anyagok fajlagos hőkapacitásának, entalpiájának, és entrópiájának kiszámítása. Ehhez NASA-polinomokat alkalmazok [21], amelyek a következőképpen számíthatók:

$$\frac{C_{p,k}}{R_g} = \sum_{n=1}^N a_{n,k} \cdot T^{n-1} \quad (2.35)$$

$$\frac{H_k}{R_g \cdot T} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{n,k} \cdot T^{n-1}}{n} + \frac{a_{N+1,k}}{T} \quad (2.36)$$

$$\frac{S_k}{R_g} = a_{1,k} \cdot \ln(T) + \sum_{n=1}^N \frac{a_{n,k} \cdot T^{n-1}}{n-1} + a_{N+2,k} \quad (2.37)$$

ahol $C_{p,k}$ az állandó nyomáson vett fajhő, H_k a k -adik anyag moláris entalpiája, S_k pedig a k -adik anyag moláris entrópiája. A (2.35) - (2.37) egyenletekben $N=5$, az $a_{n,k}$ együtthatók pedig a mellékletben találhatók meg.

Ezen egyenletek használata esetén figyelembe kell venni, hogy a modell csak bizonyos hőmérsékleti határok között validált, illetve, hogy az egyes anyagok NASA-konstansai egy-egy

megjelölt hőmérsékleti határ alatt, illetve felett eltérnek: ezen érték alatt az alacsony (low), míg felette a magas (high) hőmérsékletéhez tartozó NASA-konstansokat kell használni.

Fontos mennyiség a k -adik komponens móltörtje, amelyet a következőképpen határozhatunk meg:

$$X_k = \frac{c_k}{M} \quad (2.38)$$

ahol M továbbra is az összekoncentráció. A már ismert koncentrációarányokból kiszámítható az átlagos móltömeg ($\bar{W}$), az átlagos izobár fajhő ($\bar{C}_p$) és az átlagos izochor fajhő ($\bar{C}_v$) a következőképpen:

$$\bar{W} = \sum_{k=1}^K X_k \cdot W_k \quad (2.39)$$

$$\bar{C}_p = X_k \cdot C_{p,k} \quad (2.40)$$

$$\bar{C}_v = X_k \cdot C_{v,k} \quad (2.41)$$

A c_k koncentrációk és a M_k moláris tömegek (3. táblázat) segítségével a buborékban található gáz átlagsűrűsége ($\bar{\rho}$) is meghatározható:

$$\bar{\rho} = \sum_{k=1}^K c_k \cdot M_k \quad (2.42)$$

A buborék belseje és a folyadék közötti hővezetést a Toegel-modell segítségével írhatjuk le. A modell azt feltételezi, hogy a buborék belsejében és a folyadékban a hőmérséklet állandó, míg a buborék falának belső oldalán egy l_{th} hosszúságú szakaszon lineárisan változik [21], ezt mutatja be a 7. ábra is. A folyadék hőmérséklete állandó, T_0 , míg a buborékban lévő gáz átlaghőmérséklete T , amely időben változik. A buborékban lévő gáz és a folyadék közötti hőáram az alábbi egyenlet segítségével számítható ki:

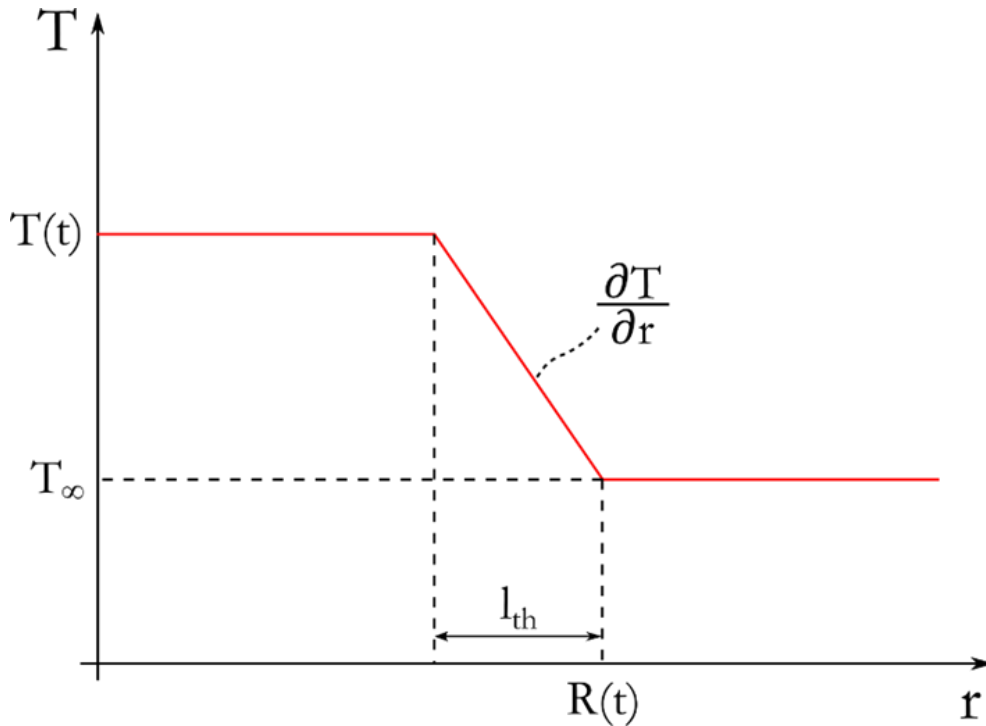
$$\dot{Q}_{th} = A \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{\delta T}{\delta r} \approx A \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{T_0 - T}{l_{th}} \quad (2.43)$$

Az egyenletben A jelenti a buborék felszínét, $\bar{\lambda}$ pedig a buborékban lévő gázkeverék átlagos hővezetési tényezőjét, l_{th} a hőtani határfal vastagsága, és a következőképpen számítható:

$$l_{th} = \min \left(\sqrt{\frac{R \cdot \bar{\chi}}{\dot{R}}}, \frac{R}{\pi} \right) \quad (2.44)$$

ahol $\bar{\chi}$ a keverék átlagos hőfokvezetési tényezője:

$$\bar{\chi} = \frac{\bar{\lambda} \cdot \bar{W}}{\bar{\rho} \cdot \bar{C}_p} \quad (2.45)$$



7. ábra: Hőmérséklet eloszlás a buborék falának közelében [21].

Számításaim során a víz párolgását és kondenzációját elhanyagolom, az erre vonatkozó modellt azonban a teljesség kedvéért ismertetem. A víz – harmadik testként – hatással van bizonyos reakciók sebességére. A jelenlévő víz mennyisége változhat, ha a buborékból víz kondenzálódik ki vagy párolog be [21]. A víz tömegárama a buborék falán keresztül a következő egyenlettel adható meg:

$$\dot{m} = \frac{p_\infty/p^*}{\alpha_e \cdot \left(2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{1 - \alpha_c}{\alpha_c} - C_4^* \right)} \cdot \sqrt{\frac{2}{R_c}} \cdot \left(\alpha_e \cdot \frac{p^*}{\sqrt{T_L}} - \alpha_c \cdot \frac{p_\infty}{\sqrt{T_L}} \right) \quad (2.46)$$

ahol $C_4^* = -2.1412$, α_e a párolgás alkalmazkodási együtthatója, α_c a kondenzáció alkalmazkodási együtthatója, p^* a telített vízgőz nyomása, R_c a vízgőz specifikus gázállandója, T_L a folyadék hőmérséklet (a buborékduplakfal mindkét oldalán dx-en belül ennyi a hőmérséklet.)

A hőmérséklet megváltozásában fontos szerepe van az előbb felsoroltak mellett a reakcióhőnek is, amelyeket a belső energia megváltozásánál már figyelembe vettem. Így a buborékban lévő gázzal közölt (vagy attól elvont) hőmennyiség tisztán a hővezetésből jön:

$$\sum \dot{Q} = \dot{Q}_{th} \quad (2.47)$$

A szimulációkhoz szükség van néhány fizikai paraméter ismeretére, ezeket a 2. táblázatban ismertetem.

Név	Jelölés	Érték	Mértékegység
A víz sűrűsége	ρ_L	998,2	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Környezeti hőmérséklet	T_0	293,15	K
Egyetemes gázállandó	R_G	8,31446	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
Víz specifikus gázállandója	R_v	461,915	$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
Telített vízgőz nyomása	p_v^*	2338,1	Pa
A kiindulási H ₂ móltörtje	x	0,75	-
Folyadékviszkozitás	μ_L	0,001	Pa · s
Felületi feszültség	σ	0,07197	$\frac{\text{N}}{\text{m}}$
Folyadékbeli hangsebesség	c_L	1483	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
Standard légköri nyomás	p_{st}	101325	Pa

2. táblázat: A szimulációhoz alkalmazott állandók.

A kiindulási és a reakciók során keletkező anyagok moláris tömegére és hővezetési tényezőjére is szükség van a számításokhoz, ezeket a 3. táblázat tartalmazza.

Anyag	M $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$	λ $\left(\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}\right)$
NO	30,006	—
NH ₃	17,031	0,0244
H ₂	2,016	0,1805
O ₂	31,998	0,02658
H	1,008	—
O	15,999	—
OH	17,007	—
HO ₂	33,006	—
H ₂ O	18,015	0,016
H ₂ O ₂	34,014	0,5863
NH ₂	16,023	—
NH	15,015	—
N	14,007	—
NNH	29,022	—
NH ₂ OH	33,030	—
NH ₂ OH _{cis}	33,030	—
H ₂ NO	32,022	—
HNOH _{trans}	32,022	—
HNOH _{cis}	32,022	—
HNO	31,014	—
HON	31,014	—
NO ₂	46,005	0,00988
HONO	47,013	—
HNO ₂	47,013	—
NO ₃	62,004	—
HONO ₂	63,012	—
N ₂ O	44,013	—
N ₂ H ₄	32,046	—
N ₂ H ₃	31,038	—
N ₂ H ₂	30,030	—
H ₂ NN	30,030	—
AR	39,948	—
HE	4,003	0,151
N ₂	28,014	0,02583
OH*	17,007	—

3. táblázat Az egyes anyagok moláris tömege és hővezetési tényezője

A későbbiekben szükségünk lesz a buborék kitágítási munkájának értékére. Ez három részből tevődik össze: a buborékban lévő gázon végzett fizikai munka, a folyadék felületi feszültsége és az alapnyomás ellen végzett munka. A kitágításhoz szükséges energia tehát a következőképpen számítható:

$$W = \int_{V_E}^{V_0} -p(V)dV + \sigma \cdot 4 \cdot \pi \cdot (R_0^2 - R_E^2) + p_\infty \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (R_0^3 - R_E^3) = \quad (2.48)$$

$$-N_{t,0} \cdot R_g \cdot T_E \cdot \ln \frac{V_0}{V_E} + \sigma \cdot 4 \cdot \pi \cdot (R_0^2 - R_E^2) + p_\infty \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (R_0^3 - R_E^3)$$

ahol W jelenti a buborékon végzett összmunkát, V_E az egyensúlyi, míg V_0 a szimuláció kezdetén vett térfogatot, R_0 a kezdeti, R_E az egyensúlyi buboréksugarat, $N_{t,0}$ a szimuláció kezdetén a buborékban lévő gáz összanyagmennyiségét, T_E pedig a buborékban lévő gáz egyensúlyi hőmérsékletét.

Összesítve a felírt egyenleteket egy közönséges differenciálegyenlet-rendszert kapunk, amelyben a buboréksugar időfüggését a módosított Keller-Miksis-egyenlet írja le, a hőmérséklet változásának meghatározására a hőtan első főtétele alkalmazom, a nyomást az ideális gáz állapotegyenletével számítom ki, a buborék kitágítási munkáját a (2.48) integrálegyenletből határozom meg, a koncentrációk változását pedig a következő egyenlet írja le:

$$\dot{c}_k = \dot{\omega}_k - c_k \cdot \frac{\dot{V}}{V} \quad (2.49)$$

amely víz esetén kiegészítendő a párolgást és a kondenzációt figyelembe vevő nettó párolgási ráta tartalmazó taggal (jelen esetben a párolgástól eltekintünk, ezért a víz esetében is az előző egyenletet alkalmazzuk):

$$\dot{c}_{H_2O} = \dot{\omega}_{H_2O} - c_{H_2O} \cdot \frac{\dot{V}}{V} + \dot{n}_{net} \cdot \frac{A}{V} \quad (2.50)$$

Mindez egyetlen buborék esetén összesen $K+3$ differenciálegyenletet eredményez: a módosított Keller-Miksis-egyenlet elsőrendű rendszerré alakítható át, ami két differenciálegyenletet ad. Emellett van egy differenciálegyenlet a hőmérsékletre és K darab egyenlet az egyes komponensek anyagmennyiségének változására. Ha több buborékot vizsgálunk, ugyanennyi egyenletet minden egyes buborékra külön fel kellene írni, figyelembe véve a buborékok közötti kölcsönhatásokat is. A rendszer így rendkívül összetett, sok egyenletet tartalmaz, ami merevséghez vezethet, ezért numerikus megoldása nagy körültekintést igényel.

2.7. Az alkalmazott kémiai modell erősségei

A szonokémiában egy reakciómechanizmus leírására több modell is rendelkezésre áll. A reakciómechanizmus, amivel jelen dolgozathoz a numerikus szimulációkat végeztem (később a mellékletben csatolva) az ELTE Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Laboratórium munkatársai által lett kifejlesztve. Előnye a korábban elterjedt mechanizmusokhoz képest, hogy

a korábban bemutatott harmadiktest-, duplikált, irreverzibilis- és nyomásfüggő reakciókat reálisan kezeli, ugyanis az ezekhez tartozó együtthatók mérésel validált értékek. Kutatásomat a KAUST reakciómechanizmussal végeztem naprakészségére hagyatkozva.

3. A numerikus módszer és az alkalmazott paraméterek

Munkám során bruteforce módszer alapú szimulációkat készítettem. A szimulációk során kezdetben két paramétert változtattam: az egyensúlyi buboréksugarat (R_E) és a gerjesztési nyomásamplitúdót (p_A). A bruteforce módszer során a megoldó az általam megadott paramétereket a meghatározott értéktartományban változtatja és ezeket kombinálja egymással. Végül egy csv fájlt kapok az összes paraméterkombinációról. Minden más paramétert állandó értéken tartottam. A folyadék viszkozitása (μ_L), felületi feszültsége (σ), valamint a folyadékbeli hangsebesség (c_L) a vízre vonatkozik. Az alapnyomás (P_{amb}) ekkor 1 bar, és a kezdeti hidrogén-nitrogén keverék sztöchiometrikus (3:1) arányú. A gerjesztés egy impulzusnyi szinuszhullám. Ennek segítségével az adott tartományban megtalálható az optimum, ahol az energiaigény a lehető legkisebb.

A következő lépésben a kezdeti buboréksugár és a gerjesztési amplitúdó mellett az alapnyomást is változtatom, és minden nyomásérték esetében megkeresem az optimális energiaigényt és a megfelelő paramétereket. Végül ugyanezt elvégzem minden alapnyomáson 10 kHz és 50 kHz gerjesztési frekvenciával is. A szimulációban változtatott paramétereket a 4. táblázatban foglaltam össze.

R_E (μm)	p_A (bar)	p_{amb} (bar)	f (kHz)
1-500	1,2-1020	1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000	10, 25, 50

4. táblázat: A szimulációk során alkalmazott paraméterek.

Egy merev közönséges differenciálegyenletrendszert oldok meg numerikusan Pythonban a `solve_ivp` függvénnyel, az LSODA és Radau megoldókat használva. Ezek az adaptív lépésközü implicit megoldók, ezért különösen alkalmasak merev problémák kezelésére. A szimulációk először az LSODA megoldót használják, mivel ez gyorsabb. Ha 30 másodperc alatt nem kapunk eredményt, a megoldó automatikusan átvált Radau-ra. Ha Radau 300 másodperc alatt sem talál megoldást, a program a szimulációt sikertelennek tekinti és energiaigénynek 10^{30} értéket ad. A relatív és abszolút toleranciát egyaránt 10^{-10} -nek állítottam

be. Alapvetően minden szimulációt időben 10000 másodpercig futtatok, de ha az idő lejárt előtt beáll az egyensúly, akkor a szimuláció leáll. A kapott értékeket Matlab segítségével kontúrploton ábrázolom úgy, hogy a kiszámolt energiaigényekhez hozzáadom a hidrogén előállítási energiaigényét, ami 31,96 GJ/t [22]).

4. Az energiaigény és a kémiai kihozatal fogalma

Mint ahogy már említettem, célom az ammónia-előállítás energiaigényének minimalizálása, egy impulzusszerű ultrahanggal kitágított, majd szabadon lengő gömbszimmetrikus buborékban, feltételezve, hogy a vizsgált időintervallum végére beáll az egyensúlyi állapot. Az energiaigény valójában az összes befektetett energia és a keletkezett ammónia tömegének hányadosa:

$$w_{TB} = \frac{W_{össz}}{m_{N_2}} = \frac{W}{n_{N_2} \cdot M_{N_2}} + w_{H_2} + w_p \quad (4.1)$$

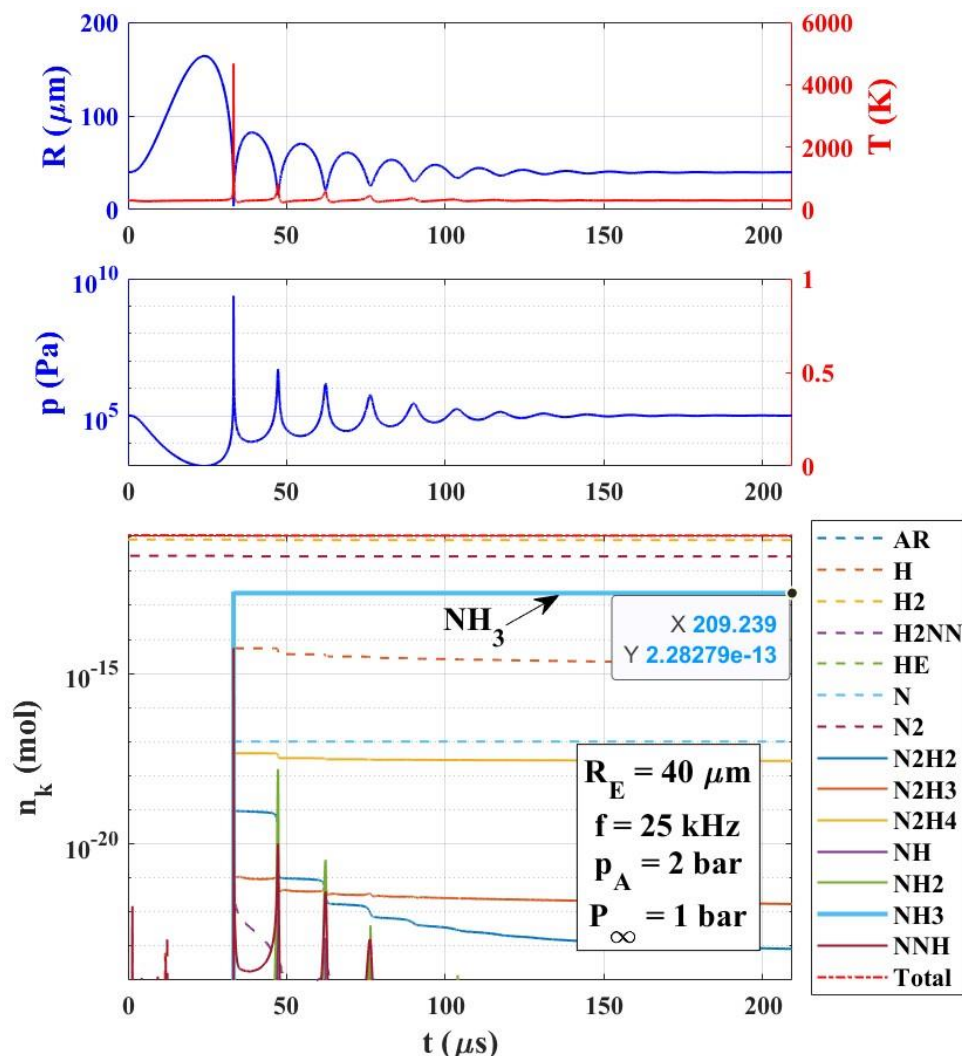
Az összes befektetett energia ($W_{össz}$) a buborék kitágításához szükséges energia (W), a hidrogén előállításához szükséges energia és a légköritől eltérő alacsonyomás biztosításához szükséges energia összege. A keletkezett ammónia tömege (m_{N_2}) az ammónia anyagmennyiségének (n_{N_2}) és az ammónia moláris tömegének (M_{N_2}) szorzata. A képletben megadott w_{H_2} egy tonna ammónia előállításához szükséges hidrogén előállításának energiaigénye, ami a vízbontással történő hidrogénelőállítás esetén 31,96 GJ/t [22]. Az adatokat olyan mértékegységben kell behelyettesíteni, hogy végül egy GJ/t értéket kapjunk, hiszen a szakirodalomban a Haber-Bosch-eljárás energiaigénye is így van megadva és ezáltal könnyű lesz az összehasonlítás. A kitágítási energiát a (2.47) egyenlet alapján lehet kiszámítani, a kémiai kihozatal tulajdonképpen a buborékban található ammónia anyagmennyisége az utolsó vizsgált időpillanatban a 8. ábrán például $2,28279 \cdot 10^{-13}$ mol. Az ammónia moláris tömege 0,017 kg/mol. A légköritől eltérő alacsonyomás biztosításához szükséges energia a következőképpen meghatározható:

$$w_p = R_{N_2H_2} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_\infty}{p_{st}}\right) \quad (4.2)$$

ahol p_{st} a standard légköri nyomás, $R_{N_2H_2}$ az alább ismertetett módon számolható ki:

$$R_{N_2H_2} = \frac{R_{N_2} \cdot M_{N_2} \cdot x_{N_2} + R_{H_2} \cdot M_{H_2} \cdot x_{H_2}}{M_{N_2} \cdot x_{N_2} + M_{H_2} \cdot x_{H_2}} \quad (4.3)$$

ahol x az adott reagens móltörtje. R_{N_2} a nitrogén specifikus gázállandója, értéke 297 J/kg·K. R_{H_2} A hidrogén specifikus gázállandója, értéke 4124 J/kg·K.



8. ábra Az ammónia kémiai kihozatalának leolvasása a 2. ábráról

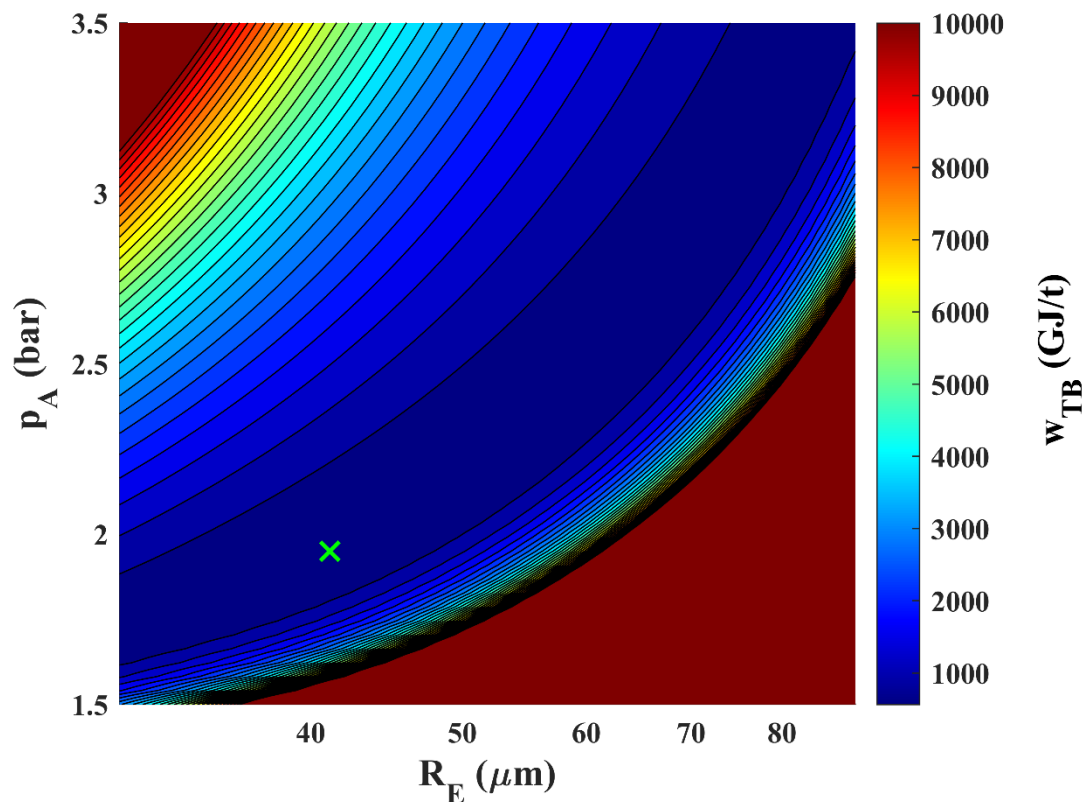
5. Eredmények

5.1. Eredmények 25 kHz gerjesztési frekvenciával, légköri alacsonyomáson

A szimulációk során a gerjesztési nyomásamplitúdó és a buboréksugár síkjában vizsgáltam az előző fejezetben részletesen ismertetett energiaigényt, 25 kHz-es gerjesztési frekvenciával és 1 bar alacsonyomáson. Mivel az energiahatékonyságot két paraméter függvényében elemeztem, megfelelő felbontás esetén kontúrplot segítségével szemléletesen ábrázolhattam az eredményeket.

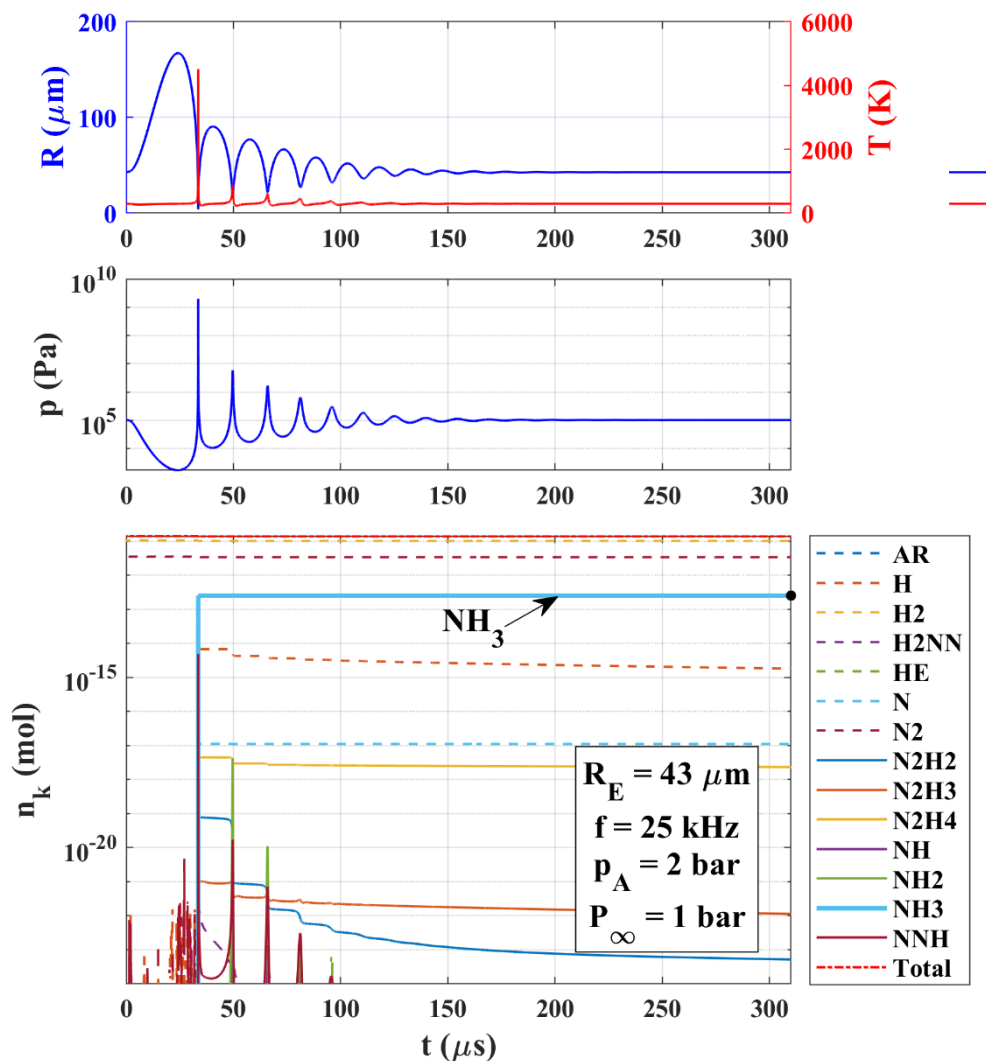
Mint ahogy a 9. ábrán is látható, a színskála hideg színekkel (kék és zöld) indul, majd melegebb színek felé haladva (sárga, piros) magasabb energiaigényt mutat. A sötétkek területek

jelölik a legalacsonyabb energiaigényű tartományokat, míg a piros színű régiók a legmagasabb energiaigényt mutatják, ami meghaladja a 10000 GJ/t értéket. Az optimális megoldás zöld "X" jellel van kiemelve, 43 μm -es buboréksugárnál és 2 bar nyomásamplitúdónál. Az optimális energiaigény értéke itt 560,5 GJ/t, ami kb. 14-szerese a Haber-Bosch eljárás energiaigényének. Konzulensem, Kubicsek Ferenc korábbi munkájában [18] ultrahangos gerjesztés helyett szabadlengéses esetet vizsgált, ahol hasonló paraméterek mellett 2145 GJ/t optimum értéket kapott. Ezáltal valószínűsíthető, hogy ha részletesebb paraméteroptimalizációt végzünk még a jelenleginél is jobb értékeket kaphatunk.



9. ábra Energiaigény a gerjesztési nyomásamplitúdó-egyensúlyi buboréksugár síkon. Az optimum pontot zöld kereszt jelöli.

A 10. ábra azt mutatja be, hogy mi történik optimális buboréksugár és nyomásamplitúdó mellett az idő előrehaladtával. Mint látható a kiindulási anyagoknak csak pár százaléka alakul ammóniává. Megfigyelhető, hogy az első hőmérséklettűske alig 1 μs széles.

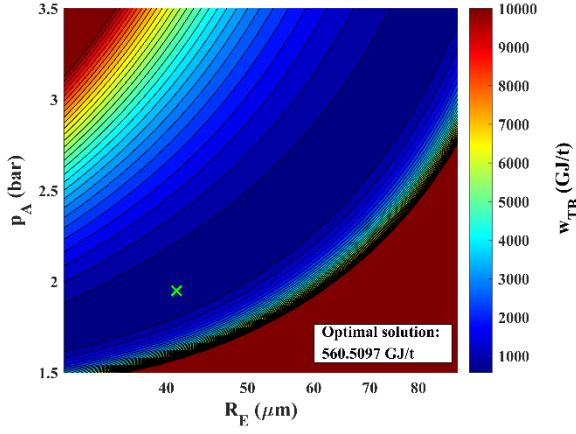


10. ábra: Időgörbe az 1 bar alapnyomáson talált optimális ponton.

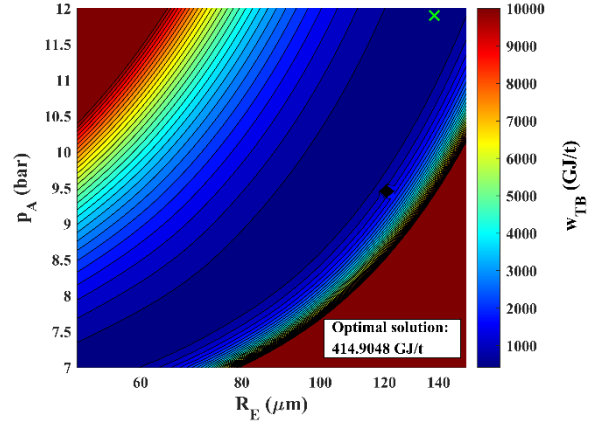
5.2. Az alapnyomás változtatásának hatása

Az alapnyomás befolyásolja a buborékok összeroppanásának erejét és az ezekben elérhető maximális hőmérsékletet és nyomást. Ez azért jelentős, mert a szonokémiai reakciók – például az ammónia szintézise – nagymértékben függenek a reakciókörnyezet extrém hőmérsékleti és nyomásfeltételeitől. Magasabb alapnyomás alkalmazásával nagyobb belső hőmérséklet érhető el a buborékokban, ami elősegíti a kémiai reakciókat bár mint korábban már említettem, az ammónia képződésének pont nem kedvez. Ugyanakkor a túl magas alapnyomás növelheti az energiaigényt, így az optimális alapnyomás beállítása kulcsfontosságú az energiahatékony működéshez.

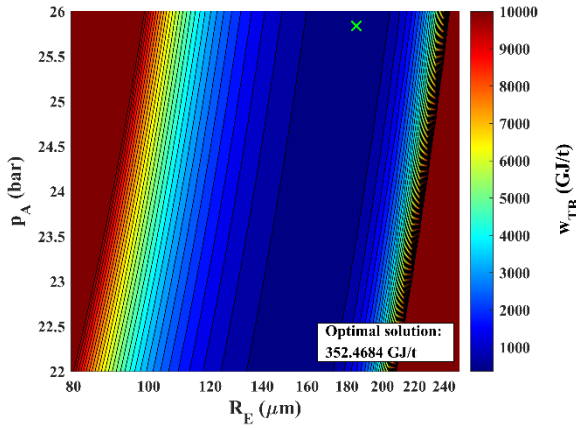
A kezdetben 1 bar nyomást fokozatosan növeltem 1000 barig. A kész eredményeket a 9. ábrához hasonló kontúrplotokon ábrázoltam, ez látható a 11. ábrán.



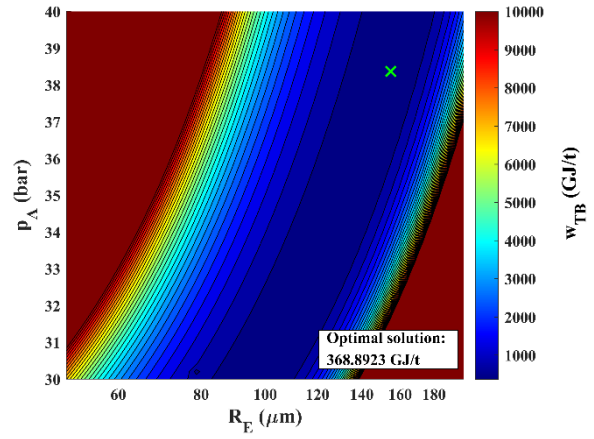
$p_{\infty} = 1 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$



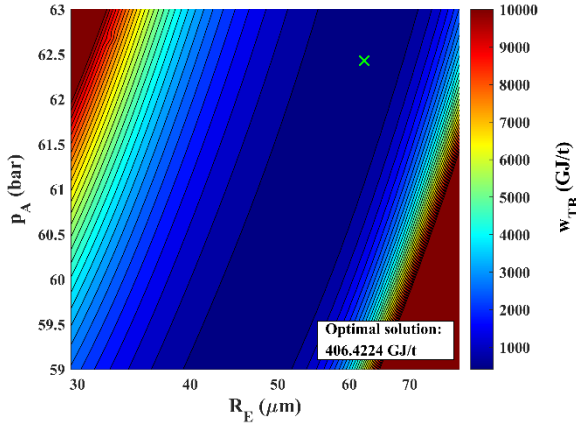
$p_{\infty} = 5 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$



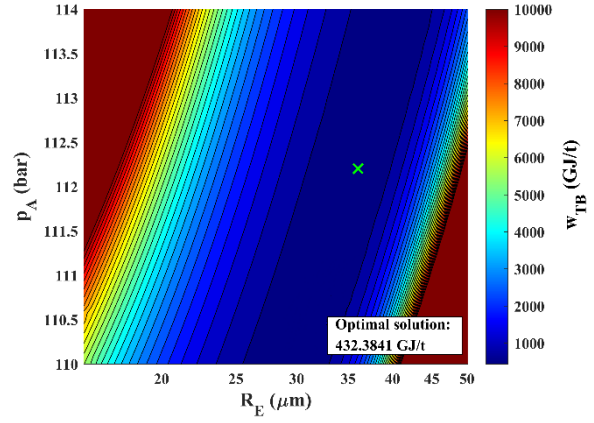
$p_{\infty} = 10 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$



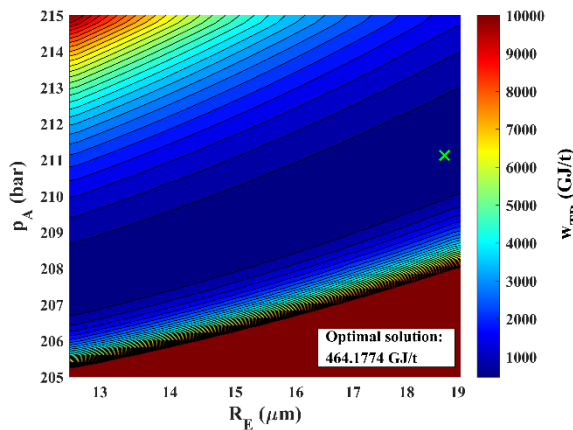
$p_{\infty} = 20 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$



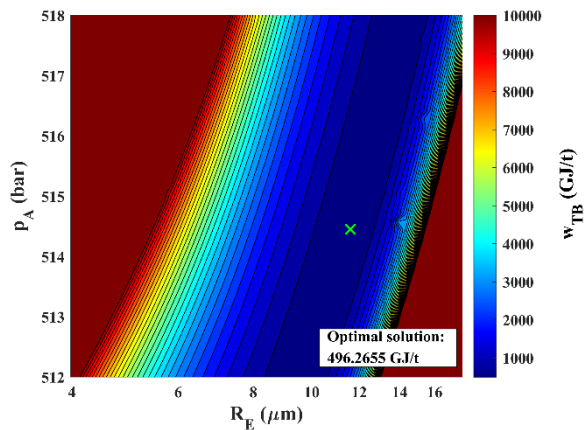
$p_{\infty} = 50 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$



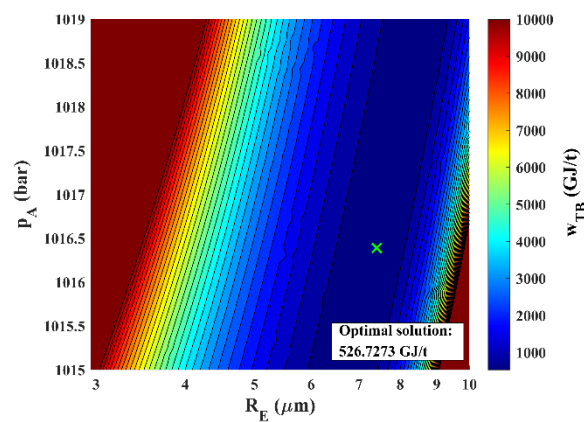
$p_{\infty} = 100 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$



$$p_{\infty} = 200 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$$



$$p_{\infty} = 500 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$$



$$p_{\infty} = 1000 \text{ bar } f = 25 \text{ kHz}$$

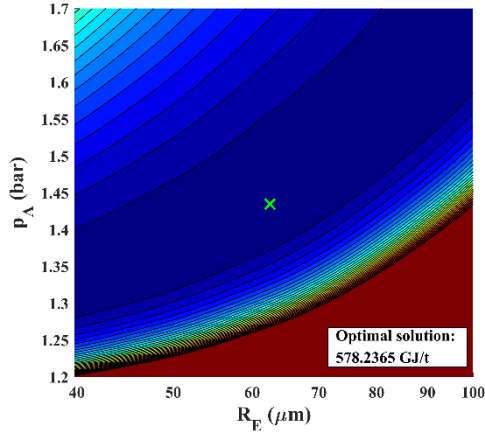
11. ábra: Energiaigény a gerjesztési nyomásamplitúdó-egyensúlyi buboréksugár síkon.

$$f = 25000 \text{ Hz}$$

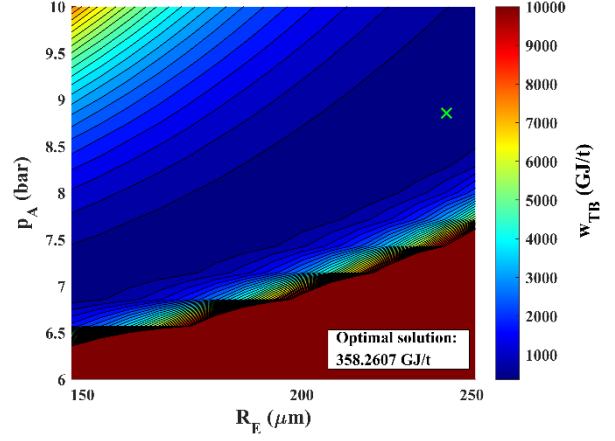
Megállapítható, hogy 25000 Hz gerjesztési frekvenciával az elérhető legkisebb energiaigény 10 bar nyomáson 352,5 GJ/t, ahol az egyensúlyi buboréksugár 185 μm , a gerjesztési nyomásamplitúdó 25,8 bar. A következő fejezetben megvizsgálom, hogy ez az érték tovább csökkenthető-e a frekvencia változtatásával.

5.3. A gerjesztési frekvencia változtatásának hatása

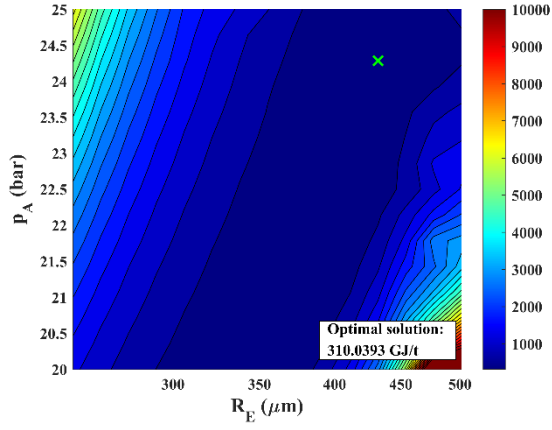
A frekvencia meghatározza, milyen gyorsan oszcillálnak a buborékok a folyadékban. Ez közvetlen hatással van arra, hogy a buborékok mennyi időt töltenek tágulással és összeroppanással. Alacsonyabb frekvenciák lehetőséget biztosítanak arra, hogy a buborékokban a magasabb nyomás és hőmérséklet hosszabb ideig fennálljon, ami kedvez a kémiai reakcióknak. A frekvenciát 25 kHz-ről, 10 kHz-re majd 50 kHz-re változtattam. A kész eredményeket a 9. ábrához hasonló kontúrplotokon ábrázoltam, ez látható a 12. ábrán.



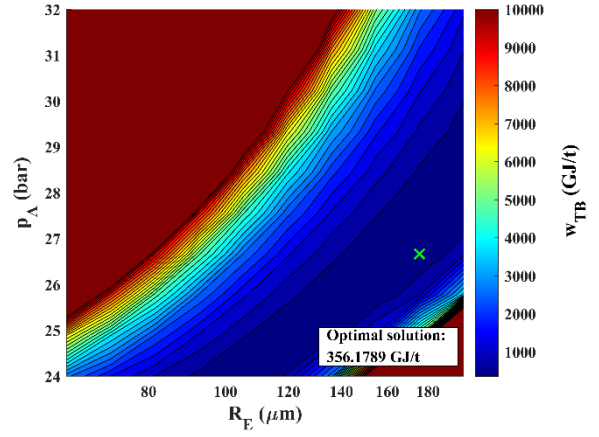
$p_{\infty} = 1 \text{ bar } f = 10 \text{ kHz}$



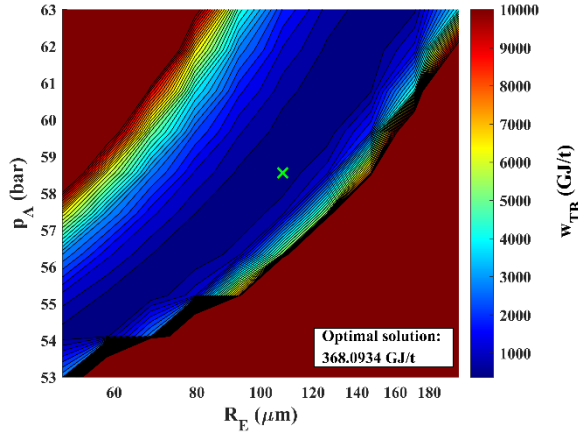
$p_{\infty} = 5 \text{ bar } f = 10 \text{ kHz}$



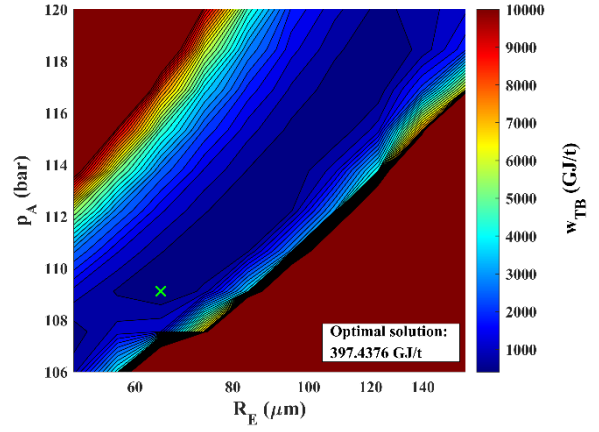
$p_{\infty} = 10 \text{ bar } f = 10 \text{ kHz}$



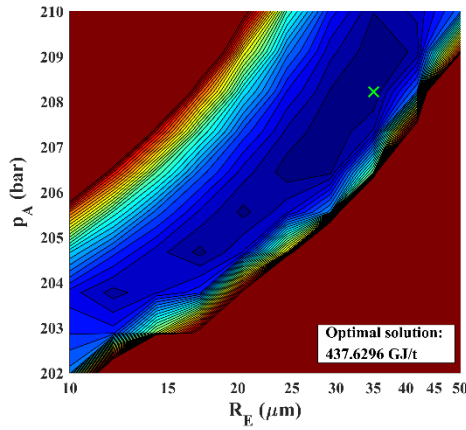
$p_{\infty} = 20 \text{ bar } f = 10 \text{ kHz}$



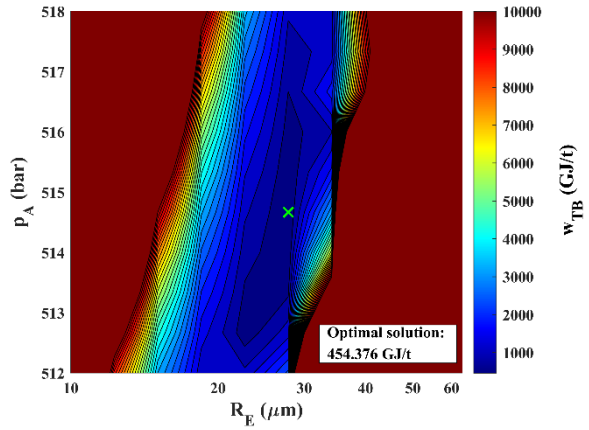
$p_{\infty} = 50 \text{ bar } f = 10 \text{ kHz}$



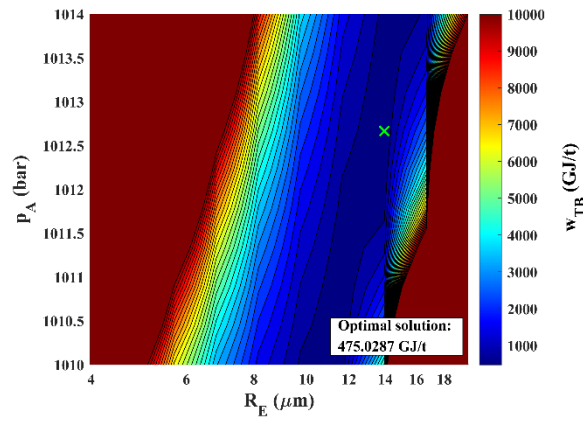
$p_{\infty} = 100 \text{ bar } f = 10 \text{ kHz}$



$p_{\infty} = 200 \text{ bar}$ $f = 10 \text{ kHz}$



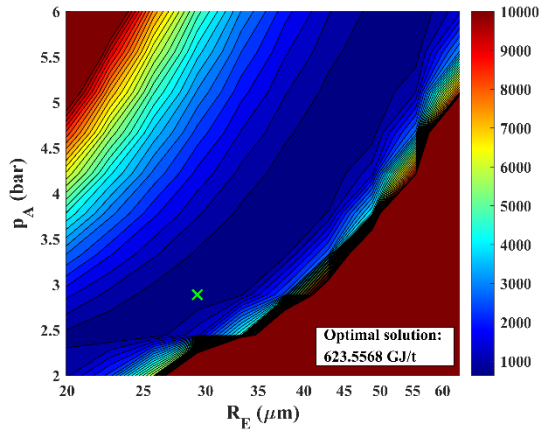
$p_{\infty} = 500 \text{ bar}$ $f = 10 \text{ kHz}$



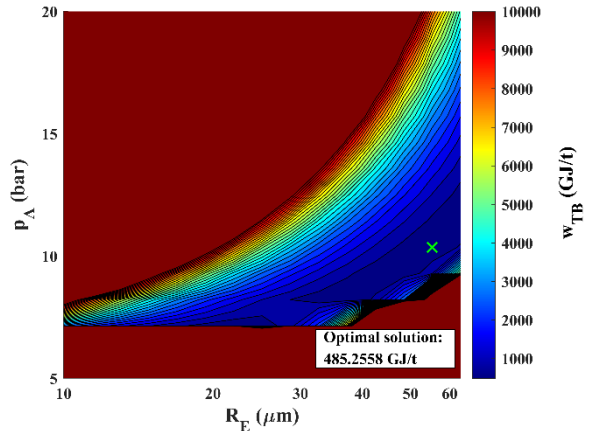
$p_{\infty} = 1000 \text{ bar}$ $f = 10 \text{ kHz}$

12. ábra: Energiaigény a gerjesztési nyomásamplitúdó-egyensúlyi buboréksugar síkon.
 $f = 10000 \text{ Hz}$

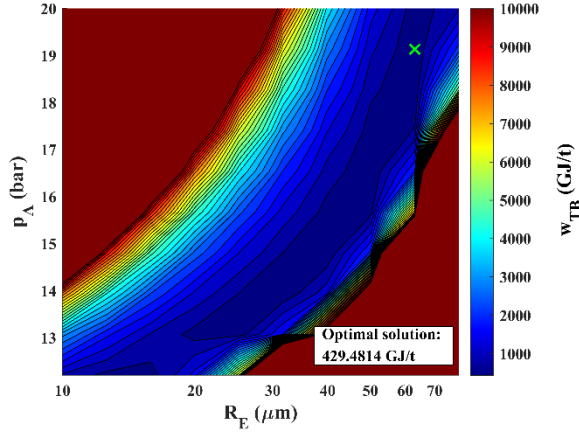
Megállapítható, hogy 10000 Hz gerjesztési frekvenciával az elérhető legkisebb energiaigény 10 bar nyomáson 310,0 GJ/t, ahol az egyensúlyi buboréksugar 293 μm , a gerjesztési nyomásamplitúdó 17,5 bar. Ez jobb érték mint, amit 25 kHz-nél kaptam.



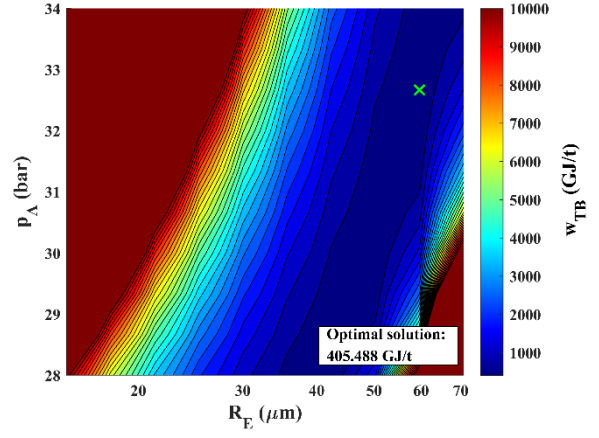
$p_{\infty} = 1 \text{ bar}$ $f = 50 \text{ kHz}$



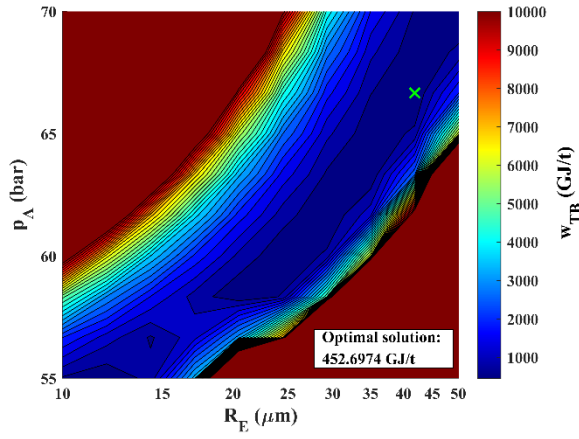
$p_{\infty} = 5 \text{ bar}$ $f = 50 \text{ kHz}$



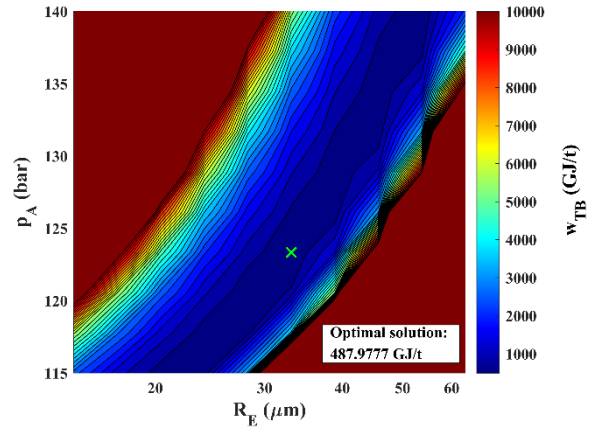
$p_\infty = 10$ bar $f = 50$ kHz



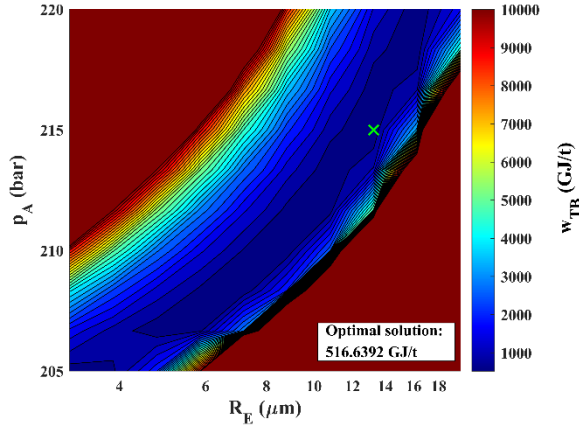
$p_\infty = 20$ bar $f = 50$ kHz



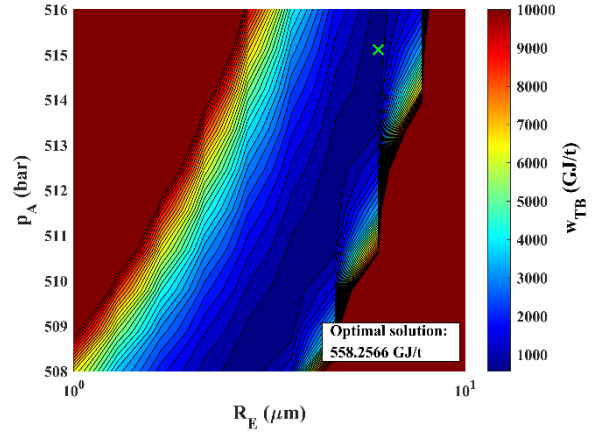
$p_\infty = 50$ bar $f = 50$ kHz



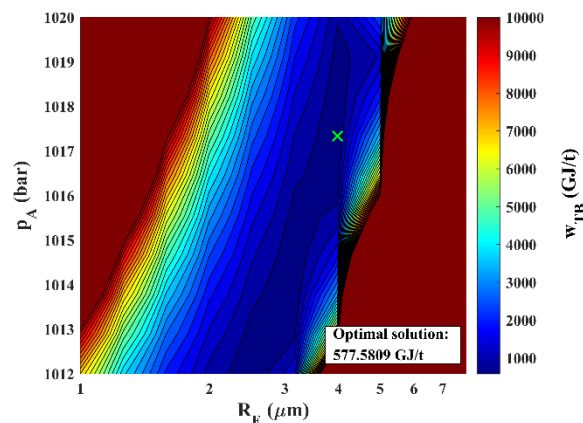
$p_\infty = 100$ bar $f = 50$ kHz



$p_\infty = 200$ bar $f = 50$ kHz



$p_\infty = 500$ bar $f = 50$ kHz

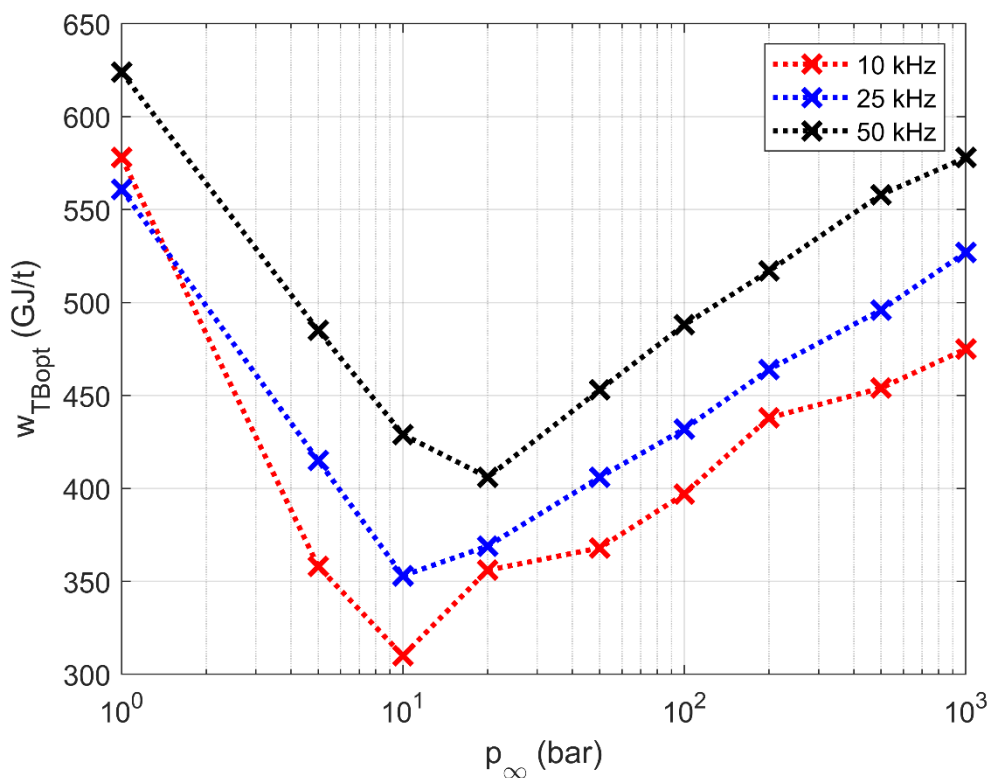


$$p_{\infty} = 1000 \text{ bar } f = 50 \text{ kHz}$$

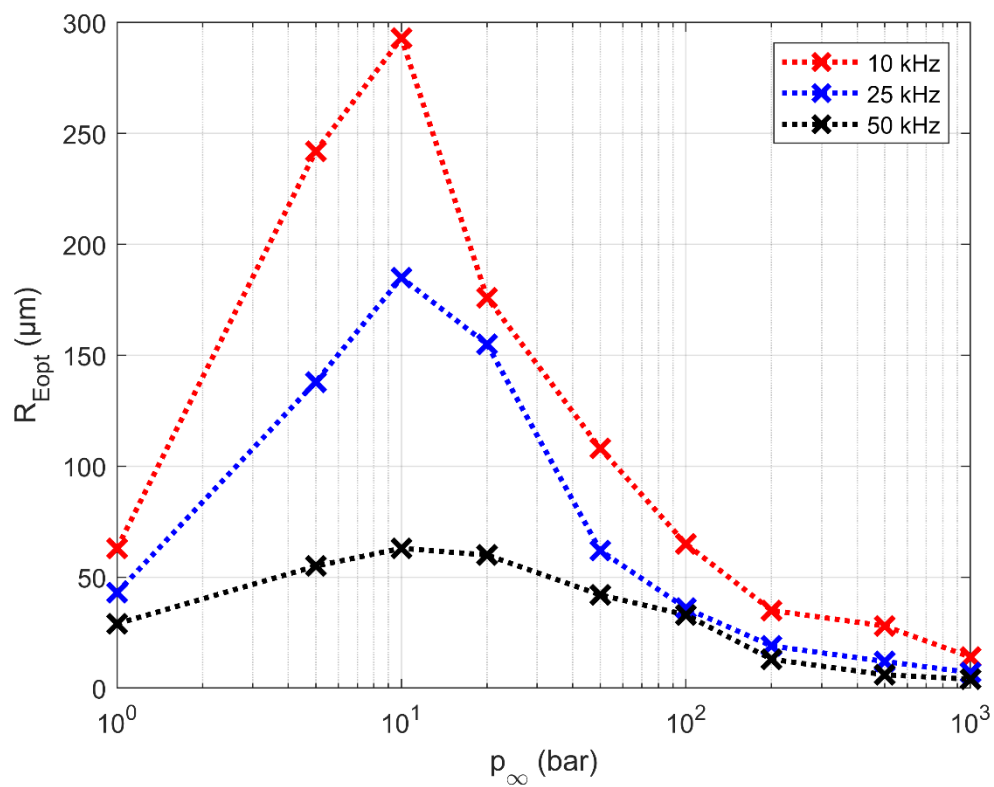
13. ábra: Energiaigény a gerjesztési nyomásamplitúdó-egyensúlyi buboréksugár síkon.
 $f = 50000 \text{ Hz}$

50000 Hz gerjesztési frekvenciával az elérhető legkisebb energiaigény 20 bar nyomáson 405,5 GJ/t, ahol az egyensúlyi buboréksugár 60 μm , a gerjesztési nyomásamplitúdó 32,7 bar. Ez mindkét eddig vizsgált frekvenciánál kedvezőtlenebb eredmény.

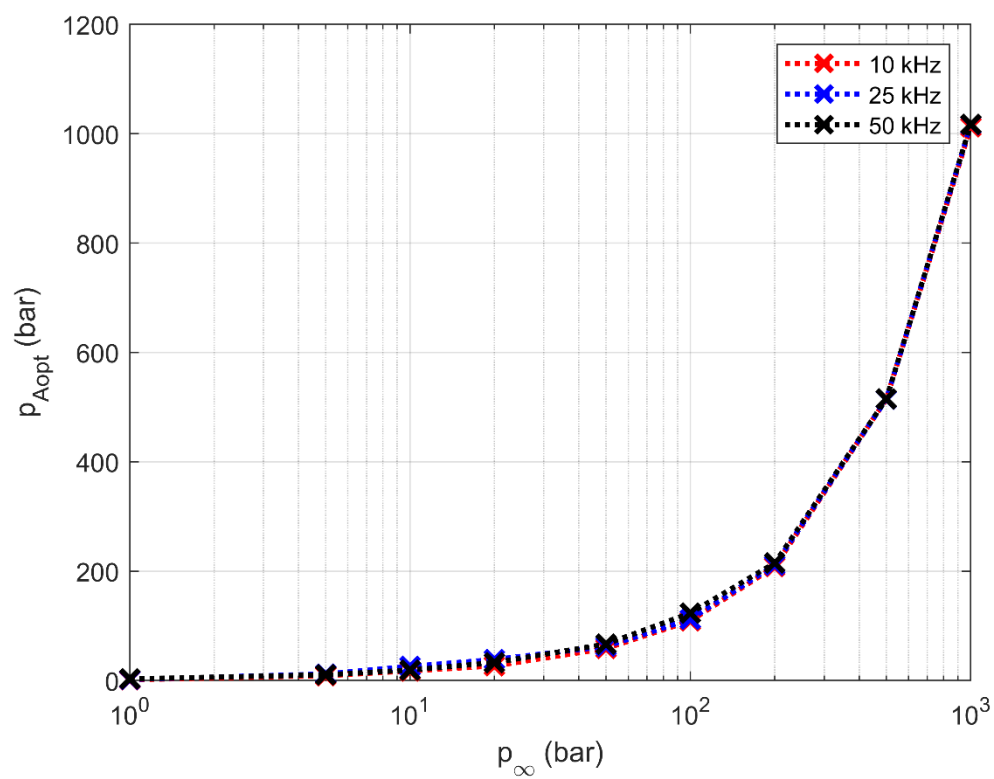
A könnyebb áttekinthetőség és a következtetések könnyebb levonása érdekében az optimális paramétereket külön ábrán is feltüntettem az alapnyomás függvényében, különböző gerjesztési frekvencia értékeknél, ezt mutatják be a 14-16. ábrák.



14. ábra: Az optimális energiahatékonyság alakulása az alapnyomás függvényében.



15. ábra: Az optimális buboréksugár az alapnyomás függvényében.



16. ábra: Az optimális gerjesztési nyomásamplitúdó az alapnyomás függvényében.

Az energiaigény ($w_{TB_{opt}}$) az alapnyomás szerint kezdetben csökken, majd egy minimumot ér el 10 bar értéken, mielőtt ismét növekedni kezdene. Az energiaigény alacsonyabb frekvenciákon kisebb, míg magasabb frekvenciáknál nagyobb. Alacsony alapnyomások esetén a buborékok nem roppannak össze elég intenzíven a kémiai reakciókhoz szükséges feltételek eléréséhez, míg magas alapnyomásoknál jelentős külső energiára van szükség a kívánt feltételek fenntartásához, ezért az optimális alapnyomás egy közepes értéket vesz fel.

Az optimális buboréksugár ($R_{E_{opt}}$) először növekszik az alapnyomás emelkedésével, majd az optimális 10 bar alapnyomásnál elér egy maximumot, mielőtt ismét csökkenni kezdene. Megfigyelhető, hogy minél magasabb a gerjesztési frekvencia, annál kevésbé függ az energiaigény és a buboréksugár az alapnyomástól, mivel a kitágulásra fordítható ideje lelimitálódik.

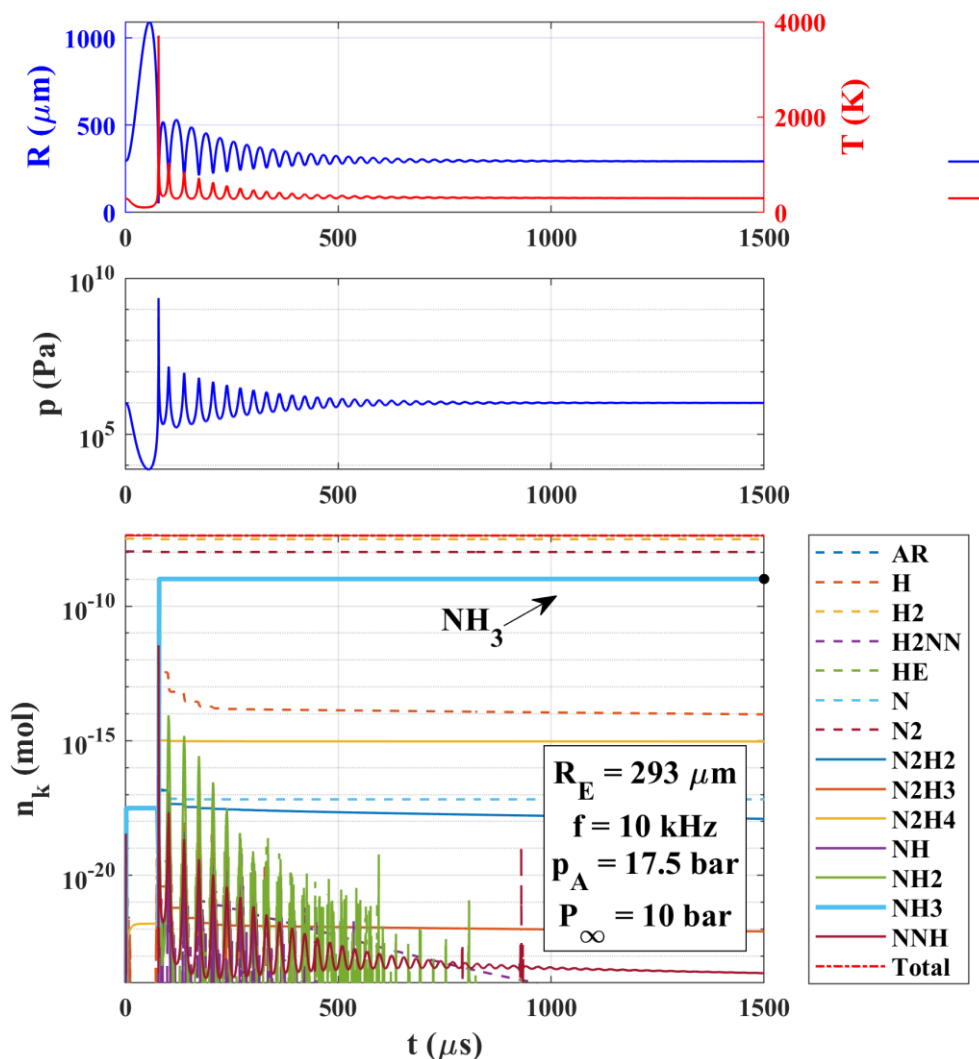
Az optimális nyomásamplitúdó ($p_{A_{opt}}$) exponenciálisan növekszik az alapnyomás (p_{∞}) emelkedésével minden frekvencia esetén, ami azt jelenti, hogy magasabb alapnyomás mellett nagyobb gerjesztési nyomás szükséges a buborék kitágításához. Ez logikus is, hiszen magasabb alapnyomásnál a buborék kitágulás közben nagyobb külső nyomást kell, hogy leküzdjön.

Összességében elmondható, hogy az általam vizsgált tartományban az optimális paraméterek a következők:

Név	Jelölés	Érték
Alapnyomás	p_{∞}	10 bar
Gerjesztési frekvencia	f	10 kHz
Gerjesztési nyomásamplitúdó	p_A	17,5 bar
Egyensúlyi buboréksugár	R_E	293 μm

5. táblázat: a legkisebb energiaigényhez tartozó paraméterek.

Az így elérhető legjobb energiaigény 310,0 GJ/t. Kubicsek Ferenc korábban említett szabadlengéses optimalizációs vizsgálatában végső eredményként 719,5 GJ/t értéket kapott, 1000 bar alapnyomáson, 5,214 mm-es buboréksugár mellett. Ennél a 10 bar sokkal kedvezőbb körülmény, illetve a kisebb buborékméret is kedvezőbb a gömbi stabilitás szempontjából.



17. ábra: Az elért legjobb energiaigényhez tartozó időgörbe.

A 17. ábrán megfigyelhető, hogy optimális esetben a kiindulási anyagok csaknem 10%-a ammóniává alakul, ami jóval több mint az 1 baron vizsgált esetben. Ennek magyarázata, hogy a hőmérséklet- és nyomástüske szélesebb, körülbelül 5 μ s, így több ideig állnak fent az erősen szélsőséges körülmények. A szélesedés oka lehet, hogy a magasabb alapnyomás késlelteti a buborék kitágulását.

5.4. Eredmények összefoglalása

A szimulációk során az energiaigényt vizsgáltam különböző paraméterek – alapnyomás, gerjesztési frekvencia, buboréksugár és gerjesztési nyomásamplitúdó – függvényében, hogy meghatározzam az ammónia szintéziséhez szükséges legjobb feltételeket. Az optimális energiaigényt 10 bar alapnyomáson, 10 kHz-es frekvencián, 17,5 bar gerjesztési nyomásamplitúdón és 293 μ m-es buboréksugár mellett értem el, amely 310,0393 GJ/t lett. Ez az érték körülbelül 8-szorosa a hagyományos Haber-Bosch eljárás energiaigényének.

Megfigyeltem, hogy az alapnyomás növelése egy bizonyos határig kedvező, ugyanakkor túl magas nyomás esetén az energiaigény jelentősen nő. Az eredményeim szerint az optimális alapnyomás és frekvencia beállításával jelentős energiamegtakarítás érhető el. Összességében az alacsonyabb frekvenciák kedvezőbbek a reakciókhoz, míg magasabb frekvenciáknál az energiaigény nő. A jövőben érdemes lehet további módosításokat végezni (például új paramétereket bevenni a vizsgálatba vagy tovább csökkenteni a frekvenciát) annak érdekében, hogy megállapítsam, vajon az energiaigény tovább csökkenthető-e.

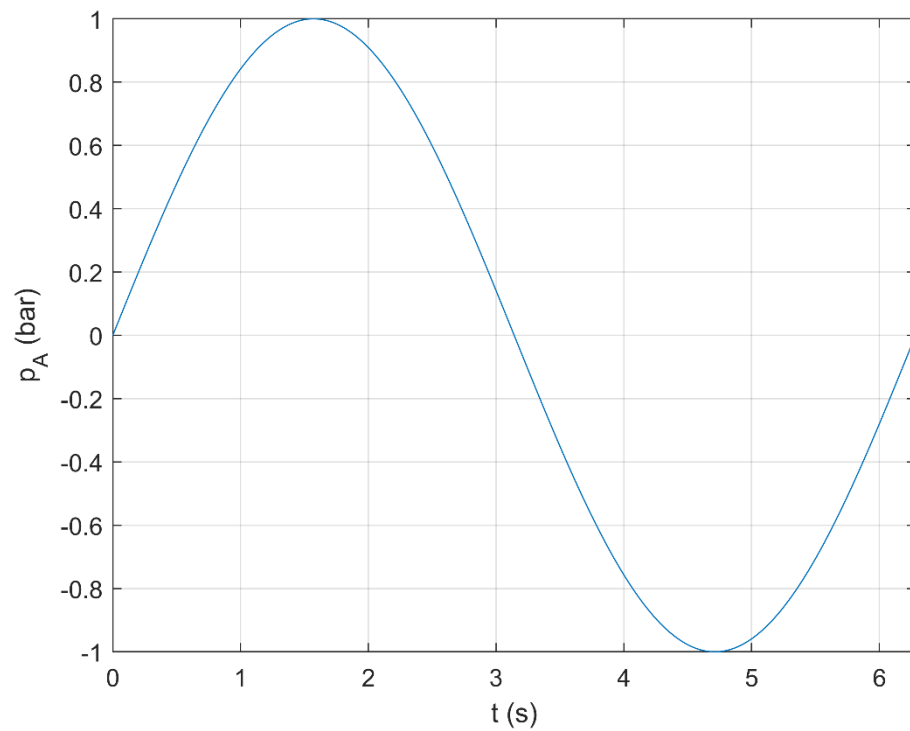
5.5. Eredmények értékelése

A kutatásom eredményei jelentős előrelépést jelentenek az ammónia szintézisének energiahatékonyabbá tételében, különösen szonokémiai környezetben. Az optimális paraméterek – például a buboréksugár, az alapnyomás és a gerjesztési frekvencia – pontos meghatározása lehetővé teszi az energiaigény minimalizálását, ami az ammóniagyártás költségeit és környezeti terhelését egyaránt csökkentheti. A kapott optimumokat fel lehet használni kutatásra a buborék-buborék kölcsönhatások terén is. Miután az ultrahang elhagyja a buborékot, még mindig jelentős energiát hordoz, amely felhasználható további buborékok gerjesztésére. Ha meg tudjuk határozni az ultrahang energialeadását egy bizonyos buborékban, meghatározhatjuk, hogy maradék energiát mekkora buborék tudja a leghatékonyabban felvenni. Ezzel végső soron meghatározható lesz a buborékhalmoz optimális méreteloszlása, amit a közeljövőben Nagy Dániellel együttműködve tervezünk vizsgálni.

A későbbiekben érdemes lehet még az eddig nem vizsgált paramétereket is változtatni. A víz párolgásának pontos leírása és ennek figyelembevétele a számítások során valósághoz közelebbé tenné a modellt. Persze nem feltétlenül a víz a megfelelő közeg a reakciók számára, ezen kívül még számos folyadékot meg lehetne fontolni. Az általam használt modell nem veszi figyelembe az oxigén jelenlétét, ám ha ezt megtennénk a lehetséges reakciók és reakciótermékek száma megsokszorozódna, például hidrogén-peroxid is keletkezne a duplikált reakcióknál bemutatott módon.

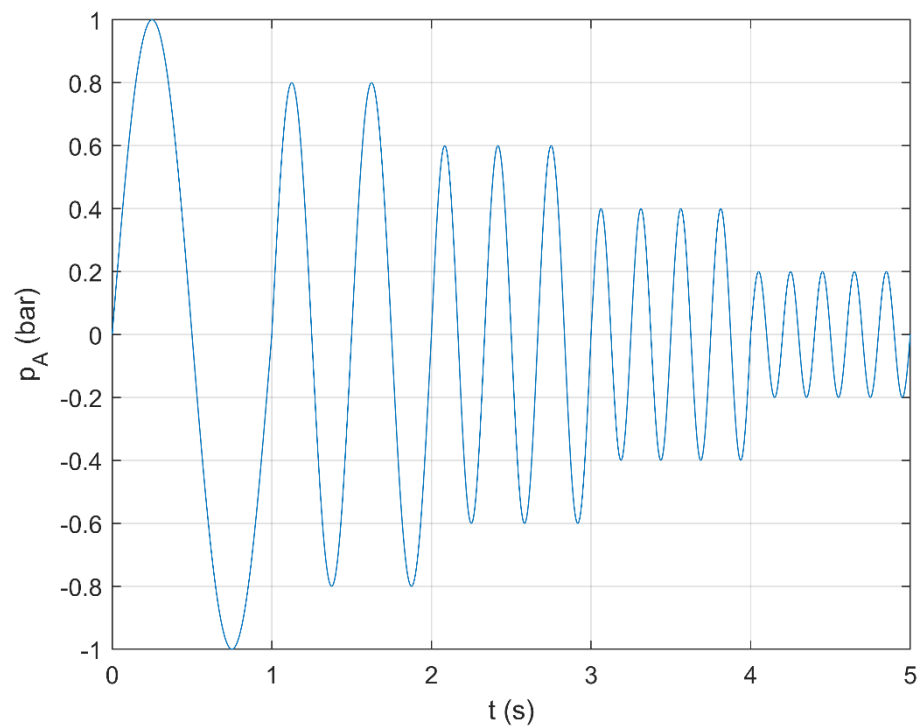
Az ultrahangos gerjesztést a szabadlengéses eredményekkel összehasonlítva látszik, hogy a gerjesztés hatása nagyban befolyásolja a folyamat dinamikáját és a végeredményt. Valószínűsíthető, hogy a gerjesztés alakja is sokat számíthat. Véleményem szerint a következő ábrákon (18-21. ábra) bemutatott gerjesztési alakokat érdemes vizsgálni:

- n periódusnyi szinuszipulzus. (Én ezt alkalmaztam.)



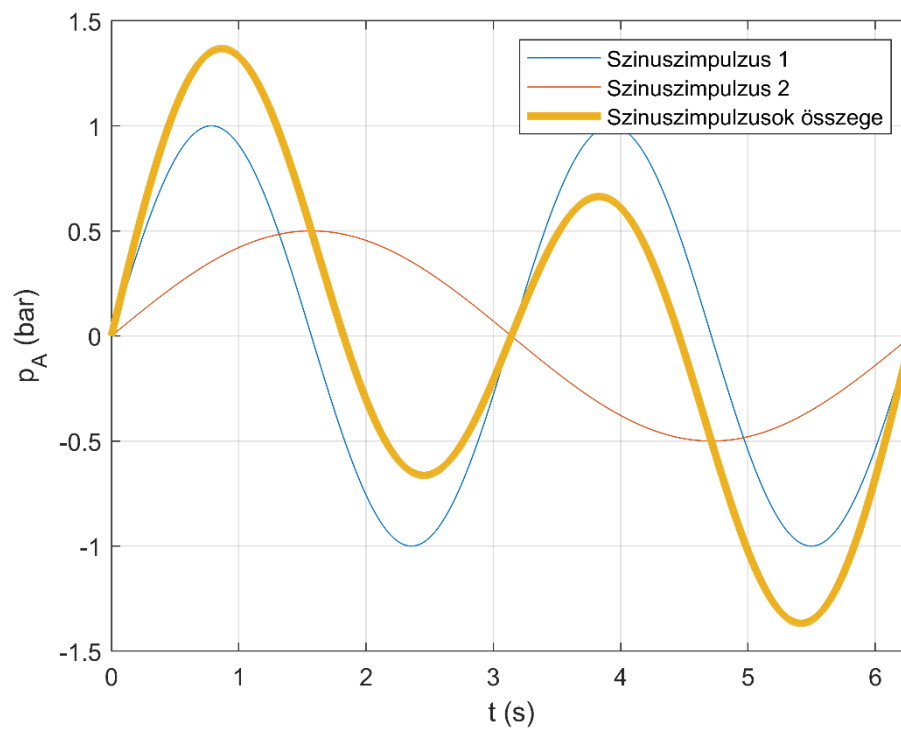
18. ábra: Szinuszipulzus.

- n periódusnyi szinuszipulzus, ahol az amplitúdó és frekvencia minden periódus után változik.



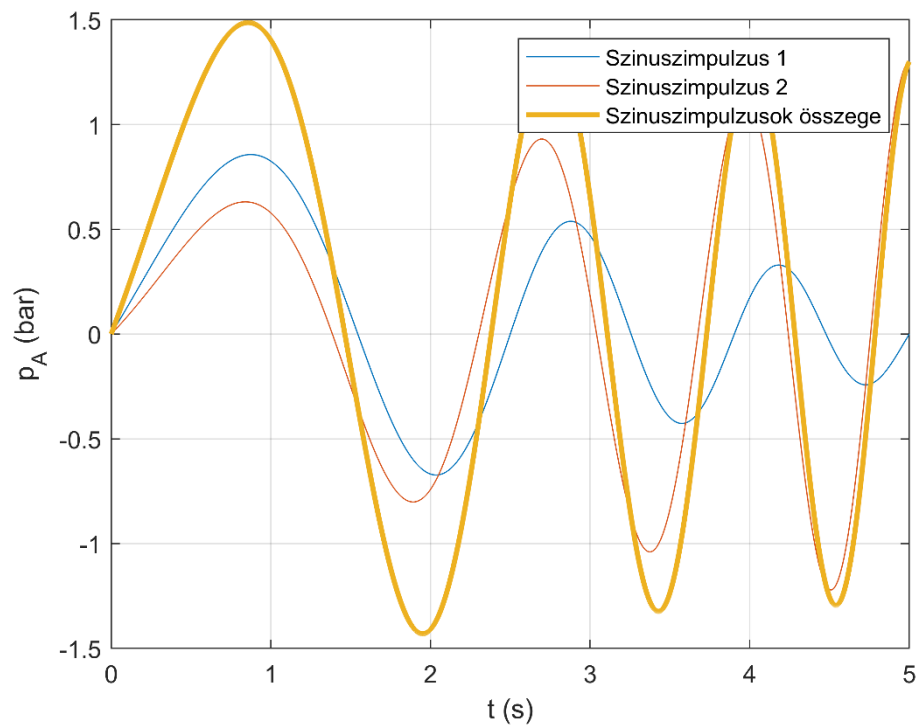
19. ábra: Szinuszipulzus változó amplitúdóval és frekvenciával.

- Két különböző amplitúdójú és frekvenciájú, n periódusnyi szinuszipulzus.



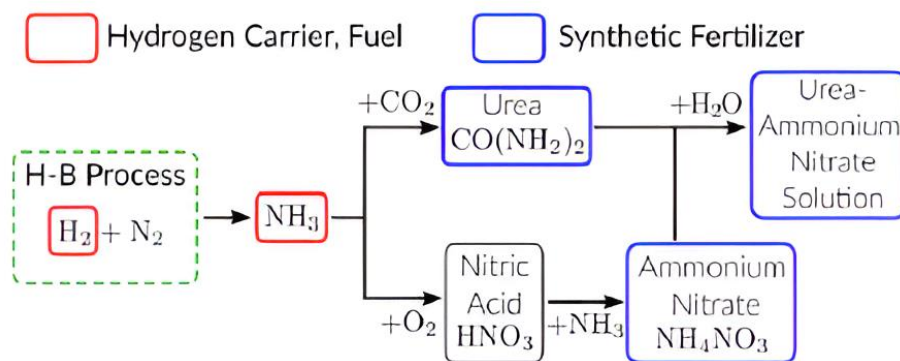
20. ábra: Két különböző amplitúdójú és frekvenciájú, n periódusnyi szinuszipulzus és ezek összege.

- Két különböző amplitúdójú és frekvenciájú, n periódusnyi szinuszipulzus, melyek amplitúdója és frekvenciája minden periódus után változik.



21. ábra: Két különböző amplitúdójú és frekvenciájú, n periódusnyi szinuszipulzus, melyek amplitúdója és frekvenciája minden periódus után változik és ezek összege.

Felmerülhet a kérdés, hogy lehetne-e az ammónia helyett rögtön a jelenleg belőle gyártott, nagy mennyiségben szükséges vegyületeket szintetizálni például a 18. ábrán bemutatott ureát vagy ammónium-nitrátot. Az ilyen vegyületek közvetlen előállítását előnyös jelentene az ipar számára, hiszen csökkentené a további átalakítási lépések számát és költségeit.



22. ábra: Az ammónia további átalakítása.

6. Összefoglalás

Az ammónia kiemelkedően fontos vegyület a vegyiparban, amelyet elsősorban műtrágyák, műanyagok és gyógyszerek előállítására használnak, valamint potenciális energiahordozóként is számontartják. Az ipari ammóniatermelést jellemzően a Haber-Bosch-eljárással végzik, amelyhez magas hőmérséklet (400-500 °C) és magas nyomás (200-300 bar) szükséges. A módszer rendkívül energiaigényes, a globális energiafogyasztás kb. 2%-át teszi ki, és jelentős CO₂-kibocsátással is jár. Dolgozatomban szonokémiai reaktorban kísérlem meg az ammónia előállítását, egyetlen gömbszimmetrikus buborék modellezésével, amelyben összeroppanás során extrém nyomás és hőmérséklet alakul ki úgy, hogy eközben a reaktorban nincs szükség ilyen szélsőséges körülményekre.

A 2. fejezetben bemutattam a kutatás során alkalmazott matematikai modellt, amely két fő elemből áll: a fizikai és a kémiai modellből. A fizikai modell a buborék méretének időbeli változásait írja le, a kémiai modell pedig a buborékban lezajló reakciókat modellezi. A buboréksugár változását a módosított Keller-Miksis-egyenlettel követtem nyomon, amely figyelembe veszi a nyomásváltozásokat és a folyadék ettől függő tulajdonságait. A kémiai reakciók sebességét a módosított Arrhenius-egyenlet alapján számoltam, a nyomásfüggő és harmadik test reakciók figyelembevételével.

A 3. fejezetben ismertettem a numerikus módszert és a szimulációs paramétereket. Bruteforce módszert alkalmaztam a különböző paraméterkombinációk vizsgálatára. A vizsgálat során a buboréksugarat 1-500 µm, a gerjesztési nyomásamplitúdót pedig 1,2-1020 bar között

változtattam. Az alapnyomást 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 és 1000 bar, a gerjesztési frekvenciát pedig 10, 25 és 50 kHz értékekre állítottam. A számításokat Pythonban végeztem, a `solve_ivp` függvényt használva a merev differenciálegyenlet-rendszerek megoldásához. Minden szimuláció időben maximum 10000 másodpercen keresztül futott vagy ha az egyensúly korábban beállt, az ahhoz szükséges ideig.

A 4. fejezetben az energiaigény és a kémiai kihozatal fogalmát részleteztem. Az energiaigény meghatározásához kiszámoltam az összes befektetett energiát (a buborék kitérítéséhez, az alapnyomás előállításához és a hidrogén előállításához szükséges energia) és elosztottam a keletkezett ammónia tömegével. A hidrogén előállításához 31,96 GJ/t energiaigényt feltételeztem.

Az 5. fejezetben részletesen bemutattam a szimulációk eredményeit. Először 25 kHz-es frekvencia és 1 bar alapnyomás mellett vizsgáltam a buboréksugár és gerjesztési nyomásamplitúdó energiaigényre gyakorolt hatását. Az optimális megoldást 43 μm buboréksugárnál és 2 bar nyomásamplitúdónál tapasztaltam, ami 560,5 GJ/t volt. Ezután az alapnyomás növelésének hatását vizsgáltam. 10 bar alapnyomásnál és 25 kHz frekvenciánál 352,5 GJ/t energiaigényt értem el, ahol az egyensúlyi buboréksugár 185 μm , a gerjesztési nyomásamplitúdó pedig 25,8 bar volt. A gerjesztési frekvencia (10 kHz, 25 kHz, 50 kHz) változtatása is jelentős hatással volt az energiaigényre. A legjobb eredményt 10 kHz frekvenciával és 10 bar alapnyomáson értem el, ahol az energiaigény 310,0 GJ/t volt, 293 μm buboréksugárnál és 17,5 bar nyomásamplitúdónál. Ez az érték még mindig kb. 8-szorosa a Haber-Bosch-eljárás energiaigényének. A 50 kHz-es frekvenciánál az optimális energiaigény 405,5 GJ/t-ra nőtt, ami azt jelzi, hogy az alacsonyabb frekvenciák kedvezőbbek az energiahatékonyság szempontjából.

Az eredmények értékelésénél megállapítottam, hogy a buboréksugár, az alapnyomás és a gerjesztési frekvencia – pontos meghatározása minimalizálhatja az energiaigényt, ami csökkentheti a gyártás költségeit és környezeti hatásait. Az elért eredmények segítséget nyújthatnak a buborékklaszter optimális méreteloszlásának megállapításához. A modell jövőbeni fejlesztése során érdemes lehet figyelembe venni a víz párolgásának hatásait, illetve más folyadékokat is tesztelni, amelyek kedvezőbb reakcióközeget nyújthatnak. Az oxigén jelenlétének figyelembevételével új reakcióutak válhatnak elérhetővé, például hidrogén-peroxid-képződés. A gerjesztési frekvencia és függvényalak változtatása szintén további javulást eredményezhet. Elérhető lehet a reaktorban az ammóniából készült vegyületek, például

az urea vagy ammónium-nitrát közvetlen szintézise, ami az ipar számára költséghatékonyabb, egyszerűbb gyártási folyamatot biztosíthat.

Felhasznált irodalom

- [1] International Energy Agency (IEA). Ammonia Technology Roadmap: Executive Summary, 2021.
- [2] Muzammil, I., Kim, Y. N., Kang, H., Dinh, D. K., Choi, S., Jung, C., Song, Y. H., Kim, E., Kim, J. M., & Lee, D. H. (2021). Plasma Catalyst-Integrated System for Ammonia Production from H₂O and N₂ at Atmospheric Pressure. *ACS Energy Letters*, 6, 3004–3010.
- [3] Hydrogen Europe. (2023). *Clean Ammonia in the Future Energy System*. Hydrogen Europe.
- [4] Valera-Medina, A., Xiao, H., Owen-Jones, M., David, W. I. F., & Bowen, P. J. (2018). Ammonia for power. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 69, pp. 63–102). Elsevier Ltd.
- [5] D. R. MacFarlane, P. V. Cherepanov, J. Choi, B. H. R. Suryanto, R. Y. Hodgetts, J. M. Bakker, F. M. F. Vallana, és A. N. Simonov. A Roadmap to the Ammonia Economy. Joule 4
- [6] Ghavam, S., Vahdati, M., Wilson, I. A. G., & Styring, P. (2021). Sustainable Ammonia Production Processes. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 9). Frontiers Media S.A.
- [7] Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Al-Murisi, M., Shehata, N., Alami, A. H., Radwan, A., Wilberforce, T., Chae, K. J., & Sayed, E. T. (2023). Recent progress in Green Ammonia: Production, applications, assessment; barriers, and its role in achieving the sustainable development goals. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 277). Elsevier Ltd.
- [8] Ausfelder, F., Oze, E., Luisa, H., & López González Editor, F. (n.d.). *Perspective Europe 2030 Technology options for CO₂-emission reduction of hydrogen feedstock in ammonia production*
- [9] Ripepi, D., Zaffaroni, R., Schreuders, H., Boshuizen, B., & Mulder, F. M. (2021). Ammonia Synthesis at Ambient Conditions via Electrochemical Atomic Hydrogen Permeation. *ACS Energy Letters*, 6(11), 3817–3823.
- [10] Bartels, J. R. (2008). *A feasibility study of implementing an Ammonia Economy*.
- [11] Reichle, S., Felderhoff, M., & Schüth, F. (2021). Mechanocatalytic Room-Temperature Synthesis of Ammonia from Its Elements Down to Atmospheric Pressure. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60(50), 26385–26389.

- [12] Sun, X., Chen, S., Liu, J., Zhao, S., & Yoon, J. Y. (2020). Hydrodynamic Cavitation: A Promising Technology for Industrial-Scale Synthesis of Nanomaterials. *Frontiers in Chemistry*, 8.
- [13] Ganz, S. (2015). *Cavitation: Causes, Effects, Mitigation and Application*.
- [14] Kalmár, C., & Hegedűs, F. (2023). Energy Dissipation and Chemical Yield of an Ultrasound Driven Single Bubble. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, 67(1), 44–50.
- [15] Kurz, T., Parlitz, U., Kaatze, U., & Oscillations, I. (n.d.). *Oscillations, Waves, and Interactions Sixty Years Drittes Physikalisches Institut A Festschrift*.
- [16] Doinikov, A. A. (2005). *Bubble and particle dynamics in acoustic fields: modern trends and applications*. Research Signpost.
- [17] Supeno és P. Kruus. Fixation of nitrogen with cavitation. *Ultrason. Sonochem.* 9: 53-59, 2002.
- [18] Kubicsek, F., & Hegedűs, F. (n.d.). *Assessment of the energy efficiency of ammonia production by microbubbles*. (submitted)
- [19] Killingsworth, N. J., McNenly, M. J., Whitesides, R. A., & Wagnon, S. W. (2020). Cloud based tool for analysis of chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 221, 170–179.
- [20] W. Lauterborn és T. Kurz. Physics of bubble oscillations, *Rep. Prog. Phys.* 73: 106501, 2010.
- [21] C. Kalmár, T. Turányi, I. G. Zsély, M. Papp és F. Hegedűs. Sonochemical reactions, when, where and how: Modelling approach. In: *Energy Aspects of Acoustic Cavitation and Sonochemistry* (pp. 49-77.). Ed: K. Kerboua, O. Hamdaoui, 2022.
- [22] I. Rañiquel, C. Weber, B. Lehmann és A. Voss. Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties. *Energy* 30 (13): 2487–2504, 2005.