

Mikrobuborékokkal történő ammóniatermelés energiahatékonyságának vizsgálata

Szerző: Kubicsek Ferenc

Konzulens: Dr. Hegedűs Ferenc

Budapest, 2024.04.29.

2025. évi OTDK konferencia



A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-2-III-BME-117 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani konzulensemnek, Dr. Hegedűs Ferencnek a tudományos diákköri dolgozatom írása során nyújtott szakmai támogatásért, illetve Kozák Áronnak a Pythonban való programozás kapcsán nyújtott segítségért. Köszönettel tartozom továbbá a családomnak, akik támogatnak az egyetemi tanulmányaim során.

Tartalom

Absztrakt.....	7
Abstract.....	8
1. Bevezetés	9
2. A matematikai modell	13
2.1. A reakciók általános modellje	13
2.2. Harmadiktest-reakciók.....	15
2.3. Nyomásfüggő reakciók.....	16
2.3.1. Lindemann-típusú nyomásfüggő reakciók	19
2.3.2. Troe-típusú nyomásfüggő reakciók	19
2.3.3. SRI-típusú nyomásfüggő reakciók	19
2.3.4. PLOG-reakciók.....	20
2.4. Duplikált reakciók	20
2.5. Irreverzibilis reakciók.....	21
2.6. Az alkalmazott modell a kezdetben tiszta nitrogént és hidrogént-tartalmazó buborékra	22
2.7. A teljes buborékmodell.....	22
2.8. Néhány szó az alkalmazott kémiai modellről	27
3. A numerikus módszer és az alkalmazott paraméterek	28
4. Az energiahatékonyság és a kémiai kihozatal fogalma.....	30
5. Eredmények	32
5.1. Eredmények víz közegben.....	32
5.1.1. Eredmények kezdetben sztöchiometriai arányú hidrogént és nitrogént tartalmazó buborékkal, légköri alapnyomás esetén.....	32
5.1.2. Az alapnyomás és a kezdeti mólarány változtatásának hatása	35
5.2. A folyadékviszkózitás, a felületi feszültség és a folyadékbeli hangsebesség változtatásának hatása	38
5.2.1. A folyadékviszkózitás és a hangsebesség hatásának vizsgálata	39
5.2.2. A felületi feszültség hatásának vizsgálata	43

5.3. Az eredmények összefoglalása	45
Kitekintés.....	46
Befejezés.....	48
Felhasznált irodalom	51
Melléklet.....	53

Absztrakt

Az ammónia napjainkban globalizált gazdaságunk egyik legmeghatározóbb anyaga. Az ammónia 70 %-át műtrágyagyártáshoz használják fel (mint a műtrágya elsődleges alapanyaga), amely a modern mezőgazdaság szempontjából kiemelten fontos. Emellett az ammónia el is égethető, ezáltal energiahordozóként is használható. Az ammóniát napjainkban a több, mint százéves Haber-Bosch-eljárással gyártják, melynek során hidrogént és nitrogént reagáltatnak egymással katalitikusan. Ehhez magas hőmérsékletre (500 °C) és nyomásra (400 bar) van szükség, ami miatt az eljárás rendkívül veszélyes és költséges. Az ammónia emellett a földgázfogyasztás 20 %-áért is felel, mivel a gyártásához szükséges hidrogént többségében metánból állítják elő. Ezért a karbonsemlegességre való törekvés feltétele, hogy megoldjuk a zöld ammónia problémáját.

Céлом az ammónia gyártására egy alternatív módszer kidolgozása és energetikai szempontból történő optimalizálása. Az eljárás azon alapul, hogy egy folyadékban lévő, nitrogént és hidrogént tartalmazó buborékokat tágitunk ki és hagyunk szabadon lengeni. A buborékok egyre csökkenő amplitúdóval összeroppannak, majd újra kitágulnak, és az első egy vagy két összeroppanás során a bennük lévő hőmérséklet és nyomás megfelelő lesz az ammónia termelődéséhez. Egy buborékklaszter ugyan több ezer buborékot tartalmaz, azonban az egyszerűség kedvéért csak egyetlen buborékkal dolgozom. A buboréksugár idő szerinti változását a módosított Keller-Miksis-egyenlettel írom le, kiegészítve a kémiai reakciók egyenleteivel, amelyből egy közös differenciálegyenlet-rendszer kapok. Mivel az egyenletrendszer nemlineáris és merev, ezért numerikusan oldom meg egy Python-kód segítségével.

A szimulációk készítése során először az egyensúlyi buboréksugarat és a kezdeti kitágítást, majd az alapnyomást és a kezdeti hidrogén-nitrogén arányt, végül a viszkozitást, a felületi feszültséget és a folyadékbeli hangsebességet változtattam, és vizsgáltam ennek hatását az ammóniatermelés energiahatékonyságára vonatkozóan. Azt tapasztaltam, hogy az alapnyomás csökkentése javítja az energiahatékonyságot, és a hidrogén optimális aránya némileg mindig a sztöchiometriai arány alatt van. A viszkozitás túlzott növelése és a felületi feszültség csökkentése az energiahatékonyságot rontotta, a folyadékbeli hangsebesség növelése viszont javította. Optimális esetben az energiahatékonyság 88,66 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás 2,27-szerese.

Abstract

Ammonia is one of the most decisive materials in our globalized economy. 70 percent of ammonia is used for producing fertilizers (as a primary commodity) which is advantageously important in view of modern agriculture. Furthermore, ammonia can be burnt as well so it can be used as an energy carrier. Nowadays ammonia is produced by the more than hundred-year-old Haber–Bosch process, in the course of which hydrogen and nitrogen are reacted catalytically. It needs high temperature (500 °C) and pressure (400 bar) thus the process is extremely dangerous and expensive. Ammonia is responsible for 20 percent of natural gas consumption because hydrogen (which is necessary to producing ammonia) is mostly generated from methane. That is why any ambition for reaching net-zero carbon emission needs to solve the issue of „green ammonia”.

The main goal is to map out and energetically optimize an alternative way to produce ammonia which is based on that the bubbles in a liquid containing nitrogen and hydrogen are expanded and are oscillating freely. The bubbles are collapsing then expanding with descending amplitude, and during one or two collapses the temperature and the pressure in them will be sufficient to producing ammonia. Although, a bubble cluster contains several thousands of bubbles, but, for convenience, only one bubble is analyzed. The radial oscillation of the bubble is described by the modified Keller–Miksis equation with the equations of the chemical reactions. This gives a system of ordinary differential equations. Because the system is nonlinear and stiff, it is solved numerically with the help of Python.

During the simulations, the parameters were first the equilibrium radius of the bubble and the magnitude of the initial expansion, then the ambient pressure and the initial mole fraction of hydrogen and nitrogen, and finally the viscosity, the surface tension and the sound speed in the liquid. The question was how they affect to the energy efficiency of producing ammonia. Results show that decreasing ambient pressure improves energy efficiency, and the optimal initial mole fraction of hydrogen is always a bit smaller than in the stoichiometric case. Increasing the viscosity extremely and decreasing the surface tension brought the energy efficiency down but increasing the sound speed improved it. In optimal case, the energy efficiency was 88.66 GJ/t, which is 2.27 times higher than the Haber–Bosch process.

1. Bevezetés

Az ammónia napjaink globalizált gazdaságában fontos szerepet játszik [1]. Az ammónia a modern mezőgazdaság számára fontos alapanyag, mivel 70 %-át műtrágyagyártáshoz használják fel, melyek használata a nyári aszályok miatti termés csökkenés enyhítése érdekében szükséges. Az ammóniát salétromsavval közömbösítve ammónium-nitrátot kapunk, amely közvetlenül vagy további feldolgozás után műtrágyaként használható. Emellett az ammónia energiahordozóként is használható, mivel elégethető, olcsó, és biztonságosan tárolható (a hidrogénnel szemben nem tud zárt falú csövekből és tartályokból kiszivárogni, továbbá magasabb hőmérsékleten cseppfolyósodik a hidrogénnél, hiszen míg a hidrogén légköri nyomáson -253 °C -on cseppfolyósodik, addig az ammónia $-33,4\text{ °C}$ -on már cseppfolyós [2]). További előnye, hogy mivel nem tartalmaz szénatomot, ezért égésekor nem keletkezik szén-dioxid, amely üvegházhatású, és szén-monoxid sem, amely mérgező (azonban az égésekor keletkező nitrogén-oxidokat katalizátorral kezelni kell). Az ammóniát emellett felhasználják robbanószerkezetek, műanyagok és szintetikus szálak gyártására is [1].

Az ammóniát napjainkban egy több, mint százéves módszerrel, a Haber-Bosch-eljárással gyártják. Az eljárás során hidrogént és nitrogént reagáltatnak egymással katalitikusan egy tartályban. Mivel a reakciók megfelelő sebességén tartásához magas hőmérséklet (500 °C), az ammónia bomlásának megakadályozásához pedig magas nyomás (400 bar) szükséges [3], ezért az eljárás rendkívül drága és veszélyes. Az alapanyagként használt nitrogént a levegőből szűrik ki, míg a hidrogént többségében a földgázból kinyert metánból állítják elő [4] (az eljárás egészét ekkor első generációs ammóniagyártásnak nevezzük [5]). A földgáz használatának hátránya, hogy az eljárás magas, közel $2,4\text{ t CO}_2/\text{t}$ szén-dioxid-kibocsátással jár [1] (ez a világ szén-dioxid-kibocsátásának 1,6 %-a [4]). Összevetésként: 4 Amennyiben az ammóniához szükséges hidrogént megújuló energiaforrás alkalmazásával állítják elő (például napelem segítségével végzett vízbontással), akkor az eljárás kevésbé lesz környezetszennyező, és ekkor második generációs ammóniagyártásról beszélhetünk [5]. További előny ebben az esetben, hogy mivel ekkor nem szükséges hozzá földgáz, ezért enyhül az Európai Unió és Magyarország energiafüggősége. A harmadik generációs ammóniagyártás eliminálja a Haber-Bosch-eljárást is, és például direkt elektrokémiai úton konvertálja át a nitrogént és a hidrogént ammóniává [5], ez azonban többek között olyan nehézségekkel jár, hogy a végterméket (az ammóniát) nehéz az elektrolitoktól elválasztani. Fenntarthatósági és energiafüggőségi szempontból fontos cél azonban, hogy az ammóniagyártás esetén minél előbb a harmadik generációs módszer kerüljön túlsúlyba, mivel a direkt ammóniagyártás nem igényel földgázt és mérsékelten szennyezi csak

a környezetet (ez a módszer kedvez a legjobban a zöld ammóniagyártásnak [5], amely a karbonsemlegesség elérésének szempontjából szükséges).

A következő kérdés az, hogy milyen módszerrel és milyen paraméterek mellett lehet a Haber-Bosch-eljárást helyettesíteni oly módon, hogy az energiahatékonyság a Haber-Bosch-eljárásénál kedvezőbb legyen (azonos mennyiségű ammónia előállítása kevesebb energiát igényeljen). Egy lehetséges módszer erre, hogy kavitációs buborékokat alkalmazunk. A hidrodinamikai kavitáció jelensége során egy folyadékban a nyomás lokálisan olyan alacsonyra csökken, hogy a folyadék helyileg elforr, és benne buborékok keletkeznek, amelyek nagyobb nyomású térrészbe érve összeroppannak. Ez roncsolja a legtöbb áramlástechnikai gépet és rendszert (például a szivattyú járókereket, a hajócsavart, illetve akár csővezetéseket is), ezért általában kerülendő. Azonban elég nagy összeroppanás esetén a buborékban olyan nagyra nő a hőmérséklet és a nyomás, hogy az kémiai reakciókat indukál, melynek során ammónia keletkezik [6-8]. A jelenség létrehozható például ultrahang segítségével, akusztikus gerjesztéssel (akusztikus kavitáció [9]), innen ered a tudományterület neve: szonokémia [10]. Egy szonokémiai reaktort mutat az 1. ábra. A reaktorhoz tartozik egy folyadékkád, amelyben víz vagy valamilyen vivőközeg van. Ebbe a közegbe belehelyezzük a reaktorfejet, amely adott nyomásprofilú (jellemzően szinuszos) ultrahanggal gerjeszti a folyadékot, ezzel akusztikus kavitációt előidézve, amely a kémiai reakciók létrejöttét elősegíti. A módszer előnye, hogy a reaktoron kívül nincs szükség nagy nyomásra és hőmérsékletre, így a berendezés sokkal kevésbé veszélyes, mint a Haber-Bosch-eljárás esetén. A reaktornak fontos paramétere a gerjesztési frekvencia (jellemzően 20-1000 kHz) és amplitúdó (jellemzően 1-2 bar), melyekből több reaktorfej alkalmazása esetén akár több is lehet (ekkor a kezdeti fáziskülönbséget is meg kell adni az egyes nyomásgerjesztések között, ezzel kapcsolatban konzulensem, Dr. Hegedűs Ferenc hatdimenziós paraméterterre készített paramétert tanulmányt, amelyből cikket írt [11]).



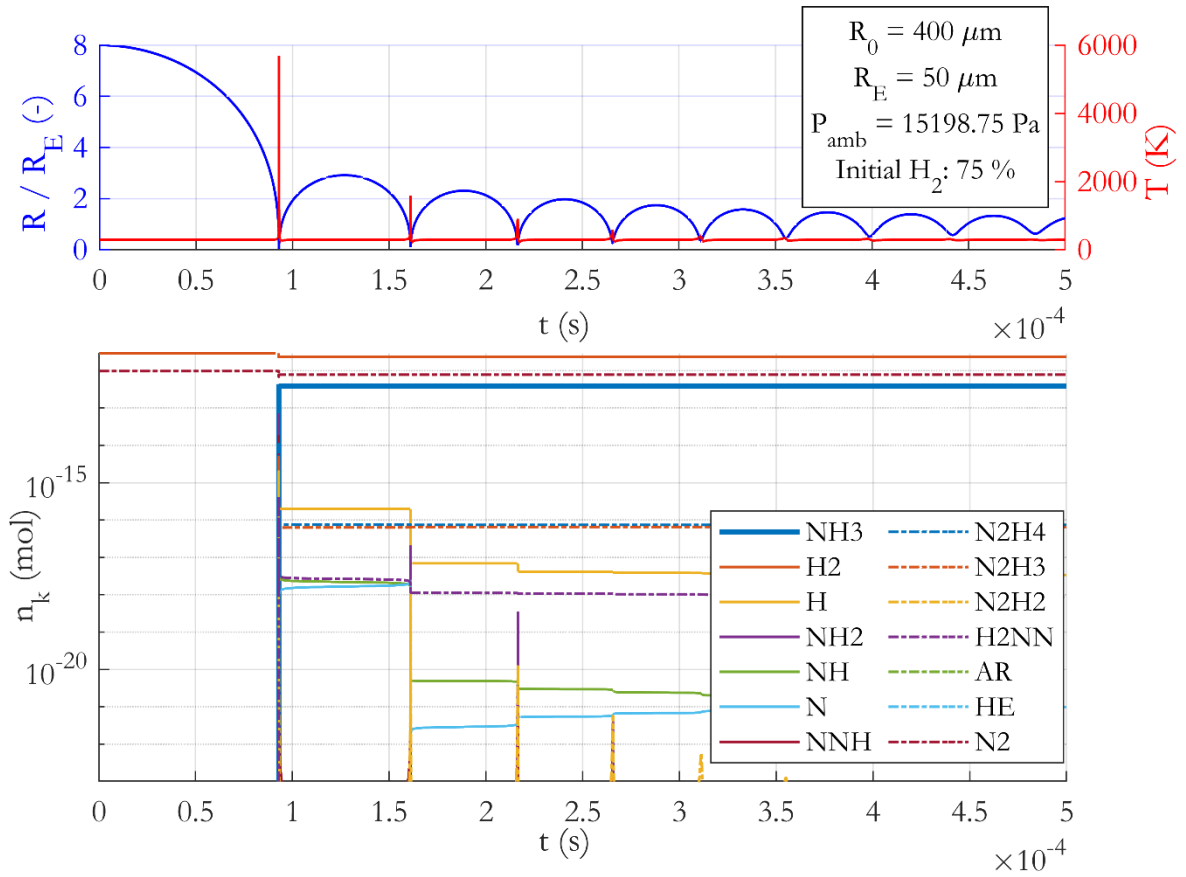
1. ábra: Egy szonokémiai reaktor. © www.hielscher.com 2016

Jelen dolgozat célja numerikus szimulációk segítségével egy vízben lévő buborékban az ammóniatermelés energiahatékonyságának vizsgálata és optimalizálása. Ugyan egy folyadékban általában több ezer vagy több tízezer buborék található, amelyek klaszterekben rendeződnek [12, 13], azonban ennek szimulálása túl számításigényes lenne, mivel akkor a buborékok közötti egymásra hatást (csatolást) is figyelembe kellene venni. A numerikus szimulációk készítésével kapcsolatban továbbá fontos tudni, hogy a probléma megoldása még egyetlen buborék esetén sem egyszerű, mivel a reakciómechanizmus összetett és merev. Ezért a kutatás során BME GPK Hidrodinamikai Rendszerek Tanszék Szonokémia Kutatócsoportja együttműködik az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriumával (Prof. Turányi Tamás). A szimulációk során a buborékot gömbszimmetrikusnak feltételezem, amely kezdetben nitrogént és hidrogént tartalmaz adott mólarányban. A gömbszimmetria azért fontos, mert a gömbi alaknak a legjobb az energiafókuszáltsága. (A gömbi alak stabilizálásának lehetőségeit Dr. Klapcsik Kálmán, a Szonokémia Kutatócsoport adjunktusa vizsgálja.) A szimulációk készítése során a párolgást és a kondenzációt nem veszem figyelembe, mivel vannak elhanyagolható telítési gőznyomással rendelkező folyadékok. Emellett a folyamat gyorsasága miatt a diffúziót is elhanyagolom. A buborékot a vizsgálat kezdetén izotermikusan

tágítom ki, majd hagyom szabadon lengeni. A kitágítás módja itt nem lényeges, csupán az ehhez szükséges munkavégzést veszem figyelembe (a kitágítás lehetséges módjairól a Kitekintés fejezetben lesz szó). Az egyensúlyi állapot (konstans, egyensúlyi buboréksugár) beállta után a keletkezett ammónia mennyisége leolvasható, amelyből a kitágítási energia alapján az energiahatékonyság kiszámítható. Egyetlen, kezdetben kitágított, majd radiálisan pulzáló buborék ammóniatermelésének energiahatékonyságát egy 2002-es cikk 882353 GJ/t-ra becsüli [14], amelyet saját szimulációk segítségével 265 GJ/t-ra javítottam [3], célom tehát ezt tovább javítani.

A 2. ábra egy, a kezdeti kitágítás után szabadon lengő buborék időgörbéit mutatja. Az ábra felső felén a kék görbe a relatív buboréksugarat ábrázolja az idő függvényében (buboréksugár és egyensúlyi buboréksugár hányadosa), míg a piros görbe a hőmérsékletre vonatkozik. Az ábra alsó felén pedig az egyes anyagok anyagmennyisége látható a buborékban, melyek közül az ammóniát vastag kék vonallal jelöltem. Az 50 μm egyensúlyi sugarú buborékot kezdetben 8-szorosára tágítottam ki (tehát a kezdeti sugár 400 μm). Az alapnyomás a légköri nyomás (101325 Pa) 15 %-a, amely 15198,75 Pa, míg a kezdeti gázkeverékben 75 % hidrogén és 25 % nitrogén található. Mivel az ammónia termelődése csak az első összeroppanáskor intenzív, ezért nem szükséges a képen láthatónál tovább szimulálni. Az eljárás során $3,833 \cdot 10^{-13}$ mol ammónia keletkezett, a buborék kitágításához és a hidrogén előállításához pedig $4,358 \cdot 10^{-6}$ J energia volt szükséges. A későbbiekben bemutatásra kerülő képlettel számolva a folyamat energiahatékonysága 668,84 GJ/t, amely a Haber-Bosch-eljárás 17,11-szerese. (A Haber-Bosch-eljárás energiahatékonysága a víz elektrolízisével nyert hidrogén esetén 39,1 GJ/t [15], de hasonló érték található [16]-ban is: 12000 kWh/t, ami 43,2 GJ/t. Ezzel szemben például az acél esetén az előállítás energiahatékonysága 19,4 GJ/t, cement esetén pedig 2,4 GJ/t [1]. A dolgozat további részében a Haber-Bosch-eljárás energiahatékonyságára vonatkozóan a [15] szerinti értékkel fogok számolni.)

Az előbbiek alapján kijelenthető, hogy az energiahatékonyság a Haber-Bosch-eljárásénál kedvezőtlenebb. Tavalyi TDK-dolgozatomban megmutattam [17], hogy a buboréksugár, a kezdeti kitágítás, a kezdeti hidrogén-nitrogén arány és az alapnyomás változtatásával az energiahatékonyság jelentősen javítható. Jelen dolgozatban ezek mellett a viszkozitás, a felületi feszültség és a folyadékbeli hangsebesség változtatásának hatását is vizsgálni fogom. A viszkozitás azért érdekes, mivel az egyenesen arányos a Reynolds-szám reciprokával, a folyadékbeli hangsebesség pedig azért, mert arányos a Mach-számmal.



2. ábra: Egy folyadékban lévő buborék relatív buboréksugár- és hőmérséklet-idő görbéje (fent), illetve a buborékban lévő anyagok anyagmennyisége az idő függvényében (lent).

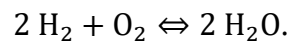
2. A matematikai modell

2.1. A reakciók általános modellje

A buborékok matematikai modellje két részre bontható: fizikai és kémiai modellre [18]. A kémiai modell főképpen a reakciókinetikával foglalkozik. A (2.1) egyenlet egy általános reakciómechanizmust mutat, amelyben K anyag és I reakció van:

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

Az egyenletben a ν_{ki} -k jelölik a sztöchiometriai együtthatókat, χ_k pedig a k -adik kémiai anyag vegyjelét vagy képletét. Felső indexben f jelenti az előremenő (forward), míg b a visszafele menő (backward) reakciókat. A (2.1) egyenlet a hidrogén égése és a vízbontás esetén a következő alakot ölti:



Az egyenletben a hidrogénmolekula sztöchiometriai együtthatója 2, az oxigéné 1, a vízé pedig szintén 2. A következő lépés az egyes kémiai reakciók reakciós rátáinak kiszámítása (q_i). A

reakciós ráta azt mutatja meg, hogy egy másodperc alatt az adott reakció hányszor játszódik le (amennyiben negatív, akkor a visszafelé menő reakció van túlsúlyban). A reakciós rátákat a következőképpen határozhatjuk meg:

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

ahol k_{f_i} és k_{b_i} jelölik az i -edik az előre- illetve visszafelé menő reakciók rátájának együtthatóit (ezek kiszámítási módját később fogom ismertetni), c_k pedig a k -adik anyag moláris koncentrációját. A reakciós rátából kiszámíthatóak az $\dot{\omega}_k$ produkciós ráták, amelyek az egységtérfogatban az anyagmennyiség egységnyi idő alatti, a reakciók következtében történő megváltozását fejezik ki:

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

Az egyenletben a változó fölé írt pont az idő szerinti deriválást jelöli, a v_{ki} együtthatókat pedig a következőképpen számíthatjuk ki: $v_{ki} = v_{ki}^b - v_{ki}^f$.

A kiterjesztett Arrhenius-egyenlet alapján az előrefelé menő reakciós ráták együtthatói:

$$k_{f_i} = A_i \cdot T^{b_i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R_g \cdot T}\right), \quad (2.4)$$

ahol A_i az exponenciális együttható, b_i a hőmérséklet kitevője, E_i az aktiválási energia, R_g az univerzális gázállandó, és T az abszolút hőmérséklet. Az Arrhenius-paraméterek értékei (A_i , b_i , E_i) a Melléklet 10. táblázatában találhatóak.

A visszafelé menő reakciós ráták együtthatóit a legtöbb szonokémiai cikktől eltérő módon számítjuk ki [18]. Ehhez először definiáljuk a K_{c_i} egyensúlyi reakciós konstansokat:

$$K_{c_i} = \frac{k_{f_i}}{k_{b_i}}. \quad (2.5)$$

Az egyensúlyi konstansokat a (2.6) képlettel számíthatjuk ki:

$$K_{c_i} = K_{p_i} \cdot \left(\frac{P_{atm}}{R_g \cdot T}\right)^{\sum_{k=1}^K v_{ki}}, \quad (2.6)$$

ahol P_{atm} az atmoszférikus nyomás, míg a K_{p_i} értékeket a következőképpen kapjuk:

$$K_{p_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R_g} - \frac{\Delta H_i}{R_g \cdot T}\right). \quad (2.7)$$

Az i -edik reakcióban az entrópia (S), illetve az entalpia (H) megváltozása (Δ jelzi a megváltozást):

$$\frac{\Delta S_i}{R_g} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \cdot \frac{S_k}{R_g}, \quad (2.8)$$

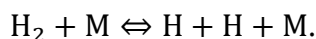
$$\frac{\Delta H_i}{R_g \cdot T} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \cdot \frac{H_k}{R_g \cdot T}. \quad (2.9)$$

ahol a k -adik anyag T abszolút hőmérsékleten vett entrópiája S_k , illetve entalpiája H_k .

A legtöbb reakció elég pontosan leírható az Arrhenius-egyenlettel, de van néhány reakció, ahol bonyolultabb modell szükséges. Ezeket a 2.2-2.5. pontokban fogom ismertetni.

2.2. Harmadiktest-reakciók

A harmadiktest-reakciók olyan reakciók, amelyekhez szükséges egy, a reakcióban részt nem vevő molekula, gyök vagy atom jelenléte, amely azonnal el tudja nyelni a reakció során keletkezett energiát. Általában bármelyik molekula, gyök vagy atom megfelelő ehhez, de hatékonyabb az elnyelés nagyobb méret esetén. Ennek számszerűsítése érdekében vezették be a harmadiktest-hatékonysági faktort, amely nitrogénmolekulára 1, vízre 12 (de ez reakciónként különböző lehet az egyes anyagokra). A reakció egyenletében „+M” jelzi, hogy egy harmadik anyag is szükséges a reakcióhoz, amely ténylegesen nem vesz részt benne. Például a hidrogénmolekula atomokra bomlása ilyen reakció:



A harmadiktest-reakciókban a (2.2) egyenlet alapján számolt reakciós rátákat be kell szorozni a (2.11) egyenletben látható faktorial, és a produkciós rátákat is ezek alapján kell számolni:

$$q'_i = q_i \cdot [M], \quad (2.10)$$

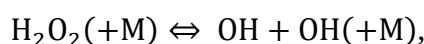
$$[M] = \sum_{k=1}^K \alpha_{ki} \cdot c_k, \quad (2.11)$$

ahol q'_i a módosított reakciós ráta, $[M]$ a harmadiktest-anyagok effektív összkoncentrációja, és α_{ki} a harmadiktest-hatékonysági faktorok mátrixa. A harmadiktest-hatékonysági faktorok a Melléklet 11. táblázatában találhatók (mivel a legtöbb esetben ez 1, ezért a táblázatban csak az 1-től eltérő értékek szerepelnek).

2.3. Nyomásfüggő reakciók

A harmadiktest-reakciók között vannak olyan reakciók, amelyek esetén a reakciós ráta együtthatója nem csak a hőmérséklettől, hanem a nyomástól is függ. Ezek két fő típusa az egymolekulás (vagy keletkezés-bomlás típusú) reakciók, illetve a kétmolekulás reakciók. Az egymolekulás reakciók esetén a reakcióegyenlet valamelyik oldalán egyetlen anyag van, míg a másik oldalán legalább kettő (pontosan ezért hívják keletkezés-bomlás típusú reakciónak). Ezzel szemben a kétmolekulás reakciók esetén mindkét oldalon legalább kétféle anyag található. E két típus esetén a reakciós rátát a nyomás függvényében a 3-4. ábrák mutatják. Az ábrák alapján látható, hogy az egymolekulás reakciók esetén a nyomás növelésével a reakciós ráta nő, majd az egy idő után aszimptotikusan beáll egy konstans értékre. Ezzel szemben a kétmolekulás reakciók esetén a nyomás növelésével a reakciós ráta együtthatója csökken, majd aszimptotikusan beáll. A jelen dolgozatban használt reakciómechanizmus csak keletkezés-bomlás típusú reakciókat tartalmaz, így azokra a 3. ábrán látható trend lesz jellemző.

Az egy- és a kétmolekulás nyomásfüggő reakciók leírására több különböző modellt használunk: a Lindemann-, a Troe-, az SRI-, és az ezektől jelentősen különböző PLOG-modellt, amelyeket a 2.3.1-2.3.4. pontokban fogok bemutatni (a PLOG-modell esetén a nyomásfüggést az 5. ábra mutatja). A négy modell közül úgy történik a választás, hogy a 3-5. ábrákon látható ábrákhoz hasonló diagramokat készítünk. Ezután összevetjük a diagramokat a mérési eredményekkel, és a legjobb egyezés alapján választunk modellt. A Lindemann-, a Troe- és az SRI-modell alkalmazása esetén a nyomásfüggő reakciókat zárójelbe tett „M” betűvel jelöljük, így megkülönböztetve őket a csak hőmérsékletfüggő harmadiktest-reakcióktól:



míg a PLOG-reakciók esetén a reakcióban nincs külön jelölve a reakciótípus, azonban a később ismertetett PLOG-paraméterek megadása segíti a felismerést.

Lindemann-, Troe- és SRI-modell esetén létezik egy felső nyomáshoz (k_∞) tartozó és egy alsó nyomáshoz (k_0) tartozó reakciós ráta, amelyet a felső, illetve az alsó nyomáshoz tartozó az Arrhenius-paraméterekből lehet kiszámítani:

$$k_\infty = A_\infty \cdot T^{b_\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_\infty}{R_g \cdot T}\right), \text{ illetve} \quad (2.12)$$

$$k_0 = A_0 \cdot T^{b_0} \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{R_g \cdot T}\right). \quad (2.13)$$

Egymolekulás reakcióknál a reakciós ráta együtthatója:

$$k'_{fi} = k_{\infty} \cdot \frac{P_r}{1+P_r} \cdot F, \quad (2.14)$$

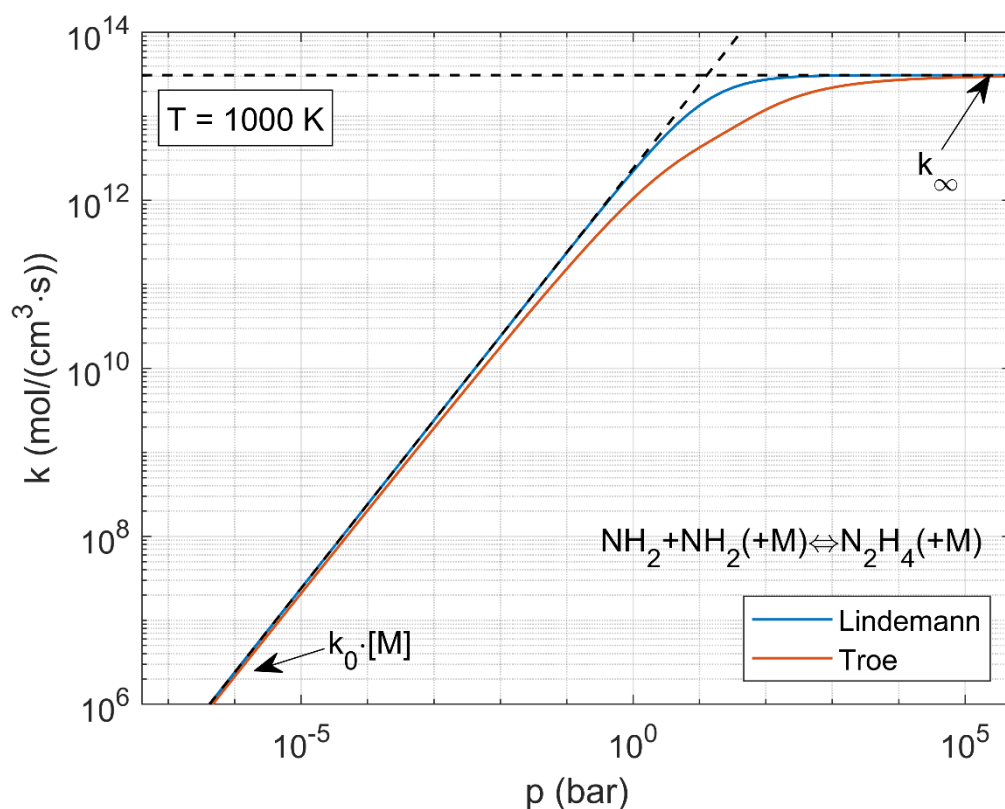
kétmolekulás reakciónál pedig

$$k'_{fi} = k_0 \cdot \frac{1}{1+P_r} \cdot F, \quad (2.15)$$

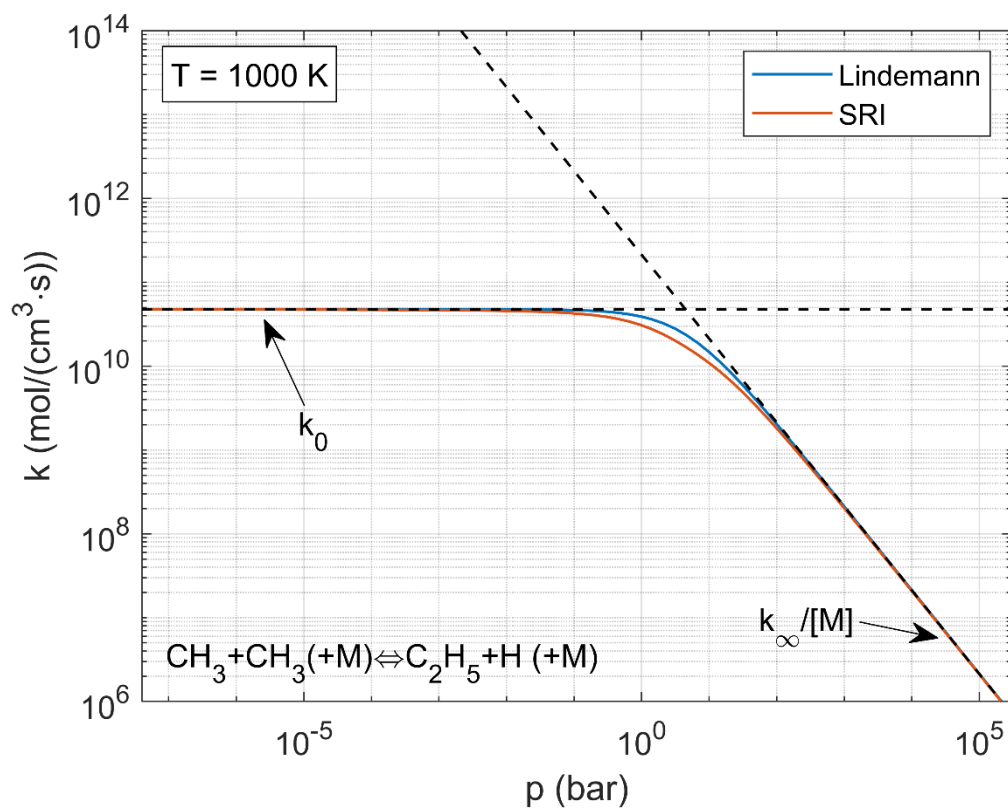
ahol a redukált nyomás (P_r):

$$P_r = \frac{k_0}{k_{\infty}} \cdot [M]. \quad (2.16)$$

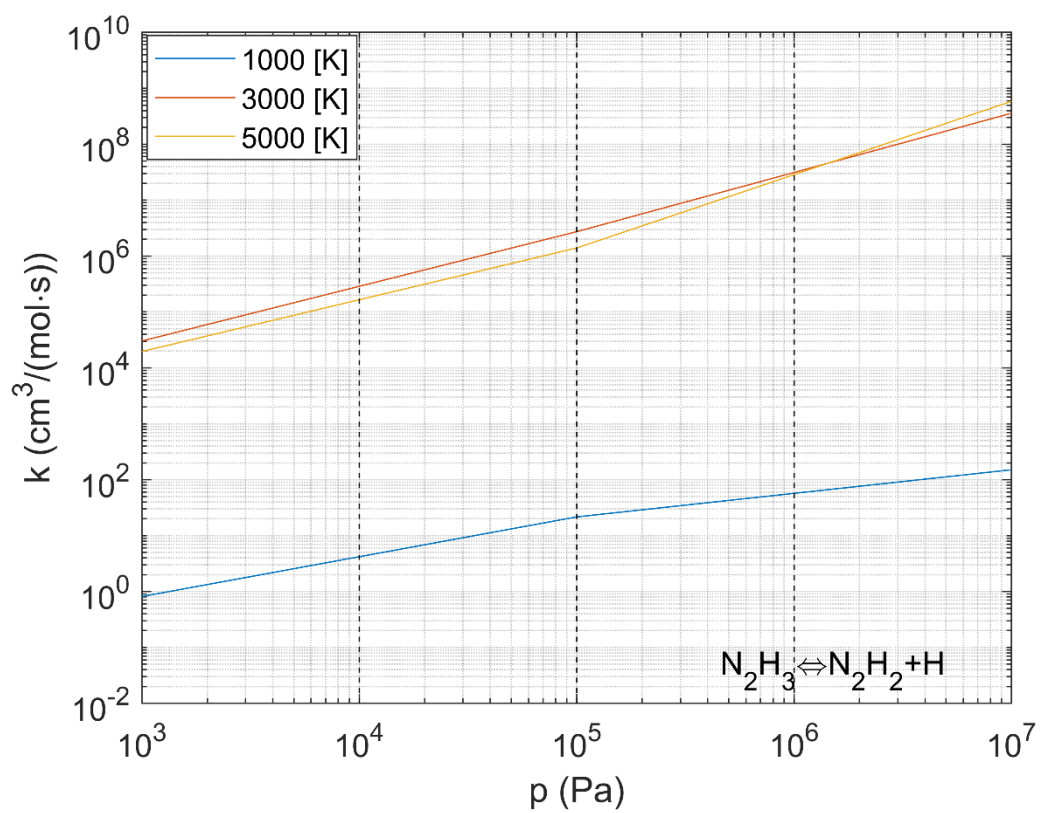
A (2.16) képletben $[M]$ továbbra is a (2.11) egyenlet alapján számolt effektív összkoncentráció. A 3-4. ábrák alapján látható, hogy egymolekulás reakciónál $p \rightarrow \infty$ -re esetén $k'_{fi} \rightarrow k_{\infty}$, illetve $p \rightarrow 0$ -ra esetén pedig $k'_{fi} \rightarrow k_0 \cdot [M]$, míg kétmolekulás reakciónál $p \rightarrow \infty$ -re $k'_{fi} \rightarrow k_{\infty}/[M]$, $p \rightarrow 0$ -ra pedig $k'_{fi} \rightarrow k_0$. A k'_{bi} értékeket pedig a (2.5)-(2.9) egyenletekből határozhatjuk meg. Mivel a harmadiktest-effektust a (2.16) egyenletben már figyelembe vettük, ezért nyomásfüggő reakciók esetén a reakciós rátát nem kell a (2.10) egyenletben található faktorról beszorozni. A felső nyomáshatárra vonatkozó Arrhenius-paramétereket a Melléklet 10. táblázatában foglaltam össze a többi reakció Arrhenius-paramétereivel együtt, az alsó nyomáshatárra vonatkozó Arrhenius-konstansok pedig a Melléklet 12. táblázatában találhatók.



3. ábra: Nyomásfüggés egymolekulás reakció esetén.



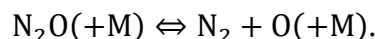
4. ábra: Nyomásfüggés kétmolekulás reakció esetén.



5. ábra: Nyomásfüggés PLOG-reakció esetén.

2.3.1. Lindemann-típusú nyomásfüggő reakciók

A Lindemann-típusú reakciókhoz esetén a két határnyomáshoz tartozó Arrhenius-paramétereken kívül semmilyen más paraméter nem tartozik. Ilyenkor a (2.14) egyenletben (és kétmolekulás reakciók esetén a (2.15) egyenletben) F értéke 1. A Melléklet 10. táblázata alapján az általam használt reakciómechanizmusban az egyedüli példa erre a 158. reakció:



2.3.2. Troe-típusú nyomásfüggő reakciók

A Troe-típusú nyomásfüggő reakciók leírására a két nyomáshatárra vonatkozó Arrhenius-paraméterhármason kívül további, úgynevezett Troe-paraméterekre is szükség van. Ezen reakcióknál F értékét a következőképpen kapjuk:

$$\log_{10} F = \left[1 + \left[\frac{\log_{10} P_r + c}{n - d \cdot (\log_{10} P_r + c)} \right]^2 \right]^{-1} \cdot \log_{10} F_{cent}, \quad (2.17)$$

ahol

$$c = -0,4 - 0,67 \cdot \log_{10} F_{cent}, \quad (2.18)$$

$$n = 0,75 - 1,27 \cdot \log_{10} F_{cent}, \quad (2.19)$$

$$d = 0,14, \quad (2.20)$$

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \cdot \exp\left(\frac{-T}{T^{***}}\right) + \alpha \cdot \exp\left(\frac{-T}{T^*}\right) + \exp\left(\frac{-T^{**}}{T}\right). \quad (2.21)$$

A (2.21) egyenletben az α , T^* , T^{**} és T^{***} értékeket Troe-paramétereknek nevezzük, értékük minden Troe-típusú reakcióra a Melléklet 13. táblázatában található. T^{**} megadása nem kötelező, amennyiben egy reakció esetén nincs megadva, akkor a (2.21) egyenlet jobb oldalán az utolsó tag értéke zérus.

2.3.3. SRI-típusú nyomásfüggő reakciók

Az általam használt reakciómechanizmus ugyan nem tartalmaz SRI-típusú reakciót, azonban a teljesség kedvéért ezt a típust is ismertetem. Egy SRI reakció esetén a két Arrhenius-paraméterhármason kívül öt további paraméterre is szükség van (a, b, c, d, e). Néhány reakció esetén nem adják meg mind az öt értéket, ekkor $d = 1$ és $e = 0$ értendő. Egy SRI-reakció esetén F értékét a (2.22) képletből számíthatjuk ki:

$$F = d \cdot \left[a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right) + \exp\left(-\frac{T}{c}\right) \right]^X \cdot T^e, \quad (2.22)$$

ahol

$$X = \frac{1}{1 + \log^2 P_r}. \quad (2.23)$$

2.3.4. PLOG-reakciók

A PLOG-reakciók esetén a nyomásfüggés jelentősen eltér az eddig ismertetettől: a reakciós ráta együtthatójának logaritmususa 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 nyomásszinthez tartozó előremenő reakciós ráta együtthatója:

$$k_j = k(T, P_j) = A_j T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right). \quad (2.24)$$

A paraméterek között adott j -edik nyomásszint 1 %-os környezetében a reakciós ráta együtthatója k_j . Ha a nyomás a j -edik és a $j + 1$ -edik nyomáshatár között van, a határoktól mért 1 %-os környezeten kívül, akkor a reakciós ráta együtthatója egy logaritmikus interpolációból számítható (innen származik a PLOG kifejezés):

$$\ln k = \ln k_j + \frac{\ln P - \ln P_j}{\ln P_{j+1} - \ln P_j} \cdot (\ln k_{j+1} - \ln k_j). \quad (2.25)$$

Ha pedig a nyomás kívül esik a legkisebb és a legnagyobb megadott nyomáshatáron, akkor a reakciós ráta együtthatóját a (2.25) képlet alapján extrapolációval kell kiszámítani.

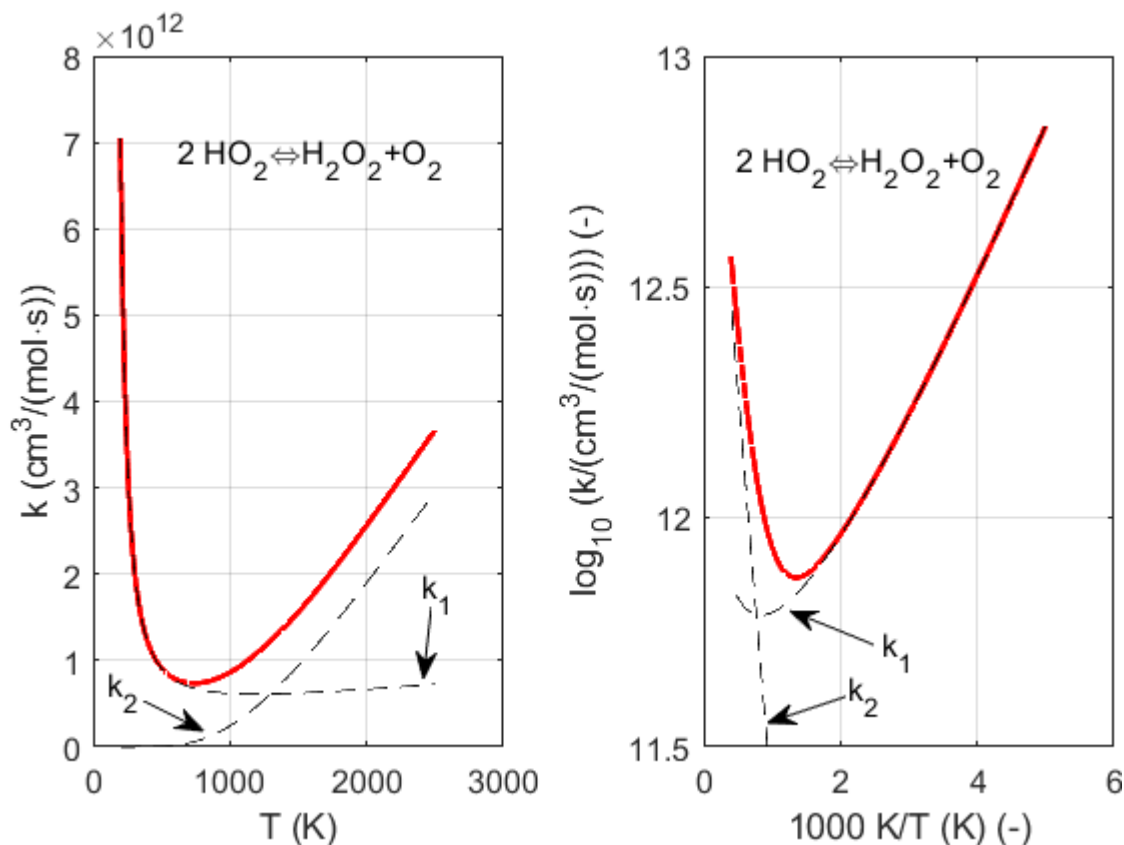
2.4. Duplikált reakciók

A reakciók általában csak a hőmérséklettől és a molekuláris mechanizmusoktól függenek, azonban néhány reakció esetén előfordulhat, hogy két reakció eltérő hőmérsékletfüggéssel, de páronként azonos kiindulási anyagok és végtermékek mellett zajlik le. Ezen reakciókat duplikált reakcióknak hívjuk, és két Arrhenius-paraméterhármassal modellezhetők.

Erre a reakciótípusra az 1. táblázat mutat egy példát. A reakció kétféle hőmérsékletfüggését a 6. ábra mutatja, ahol a reakciós ráták együtthatóit ábrázoltam a hőmérséklet függvényében két, eltérő skálán. Mivel a kétfajta hőmérsékletfüggés jelentősen eltér, ezért előbb külön ki kell számítani az 1-es és a 2-es reakció esetén a reakciós ráta együtthatóját, majd a reakciós ráta 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: Duplikált reakció Arrhenius-paraméterei (példa).



6. ábra: Az előremenő reakciós ráta együtthatója a hőmérséklet függvényében $2 \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ reakció két változata esetén.

2.5. Irreverzibilis reakciók

Vannak olyan reakciók, amelyeknek a visszafelé haladó reakciós rátája elhanyagolhatóan kicsi (a modellben ezek a 183., 207. és 208. reakciók, lásd a Melléklet 10. táblázatában). Ezek neve irreverzibilis reakció. A reakciótípust előremutató nyíllal ($\Rightarrow$) jelöljük a mindkét irányba intenzíven lejátszódó reakcióktól ($\rightleftharpoons$) való megkülönböztetés érdekében. Ezen reakciók esetén a visszafelé menő reakciós ráta együtthatóját 0-val közelítjük (például, ha az i -edik reakció irreverzibilis, akkor $k_{b_i} = 0$).

2.6. Az alkalmazott modell a kezdetben tiszta nitrogént és hidrogént tartalmazó buborékra

Mint korábban említettem, a vizsgált rendszer egyetlen buborékból áll, amely kezdetben egyensúlyi állapotban van, benne egyensúlyi hőmérsékletű és nyomású hidrogénnel és nitrogénnel. A reakcióegyenletekhez szükséges konstansokat a Melléklet 10-19. táblázataiban foglaltam össze (Arrhenius-paraméterek, harmadiktest-együtthatók, PLOG-reakciók paraméterei, illetve a NASA-konstansok és az azokhoz tartozó határhőmérsékletek, amelyekről a későbbiekben lesz szó).

2.7. A teljes buborékmodell

A buborék rezgésének dinamikáját legjobban befolyásoló tényező a folyadék tehetetlensége. Azért tud kialakulni nagy kompressziós ráta, azaz azért csökken nagyon nagyról sokkal kisebbre a buborék sugara, mert a folyadék az összeroppanás során keletkező nagy nyomás miatt áll meg (ez a nyomás a légkörinél akár többeszer nagyobb lehet). Mivel a folyadék nagymértékű térfogatváltozáson megy keresztül, ezért a sűrűségváltozást figyelembe kell venni, így a buboréksugár időfüggése egy másodrendű, nemlineáris közönséges differenciálegyenlettel, a módosított Keller-Miksis-egyenlettel írható le [19]:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c_L}\right) \cdot R \cdot \ddot{R} + \left(1 - \frac{\dot{R}}{c_L}\right) \cdot \frac{3}{2} \cdot \dot{R}^2 = \left(1 + \frac{\dot{R}}{c_L} + \frac{R}{c_L} \cdot \frac{d}{dt}\right) \cdot \frac{(p_L(R,t) - p_\infty(t))}{\rho_L}, \quad (2.26)$$

ahol $R(t)$ a buboréksugár-idő függvény, 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 lévő nyomás p_L . Az ezek közötti összefüggést az alábbi egyenlet írja le:

$$p = p_L + \frac{2 \cdot \sigma}{R} + 4 \cdot \mu_L \cdot \frac{\dot{R}}{R}, \quad (2.27)$$

ahol σ jelenti a felületi feszültséget, μ_L pedig a folyadék dinamikus viszkozitását. A folyadéktér nyomása a buboréktól végtelen távol ($p_\infty(t)$) két részből áll: a statikus P_{amb} nyomásból és a szonokémiai reaktor által kibocsátott harmonikus komponensből. Értéke a következőképpen számítható:

$$p_\infty(t) = P_{amb} + p_A \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t). \quad (2.28)$$

Az egyenletben p_A jelöli a gerjesztés harmonikus komponensének amplitúdóját, f pedig a gerjesztés frekvenciáját. (Mint korábban említettem, lehetséges több frekvenciával is dolgozni,

itt azonban az egyfrekvenciás esetet mutatom be.) Jelen dolgozatban p_A értéke 0 Pa lesz, hiszen a buborékot akusztikusan nem gerjesztem, hanem csupán a folyamat elején tágítom ki.

A reakciós ráták kiszámításához szükség van a hőmérséklet és a nyomás ismeretére a buborékban, amelynek térfogata az oszcilláció miatt pillanatról pillanatra változik, emellett szükséges tudni a gázkeverék entrópiáját és entalpiáját. Az entrópia és az entalpia azonban hőmérsékletfüggő [18] (a nyomástól való függésüket elhanyagolom). A buborékban lévő gázkeveréket ideális gáznak feltételezve a nyomás az alábbi egyenletből számítható:

$$p = M \cdot R_g \cdot T. \quad (2.29)$$

Itt M jelenti a buborékban lévő gázkeverék összkoncentrációját ($M = \sum_{k=1}^K c_k$), R_g pedig az egyetemes gázállandót, melynek értéke 8,31446 J/(mol·K).

A buborék belsejében lévő hőmérséklet idő szerinti deriváltjának kiszámításához a hőtan első főtétele alkalmazom. Tavalyi TDK-dolgozatomban levezettem [17], hogy ez a következő egyenletből számítható:

$$\dot{T} = \frac{-p \frac{\dot{V}}{V} - \sum_{k=1}^K (H_k \cdot \dot{\omega}_k) + \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k \cdot R_g \cdot T + \frac{\dot{Q}_{th}}{V}}{M \cdot \bar{C}_v}. \quad (2.30)$$

Az egyenletben $V = 4 \cdot R^3 \cdot \pi/3$ jelöli a buborék térfogatát, $\dot{Q}_{th}$ a hővezetéssel közölt vagy elvont hőáramot, M a buborékban belül lévő anyagok összkoncentrációját, $\bar{C}_v$ pedig az ezen anyagok átlagos, állandó térfogaton vett mólhőjét (ennek kiszámítási módját később, a (2.38) egyenletben ismertetem).

A következő lépés az egyes anyagok fajlagos hőkapacitásának, entalpiájának, és entrópiájának kiszámítása. Ehhez a NASA-polinomokat alkalmazom [18], amelyek a következőképpen számíthatók:

$$\frac{C_{p,k}}{R_g} = \sum_{n=1}^N a_{n,k} \cdot T^{n-1}, \quad (2.31)$$

$$\frac{H_k}{R_g \cdot T} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{n,k} \cdot T^{n-1}}{n} + \frac{a_{N+1,k}}{T}, \quad (2.32)$$

$$\frac{S_k}{R_g} = a_{1,k} \cdot \ln(T) + \sum_{n=1}^N \frac{a_{n,k} \cdot T^{n-1}}{n-1} + a_{N+2,k}, \quad (2.33)$$

ahol $C_{p,k}$ az állandó nyomás mellett vett mólhő, H_k a k -adik anyag moláris entalpiája, S_k pedig a k -adik anyag moláris entrópiája. A (2.31)-(2.33) egyenletekben $N = 5$, az $a_{n,k}$ együtthatókat

pedig Melléklet 15-18. táblázataiban foglaltam össze (az „L” jelölés az angol low, a „H” pedig a high szóra vonatkozik). Ezen egyenletek használata esetén figyelembe kell venni, hogy a modell csak bizonyos hőmérsékleti határok között validált (T_{low} és T_{high} között), illetve, hogy az egyes anyagok NASA-konstansai egy-egy megjelölt hőmérsékleti határ (T_{mid}) alatt, illetve felett eltérnek: ezen érték alatt az alacsony (low), míg felette a magas (high) hőmérséklethez tartozó NASA-konstansokat kell használni. Az említett hőmérsékleti határok a Melléklet 19. táblázatában találhatók.

A hőmérséklet idő szerinti deriváltjának kiszámításához szükséges ismerni az egyes anyagok állandó térfogaton vett mólhőjét, amely a következőképpen számítható:

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

További fontos mennyiség a k -adik komponens koncentrációjának aránya az összkoncentrációhoz képest, amelyet a következőképpen határozhatunk meg:

$$X_k = \frac{c_k}{M}, \quad (2.35)$$

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

$$\bar{W} = \sum_{k=1}^K X_k \cdot W_k, \quad (2.36)$$

$$\bar{C}_p = X_k \cdot C_{p,k}, \quad (2.37)$$

$$\bar{C}_v = X_k \cdot C_{v,k}. \quad (2.38)$$

A c_k koncentrációk és a Melléklet 19. táblázatában található W_k moláris tömegek segítségével pedig a buborékban található gáz átlagsűrűsége ($\bar{\rho}$) is meghatározható:

$$\bar{\rho} = \sum_{k=1}^K c_k \cdot W_k. \quad (2.39)$$

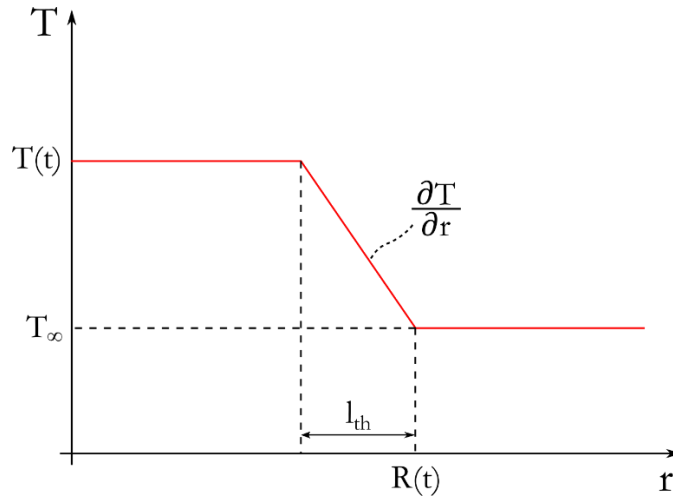
A buborék belseje és a folyadék közötti hővezetést a Toegel-modell segítségével írom le. A modell azzal a feltételezéssel él, hogy a buborék belsejében, illetve a folyadékban a hőmérséklet állandó, a buborék falának belső oldalán, egy l_{th} hosszúságú szakaszon pedig lineárisan változik [18] (a hőmérsékleti eloszlás a buborék középpontjától mért sugár függvényében a 7. ábrán látható). A folyadék hőmérséklete konstans T_0 , míg a buborékban lévő gáz átlaghőmérséklete T , amely az idő függvényében változik. A buborékban lévő gáz és a folyadék közötti hőáram az alábbi egyenletből számítható ki:

$$\dot{Q}_{th} = A \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \approx A \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{T_0 - T}{l_{th}}. \quad (2.40)$$

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:

$$l_{th} = \min \left(\sqrt{\frac{R \cdot \bar{\chi}}{\bar{R}}}, \frac{R}{\pi} \right), \quad (2.41)$$

ahol $\bar{\chi}$ a keverék átlagos hőfokvezetési tényezője ($\bar{\chi} = \bar{\lambda} \cdot \bar{W} / (\bar{\rho} \cdot \bar{C}_p)$).



7. ábra: A hőmérsékleti eloszlás a buborék belsejében, a buborék falánál (hőtani határfal), illetve a buborékon kívül, forrás [18].

A bevezetőben már említettem, hogy a víz párolgását és kondenzációját elhanyagolom, az erre vonatkozó modellt azonban a teljesség kedvéért ismertetem. A víz – harmadik testként – hatással van bizonyos reakciók sebességére, emellett a víz disszociációjának mértéke változhat, ha a buborékból víz kondenzálódik ki vagy párolog be [18]. A párolgás és a kondenzáció egy nettó anyagárammal modellezhető, amely a kifolyó és a befolyó anyagáramok előjeles összegeként írható fel. A befolyó (párolgási, jele: $\dot{n}_{eva}$) és a kifolyó (kondenzációs, jele: $\dot{n}_{con}$) anyagáram a következőképpen számítható:

$$\dot{n}_{eva} = \frac{\alpha_M \cdot p_v^*}{W_{H_2O} \cdot \sqrt{2\pi \cdot R_v \cdot T_0}}, \quad (2.42)$$

illetve

$$\dot{n}_{con} = \frac{\alpha_M \cdot p_{H_2O}}{W_{H_2O} \cdot \sqrt{2\pi \cdot R_v \cdot T}}. \quad (2.43)$$

A (2.43)-(2.44) egyenletekben, nemegyensúlyi fázisváltozást feltételezve α_M a párolgás alkalmazkodási együtthatója, p_v^* a telített vízgőz nyomása, W_{H_2O} a víz moláris tömege, R_v a

vízgőz specifikus gázállandója, és p_{H_2O} a buborékban lévő vízgőz parciális nyomása, amely a következőképpen számítható:

$$p_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot p. \quad (2.44)$$

Az elpárolgott víz anyagárama tehát a párolgási és a kondenzációs anyagáram előjeles összege:

$$\dot{n}_{net} = \dot{n}_{eva} - \dot{n}_{con}. \quad (2.45)$$

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

$$\Sigma \dot{Q} = \dot{Q}_{th}. \quad (2.46)$$

A szimulációkhoz szükséges néhány konstans fizikai paraméter, ezek értékei a 2. táblázatban olvashatók.

Név	Rövidítés	Érték	Mértékegység
A folyadék sűrűsége	ρ_L	998,2	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Környezeti hőmérséklet	T_0	293,15	K
Egyetemes gázállandó	R_g	8,31446	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
Párolgás alkalmazkodási együtthatója	α_M	0,35	–
Víz specifikus gázállandója	R_v	461,915	$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
Telített vízgőz nyomása	p_v^*	2338,1	Pa

2. táblázat: A szimulációkban alkalmazott fizikai konstansok.

Mint korábban említettem, az energiahatékonyság meghatározásához meg kell határozni a buborék kitágítási munkáját. Ez három részből tevődik össze, amelyeket előjelesen kell összegezni: ezek a buborékban lévő gázon végzett fizikai munka, a folyadék felületi feszültsége és az alapnyomás legyőzése miatt végzett munka. A kitágításhoz szükséges energia tehát a következőképpen számítható:

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{V_E}^{V_0} -p(V)dV + \sigma \cdot 4 \cdot \pi \cdot (R_0^2 - R_E^2) + P_\infty \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (R_0^3 - R_E^3) = \\
 &= -N_{t,0} \cdot R_g \cdot T_E \cdot \ln\left(\frac{V_0}{V_E}\right) + \sigma \cdot 4 \cdot \pi \cdot (R_0^2 - R_E^2) + P_\infty \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (R_0^3 - R_E^3), \quad (2.47)
 \end{aligned}$$

ahol W jelenti a buborékon végzett összmunkát, V_E az egyensúlyi, míg V_0 a szimuláció kezdetén vett, kitágított 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 közöséges differenciálegyenlet-rendszert kapunk, amelyben a buboréksugar időfüggését a módosított Keller-Miksis-egyenlet írja le, a hőmérséklet változásának meghatározására a hőtan első főtételét alkalmazom, a nyomást az ideális gáz állapotegyenletében számítom ki (amely egy algebrai egyenlet), a buborék kitágítási munkáját a (2.47) integrálegyenletből határozom meg, a koncentrációk változását pedig a következő egyenlet írja le:

$$\dot{c}_k = \dot{\omega}_k - c_k \cdot \frac{\dot{V}}{V}, \quad (2.48)$$

amely víz esetén kiegészítendő a párolgást és a kondenzációt figyelembe vevő nettó párolgási rátát tartalmazó taggal:

$$\dot{c}_{H_2O} = \dot{\omega}_{H_2O} - c_{H_2O} \cdot \frac{\dot{V}}{V} + \dot{n}_{net} \cdot \frac{A}{V}. \quad (2.49)$$

Mindez egyetlen buborékra $K + 3$ differenciálegyenletet jelent: a módosított Keller-Miksis-egyenlet átírható elsőrendű rendszerré, amely két differenciálegyenletet ad, emellett a hőmérsékletre egy, a K darab komponens anyagmennyiségének változására pedig K darab differenciálegyenlet írható fel. Több buborék vizsgálata esetén természetesen ezeket az egyenleteket buborékonként kellene felírni, beleszámolva a buborékok közötti egymásra hatást (csatolást) is. A rendszer tehát komplex, sok egyenletet tartalmaz, ami merevséget okozhat, emiatt numerikus megoldásakor nagy körültekintésre van szükség.

2.8. Néhány szó az alkalmazott kémiai modellről

Egy-egy reakciómechanizmus leírására a szonokémiában általában többféle modellt is alkalmaznak. Az általam használt és a 2.1-2.7. fejezetekben bemutatott modellt az ELTE Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Laboratórium munkatársai laboratóriumi mérések alapján fejlesztették ki. A modell segítségével a BME GPK Hidrodinamikai Rendszerek Tanszék, Szonokémia Kutatócsoport numerikus szimulációkat készít. A modell korrekten kezeli harmadiktest-reakciókat (harmadiktest-hatékonysági faktorok), az irreverzibilis és a duplikált reakciókat, illetve a reakciók nyomásfüggését (mivel az összeroppanás végén több ezer bar nyomás is lehet a buborékban, amely a kémiai kihozatalt is befolyásolja, ezért ez utóbbi

különösen fontos). Emellett az Arrhenius-paraméterek és a harmadiktest-együtthatók mérésekkel validált értékek. Korábbi konzulensem, Kalmár Csanád hasonló reakciótípusokból álló mechanizmust vizsgált, amelyről cikket is írt [20]. A cikkben a buborék kezdetben oxigént és vízgőzt tartalmazott, és a hidrogénatom, illetve a hidrogénmolekula kémiai kihozatalát vizsgálta. A cikk az ELTE-vel történő együttműködés során készített modellt (ELTE/HDS2022) három másik modellel hasonlítja össze (Kamath1993, Yasui2003, Merouani2014). A kémiai kihozatalok az egyes esetekben erősen különböztek. Ennek oka az volt, hogy a különböző modellek esetén a hőmérséklettől való exponenciális függésnek köszönhetően a reakciós ráták együtthatói jelentősen eltértek, emellett a kémiai kihozatalt a nyomásfüggő és a duplikált reakciók modellenként eltérő kezelése is befolyásolta.

3. A numerikus módszer és az alkalmazott paraméterek

Amint azt a bevezetőben is említettem, a korábban bemutatott merev közönséges differenciálegyenletrendszert numerikusan oldom meg, amelyhez a Python `solve_ivp` függvényét, azon belül pedig a LSODA, illetve Radau-megoldót használom. Ezek alkalmasak merev problémák kezelésére, mivel implicit megoldók, és adaptív lépésközüek (ezekről bővebb információ a [21] weboldalon, illetve Kozák Áron tavalyi TDK-dolgozatában [22] olvasható). A megoldó először az LSODA megoldóval próbálkozik, mivel az gyorsabb, és amennyiben 30 s-on belül nem tudja megoldani a problémát, akkor vált Radau-módszerre. Amennyiben a Radau-módszer 300 s-ig nem ad megoldást, akkor a szimulációt sikertelennek veszem (az eredményeket tartalmazó ábrákon az energiahatékonyság ekkor a hidrogén előállítási energiahatékonysága, azaz 31,96 GJ/t [15]). A szimulációk során a relatív és az abszolút tolerancia egyaránt 10^{-10} . Egy szimuláció időben 0 s-tól 0,05 s-ig tart, mivel ekkorra már beáll az egyensúlyi állapot (gyakran ennél kevesebb is elég, azonban mivel nem mindenhol, ezért minden szimulációt eddig futtatok).

Alapvetően kétféle szimulációt készítek: bruteforce és gradiens módszer alapú szimulációt. A bruteforce szimuláció olyan, hogy a megoldó néhány paramétert adott értékek között változtat, és ezeket kombinálja egymással, majd az eredményeket egy fájlban minden paraméterkombinációra összefoglalja. Ez alapján az adott tartományban a globális optimumot könnyen megtalálhatjuk, amennyiben elég sűrű a felbontás (ehhez általában sok szimuláció kell, mivel a szimulációk száma exponenciálisan nő egy-egy újabb paraméter bevezetésével, ha minden paraméter szerint azonos számú értéket veszünk) A gradiens módszer ezzel szemben lokális kereső: elindul egy adott pontból, ott numerikus deriválás segítségével (centrális

differentenciaséma) kiszámolja a gradienst, majd a legnagyobb csökkenés irányába továbblép (szükség esetén csökkenti a lépésközt). Mindezt egy lokális minimum megtalálásáig végzi, ehhez azonban a bruteforce-nál sokkal kevesebb szimuláció szükséges általában. A két módszert ezért egymással párosítva használok: előbb készítek egy bruteforce szimulációt, amelynek optima feltehetőleg a globális optimum közelében lesz, majd annak optimumából elindítok egy gradiens alapú optimumkeresőt az optimum pontosítása érdekében.

A szimulációk során először csak két paramétert változtatok: az egyensúlyi buboréksugarat (R_E) és a kezdeti kitágítást (kezdeti relatív buboréksugarat, melynek jele: R_0/R_E). Ekkor a folyadék viszkozitására (μ_L), felületi feszültségére (σ) és a folyadékbeli hangsebességre (c_L) a vízre érvényes értékeket állítom be. Az alapnyomás (P_{amb}) ekkor a légköri nyomás, és a kezdeti hidrogén-nitrogén keverék sztöchiometriai arányú. (A sztöchiometriai arány azt jelenti, hogy a hidrogén-nitrogén arány olyan, hogy elvileg az egész keverék ammóniává tud reagálni. Mivel az ammónia képlete NH_3 , a hidrogén és a nitrogén pedig kétatomos gáz, ezért ez 75 mólszázalék hidrogént és 25 mólszázalék nitrogént jelent.) Cél a buboréksugar-kezdeti kitágítás síkon az optimális energiahatékonyság és az ahhoz tartozó optimális paraméterek meghatározása. Következő lépésben a kezdeti buboréksugar és a kezdeti kitágítás mellett az alapnyomást és a hidrogén kezdeti arányát is változtatom. A cél minden vizsgált alapnyomás esetén az optimális energiahatékonyságot és az ahhoz tartozó többi paramétert meghatározni. Ezután az előbbi négy paraméter mellett a folyadék viszkozitását, felületi feszültségét és a folyadékbeli hangsebességet is változtatom, ezzel vizsgálva az eddigi optimum érzékenységet ezen paraméterekre. A szimulációs paramétereket a 3. táblázatban tüntettem fel, a paraméterkombinációk összes száma a szimulációk során körülbelül 475000.

(Megjegyzés: Eredetileg a legkisebb alapnyomás 0 Pa lett volna. A táblázatban szereplő legkisebb alapnyomás azért 506,625 Pa, mivel 0 Pa esetén a Python-kódom a legtöbb esetben nem adott érdemi eredményt. Azért választottam legkisebb alapnyomásnak a légköri nyomás 0,005-szörösét, azaz 506,625 Pa-t, mivel ez közel zérus, azonban a szimulációim ezen az alapnyomáson már érdemben kiértékelhető eredményeket adtak.)

Változtatott paraméterek száma	R_E (μm)	$\frac{R_0}{R_E}$ (–)	P_{amb} (Pa)	% H_2 (%)	μ_L (Pa · s)	c_L ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	σ ($\frac{\text{N}}{\text{m}}$)
2	1 – 1500	1,1 – 10	101325	75	0,001	1483	0,07197
4	1 – 1500	1,1 – 10	506,625 – 111457,5	40 – 85	0,001	1483	0,07197
7	1 – 1500	1,1 – 10	506,625 – 101325	40 – 85	0,0002 – 0,1	148,3 – 2966	0; 0,07197

3. táblázat: A szimulációk során alkalmazott paraméterek.

4. Az energiahatékonyság és a kémiai kihozatal fogalma

A szimulációk során vizsgált rendszer a korábban említett módon egyetlen buborékból állt, amelyet kezdetben kitágítottam, majd hagytam szabadon lengeni a (közel) egyensúlyi állapotig. Ezen módszer előnye, hogy a kitágítási munka számítása nem igényel külön differenciálegyenletet, hanem termodinamikai eszközök segítségével meghatározható.

Célom, hogy az ammónia előállításának minél energiahatékonyabbá tegyem, ehhez azonban az energiahatékonyság fogalmát definiálnom kell. Az energiahatékonyság a folyamat során termelődött ammónia kémiai kihozatalának és a keletkezett ammónia előállításához szükséges energia hányadosa:

$$\frac{W_{össz}}{m_{ammónia}} = \frac{W}{10^6 \cdot n_{ammónia} \cdot M_{ammónia}} + \left(\frac{W}{m}\right)_{hydrogen}, \quad (4.1)$$

ahol $W_{össz}/m_{ammónia}$ (GJ/t) jelenti az energiahatékonyságot, $W_{össz}$ (GJ) a hidrogén előállításához, majd a buborék kitágításához szükséges összenergiát, $m_{ammónia}$ (t) a keletkezett ammónia tömegét, W (J) a buborék kitágításához szükséges munkát, $n_{ammónia}$ (mol) az ammónia kémiai kihozatala (meghatározásáról a következőkben lesz szó), $M_{ammónia}$ (kg/mol) pedig az ammónia moláris tömegét (0,017 kg/mol). A képletben a mértékegységek korrekt alkalmazása miatt szükséges a nevezőbeli 10^6 -os szorzó (kg helyett t, illetve J helyett GJ). $(W/m)_{hydrogen}$ (GJ/t) pedig az 1 tonna ammóniához szükséges hidrogén előállításának energiahatékonyságát jelenti, mely vízbontással történő előállítás esetén 31,96 GJ/t. A (4.1) képlettel kiszámított energiahatékonyságok közül a kisebb mérőszámú kedvezőbb, mivel egységnyi ammóniához ekkor kevesebb befektetett energia kell. Mivel szakirodalomban a Haber-Bosch-eljárás energiahatékonysága is GJ/t-ban van kifejezve, ezért az eredmények könnyen összevethetőek lesznek vele (a hidrogén előállításával kapcsolatban mindkét esetben vízbontással történő előállítást feltételezek).

A következő kérdés, hogy hogyan határozom meg a kémiai kihozatalt, tehát a keletkezett ammónia anyagmennyiségét. Ennek definiálásához tekintsük a 8. ábrát. Az ábra az 1. ábrán bemutatott időgörbét tartalmazza (felül a buboréksugár-idő kék, a hőmérséklet-idő piros színnel, míg alul az egyes anyagok anyagmennyisége az idő függvényében). Az ábra alapján látható, hogy a buborékban a hőmérséklet az első összeroppanáskor nő meg a legmagasabbra (közel 6000 K-re). A reakciók is ekkor a legintenzívebbek, ammónia később a sokkal alacsonyabb hőmérséklet miatt érdemben nem is keletkezik (néha előfordul, hogy a második összeroppanásnál is keletkezik számottevő mennyiségű ammónia, azonban a későbbi összeroppanások során a hőmérséklet már ezekben az esetekben is olyan kicsi, hogy alig zajlanak reakciók a buborékban). Ezért az ammónia kémiai kihozatala az utolsó időpillanatban a buborékban lévő ammónia anyagmennyisége (azért az utolsó időpillanatot veszem, mert ekkor már majdnem beállt az egyensúly). Az ábráról leolvasva az ammónia kémiai kihozatala $3,833 \cdot 10^{-13}$ mol, a buborék kitágításához szükséges munka pedig $4,150 \cdot 10^{-6}$ J. A kémiai kihozatal azonban nem mindig lehet ilyen egyszerűen meghatározni, mivel léteznek olyan folyamatok, ahol a kémiai reakciók tekintetében nem alakul ki tartós egyensúlyi helyzet (lásd korábbi TDK-dolgozatom vonatkozó részét [23]).

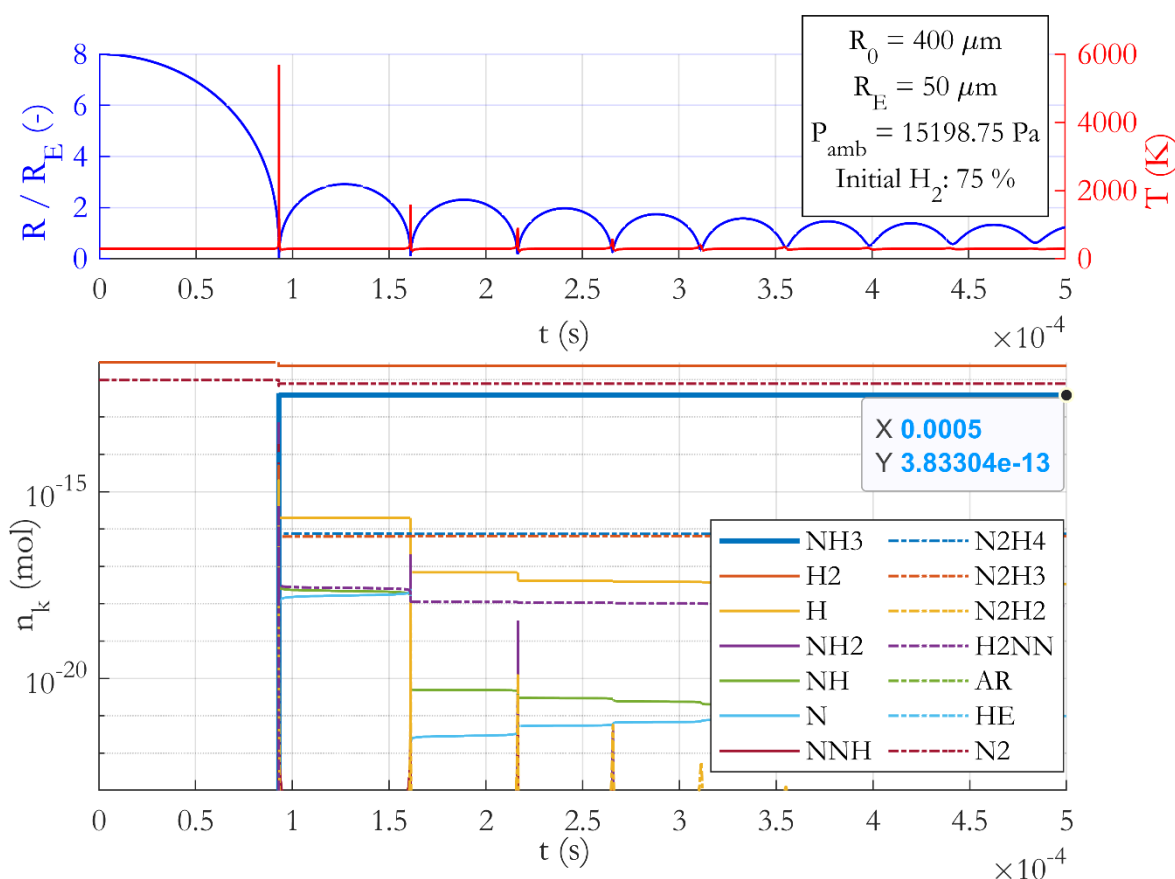
A (4.1) egyenlet alapján tehát az energiahatékonyság értéke a következő:

$$\begin{aligned} \frac{W_{\text{össz}}}{m_{\text{ammonia}}} &= \frac{W}{10^6 \cdot n_{\text{ammonia}} \cdot M_{\text{ammonia}}} + \left(\frac{W}{m}\right)_{\text{hydrogen}} = \\ &= \frac{4,150 \cdot 10^{-6}}{10^6 \cdot 3,833 \cdot 10^{-13} \cdot 0,017} + 31,96 = 668,84 \frac{\text{GJ}}{\text{t}}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Ez az eredmény megegyezik a Bevezetésben közölt értékkel. A folyamathoz szükséges összenergia:

$$\begin{aligned} W_{\text{össz}} &= \frac{W_{\text{össz}}}{m_{\text{ammonia}}} \cdot m_{\text{ammonia}} = \frac{W_{\text{össz}}}{m_{\text{ammonia}}} \cdot n_{\text{ammonia}} \cdot M_{\text{ammonia}} \cdot 10^6 = \\ &= 668,84 \cdot 3,833 \cdot 10^{-13} \cdot 0,017 \cdot 10^6 = 4,358 \cdot 10^{-6} \text{ J}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

amely ugyancsak megegyezik a Bevezetésben írt értékkel (a képletben a 10^6 -os szorzóra itt is a mértékegységváltások miatt van szükség).



8. ábra: Az ammónia kémiai kihozatalának leolvasása az 1. ábrán bemutatott esetben.

5. Eredmények

5.1. Eredmények víz közegben

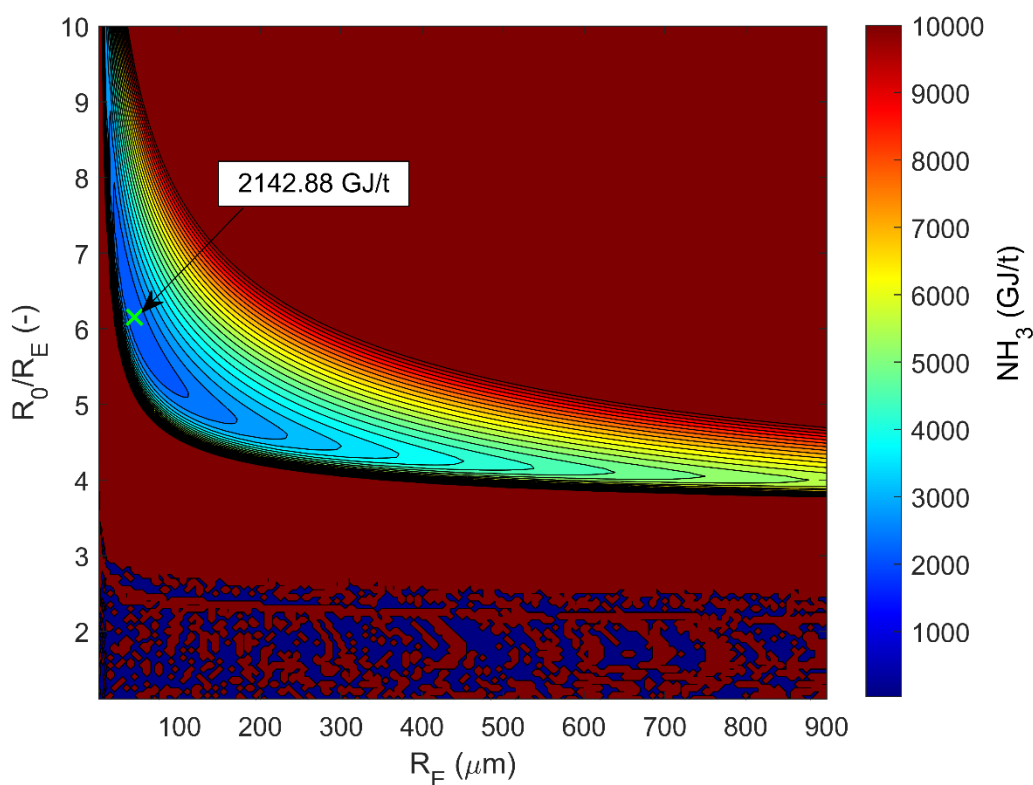
5.1.1. Eredmények kezdetben sztöchiometriai arányú hidrogént és nitrogént tartalmazó buborékkal, légköri alapnyomás esetén

A szimulációk során először a kezdeti kitágítás-buboréksugár síkon vizsgáltam az energiahatékonyság alakulását víz közegben, légköri alapnyomáson és kezdetben sztöchiometriai arányú gázkeverékkel (75 % nitrogén, 25 % hidrogén). Mivel itt két paraméter függvényében vizsgáltam az energiahatékonyságot, ezért megfelelő felbontás esetén az eredmények kontúrplot segítségével könnyen ábrázolhatóak.

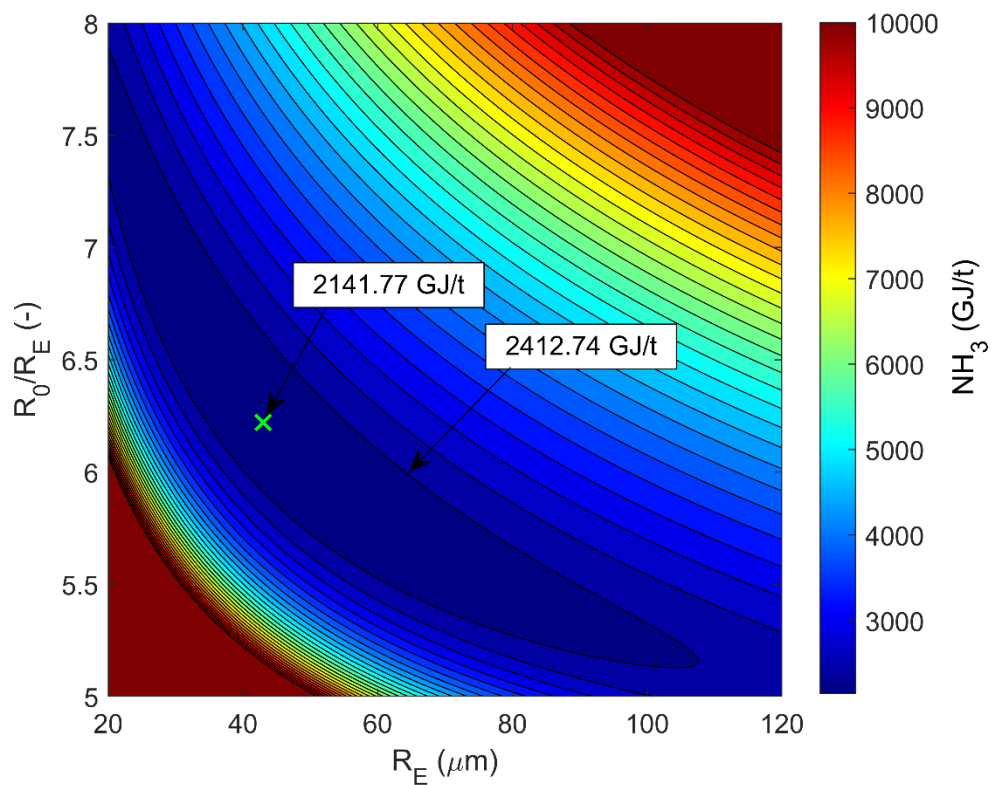
Az eredményeket a 9. ábra és a 4. táblázat 2. oszlopa mutatja. Az ábrán megfigyelhető egy sáv alakú völgy, benne az optimummal. Az ábra alapján látható, hogy az optimális energiahatékonyság $R_E = 45 \mu\text{m}$ -nél és $R_0/R_E = 6,15 (-)$ -nél helyezkedik el, értéke pedig $2142,88 \text{ GJ/t}$, amely a Haber-Bosch-eljárás 54,81-szerese.

Az eredmények jobb láthatósága érdekében az optimum közelében finomabb felbontással is készítettem egy szimulációt, ahol ugyancsak a kezdeti kitágítás és a buboréksugár függvényében vizsgáltam az energiahatékonyságot. Az eredményeket a 10. ábra és a 4. táblázat 3. oszlopa mutatja. Az optimum helye kissé eltolódott ($R_E = 43 \mu\text{m}$ és $R_0/R_E = 6,22 (-)$), értéke pedig marginálisan csökkent (2141,77 GJ/t, amely a Haber-Bosch-eljárás 54,78-szorosa).

A sűrített esetben kapott optimumértékből elindítottam egy gradiens alapú keresőt az optimum helyének és értékének pontosítása érdekében. A kapott optimális energiahatékonyság 2141,64 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás 54,77-szerese. Az optimális esetre vonatkozóan a paramétereket pedig a 4. táblázat utolsó oszlopa mutatja. Az eredmények alapján látható, hogy a gradiens módszer alkalmazása nem javított érdemben az energiahatékonyságon.



9. ábra: Eredmények a kezdeti kitágítás-buboréksugár síkon. Az optimumot zöld kereszt jelöli. A paramétereket a 4. táblázat tartalmazza.



10. ábra: Energiahatékonyság az optimum környékén a kezdeti kitágítás-buboréksugár síkon. Az optimumot zöld kereszt jelöli. A paramétereket a 4. táblázat tartalmazza.

	Alacsony felbontású bruteforce	Magas felbontású bruteforce	Gradiens módszer
R_E (μm)	45	43	42, 51
$\frac{R_0}{R_E}$ (–)	6, 15	6, 22	6, 23
P_{amb} (Pa)	101325	101325	101325
Kezdeti H_2 (%)	75	75	75
μ_L (Pa · s)	0,001	0,001	0,001
c_L ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	1483	1483	1483
σ ($\frac{\text{N}}{\text{m}}$)	0,07197	0,07197	0,07197
$\frac{W_{össz}}{m_{ammonia_{opt}}}$ ($\frac{\text{GJ}}{\text{t}}$)	2142,88	2141,77	2141,64

4. táblázat: A 9-11. ábrához tartozó eredmények. A futó paraméterek esetén, melyeket vastag betűvel jelöltem, az optimumhelyen felvett értékek szerepelnek.

5.1.2. Az alapnyomás és a kezdeti mólarány változtatásának hatása

Ezután megvizsgáltam, hogy az alapnyomás és a kezdeti hidrogén-nitrogén arány változtatása hogyan hat az energiahatékonyságra. Az alapnyomás vizsgálata azért fontos, mert az energiahatékonyságban a legnagyobb energiatétel innen származik. A kezdeti mólarány változtatása pedig azért érdekes kérdés, mivel a nitrogén a háromszoros kovalens kötés miatt nehezen disszociál (kötési energiája: 941 kJ/mol [24]). Ezért felmerül a kérdés, hogy a nitrogén arányának növelése jobb disszociációt, ezáltal kedvezőbb energiahatékonyságot eredményez-e. Az eredményeket itt nem lehetett egyszerűen kontúrploton ábrázolni, mivel négy paraméterem volt (buboréksugár, kezdeti kitágítás, alapnyomás, kezdeti mólarány). Ezért minden választott alapnyomáson optimalizációt végeztem egy-egy brute-force szimuláció, majd annak optimumából indított gradiens kereső segítségével a 3. táblázatban feltüntetett paraméterekkel. Ezután pedig az alapnyomás függvényében ábrázoltam az adott alapnyomásra jellemző optimális energiahatékonyságot, és az ahhoz tartozó optimális paramétereket (buboréksugarat, kezdeti kitágítást és a buborékban kezdetben lévő hidrogén százalékos arányát). Azért az alapnyomást választottam fő paraméternek, mivel azt a legdrágább változtatni.

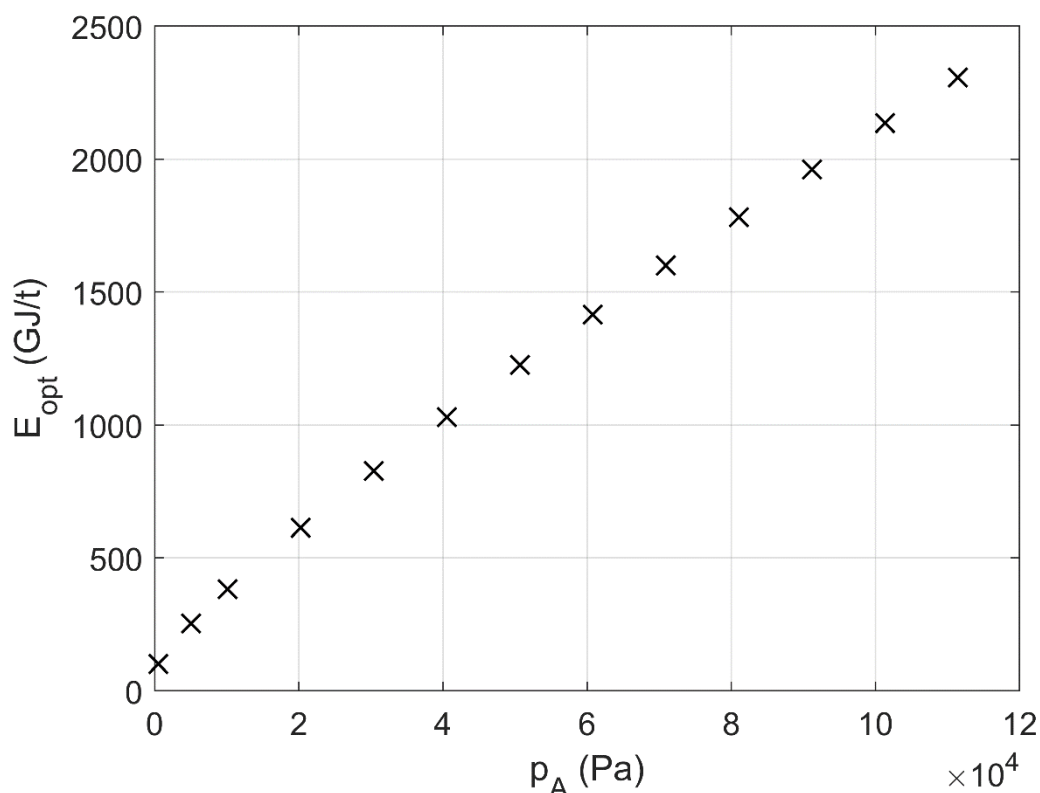
A kapott eredményeket a 11-14. ábrák mutatják, az optimális pont adatait pedig az 5. táblázat tartalmazza. A 11. ábra az optimális energiahatékonyságot mutatja az alapnyomás függvényében (ezek már a gradiens módszerrel kapott optimumok). Látható, hogy mivel az alapnyomásból származó tag a legjelentősebb az összenergiát alkotó három tag közül, ezért az alapnyomás csökkentésével az optimális energiahatékonyság nagymértékben javítható (a következő fejezetekben bemutatásra kerülő szimulációs eredmények esetén emiatt nem alkalmaztam a légkörinél nagyobb alapnyomást, lásd 3. táblázat utolsó sora). Az optimális energiahatékonyság a légköri nyomás 0,005-szörösén, azaz 506,625 Pa esetén 101,23 GJ/t, ami a Haber-Bosch-eljárás 2,59-szerese. (Ez az érték 2,62-ször kedvezőbb a [3] cikkben szereplő 265 GJ/t értéknél.) A 12. ábra az optimális buboréksugarat mutatja az alapnyomás függvényében: itt az a trend figyelhető meg, hogy az optimális buboréksugár az alapnyomás csökkentésével nő. Ez azért jelent egy valós rendszerben problémát, mivel a nagyobb buboréknak rosszabb a gömbi stabilitása, hiszen a felületi feszültség gömbi alakot tartó hatása a buboréksugárral fordítottan arányos [25]. A 13. ábrán az optimális kezdeti kitágítás látható az alapnyomás függvényében: itt egy kiugró adat kivételével (légköri nyomás 0,9-szerese) az optimális kezdeti kitágítás az alapnyomás csökkentésével csökken. A 14. ábrán pedig a hidrogén kezdeti százalékos arányát ábrázoltam az alapnyomás függvényében. Ennek értéke

közel konstans, és mindegyik esetben kisebb 75 %-nál, igaz, minimálisan (71 és 74 % között változik). Ez azt jelenti, hogy a nitrogén disszociációjára vonatkozó hipotézis igaz (azaz a nitrogén valóban nehezen disszociál), bár a hidrogén optimális aránya alig tér el a sztöchiometriai aránytól.

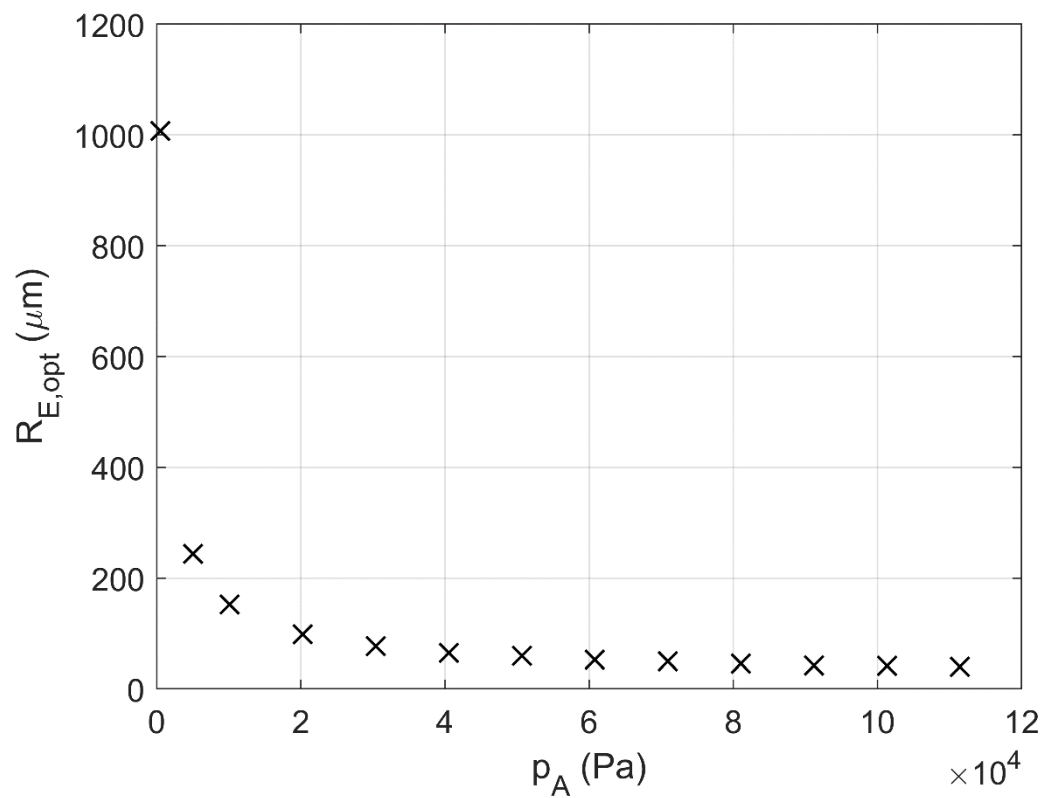
Az itt közölt energiahatékonyságokról összességében elmondható, hogy a vákuum energiáját nem tartalmazzák. Egy valós rendszerben ezt hozzá kell adni az energiahatékonysághoz, azonban fontos szempont a buborékok száma a folyadékban: például, amennyiben a folyadék egymillió buborékot tartalmaz, akkor ugyanolyan mértékű vákuum biztosítása buborékonként sokkal kisebb energiát igényel, mintha csak ezer buborékot tartalmazna.

R_E (μm)	$\frac{R_0}{R_E}$ (-)	P_{amb} (Pa)	Kezdeti H_2 (%)	μ_L (Pa · s)	c_L ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	σ ($\frac{\text{N}}{\text{m}}$)	$\frac{W_{össz}}{m_{ammonia_{opt}}}$ ($\frac{\text{GJ}}{\text{t}}$)
1007,04	5,11	506,625	72,94	0,00045	1483	0,07197	101,23

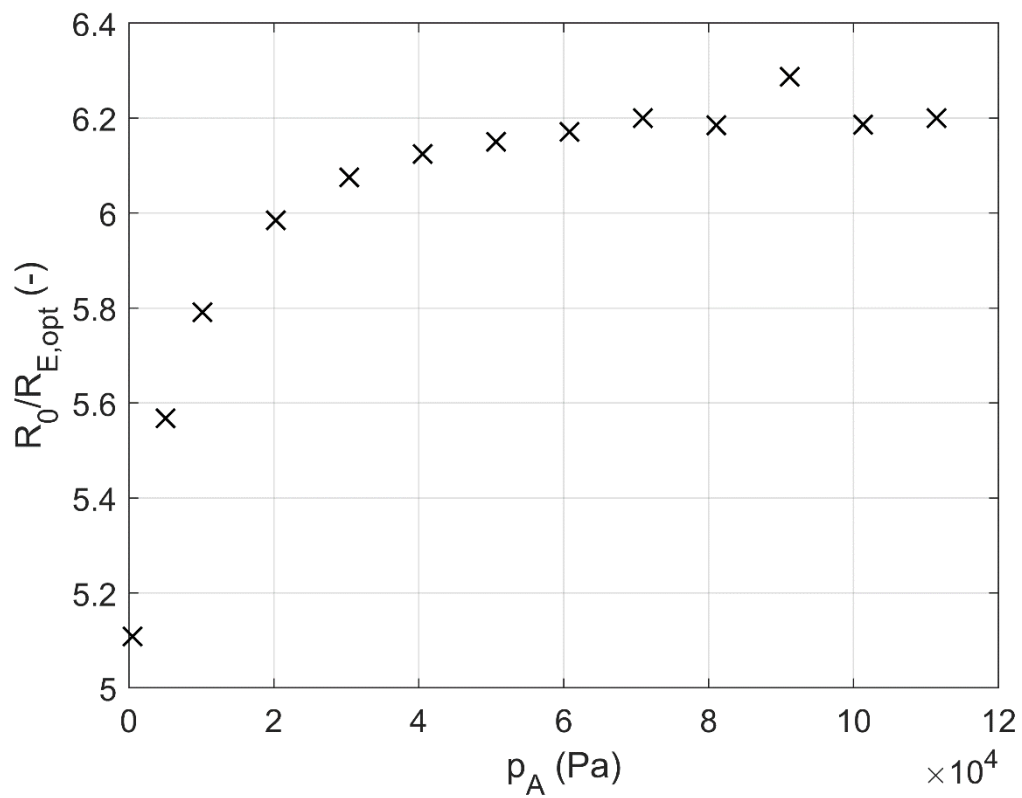
5. táblázat: A négydimenziós gradiens alapú optimalizációk eredményei. A futó paraméterek esetén, melyeket vastag betűvel jelöltem, az optimumhelyen felvett értékek szerepelnek.



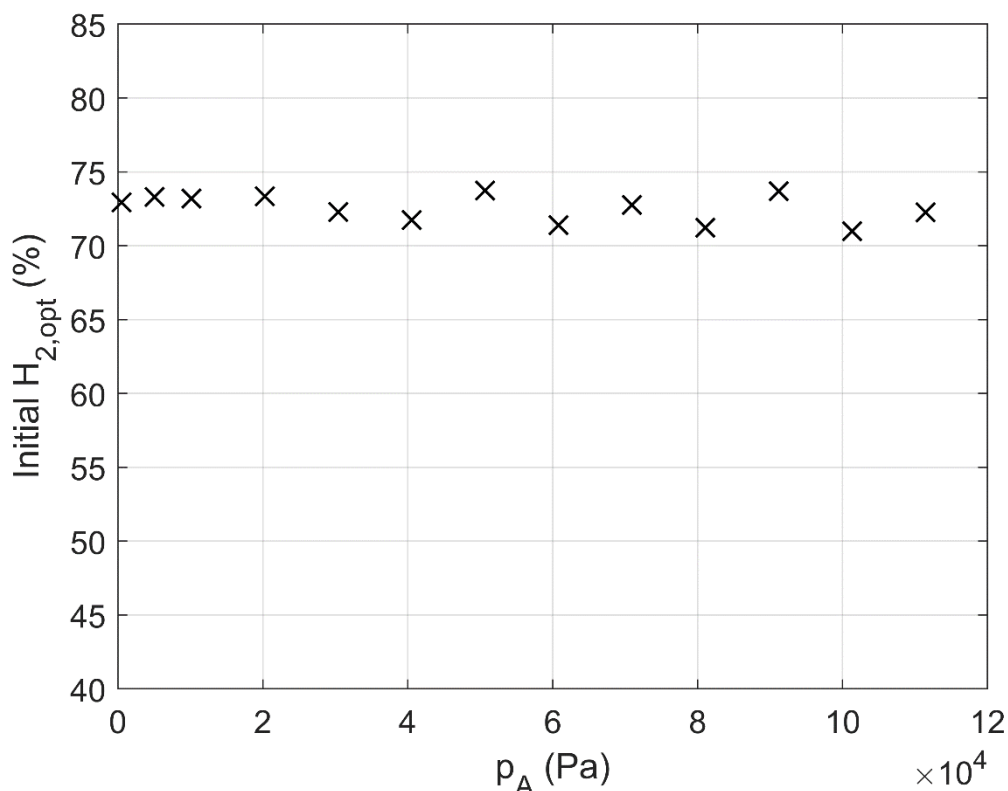
11. ábra: Az optimális energiahatékonyság alakulása az alapnyomás függvényében.



12. ábra: Az optimális buboréksugár az alapnyomás függvényében.



13. ábra: Az optimális kezdeti kitágítás az alapnyomás függvényében.



14. ábra: A hidrogén optimális kezdeti aránya az alapnyomás függvényében.

5.2. A folyadékviszkozitás, a felületi feszültség és a folyadékbeli hangsebesség változtatásának hatása

Az 5.1. fejezetben bemutatott eredmények víz közegre voltak érvényesek. Azonban, ahogy korábban is jeleztem, a szimulációk során a párolgást nem vettem figyelembe, ettől függetlenül viszont idealizált körülményekre ez önmagában értékes eredményeket hozó tesztelés volt, mivel a [14] cikkben szereplő 882353 GJ/t-s, illetve a [3] cikkben szereplő 265 GJ/t-s energiahatékonyságot sikerült feljavítani 101,23 GJ/t-ra négy paraméter változtatásával (ez a [14] cikkhez képest három nagyságrendnyi, a [3] cikkhez képest pedig 2,62-szeres javulás). Ez az eredmény elég jól megközelíti a Haber-Bosch-eljárás energiahatékonyságát, ami a párolgás figyelembevételétől függetlenül fontos eredmény. Azonban, mivel a tömegtranszport a buborék és a folyadék között el van hanyagolva (párolgás, diffúzió), ezért a folyadék a szimulációimban csak egy energiaközvetítő közeg. Ezért bármilyen más folyadék is használható, aminek természetesen mások az anyagjellemzői. Vannak olyan folyadékok, amelyeknek például a telítési gőznyomása közel zérus (tipikusan ilyenek az ionos folyadékok és a nagy szénláncú folyadékok, például a glicerín, amely newtoni folyadék). Tehát

létezik olyan folyadék, ahol jó közelítés az, hogy a benne lévő buborékban nincs gőz (csak hidrogén és nitrogén).

A korábban leírtaknak megfelelően a folyadékbeli buborékdinamikát a Keller-Miksis-egyenlet írja le, amely a folyadék anyagjellemzőinek tekintetében alapvetően a folyadékviszkozitástól, a felületi feszültségtől és a folyadékbeli hangsebességtől függ. A stratégia tehát az, hogy megvizsgálom ezen három anyagjellemző hatását, az eredmények segítségével pedig bármely folyadékra vonatkozóan az energiahatékonyság meghatározható lesz, ahogyan az is, hogy az mennyire tér el a víz esetén kapott eredményektől.

5.2.1. A folyadékviszkozitás és a hangsebesség hatásának vizsgálata

A folyadékviszkozitás és a hangsebesség a különböző folyadékok esetén jelentősen eltérhet (a viszkozitás akár nagyságrendeket is). Például a glicerin viszkozitása a vízénél ezerszer nagyobb, de hangsebesség is eltér a két folyadékban (vízben 1483 m/s, glicerinben pedig 1900 m/s). A folyadékbeli hangsebesség átírható a Mach-számra, a viszkozitás pedig Reynolds-számra, ez azonban csak annyit jelent, hogy a tengelyeket átskálázom. Ezt azért nem tettem meg, mivel egy adott folyadékokra a viszkozitás és a hangsebesség adott, nem pedig ezen dimenziótlan számok értéke, így egyszerűbb az összehasonlítás a különféle folyadékok esetén. A felületi feszültséget egyelőre nem változtattam, a vízre jellemző 0,07197 N/m értéket használtam.

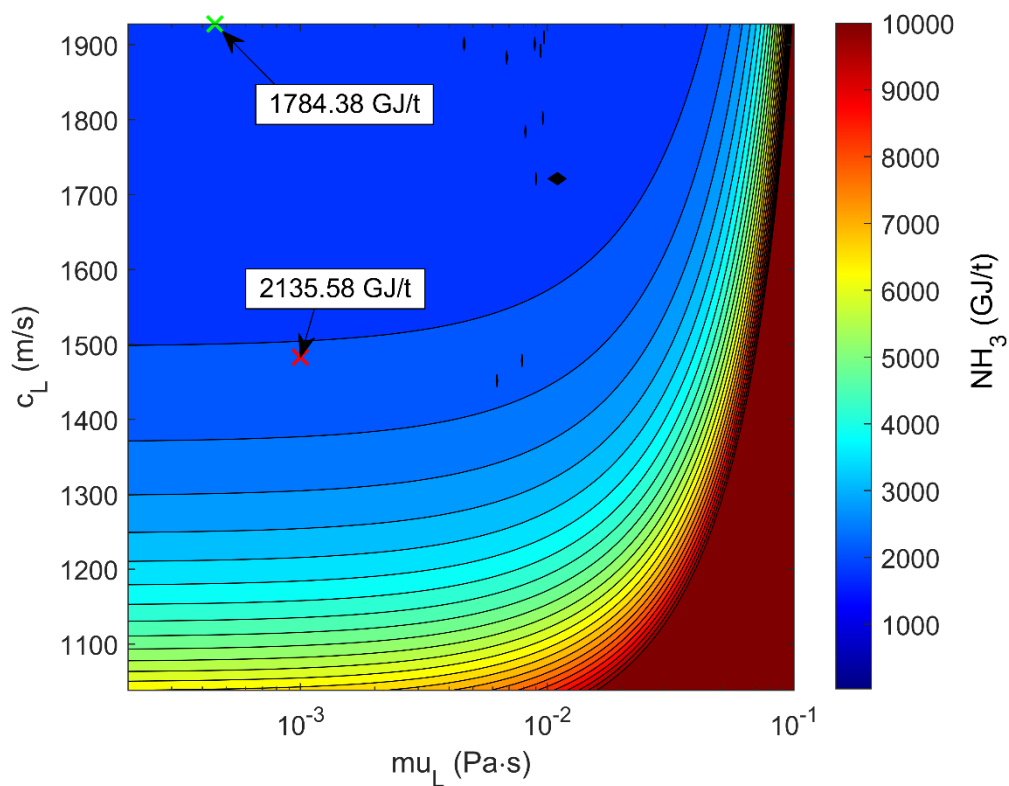
Az eredmények ábrázolásakor problémát jelentett, hogy 6 paraméterem van összesen (buboréksugár, kezdeti kitágítás, alapnyomás, hidrogén százalékos aránya, viszkozitás, hangsebesség). Erre az első megoldás az volt, hogy bruteforce szimulációk segítségével kontúrplotokat készítettem a viszkozitás és a hangsebesség függvényében. Ezt három alapnyomáson tettem meg (légköri nyomáson, a légköri nyomás felén, illetve a légköri nyomás 0,005-szörösén), a többi paramétert pedig a 12-14. ábrák alapján a 4 paraméteres szimulációk optimumértékei alapján választottam meg, ezzel csökkentve a szabad paraméterek számát. A második megoldás pedig az volt, hogy az első megoldásnál említett három nyomásszinten globálisan gradiens alapú optimalizációt futtattam ötdimenziós paramétertartományban (buboréksugár, kezdeti kitágítás, hidrogén százalékos aránya, viszkozitás, hangsebesség), az eredményeket pedig táblázatba foglaltam kontúrplot készítése nélkül (lásd később a 7. táblázat). A szimulációk készítése során a fő kérdés az volt, hogy milyen anyagjellemzőkkel rendelkezne egy, az ammóniatermelésre optimalizált folyadék, ha létezne ilyen, illetve milyen lenne benne az energiahatékonyság.

A bruteforce szimulációk során kapott energiahatékonyság értékek a 15-17. ábrákon láthatók, a paramétereket pedig az 6. táblázat tartalmazza. Az ábrákon piros kereszt jelöli a négyparaméteres szimulációk optimumhelyét, míg zöld kereszt a viszkozitás-hangsebesség síkon vett optimumhelyet. Az ábrák alapján látható, hogy a hangsebesség növelése mindegyik esetben javítja az energiahatékonyságot. A viszkozitás optimuma a vízénél az 1. esetben kisebb, a 2-3. esetekben pedig nagyobb, azonban megfigyelhető, hogy a túl nagy viszkozitás nagyon rossz energiahatékonyságot eredményez (lásd az ábrák jobb oldalán a piros sávot). Léggöri nyomás esetén (15. ábra) az optimális viszkozitás 0,00045 Pa·s, az optimális hangsebesség 1927,9 m/s, az optimális energiahatékonyság pedig 1784,38 GJ/t, ami a Haber-Bosch-eljárás 45,64-szerese. A léggöri nyomás fele esetén (16. ábra) az optimális viszkozitás 0,000285 Pa·s, az optimális hangsebesség 1927,9 m/s, az optimális energiahatékonyság pedig 1038,19 GJ/t, ami a Haber-Bosch-eljárás 26,55-szöröse. A léggöri nyomás 0,005-szöröse esetén (17. ábra) pedig az optimális viszkozitás 0,000325 Pa·s, az optimális hangsebesség 1927,9 m/s, az optimális energiahatékonyság pedig 97,14 GJ/t, ami a Haber-Bosch-eljárás 2,48-szorosa, és 2,73-szor kedvezőbb a [3] cikkben szereplő 265 GJ/t-s értéknél. Ez utóbbi ábrán viszonylag sok hibás szimulációs eredmény figyelhető meg, ahol a megoldó nem adott érdemi eredményt (sötétkék pontok, illetve sötétkék sáv).

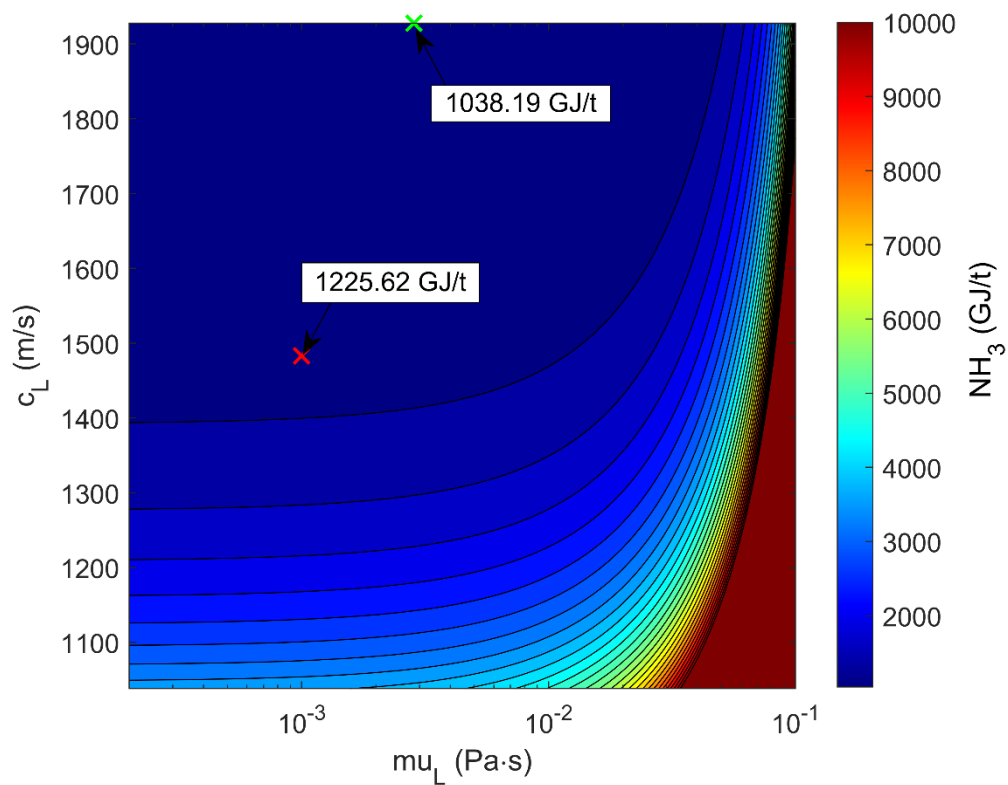
A gradiens-módszerrel kapott eredményeket a 7. táblázatban foglaltam össze. Alapvetően hasonló trendeket kaptam a bruteforce eredményekhez, azonban kedvezőbb optimális energiahatékonyságokkal. Léggöri nyomáson az optimális energiahatékonyság 1447,82 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás 37,03-szorosa. A léggöri nyomás fele esetén az optimális energiahatékonyság 756,65 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás 19,35-szöröse. A léggöri nyomás 0,005-szöröse esetén pedig az optimális energiahatékonyság 88,66 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás energiahatékonyságának 2,27-szerese, és 2,99-szer kedvezőbb a [3]-ban szereplő 265 GJ/t-s optimumánál (azonban az optimális buborékméret sajnos itt is nagy, 989,18 μm). Összességében pedig elmondható, hogy az alapnyomás csökkentése a hét paraméterrel történő vizsgálat esetén is javítja az energiahatékonyság optimumát (tehát az energiahatékonyságban az energiának az alapnyomásból származó része valóban domináns tagnak számít).

	Légköri alacsonyítású eset	Az alacsonyítás a légköri nyomás fele	Az alacsonyítás a légköri nyomás 0,005 – szöröse
R_E (μm)	41,69	59,70	1007,04
$\frac{R_0}{R_E}$ (–)	6,19	6,15	5,11
P_{amb} (Pa)	101325	50662,5	506,625
Kezdeti H_2 (%)	70,98	73,73	72,94
μ_L (Pa · s)	0,00045	0,00285	0,00325
c_L ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	1927,9	1927,9	1927,9
σ ($\frac{\text{N}}{\text{m}}$)	0,07197	0,07197	0,07197
$\frac{W_{össz}}{m_{ammonia_{opt}}}$ ($\frac{\text{GJ}}{\text{t}}$)	1784,38	1038,19	97,14

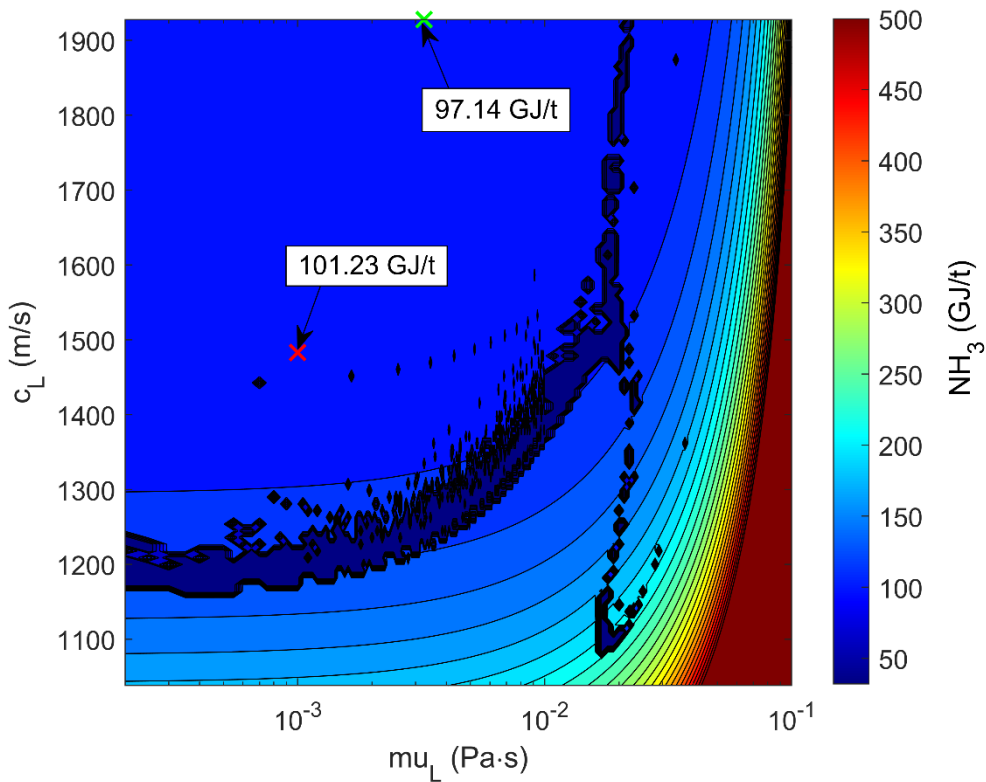
6. táblázat: A 15-17. ábrához tartozó eredmények. A futó paraméterek esetén, melyeket vastag betűvel jelöltem, az optimumhelyen felvett értékek szerepelnek.



15. ábra: Energiahatékonyság a folyadékviszkozitás és a hangsebesség függvényében légköri nyomáson. A négyparaméteres szimuláció optimumát piros, a μ_L - c_L síkon vett optimumot pedig zöld kereszt jelöli. A paramétereket a 6. táblázat tartalmazza.



16. ábra: Energiahatékonyság a folyadékviszkozitás és a hangsebesség függvényében a légköri nyomás fele esetén. A négyparaméteres szimuláció optimumát piros, a μ_L - c_L síkon vett optimumot pedig zöld kereszt jelöli. A paramétereket a 6. táblázat tartalmazza.



17. ábra: Energiahatékonyság a folyadékviszkozitás és a hangsebesség függvényében a légköri nyomás 0,005-szöröse esetén. A négyparaméteres szimuláció optimumát piros, a μ_L - c_L síkon vett optimumot pedig zöld kereszt jelöli. A paramétereket a 6. táblázat tartalmazza.

	Légköri alacsony nyomású eset	Az alacsony nyomás a légköri nyomás fele	Az alacsony nyomás a légköri nyomás 0,005 – szöröse
R_E (μm)	29,06	59,28	989,18
$\frac{R_0}{R_E}$ (–)	6,17	5,54	4,85
P_{amb} (Pa)	101325	50662,5	506,625
Kezdeti H_2 (%)	70,99	74,02	73,29
μ_L (Pa · s)	0,00020	0,00020	0,00020
c_L ($\frac{m}{s}$)	1945,8	2115,1	2068,75
σ ($\frac{N}{m}$)	0,07197	0,07197	0,07197
$\frac{W_{össz}}{m_{ammonia_{opt}}}$ ($\frac{GJ}{t}$)	1447,82	756,65	88,66

7. táblázat: Az ötdimenziós gradiens alapú optimalizációk eredményei. A futó paraméterek esetén, melyeket vastag betűvel jelöltem, az optimumhelyen felvett értékek szerepelnek.

5.2.2. A felületi feszültség hatásának vizsgálata

A különböző folyadékok felületi feszültsége megfelelő adalékok segítségével csökkenthető, azonban ez a buborékdinamikát is befolyásolhatja. Fontos kérdés tehát a felületi feszültség energiahatékonyságra gyakorolt hatásának vizsgálata. A következőekben az ezzel kapcsolatos eredményeimet mutatom be.

A légköri nyomáson, zérus felületi feszültség mellett fennálló, bruteforce módszerrel kapott energiahatékonyságokat a hangsebesség és a viszkozitás függvényében a 18. ábra, míg a hozzá tartozó paramétereket a 8. táblázat mutatja (a többi paramétert itt is a 4 paraméteres, de a víz anyagjellemzőivel készített szimulációk optimumai alapján választottam meg). Az ábrán a trend az eddigiekhez hasonló: a hangsebesség növelése javítja az energiahatékonyságot, a viszkozitás optimuma pedig nem tér el nagyságrendekkel a víztől (annak kétszerese). A túl magas viszkozitás itt is jelentősen rontja az energiahatékonyságot. Az optimális energiahatékonyság 1820,60 GJ/t-nak adódott, amely a Haber-Bosch-eljárás 46,56-szorosa (ez némileg rosszabb a légköri nyomáson bruteforce módszerrel kapott 1784,38 GJ/-nál, amely azt jelenti, hogy a befektetett energiában hiába csökken zérusa a felületi feszültségből eredő tag, ennek ellenére a kezdeti hipotézis igaz: a buborékdinamika olyan drasztikusan változik, hogy az energiahatékonyság összességében kedvezőtlenebb lesz).

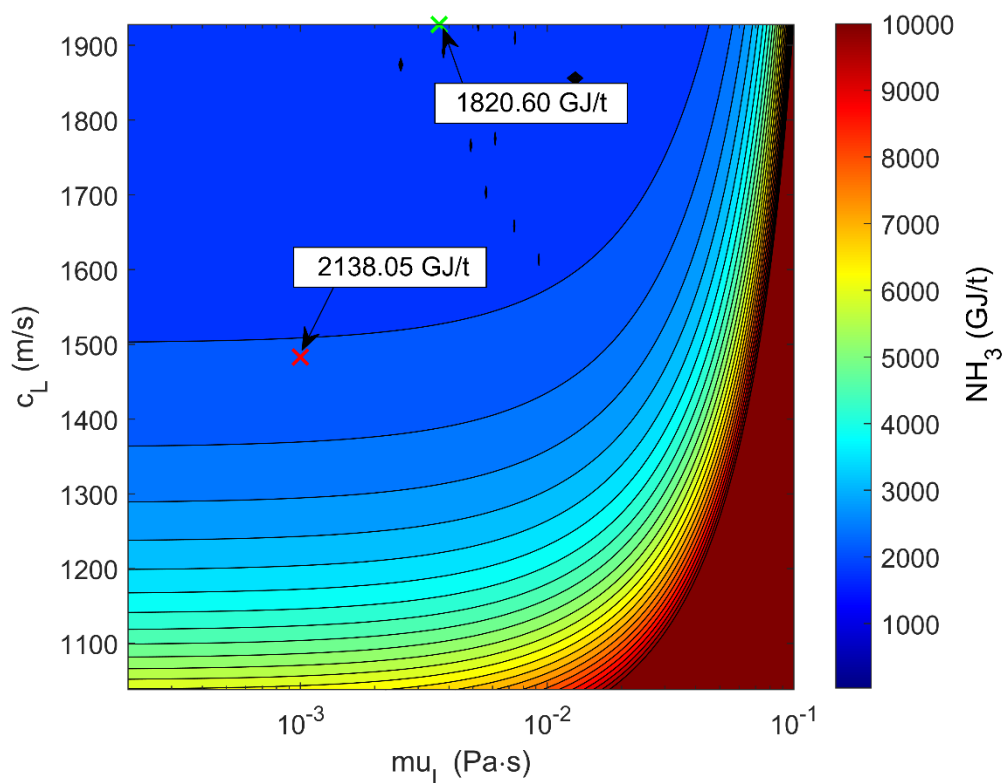
Felmerül a kérdés, hogy alacsonyabb nyomáson lehetséges-e kedvezőbb eredményeket kapni a felületi feszültség zérusra csökkentésével. Ezért gradiens alapú optimalizációt végeztem, amelyet a légköri nyomás 0,005-szörösének megfelelő, de a víz felületi feszültségén vett optimumból indítottam el (7. táblázat 4. oszlopa). Az így kapott optimális pont adatait a 9. táblázatban foglaltam össze. Az optimális energiahatékonyság 89,21 GJ/t-nak adódott, amely a Haber-Bosch-eljárás 2,28-szorosa. Mivel ez is rosszabb a 7. táblázatban szereplő 88,66 GJ/t-s értéknél, ezért a felületi feszültség zérusra csökkentése várhatóan a többi esetben sem javítana az energiahatékonyságon, ráadásul a nagy optimális buborékméret itt is problémát jelent.

R_E (μm)	41,69
$\frac{R_0}{R_E}$ (–)	6,19
P_{amb} (Pa)	101325
Kezdeti H_2 (%)	70,98
μ_L (Pa · s)	0,00365
c_L ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	1927,9
σ ($\frac{\text{N}}{\text{m}}$)	0
$\frac{W_{össz}}{m_{ammonia_{opt}}}$ ($\frac{\text{GJ}}{\text{t}}$)	1820,60

8. táblázat: A 18. ábrához tartozó eredmények. A futó paraméterek esetén, melyeket vastag betűvel jelöltem, az optimumhelyen felvett értékek szerepelnek.

R_E (μm)	1005,88
$\frac{R_0}{R_E}$ (–)	4,62
P_{amb} (Pa)	506,625
Kezdeti H_2 (%)	73,17
μ_L (Pa · s)	0,00020
c_L ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	2059,18
σ ($\frac{\text{N}}{\text{m}}$)	0
$\frac{W_{össz}}{m_{ammonia_{opt}}}$ ($\frac{\text{GJ}}{\text{t}}$)	89,21

9. táblázat: Az ötdimenziós gradiens alapú optimalizáció eredményei. A futó paraméterek esetén, melyeket vastag betűvel jelöltem, az optimumhelyen felvett értékek szerepelnek.



18. ábra: Energiahatékonyság a folyadékviszkózitás és a hangsebesség függvényében légköri nyomáson, zérus felületi feszültség mellett. A négyparaméteres szimuláció optimumát piros, a μ_L - c_L síkon vett optimumot pedig zöld kereszt jelöli. A paramétereket a 8. táblázat tartalmazza.

5.3. Az eredmények összefoglalása

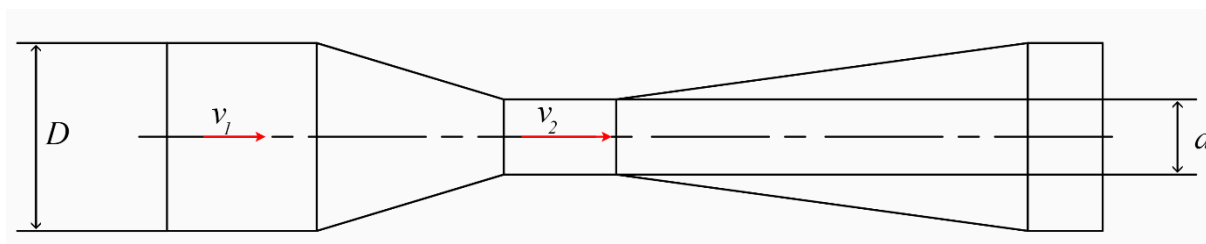
Összességében tehát azt kaptam, hogy a paramétert tanulmányokban kapott eredmények alapján az optimális buboréksugár $989,18 \mu\text{m}$, az optimális kezdeti kitágítás $4,85 (-)$, az optimális alapnyomás $506,625 \text{ Pa}$, a hidrogén optimális kezdeti aránya $73,29 \%$, a folyamathoz tartozó optimális folyadék viszkózitása $0,00020 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, felületi feszültsége $0,07197 \text{ N/m}$, a benne terjedő hang sebessége pedig $2068,75 \text{ m/s}$. Ekkor az ammóniatermelés energiahatékonysága $88,66 \text{ GJ/t}$, ami a Haber-Bosch-eljárás energiahatékonyságának $2,27$ -szerese. A kapott eredmény a [3]-ban kapott 265 GJ/t -s optimumánál $2,99$ -szer, míg a [14]-ben szereplő 882353 GJ/t -nál közel három nagyságrenddel kedvezőbb eredmény. A kapott eredményhez valós rendszer esetén hozzá kell adni a vákuum biztosításához tartozó energiát, amely a buborékok számától függően eltér, továbbá problémát okozhat a nagy buborékméret miatt a buborékok gömbi stabilitásának hiánya is. További érdekes eredmény, hogy az alapnyomás csökkentése jelentősen javítja az energiahatékonyságot, mivel a kitágítási energia legnagyobb részét az alapnyomásból származó tag adja, illetve, hogy az optimális pontban a hidrogén kezdeti százalékos aránya némileg alacsonyabb a sztöchiometriai aránynál (75%), amit feltehetőleg a nehezen disszociáló nitrogén okoz. Emellett fontos megjegyezni, hogy a

anyagviskozitás túlzott növelése és a felületi feszültség zérusra csökkentése rontja az energiahatékonyságot, a folyadékbeli hangsebesség növelése pedig javítja azt.

Kitekintés

A korábban említetteknek megfelelően a buborékokat kitágítani és összeroppantani nem csak szonokémiai reaktor segítségével lehetséges. Ehhez szeretnék most néhány további módszert bemutatni.

Az első lehetőség erre egy Venturi-cső használata, amelyet a 19. ábra mutat. A cső egy konfúzorból, majd egy utána következő diffúzorból áll, benne valamilyen cseppfolyós folyadék áramlik (például víz, benne oldott hidrogénnel és nitrogénnel). A konfúzorban a keresztmetszet csökken, a Bernoulli-egyenletnek megfelelően a nyomás lecsökken, a sebesség pedig megnő. A diffúzorban a keresztmetszet visszanő az eredeti értékre, ennek megfelelően a nyomás majdnem az eredetire nő vissza (a veszteségek miatt az eredetinel kisebb lesz), míg a sebesség a kontinuitás értelmében visszacsökken az eredeti értékre. A szűkületben elég nagy nyomáscsökkenés esetén a kavitáció előidézhető, ennek megfelelően a kémiai reakciók is megindulnak. Emellett lehetőség van katalizátor használatára, amely a reakciókban ugyan nem vesz részt, de segíti azok lefolyását. További lehetőség a nemnewtoni folyadékok alkalmazása. Ezek közül egyes folyadékoknak növekvő csúsztatófeszültségre nő a viszkozitása (dilatáns folyadékok, például a biomassa vagy a zagy), másoknak pedig csökken (pszudoplasztikus folyadékok, például a polimerömladék).



19. ábra: Egy Venturi-cső sematikus ábrája. A csőben a sebességekre igaz, hogy $v_2 > v_1$.

Fontos kiemelni, hogy jelen dolgozat csak az optimális körülmények között fennálló energiahatékonyság javítását tárgyalja. Valós esetekben az energiahatékonyság sokféle veszteségtípus miatt kedvezőtlenebb (például az oxigénatomok jelenléte eltolja a reakciókat az oxigént is tartalmazó molekulák, gyökök felé, nitrogén- és hidrogénatomokat elvonva a rendszerből, ezzel csökkentve a keletkező ammónia mennyiségét). Emiatt fontos cél az optimális energiahatékonyságot a Haber-Bosch-eljárás energiahatékonyságánál 100-200-szor kedvezőbbre javítani, ezzel biztosítva, hogy az általam bemutatott módszer az ammónia

termelésére biztosan hatékonyabb legyen a Haber-Bosch-eljárásnál. Ehhez a jövőben GPU-ra programkódot szeretnék írni. Ennek előnye, hogy a GPU-n párhuzamosan akár több ezer szál futtatható, így a futási idő megfelelő memóriahasználat mellett jelentősen rövidebb lehet. Mivel a GPU memóriája kicsi, ezért nagy mátrixokat nem érdemes tárolni benne (különösen a sztöchiometriai együtthatókat tartalmazó mátrixot nem). Ezért fontos, hogy az adott időpontban a reakciós ráták kiszámításánál reakciónként érdemes felírni egy-egy egyenletet. Ezt leprogramozni azonban sokáig tartana, ezért a GPU-kód elkészítését egy Python-kód segítségével szeretném automatizálni, amely a reakciómechanizmus adatainak automatikus beolvasására is alkalmas.

Fontos tudni emellett, hogy az általam bemutatott módszerek segítségével nem csak egyféle anyag termelhető. A paramétereket időszakonként más-más anyag termelődésére optimalizálva módosíthatjuk: ammónia mellett gyárthatunk hidrazint (H_2N_2), salétromsavat (HNO_3), ammónium-nitrátot (NH_4NO_3), ureát (más néven karbamidot, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) és hidrogén-cianidot (HCN) is. A hidrazin rakéta-hajtóanyag és vízkezelő anyag, emellett erős redukálószer, így a vegyiparban előszeretettel alkalmazzák. A salétromsav, ahogy a Bevezetésben említettem, ammóniával reagáltatva műtrágyaként használatos ammónium-nitrátot kapunk, de robbanóanyagokhoz is használható. A karbamid szintén használható műtrágyaágyártásnál, emellett gyógyszeriparban is. A hidrogén-cianid pedig fertőtlenítőszerként alkalmazható.

A modell kifejtésénél említettem, hogy a szimulációk során nem vettem figyelembe a párolgást és a kondenzációt, ennek megfelelően a rendszerben nem voltak oxigénatomok, sem oxigénatomokat tartalmazó molekulák. A valóságban a buborékban víz is található, amelynek disszociációja során hidrogén és oxigén keletkezik, ez azonban hőmérsékletfüggő. A disszociációból származó hidrogén elegendő lehet a buborékban zajló kémiai reakciókhoz. Ebben az esetben a berendezés által a folyadéknak átadott energia három része a következő [18]: a hővezetéssel távozó hő, a viszkózus hő (amely a viszkózus erők teljesítménye miatt veszik el), illetve az akusztikus sugárzással távozó hő. Mivel az akusztikus sugárzással távozó hő a legnagyobb, ezért a leginkább ezt a tagot érdemes a továbbiakban minimalizálni. Azonban, mint korábban említettem, a víz disszociációja során keletkező oxigénatomok és oxigénmolekulák nitrogént és hidrogént vonhatnak el a rendszerből, csökkentve az ammónia kémiai kihozatalát. Ezzel egyrészt megváltozhatnak az ammóniatermelésre vonatkozó paraméterek optimális értékei, másrészt, mivel több reakcióval kell számolni, ezért növelik a szimulációk futási idejét, ami miatt szintén szükséges a szimulációk GPU-n történő futtatása.

Befejezés

A dolgozatban egy szabadon lengő, gömbszimmetrikus buborék ammóniatermelésének energiahatékonyságát vizsgáltam víz közegben. Az ammóniatermelés energiahatékonyságának vizsgálata azért fontos, mivel napjainkban az ammónia a műtrágya egyik alapanyaga, továbbá energiahordozóként is használható. Jelenleg az ammóniát egy több, mint százéves, magas hőmérsékletet és nyomást igénylő módszerrel, a Haber-Bosch-eljárással gyártják, amely az extrém körülmények miatt igen veszélyes. A folyadékban lévő buborék összeroppanása ugyanúgy képes biztosítani ezen körülményeket, előidézve a kémiai reakciókat, amelyek során ammónia is keletkezik. Ehhez viszont nincs szükség a buborékon kívül magas hőmérsékletre és nyomásra, így az eljárás a Haber-Bosch-eljárásnál sokkal biztonságosabb.

A Haber-Bosch-eljárás energiahatékonyságára, és az ehhez szükséges hidrogén előállítására vonatkozóan bőszeges szakirodalmi forrás állt rendelkezésemre (a nitrogént a levegőből könnyen ki lehet nyerni). Az ammóniatermelés kitágított buborékok segítségével történő előállításának energiahatékonyságára vonatkozóan a szakirodalomban – saját, korábbi kutatásaimat leszámítva – egyetlen forrást találtam, és az is igen kedvezőtlen értéket jósolt (882353 GJ/t). A szimulációk elkészítése során egyetlen buborékkal dolgoztam, melynek radiális oszcillációját a módosított Keller-Miksis-egyenlettel írtam le, amely egy másodrendű, nemlineáris közönséges differenciálegyenlet.

A 2. fejezetben bemutattam a matematikai modellt, amely a buborék radiális pulzálását és a benne zajló kémiai reakciókat írja le. A kémiai reakciók intenzitását a reakciós ráta mutatta meg: azt fejezte ki, hogy az egyes reakciók időegység alatt hányszor mennek végbe. Az egyes anyagokra vonatkozóan a produkciós rátákat ezek előjeles, sztöchiometriai együtthatókkal súlyozott összegéből számítottam ki. A kémiai modellben a reakciós ráták együtthatóját általában a hőmérséklettől exponenciálisan függő Arrhenius-egyenlet segítségével számítottam ki, azonban szerepeltek különleges reakciótípusok is. Ezek között szerepeltek a harmadiktest-reakciók, ahol a reakció végbemeneteléhez szükséges volt egy, a reakció során keletkezett energiát elnyelni képes, de a reakcióban részt nem vevő molekula, atom vagy gyök. A reakciók nagy része csak a hőmérséklettől függött, azonban a harmadiktest-reakciók között volt néhány nyomásfüggő reakció is: ezek egymolekulás vagy kétmolekulás reakciók voltak, modellezésük Lindemann-, Troe-, SRI- vagy a logaritmikus interpoláción alapuló PLOG-moddal történhetett. A következő reakciótípus a duplikált reakciók kategóriája volt, amelyek esetén a reakció két különböző úton, eltérő hőmérsékletfüggés mellett is le tudott játszódni (páronként azonos kiindulási anyagokkal és végtermékekkel). Emellett a mechanizmusban szerepelt

néhány irreverzibilis reakció is, amelyek visszafelé annyira gyéren játszódtak le, hogy a visszafelé menő reakciós ráta együtthatóját zérussal lehetett közelíteni. A reakciókon kívül szükséges volt a folyadéktér buborékra gyakorolt hatását modellezni. Ezt a módosított Keller-Miksis-egyenlettel tettem meg, kezdeti feltételként pedig egyensúlyi állapotú buborékot alkalmaztam, benne adott arányú hidrogén-nitrogén keverékkel. A modellt az ELTE Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Laboratórium mérési adatok alapján dolgozta ki, melyet a BME GPK Hidrodinamikai Rendszerek Tanszék, Szonokémia Kutatócsoport munkatársai numerikus szimulációk készítésére használnak.

A harmadik fejezetben ismertettem a Pythonban készült szimulációk numerikus módszereit (`solve_ivp` függvény, azon belül LSODA és Radau-módszer), az alkalmazott toleranciát, illetve a probléma megoldási időtartományát. Minden esetben először bruteforce módszerrel készítettem paramétertanulmányt (mivel az globális kereső), majd annak optimumából gradiens módszer segítségével kerestem meg az optimumot nagyobb pontossággal (mivel az pedig lokális kereső). A szimulációk során először csak a buboréksugár és a kezdeti kitágítás, majd ezek mellett az alapnyomás és a hidrogén-nitrogén kezdeti arány, végül pedig a hangsebesség, a viszkozitás és a felületi feszültség hatását vizsgáltam.

A negyedik fejezetben ismertettem az ammónia kémiai kihozatalának és az energiahatékonyságnak a fogalmát. A kémiai kihozatal a szimuláció végén a buborékban lévő ammónia anyagmennyisége volt, míg az energiahatékonyság az ammónia kémiai kihozatalának és a befektetett összenergiának a hányadosa volt. A befektetett energia két részből állt: egyrészt az ammóniához szükséges hidrogén előállítási energiájából, másrészt pedig a buborék kitágításához szükséges energiából.

Az ötödik fejezetben bemutattam az általam készített paramétertanulmányok során kapott eredményeket. Víz közegben légköri nyomáson, és kezdetben sztöchiometriai arányú hidrogén-nitrogén keveréket tartalmazó buborék esetén (75 % hidrogén, 25 % nitrogén) optimális esetben az ammónia előállításának energiahatékonysága a Haber-Bosch-eljárás 54,81-szerese volt. Amikor az alapnyomást és a kezdeti mólfrakciókat is változtattam, azt tapasztaltam, hogy az alapnyomás csökkentése és a hidrogén kezdeti arányának mérsékelt csökkentése javítja az energiahatékonyságot. Előbbi azért, mivel a befektetett energiában a legnagyobb tételt az alapnyomásból származó tag adja, utóbbi pedig azért, mivel a nitrogén a háromszoros kovalens kötések miatt nehezen disszociál, így a sztöchiometriai arányhoz képest több nitrogén bevezetése segíti a disszociációt. Optimális esetben a légköri nyomás 0,005-szörösén (a többi paraméter alkalmas megválasztása mellett) elértem a Haber-Bosch-eljárás

energiahatékonyságának 2,59-szeresét, amely már a [3]-ban kapott optimumnál is kedvezőbb volt. Az eredményekről fontos megjegyezni, hogy nem tartalmazták a vákuum biztosításának fajlagos energiáját, amely egy valós rendszerben a buborékok számától is függ. Ezután légköri nyomáson, a légköri nyomás felén és a légköri nyomás 0,005-szörösén megvizsgáltam, hogy az energiahatékonyság hogyan változik a viszkozitás és a hangsebesség függvényében (a többi paramétert a négyparaméteres szimulációk optimumértékeiből vettem). Azt tapasztaltam, hogy a viszkozitás túlzott növelése rontja az energiahatékonyságot, a hangsebesség növelése viszont javítja. Optimális esetben az energiahatékonyság 88,66 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás energiahatékonyságának 2,27-szerese. Ez három nagyságrenddel kisebb a [14]-ben található 882353 GJ/t-s értéknél, a [3]-ban található 265 GJ/t-nál pedig 2,99-szer kisebb. Ehhez azonban erős vákuumra volt szükség (az alapnyomás a légköri nyomás 0,005-szöröse volt), továbbá a közel 1000 μm -es optimális buboréksugár gömbi stabilitási problémákat vetett fel. Megvizsgáltam légköri nyomáson és a légköri nyomás 0,005-szörösén is azt, hogy a felületi feszültség zérusra történő csökkentése javítja-e az energiahatékonyságot, azonban az energiahatékonyság ebben az esetben mindenhol romlott (ennek feltehetőleg az volt az oka, hogy a felületi feszültség zérusra csökkentése túlzottan befolyásolja a buborékdinamikát).

A Kitekintés fejezetben bemutattam néhány módszert arra, hogy hogyan lehetséges a folyadékból lévő buborékokat kitágítani és összeroppantani, és hogyan lehet a kémiai reakciókat elősegíteni. Erre megfelelő módszer volt a Venturi-cső használata, valamilyen katalizátor vagy pedig nemnewtoni folyadékok alkalmazása. Kiemeltem, hogy az energiahatékonyság további optimalizálása érdekében később GPU-kódot fogok készíteni, hogy hatékonyabban tudjam párhuzamosítani a szimulációk futását. Megemlítettem, hogy a bemutatott, buborékok kitágítására és összeroppantására alapozó módszerrel nem csak egyféle anyag termelhető, hanem az ezt megvalósító berendezésen a paraméterek állításával különböző időszakokban különböző anyagokra vonatkozó optimális paramétereket is beállíthatunk. Fontos szempont volt az is, hogy egy valós rendszerben oxigénatomok is találhatóak, amelyek nitrogén és hidrogén elvonásával ronthatják az optimumot, és eltolhatják az optimális paramétereket, és számításigényesebbé teszik a szimulációt, ami miatt a GPU alkalmazása elkerülhetetlen lesz. Emellett fontos szempont volt, hogy a berendezés által a folyadék számára leadott teljesítmény három részből áll: hővezetési, viszkozus és sugárzási teljesítmény. Mivel a háromféle teljesítmény közül utóbbi a legnagyobb, ezért hosszú távon ennek csökkentése a legfontosabb.

Felhasznált irodalom

- [1] International Energy Agency (IEA). Ammonia Technology Roadmap: Executive Summary, 2021.
- [2] S. Ghavam, M. Vahdati, I. A. G. Wilson és P. Styring. Sustainable Ammonia Production Processes. *Front. Energy Res.* 9: 580808, 2021.
- [3] F. Hegedűs és F. Kubicsek. Assessment of the energy efficiency of ammonia production by microbubbles. *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2023. (resubmitted after revision)
- [4] L. Hollevoet, M. De Ras, M. Roeffaers, J. Hofkens, és J. A. Martens. Energy-Efficient Ammonia Production from Air and Water Using Electrocatalysts with Limited Faradaic Efficiency. *ACS Energy Lett.* 5 (4): 1124–1127, 2020.
- [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): 1186-1205, 2020.
- [6] K. Yasui. Effect of liquid temperature on sonoluminescence. *Phys. Rev. E* 64: 016310, 2001.
- [7] K. Yasui, T. Tuziuti és Y. Iida. Optimum bubble temperature for the sonochemical production of oxidants, *Ultrasonics* 42: 579-584, 2004.
- [8] K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound, *J. Chem. Phys.* 127: 154502, 2007.
- [9] T. G. Leighton, *The acoustic bubble*, Academic press, London, 2012.
- [10] F. Cavaliere, F. Chemat, K. Okitsu, A. Sambandam, K. Yasui, B. Zisu, *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*, Springer Singapore, Singapore, 1st edition, 2016.
- [11] F. Hegedűs, K. Klapcsik, W. Lauterborn, U. Parlitz és R. Mettin. GPU accelerated study of a dual-frequency driven single bubble in a 6-dimensional parameter space: The active cavitation threshold. *Ultrason. Sonochem.* 67: 105067, 2020.
- [12] R. Mettin. From a single bubble to bubble structures in acoustic cavitation, in: *Oscillations, Waves and Interactions: Sixty Years Drittes Physikalisches Institut; a Festschrift*, Universitätsverlag Göttingen, Göttingen, Germany, 2007.

- [13] R. Mettin. Bubble structures in acoustic cavitation, in: *Bubble and Particle Dynamics in Acoustic Fields: Modern Trends and Applications*, Research Signpost, Trivandrum, Kerala, India, 2005.
- [14] Supeno és P. Kruus. Fixation of nitrogen with cavitation. *Ultrason. Sonochem.* 9: 53-59, 2002.
- [15] I. Rafiqul, C. Weber, B. Lehmann és A. Voss. Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties. *Energy* 30 (13): 2487–2504, 2005.
- [16] S. Giddey, S.P.S. Badwal és A. Kulkarni. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials. *Int. J. Hydrog. Energy.* 38: 14576-14594, 2013.
- [17] F. Kubicsek. *Buborékok és ammóniagyártás*, 2022.
- [18] 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.
- [19] W. Lauterborn és T. Kurz. Physics of bubble oscillations, *Rep. Prog. Phys.* 73: 106501, 2010.
- [20] C. Kalmár, T. Turányi, I. G. Zsély, M. Papp, F. Hegedűs. The importance of chemical mechanisms in sonochemical modelling. *Ultrason. Sonochem.* 83: 105925, 2022.
- [21] https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.solve_ivp.html
- [22] Á. Kozák. *Buborékdinamika a hidrogéngyártásban: energetikai hatékonyság numerikus optimalizációja*, 2022.
- [23] F. Kubicsek. *Szonokémiai reaktorok kémiai kihozatalának vizsgálata*, 2021.
- [24] A. G. Olabi, M. A. Abdelkareem, M. Al-Murisi, N. Shehata, A. H. alami, A. Radwan, T. Wilberforce, K.-J. Chae és E. T. Sayed. Recent progress in Green Ammonia: Production, applications, assessment; barriers, and its role in achieving the sustainable development goals. *Energy Convers. Manag.* 277: 116954, 2023.
- [25] K. Klapcsik. GPU accelerated numerical investigation of the spherical stability of an acoustic cavitation bubble excited by dual-frequency. *Ultrason. Sonochem.* 77: 105684, 2021.