

Mikrobuborékokkal történő ammóniagyártás energiaigényének vizsgálata

Analyzing the energy intensity of producing ammonia by microbubbles

KUBICSEK Ferenc¹, PhD hallgató, Dr. HEGEDŰS Ferenc², egyetemi docens

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Hidrodinamikai Rendszerek Tanszék
H-1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3. Tel.: +36 1-463-1680. Fax: +36 1-463-3091.
Email: kubicsek.ferenc1@gmail.com, fhegedus@hds.bme.hu.
Honlap: <https://www.hds.bme.hu>.

Abstract

Nowadays ammonia is used for producing fertilizers and as an energy carrier. Ammonia is produced by the more than hundred-year-old Haber–Bosch process which is very dangerous and expensive. The main goal is to explore and energetically optimize an alternative way to produce ammonia which is based on freely oscillation bubbles in a liquid containing nitrogen and hydrogen. Numerical simulations were made in connection with the process. Results show that in the optimal case, the energy intensity was 90.17 GJ/t.

Keywords: ammonia, Haber—Bosch process, microbubbles, bubble dynamics, energy intensity

Kivonat

Az ammóniát napjainkban műtrágyagyártáshoz és energiahordozóként használják. Az ammóniát a több, mint százéves Haber-Bosch-eljárással gyártják, amely igen veszélyes és költséges. Célunk az ammónia gyártására egy alternatív módszer kidolgozása és energetikai szempontból történő optimalizálása. Ez azon alapul, hogy egy folyadékban lévő, nitrogént és hidrogént tartalmazó buborékokat kitérítünk ki és hagyunk szabadon lengeni. Az eljárással kapcsolatos numerikus szimulációk alapján az optimális energiaigény 90,17 GJ/t volt.

Kulcsszavak: ammónia, Haber-Bosch-eljárás, mikrobuborékok, buborékdinamika, energiaigény

BEVEZETÉS

Az ammónia napjaink globalizált gazdaságának egyik legfontosabb anyaga, 70 %-át műtrágyagyártásra használják fel [1]. Emellett az ammónia elégethető, és energiahordozóként is használható. Az ammóniát napjainkban a több, mint százéves Haber-Bosch-eljárással gyártják, amely a megfelelő reakciósebességhez magas hőmérsékletet (500 °C), az ammónia stabilizálásához pedig magas nyomást (400 bar) igényel [2]. Az alapanyagként használt nitrogént a levegőből, szűréssel nyerik ki, míg a hidrogént vagy a földgázból kinyert metánból [3], vagy pedig vízbontással [4] állítják elő. A metános megoldás előnye, hogy ez esetben kisebb az ammónia előállítás energiája (28 GJ/t [1], míg vízbontásos megoldás esetén 39,1 GJ/t [4]), hátránya viszont, hogy szén-dioxid-kibocsátással jár, továbbá a földgáz igénybevétele miatt energiafüggetlenség szempontjából sem előnyös.

A fő célunk egy alternatív módszer kidolgozása az ammónia gyártására, amely folyadékban lévő, kezdetben hidrogént és nitrogént tartalmazó buborékok kitérítésén és összeroppantásán alapszik. A buborékokat kezdetben kitérítjük, majd az első néhány összeroppantás során olyan nagy lesz bennük a hőmérséklet és a nyomás, hogy az már kedvezni fog az ammónia termelődésének. Az eljárás fő előnye, hogy a csak levegőt, vizet és (a hidrogén vízbontással történő előállítása miatt) áramot igényel, továbbá a buborékokon kívül nincs szükség extrém körülményekre. A kutatás során numerikus szimulációk segítségével vizsgáljuk az eljárás energiáját (GJ/t) egy egyetlen, gömbszimmetrikus buborékból álló rendszerre vonatkozóan. Célunk az energiája minimalizálása.

MATEMATIKAI MODELL

A buborékot leíró matematikai modell két részre bontható: fizikai és kémiai modellre [5]. A kémiai modell legfőképp a reakciókinetikával foglalkozik. Az (1) egyenletben egy általános reakciómechanizmust tartalmaz, I reakcióval és K anyaggal:

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

ahol ν_{ki} jelöli a sztöchiometriai együtthatókat, χ_k a k -adik kémiai anyag vegyjelét vagy képletét. Az f felső index az előremenő (forward), míg a b a visszafelé menő (backward) reakciókra vonatkozik. A reakciós ráták azt mutatják meg, hogy egy másodperc alatt egy-egy adott reakció hányszor játszódik le (negatív esetben a visszafelé menő reakció van túlsúlyban). A reakciós ráták (q_i) a (2) egyenlet alapján számíthatók ki:

$$q_i = k_{f_i} \cdot \prod_{k=1}^K c_k^{\nu_{ki}^f} - k_{b_i} \cdot \prod_{k=1}^K c_k^{\nu_{ki}^b}, \quad (2)$$

ahol k_{f_i} és k_{b_i} az i -edik az előre- illetve visszafelé menő reakciók rátájának együtthatói (ezek kiszámítási módját később fogom ismertetni), c_k pedig a k -adik anyag moláris koncentrációját. Az ezekből kiszámítható termelési ráták ($\dot{\omega}_k$) azt mutatják meg, hogy az egységterefogatban az anyagmennyiség a reakciók miatt egységnyi idő alatt mennyit változik. A termelési ráták értéke a következőképpen számítható:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I \nu_{ki} \cdot q_i, \quad (k = 1, \dots, K), \quad (3)$$

ahol a változó fölé írt pont jelenti az idő szerinti deriválást, illetve $\nu_{ki} = \nu_{ki}^f - \nu_{ki}^b$.

Az előremenő reakciós ráták együtthatóiak kiszámítására az Arrhenius-egyenlet alkalmazható:

$$k_{f_i} = A_i \cdot T^{b_i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R_g \cdot T}\right), \quad (4)$$

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 (fontos megjegyezni, hogy a reakciósebesség a hőmérséklettől exponenciálisan függ). A visszafelé menő reakciók ráták együtthatóit a legtöbb szonokémiai cikktől eltérő módon, az alábbi egyenletek segítségével határozzuk meg [5]:

$$K_{c_i} = \frac{k_{f_i}}{k_{b_i}}, \quad (5)$$

$$K_{c_i} = K_{p_i} \cdot \left(\frac{p_{atm}}{R_g \cdot T}\right)^{\sum_{k=1}^K \nu_{ki}}, \quad (6)$$

$$K_{p_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R_g} - \frac{\Delta H_i}{R_g \cdot T}\right), \quad (7)$$

$$\frac{\Delta S_i}{R_g} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \cdot \frac{S_k}{R_g}, \quad (8)$$

$$\frac{\Delta H_i}{R_g \cdot T} = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \cdot \frac{H_k}{R_g \cdot T}, \quad (9)$$

ahol a K_{c_i} értékek az egyensúlyi konstansok (koncentrációegységekben kifejezve), P_∞ az alacsony nyomás, míg a K_{p_i} az egyensúlyi konstansok (nyomás egységekben kifejezve), S az entrópia, H az entalpia, Δ pedig az adott mennyiség megváltozását jelzi.

A legtöbb reakciót az Arrhenius-egyenlet elég pontosan leírja, azonban van néhány olyan reakció típus, ahol pontosabb modellre van szükség. A harmadiktest-reakciók esetén, a reakció során keletkezett energia elnyeléséhez szükség van egy, a reakcióban részt nem vevő molekulára, gyökre vagy atomra. A nyomásfüggő reakciók esetén a reakciósebesség a hőmérséklet mellett a nyomástól is függ. Ezeket Lindemann-, Troe-, SRI- és PLOG-moddal is lehet írni. Vannak olyan reakciók is, amelyek kétféle úton, eltérő hőmérsékletfüggés mellett is le tudnak játszódni. Ezeket duplikált reakcióknak hívjuk. Léteznek irreverzibilis reakciók is, amelyek esetén a visszafelé menő reakciós ráta annyira kicsi az előrefelé menőhöz képest, hogy az elhanyagolható.

A buborék dinamikáját főképpen a folyadék tehetetlensége befolyásolja. A kompressziós ráta azért nagy (a buboréksugár nagyon nagyról nagyon kicsire csökken), mivel a folyadék az összeroppanás során keletkező nagy nyomás következtében áll meg. A nagymértékű térfogatváltozás miatt a sűrűség változását figyelembe kell venni. Ennek következtében a buboréksugár idő szerinti változása egy másodrendű, nemlineáris közönséges differenciálegyenlettel, a módosított Keller-Miksis-egyenlettel írható le [6]:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c_L}\right) \cdot R \cdot \ddot{R} + \left(1 - \frac{\dot{R}}{c_L}\right) \cdot \frac{3}{2} \cdot \dot{R}^2 = \left(1 + \frac{\dot{R}}{c_L} + \frac{R}{c_L} \cdot \frac{d}{dt}\right) \cdot \frac{(p_L(R,t) - p_\infty(t))}{\rho_L}, \quad (10)$$

ahol $R(t)$ a buboréksugár-idő függvény, t az idő, c_L a hangsebesség a folyadékban, ρ_L pedig a folyadék sűrűsége. A gázkeverék nyomása (ideális gázt feltételezve) a következőképpen számítható:

$$p = M \cdot R_g \cdot T, \quad (11)$$

ahol M a buborékban lévő gázkeverék összkoncentrációja ($M = \sum_{k=1}^K c_k$), R_g pedig az egyetemes gázállandó, melynek értéke 8,31446 J/(mol·K). A gázkeverék hőmérsékletének idő szerinti deriváltja pedig a hőtan első főtételének segítségével határozható meg:

$$\dot{T} = \frac{-p \frac{\dot{V}}{V} - \sum_{k=1}^K (H_k \cdot \dot{\omega}_k) + \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k \cdot R_g \cdot T + \frac{\dot{Q}_{th}}{V}}{M \cdot \bar{C}_v} \quad (12)$$

Az egyenletben $V = 4 \cdot R^3 \cdot \pi/3$ a buborék térfogata, \dot{Q}_{th} a hővezetéssel közölt vagy elvont hőáram, M a buborékban lévő anyagok összkoncentrációja, \bar{C}_v pedig az ezen anyagok átlagos, állandó térfogaton vett mólhője. Az egyes anyagok fajlagos hőkapacitás, entalpiája és entrópiája a NASA-polinomok segítségével számítható [5]:

$$\frac{C_{p,k}}{R_g} = \sum_{n=1}^N a_{n,k} \cdot T^{n-1}, \quad (13)$$

$$\frac{H_k}{R_g \cdot T} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{n,k} \cdot T^{n-1}}{n} + \frac{a_{N+1,k}}{T}, \quad (14)$$

$$\frac{S_k}{R_g} = a_{1,k} \cdot \ln(T) + \sum_{n=1}^N \frac{a_{n,k} \cdot T^{n-1}}{n-1} + a_{N+2,k}, \quad (15)$$

ahol $N = 5$, az $a_{n,k}$ értékek pedig a NASA-együtthatók.

A buborékban zajló hővezetést (\dot{Q}_{th}) a Toegel-modell segítségével írjuk le [7]. Eszerint a folyadék hőmérséklete konstans $T_0 = 293,15$ K, a buborékfal belső oldalán, egy l_{th} hosszú szakaszon a radiális koordináta függvényében a hőmérséklet lineárisan változik, legfelül pedig a radiális koordináta szerint konstans, és értéke T (T az idő függvényében természetesen változik). Ekkor a hőáram értéke:

$$\dot{Q}_{th} = A \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \approx A \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{T_0 - T}{l_{th}} \quad (16)$$

ahol A a buborék felszíne, $\bar{\lambda}$ pedig a buborékban lévő gázkeverék átlagos hővezetési tényezője. Az l_{th} a hőtani határfal vastagság a következőképpen határozható meg:

$$l_{th} = \min \left(\sqrt{\frac{R \cdot \bar{\chi}}{R}}, \frac{R}{\pi} \right), \quad (17)$$

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

A szimulációk során a folyadék párolgásától eltekintünk. Mivel a buborék kezdetben csak nitrogént és hidrogént tartalmaz, ezért a reakciótermékekben is csak nitrogén- és hidrogénatomok szerepelhetnek. A reakciómechanizmus így 36 kémiai reakciót és 14 kémiai anyagot tartalmaz. Ezek koncentrációinak idő szerinti deriváltja a következőképpen határozható meg:

$$\dot{c}_k = \dot{\omega}_k - c_k \cdot \frac{\dot{V}}{V} \quad (18)$$

A kapott egyenleteket összesítve egy $K + 3$ egyenletből álló, közönséges, nemlineáris differenciálegyenletrendszerrel kapunk (a buboréksugar-idő függvényre vonatkozó másodrendű differenciálegyenlet két darab elsőrendű egyenletből álló rendszerré írható át, ehhez jön még hozzá a hőmérsékletre és a K darab anyag koncentrációjára vonatkozó K darab differenciálegyenlet). A rendszert annak merevsége miatt numerikusan oldjuk meg.

PARAMÉTEREK ÉS IMPLEMENTÁCIÓ

A rendszer numerikus megoldásához Python környezetet használunk (ezen belül LSODA és Radau-módszerrel dolgozunk). Ezen módszerek képesek a merev rendszereket is kezelni, mivel egyrészt implicit megoldók, másrészt pedig a lépésközüik adaptív. Amennyiben egyik módszer sem ad érdemi eredményt, akkor az energiaigény helyére a hidrogén vízbontással történő előállítás energiáigényét írjuk be, ami 31,96 GJ/t [4]. Bruteforce és gradiens módszer alapú szimulációkat is készítünk. Minden szimulációt bruteforce módszerrel kezdünk, mivel az globális kereső. Azt feltételezzük, hogy annak optimuma közel található a valódi optimumhoz, ezért onnan indítjuk a gradiens módszer alapú keresést az optimum pontosítása érdekében. A gradiens módszer egyedül azért nem elég, mivel az lokális kereső.

A szimulációk során először a buboréksugarat (R_E) és a kezdeti kitágítást (kezdeti relatív buboréksugarat, jele: R_0/R_E) változtatjuk. Ekkor az alapnyomás (P_∞) a légköri nyomás, továbbá a folyadék kezdetben sztöchiometriai arányú hidrogént és nitrogént tartalmaz (75 % hidrogén és 25 % nitrogén, amelyek mólszázalékban vannak megadva). A folyadék viszkozitására (μ_L), felületi feszültségére (σ) és a folyadékbeli hangsebességre (c_L) a vízre érvényes értékeket használjuk. Következő lépésben az előző két paraméter mellett az alapnyomást és a hidrogén kezdeti mólarányát is változtatjuk (ennek megfelelően a nitrogén aránya is változik). Végül a viszkozitás, a hangsebesség és a felületi feszültség szerint is optimalizálunk.

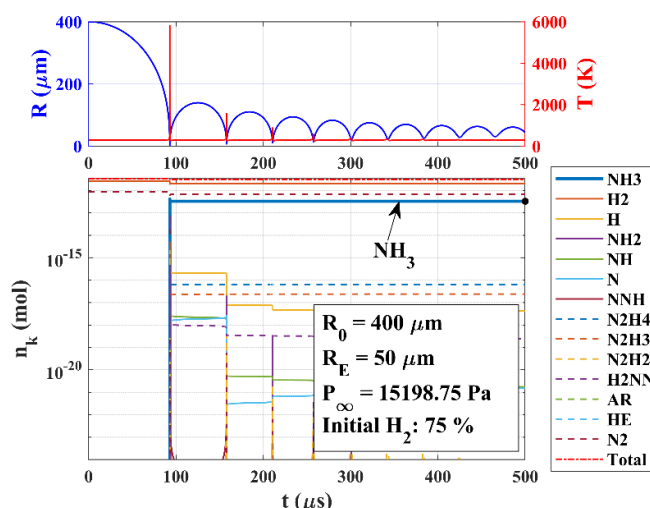
AZ ENERGIAIGÉNY DEFINÍCIÓJA

Az energiaigény a befektetett energiának és a buborékban keletkezett ammónia mennyiségének a hányadosa. Az energiaigény két részből áll: a hidrogén előállítás energiájából és a buborék kitágításához szükséges energiájából. Kiszámítási módja a következő:

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

ahol w_{TB} (GJ/t) az energiaigény, $W_{\text{össz}}$ (GJ) a hidrogén előállításához, majd a buborék kitágításához szükséges összenergia, $m_{\text{ammónia}}$ (t) a keletkezett ammónia tömege, W (J) a buborék kitágításához szükséges munka, $n_{\text{ammónia}}$ (mol) az ammónia kémiai kihozatala, $M_{\text{ammónia}}$ (kg/mol) pedig az ammónia moláris tömege (0,017 kg/mol). $(W/m)_{\text{hydrogen}}$ (GJ/t) pedig az 1 tonna ammóniához szükséges hidrogén előállításának energiaigénye (értéke a korábban már említett 31,96 GJ/t).

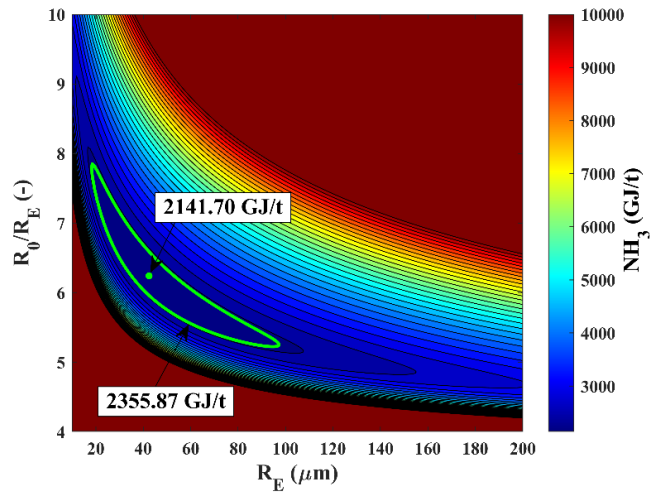
A következő kérdés az ammónia kémiai kihozatalának meghatározása. Ehhez tekintsük az 1. ábrát. Az ábrán a rendszer időgörbéi láthatóak egy konkrét paraméterkombinációra, víz közegben. Az ábra felső felén az idő függvényében a buboréksugarat kékekkel, a hőmérsékletet pirossal ábrázoltuk. Alul pedig az egyes anyagok anyagmennyisége látható az idő függvényében (az ammóniát vastag kék vonallal jelöltük ki). Az ábra alapján látható, hogy a buborék első összeroppanásánál a hőmérséklet majdnem 6000 K-re megnő, ekkor a legintenzívebbek a reakciók is, és lényegében ekkor keletkezik az összes ammónia. A folyadéksűrűlődés miatt a későbbi összeroppanások sokkal tompábbak, így ott a reakciók gyérek. A szimuláció végén a rendszer közel egyensúlyi állapotba kerül, így az ammónia kémiai kihozatala annak szimuláció végi anyagmennyisége a buborékban.



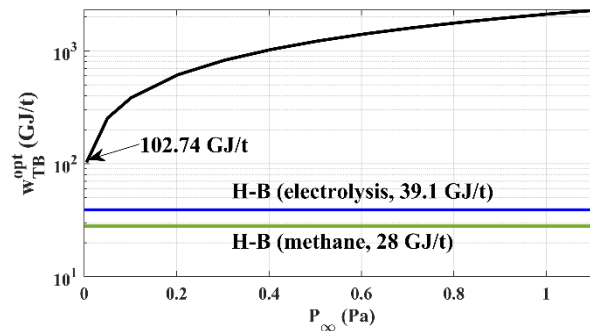
1. ábra. Tipikus példa buborék szabadlengésére. Fent: buboréksugár és hőmérséklet időgörbéi. Lent: koncentráció változások az idő függvényében. Fekete pont jelöli az ammónia kihozatalát.

EREDMÉNYEK

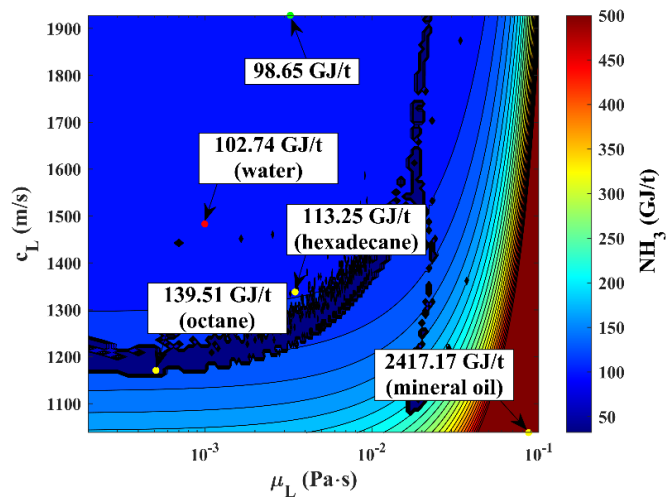
A numerikus szimulációk során kapott eredményeket a 2-4. ábrák mutatják. Az ábrákon az ammónia előállítás energiájának látható, első esetben a buboréksugár és a kezdeti kitágítás függvényében, második esetben az alacsony nyomás függvényében (itt minden alacsony nyomásra a többi három paraméterre vonatkozó gradiens alapú szimuláció optimuma látható), harmadik esetben pedig a viszkozitás és a folyadékbeli hangsebesség függvényében. A 2. ábrán az optimális energiaigény 2141,70 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás energiájának 54,7-szerese. A 3. ábra alapján látható, hogy az energiaigény a nyomás csökkentésével jelentősen csökken. Az optimális energiaigény ebben az esetben 102,74 GJ/t, ami a Haber-Bosch-eljárás energiájának 2,63-szorosa. A 4. ábra alapján látható, hogy az energiaigény a hangsebesség növelésével csökken, a viszkozitás túlzott növelése esetén pedig nő. Az optimumból (zöld pont) indított gradiens alapú szimuláció eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. A táblázat alapján az optimális energiaigény 90,17 GJ/t, amely a Haber-Bosch-eljárás energiájának 2,31-szerese. Megfigyelhető, hogy az optimális buborékméret igen nagy (989,18 μm). Kipróbáltuk azt is, hogy a felületi feszültség zérusra csökkentése javít-e az eredményeken, de azt tapasztaltuk, hogy nem (ekkor az optimum értéke 90,72 GJ/t volt).



2. ábra. Energiaigény a buboréksugár és a kezdeti kitágítás függvényében víz közegben, sztöchiometriai keverék és légköri nyomás esetén. Az optimumot zöld pont jelöli, a zöld görbe pedig az optimális energiaigény 110 %-ának szintvonala.



3. ábra. Optimális energiaigény az alacsony nyomás függvényében víz közeg esetén.



4. ábra. Energiaigény a viszkozitás és a hangsebesség függvényében, a víz felületi feszültségén. A maradék négy paraméter értéke a négyparaméteres szimulációk optimumából jön. Az optimumot zöld pont, a vízre vonatkozó adatokat pedig piros pont jelöli. Sárgával néhány további anyagra vonatkozó energiaigényeket is bejelöltünk (oktán, hexadekán, ásványi olaj).

Paraméter jele	R_E	R_0/R_E	H%	P_∞	μ_L	c_L	σ	w_{TB}^{opt}
Mértékegység	μm	(-)	%	Pa	Pa · s	m/s	N/m	GJ/t
Érték	989,18	4,85	73,29	506,625	0,0002	2068,75	0,07197	90,17

ÖSSZEFOGLALÁS

Az ammónia napjaink egyik legmeghatározóbb anyaga, mivel műtrágyagyártáshoz és energiahordozóként használják. Az ammóniát napjainkban a több, mint százéves Haber-Bosch-eljárással gyártják, amely magas hőmérsékletet és nyomást igényel, emiatt nagyon veszélyes. Célunk egy alternatív módszer kidolgozása az ammónia gyártására, amely kezdetben kitágított, majd szabadon lengő buborékok alkalmazásán alapszik. A buborékban az összeroppanás során a hőmérséklet és a nyomás olyannyira megnő, hogy a buborékban kémiai reakciók indulnak meg, melyek során ammónia termelődik. A numerikus szimulációk során egyetlen buborékot vizsgáltam, a paraméterek a buboréksugár, a kezdeti kitágítás, az alapnyomás, a hidrogén kezdeti százalékos aránya, a folyadékviszkozitás, a felületi feszültség és a hangsebesség voltak. Optimális esetben az energiaigény 90,17 GJ/t volt, amely a Haber-Bosch-eljárás energiaigényének 2,31-szerese.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A bemutatott kutatás a BME-NVA-02 számú projekt részeként az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatással, a TKP2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg. A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NKFIH OTKA FK-142376-es számú pályázat támogatta. 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.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] International Energy Agency (IEA), Ammonia Technology Roadmap: Executive Summary, 2021. <https://www.iea.org/reports/ammonia-technology-roadmap/executive-summary>, 2024.02.14.
- [2] Kubicek, F. és Hegedűs, F. Assessment of the energy efficiency of ammonia production by microbubbles. Period. Polytech. Chem. Eng., 2023. (submission accepted)
- [3] Hollevoet, L., De Ras, M., Roeffaers, M., Hofkens, J. és Martens, J. A. Energy-Efficient Ammonia Production from Air and Water Using Electrocatalysts with Limited Faradaic Efficiency. ACS Energy Lett. 2020, 5 (4), 1124–1127.
- [4] Rafiqul, I., Weber, C., Lehmann, B. és Voss, A. Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties. Energy 2005, 30 (13), 2487–2504.
- [5] Kalmár, C., Turányi, T., Zsély, I. G., Papp M. és Hegedűs, F. 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.
- [6] Lauterborn, W. és Kurz, T. Physics of bubble oscillations, Rep. Prog. Phys. 2010, 73, 106501.
- [7] Toegel, R., Gompf, B., Pecha, R. és Lohse, D. Does water vapor prevent upscaling sonoluminescence? Phys. Rev. Lett. 2000, 85 (15), 3165.