

# KÍSÉRLETTERVEZÉS KLASZTEREZÉSEL

**VALKÓ ÉVA**

ELTE, ALKALMAZOTT ANALÍZIS ÉS SZÁMÍTÁSMATEMATIKA TANSZÉK

ELTE, KÉMIAI INTÉZET, REAKCIÓKINETIKAI LABORATÓRIUM



Budapest, 2021. június 11.



PROGRAM  
FINANCED FROM  
THE NRDI FUND

# Bevezetés

- Égések, robbanások modellezése
  - erőművek, kazánok, motorok
  - hatásfok optimalizálása
  - szennyezőanyag-kibocsátás csökkentése
- Légekörkémiai folyamatok modellezése
  - légszennyezés előrejelzése
  - kibocsátási korlátok megállapítása
- Vegyi üzemek, gyártási folyamatok modellezése
  - hatásfok és környezetvédelem optimalizálása



NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT  
AND INNOVATION OFFICE  
HUNGARY

PROGRAM  
FINANCED FROM  
THE NRDI FUND

# Bevezetés

- A fosszilis energiaforrások korlátozott mennyisége, illetve égetésük káros hatásai mára mindenki számára nyilvánvaló alapigazságokká váltak, így jelentősen nőtt az alternatív energiaforrások kutatásának szerepe.
- Egy lehetséges forgatókönyv része lehet a biomassa alkalmazása, amely biológiai úton létrejövő szervesanyag-tömeget jelent.
- A biomasszából anaerob körülmények között keletkező biogáz legfőbb komponense a metán, amely a földgáz legjelentősebb alkotóeleme is.
- A metán égését leíró részletes reakciómechanizmus fejlesztése.

# Bevezetés

## Égéskémiai modell

- Több ezer anyagfajta és akár több tízezer elemi reakció
- Reakciókinetikai és termodinamikai paraméterek
- Homogén kinetika esetén nyomásra, hőmérsékletre nézve egy merev közönséges differenciálegyenlet-rendszer  
változók száma = 100-1000  
paraméterek száma = anyagfajták x 40

## Feladata / Célja

- Lángsebesség szimulálása
- Egyes anyagfajták koncentrácioprofiljának meghatározása
- Gyulladás idő szimulálása
- Motorok fejlesztése
- Égők tervezése
- Energiaátalakító berendezések fejlesztése



NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT  
AND INNOVATION OFFICE  
HUNGARY

PROGRAM  
FINANCED FROM  
THE NRDI FUND

# Bevezetés

## Mérések típusai

- Gyulladási idő mérése
- Egyes anyagfajták koncentrációjának mérése
- Lamináris lángsebesség mérése
- Sebességi együtthatók direkt mérése

## Égéskémiai modell

- Több ezer anyagfajta és akár több tízezer elemi reakció
- Reakciókinetikai és termodinamikai paraméterek
- Homogén kinetika esetén nyomásra, hőmérsékletre nézve egy merev közönséges differenciálegyenlet-rendszer  
változók száma = 100-1000  
paraméterek száma = anyagfajták x 40

**A modellt illesztjük a kísérleti eredményekhez a paramétereinek hangolásával**

## Feladata / Célja

- Lángsebesség szimulálása
- Egyes anyagfajták koncentrációprofiljának meghatározása
- Gyulladási idő szimulálása
- Motorok fejlesztése
- Égők tervezése
- Energiaátalakító berendezések fejlesztése



NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT  
AND INNOVATION OFFICE  
HUNGARY

PROGRAM  
FINANCED FROM  
THE NRDI FUND

# Bevezetés

| Mérések típusai  | Kísérleti berendezés         | Mért mennyiség                 |
|------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Indirekt mérések | Lökéshullámcső               | Gyulladási idő<br>Koncentráció |
|                  | Gyorsösszenyomású berendezés | Gyulladási idő                 |
|                  | Áramlási reaktor             | Koncentráció                   |
|                  | Jólkevert reaktor            | Koncentráció                   |
|                  | Bunsen-égő                   | 1D lamináris lángsebesség      |
|                  | Ikerláng-módszer             | 1D lamináris lángsebesség      |
|                  | Gömbláng-technika            | 1D lamináris lángsebesség      |
|                  | Hőfluxus égő                 | 1D lamináris lángsebesség      |
| Direkt mérések   | LP-LIF, LP-RF stb.           | Sebességi együttható           |



# Bevezetés

| Mérések típusai  | Kísérleti berendezés         | Mért mennyiség                 |
|------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Indirekt mérések | Lökéshullámcső               | Gyulladási idő<br>Koncentráció |
|                  | Gyorsösszenyomású berendezés | Gyulladási idő                 |
|                  | Áramlási reaktor             | Koncentráció                   |
|                  | Jólkevert reaktor            | Koncentráció                   |
|                  | Bunsen-égő                   | 1D lamináris lángsebesség      |
|                  | Ikerláng-módszer             | 1D lamináris lángsebesség      |
|                  | Gömbláng-technika            | 1D lamináris lángsebesség      |
| Direkt mérések   | Hőfluxus égő                 | 1D lamináris lángsebesség      |
|                  | LP-LIF, LP-RF stb.           | Sebességi együttható           |



# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

Peng Zhang és munkatársai (ELTE, Reakciókinetikai Laboratórium) által összegyűjtött és feldolgozott gyulladásiidő-mérések:

- 3483 lökéshullámcsőben végzett mérés,
- 523 gyorsösszenyomású berendezéssel végzett mérés.

Összesen 4006 mérési körülmény, különböző hőmérsékleten, nyomáson, tüzelőanyag összetétel mellett. Ez 76 publikáció 643 adatsorának feldolgozásával kapott adat, a mérési eredmények ReSpecTh Kinetics Data (RKD) formátumban elérhetőek a <http://respecth.hu> adatbázisban.

Peng Zhang, István Gy. Zsély, Viktor Samu, Tibor Nagy, Tamás Turányi  
Comparison of methane combustion mechanisms using shock tube and  
rapid compression machine ignition delay time measurements, Energy&Fuels, in press, 2021  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04277>

# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

A metán égését leíró AramcoMech 2.0 reakciómechanizmus

- 519 elemi reakciólépést tartalmazó modell

NUI Galway Combustion Chemistry Centre, AramcoMech 2.0, 2016,  
(<http://www.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/aramcomech20/>)

Összesen 4006 mérési körülmény, különböző hőmérsékleten, nyomáson, tüzelőanyag összetétel mellett.

Minden kísérleti körülményen az érzékenységi-vektorok kiszámítása,  
az érzékenységi vektorok alapján a kísérletek klaszterezése.

# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

Lokális normalizált érzékenységi indexek számítására épülő eljárás

Jelölje a modell független változóit  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , a modelleredményt leíró függvényt pedig  $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ . Ekkor a

$$s_{\text{norm}}^{\text{loc}}(\mathbf{x}^*) = \left( \frac{x_1^*}{f(\mathbf{x}^*)} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_1}(\mathbf{x}^*), \frac{x_2^*}{f(\mathbf{x}^*)} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_2}(\mathbf{x}^*), \dots, \frac{x_n^*}{f(\mathbf{x}^*)} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_n}(\mathbf{x}^*) \right).$$

vektort lokális normalizált érzékenységi vektornak nevezzük.

Égéskémiában jellemzően adott fizikai körülmények mellett a gyulladási időt, a lángsebességet, stb. írják le a modellek segítségével, míg a változók reakciókinetikai paraméterek.

# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

- 519 paraméter (érzékenységi vektor dimenziója) és 4006 mérési körülmény (vektorok száma)
- Hierarchikus klaszterezés, a távolságot a vektorok által bezárt szög koszinuszának segítségével mérjük:

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1 - \cos \gamma,$$

ahol  $\gamma$  az  $\mathbf{x}$  és  $\mathbf{y}$  vektorok által bezárt szög.

- A klaszterek között súlyozott átlagos távolságfüggvényt használunk, azaz ha az  $r$ -edik klaszter a  $p$  és  $q$  klaszterek összevonásával keletkezett, akkor

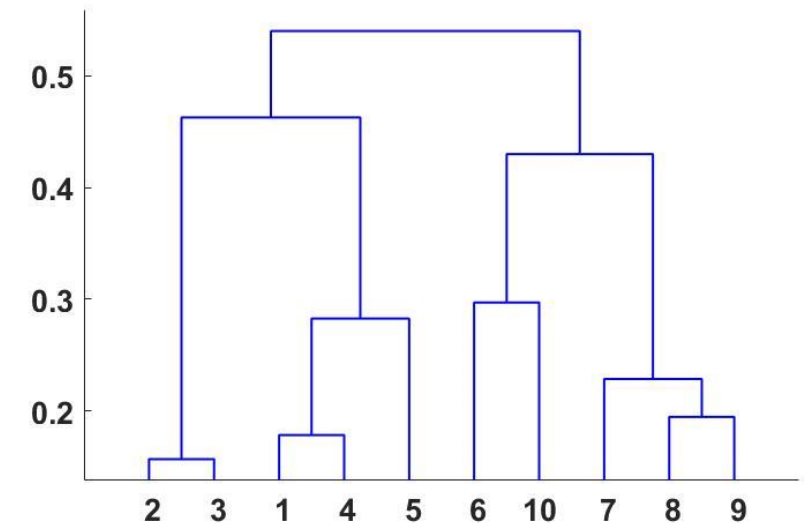
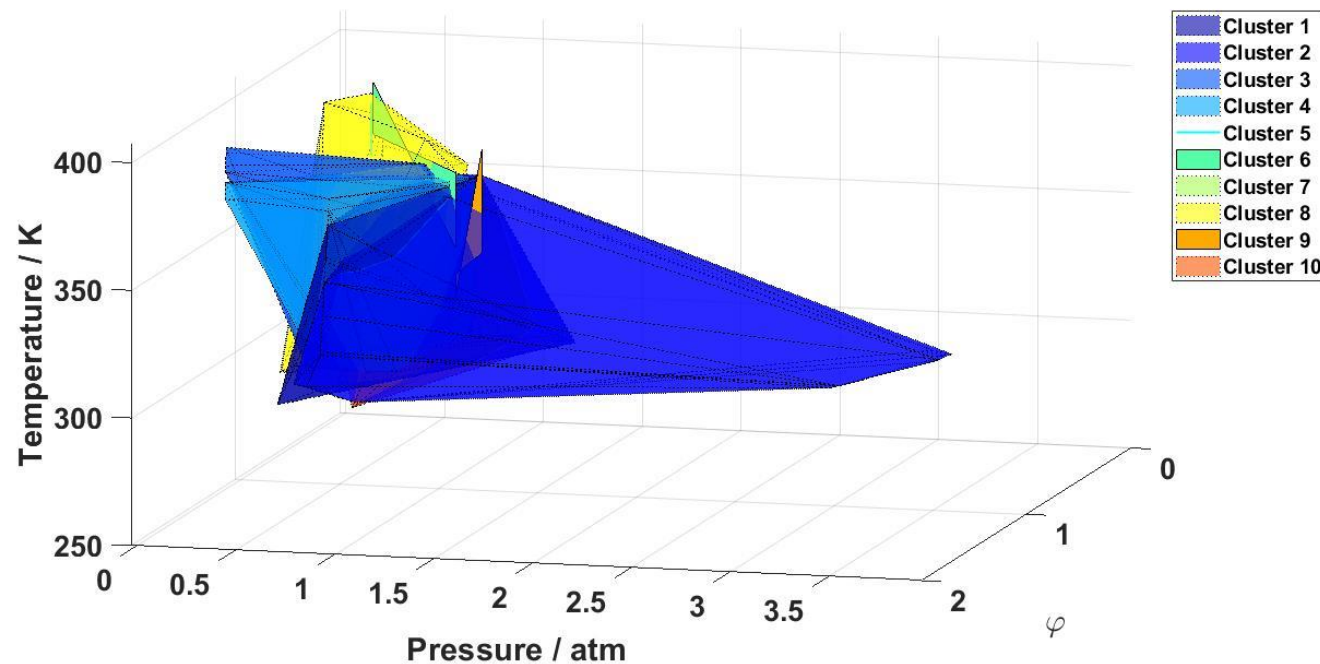
$$d(r, s) = \frac{d(p, s) + d(q, s)}{2}.$$

# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

- Az optimális klaszterszám meghatározást a Gap statisztika segítségével végeztük.
- A klasztereken belül az egyes pontokra konvex burkolót illesztettünk.
- Az érzékenységi vektorok alapján
  - a gyorsösszenyomású berendezésben végzett mérések 10 klaszterbe sorolhatóak
  - a lökeshullámcsőben végzett kísérletek 10 klaszterbe sorolhatóak
  - az összes gyulladásiidő-mérés 12 klaszterbe sorolható

# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

A gyorsösszenyomású berendezésben végzett mérések klaszterezése



$T$ : kezdeti hőmérséklet (K)

$p$ : kezdeti nyomás (atm)

$\varphi$ : tüzelőanyag-oxigén ekvivalenciaarány

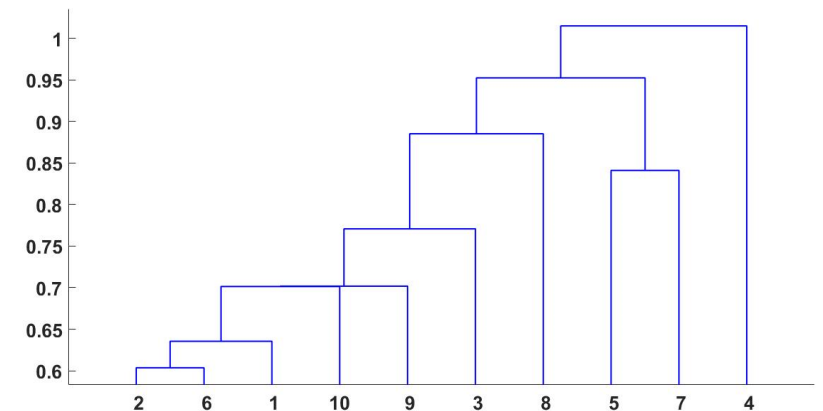
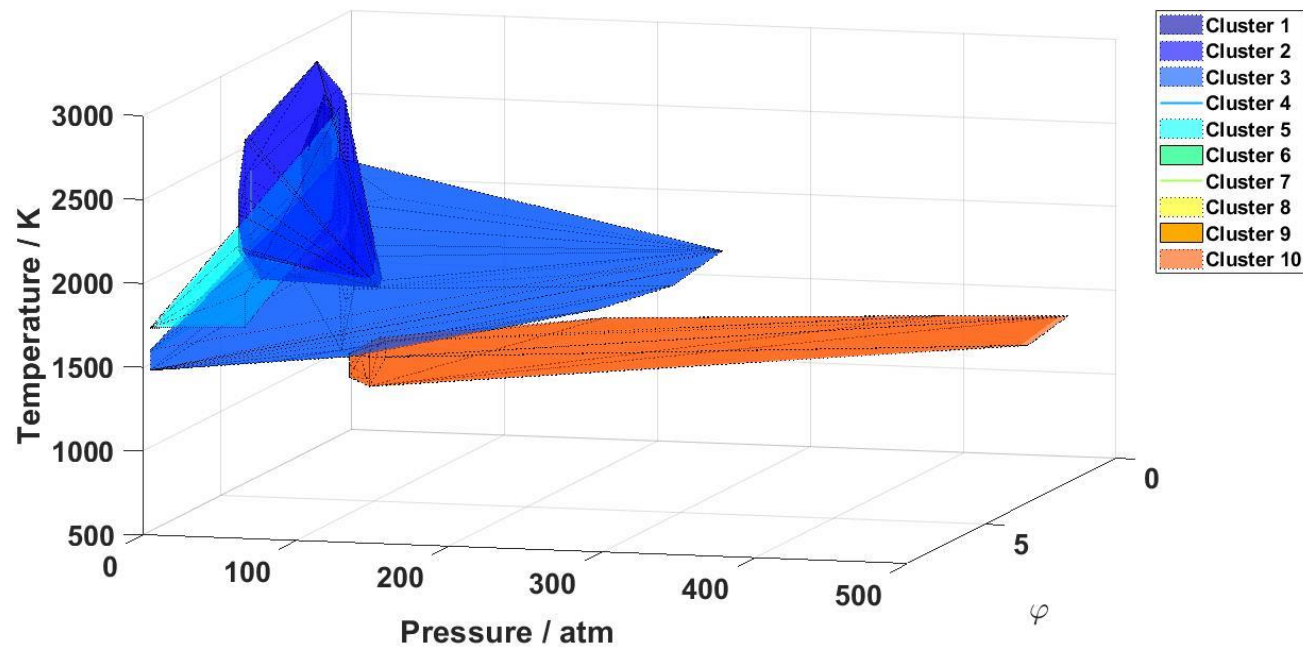


NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT  
AND INNOVATION OFFICE  
HUNGARY

PROGRAM  
FINANCED FROM  
THE NRDI FUND

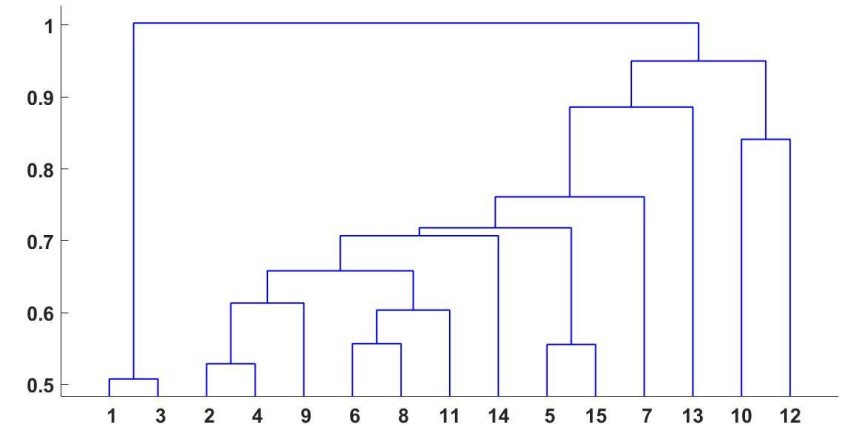
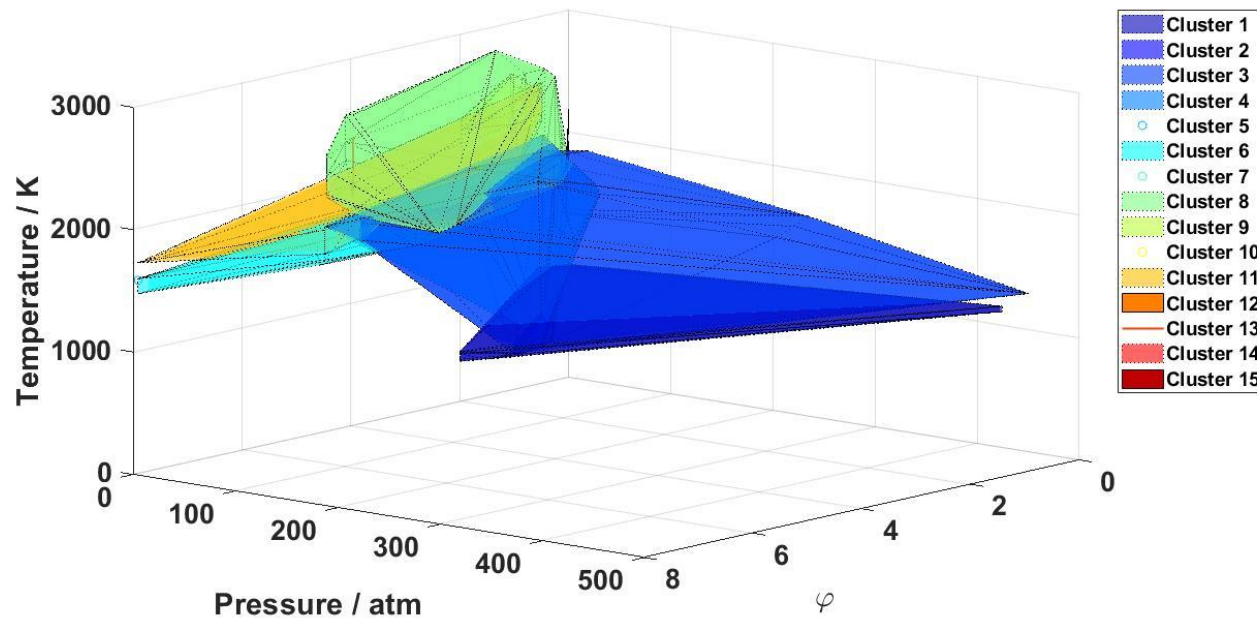
# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

A lökéshullámcsőben végzett mérések klaszterezése



# Valódi kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

Az összes gyulladási idő-mérés klaszterezése



NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT  
AND INNOVATION OFFICE  
HUNGARY

PROGRAM  
FINANCED FROM  
THE NRDI FUND

# Szimulált kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

- A modell átfogó vizsgálata a teljes fizikai térben
  - tetszőleges kísérleti körülmények mellett szimuláció
  - a teljes fizikai térben klaszterezés
- Mérési adatok szimulálása
  - $T = 500\text{-}2000\text{ K}$ , ekvidisztáns 15 pontú felosztás
  - $p = 0,1\text{-}20\text{ atm}$ , logekvidisztáns 15 pontú felosztás
  - $\varphi = 0,1\text{-}6$  ekvidisztáns 15 pontú felosztás
  - 4 különböző hígítógáz összetétel: 100%, 21%, 10,5% és 2,1%  $\text{O}_2$  tartalom

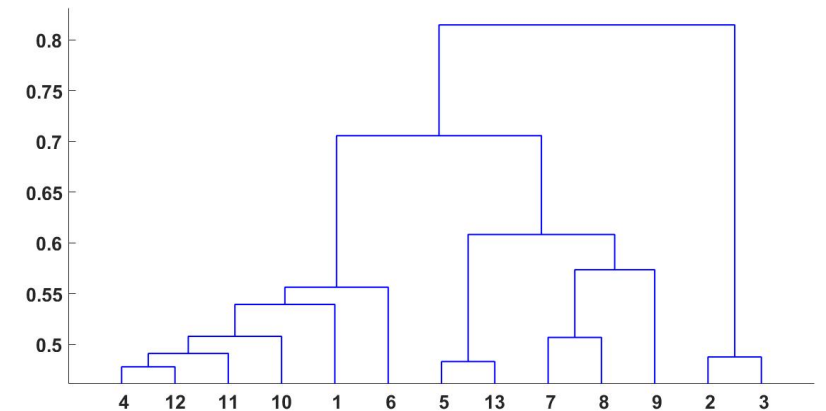
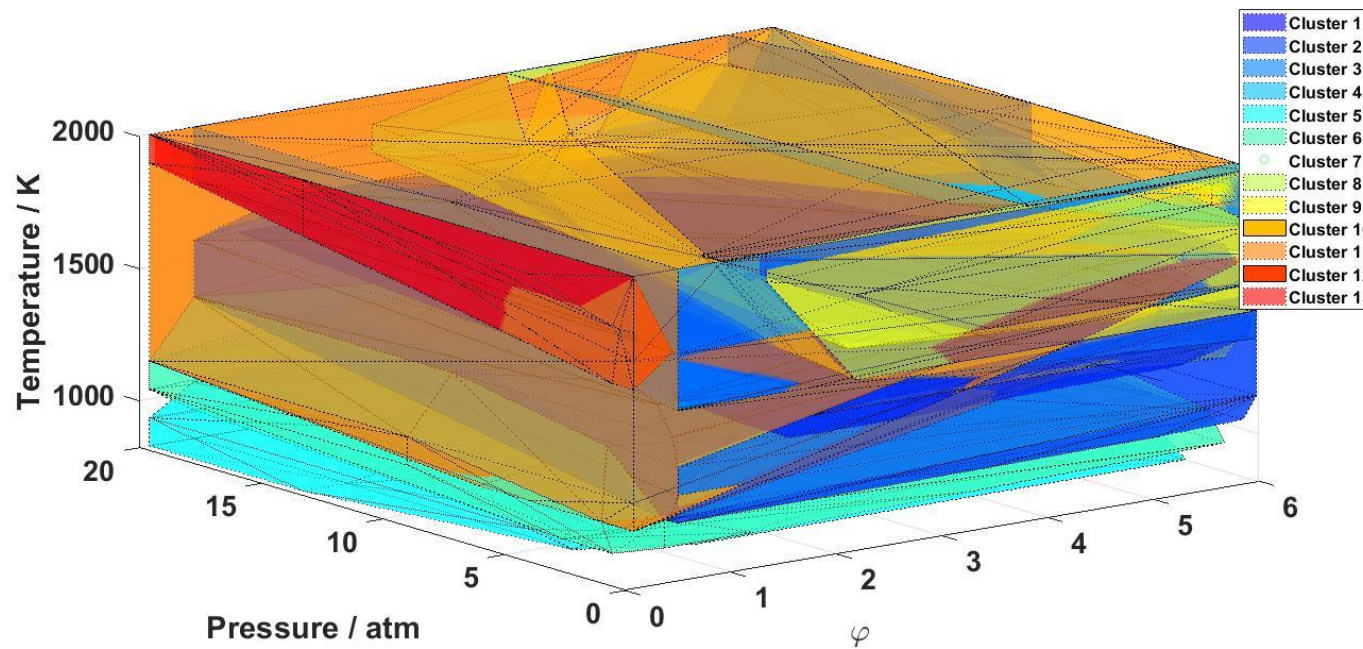
# Szimulált kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

- A modell átfogó vizsgálata a teljes fizikai térben
  - tetszőleges kísérleti körülmények mellett szimuláció
  - a teljes fizikai térben klaszterezés
- Gyulladási idő szimulálása lökéshullámcsőben
  - $T=500-2000$  K, ekvidisztáns 15 pontú felosztás
  - $p=0,1-20$  atm, logekvidisztáns 15 pontú felosztás
  - $\varphi=0,1-6$  ekvidisztáns 15 pontú felosztás
  - 4 különböző hígítógáz összetétel: 100%, 21%, 10,5% és 2,1%  $O_2$  tartalom

Összesen 8004 kísérleti körülmény

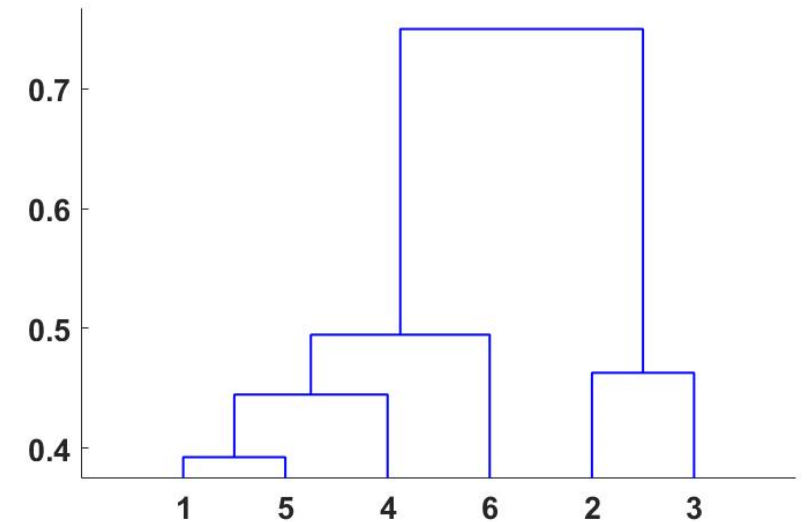
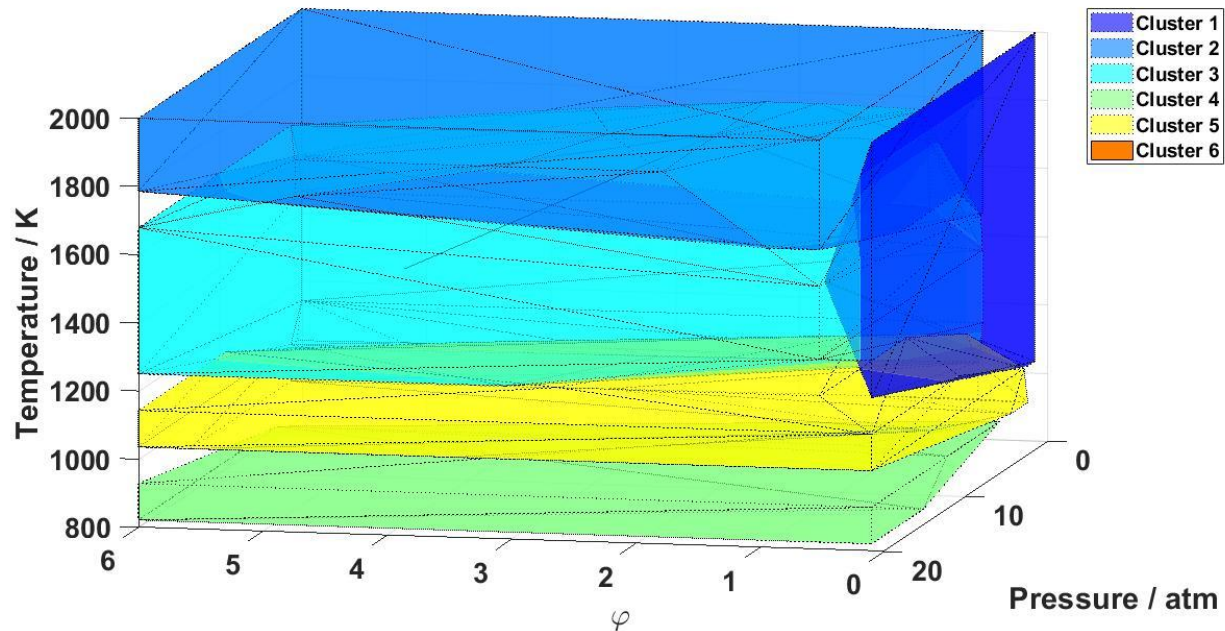
# Szimulált kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

Az összes szimulált gyulladási idő-mérés klaszterezése



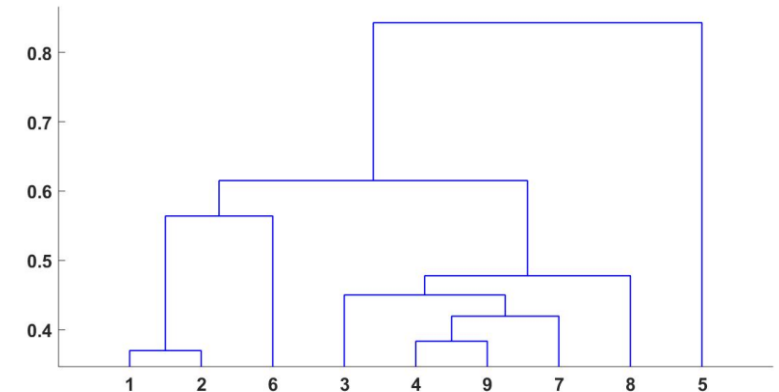
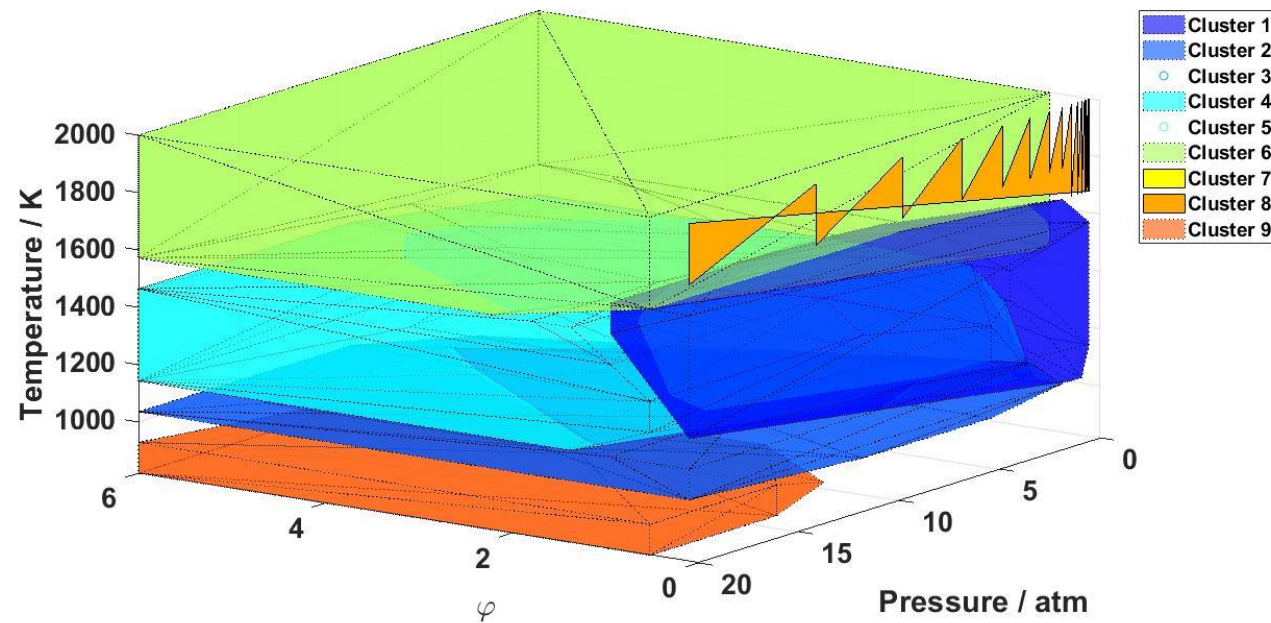
# Szimulált kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

A 100% O<sub>2</sub> oxidálószerrel szimulált gyulladási idő-mérések klaszterezése



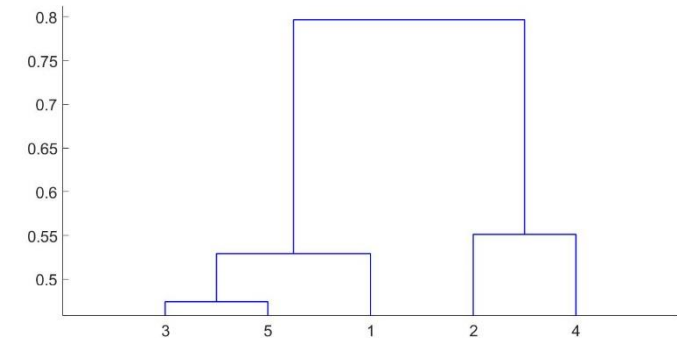
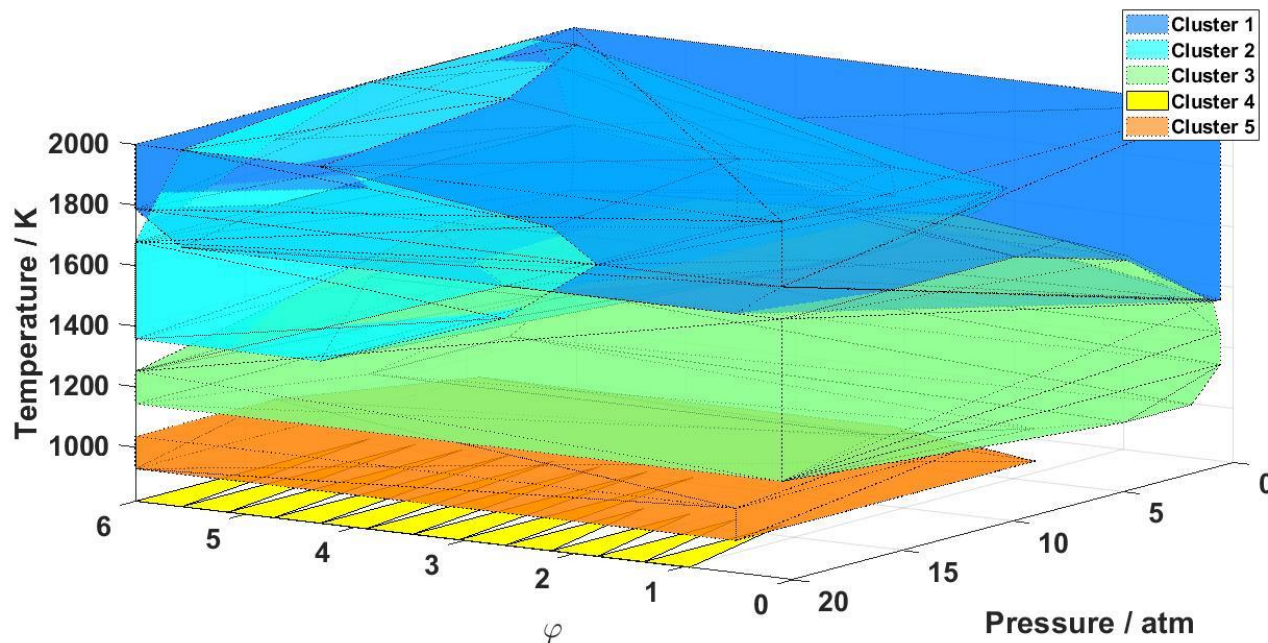
# Szimulált kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

A 21% O<sub>2</sub> - 79% N<sub>2</sub> oxidálószerrel szimulált gyulladásiidő-mérések klaszterezése



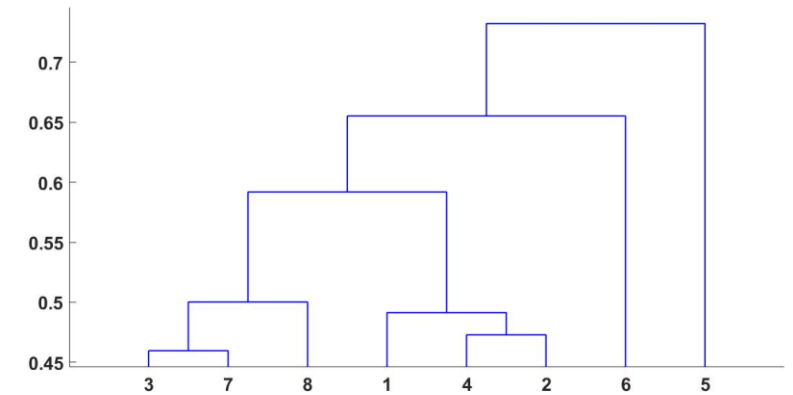
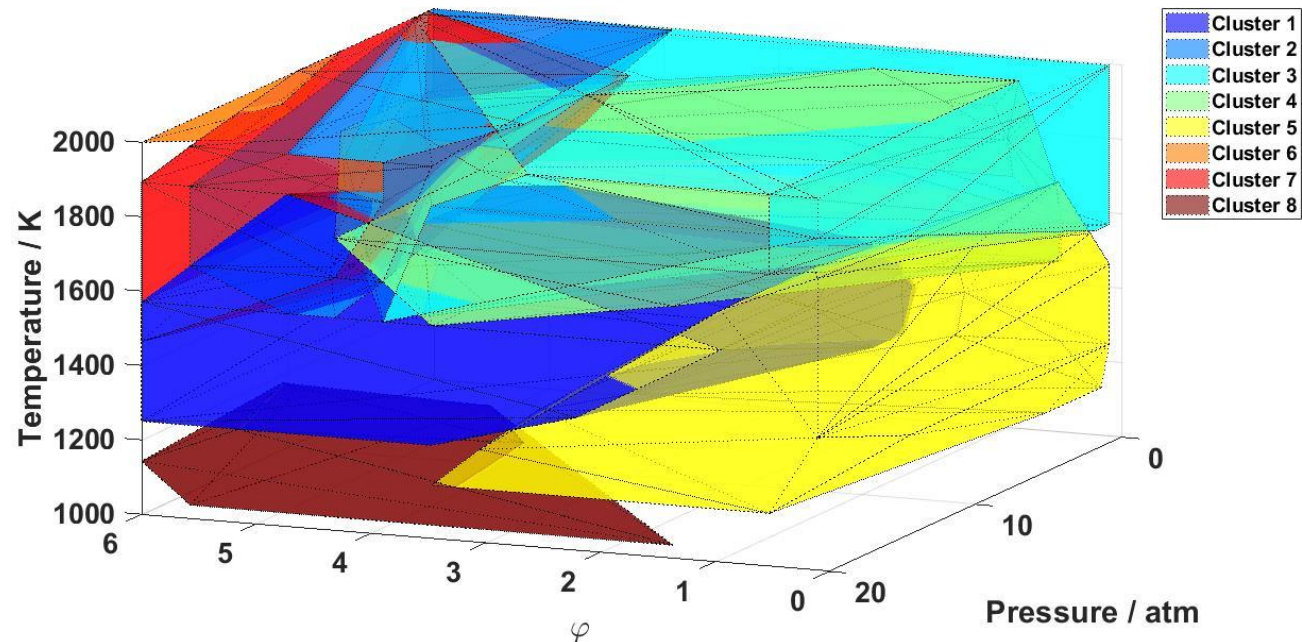
# Szimulált kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

A 10,5% O<sub>2</sub> – 89,5% N<sub>2</sub> oxidálószerrel szimulált gyulladásiidő-mérések klaszterezése



# Szimulált kísérletek csoportosítása klaszterezéssel

A 2,1%O<sub>2</sub> - 97,9% N<sub>2</sub> oxidálószerrel szimulált gyulladásiidő-mérések klaszterezése



# Eredmények

- 4145 méréshez tartozó érzékenységi vektorok előszűrése kísérlettipusonként ( 139 adatpont eltávolítása az előszűrés során)
- Kísérlettipusonként a klaszterezés elvégzése
- Minden mérési körülményen a klaszterezés elvégzése (4006 körülmény)
- Az eredmények kiértékelése, az egyes osztályok hőmérséklettől, nyomástól, tüzelőanyag-összetételtől való függése
- A modell átfogó vizsgálata a teljes fizikai térben (8004 szimulált gyulladási idő-mérés)
  - tetszőleges kísérleti körülmények mellett szimuláció
  - a teljes fizikai térben klaszterezés

# Eredmények

- A hígítógáz oxigéntartalmától függően:
  - az egyes klaszterek tiszta  $O_2$  hígítógáz mellett jól szétválaszthatóak, csak hőmérséklettől függ a besorolása a kísérleti körülményeknek.
  - hígítógázként levegőt használva a modell viselkedése erősen függ a hőmérséklettől és gyengén a nyomástól.
  - csökkentve a hígítógáz oxigéntartalmát a modell viselkedése mind a hőmérséklettől, mind a nyomástól és tüzelőanyag-levegő összetételtől erősen függővé válik.

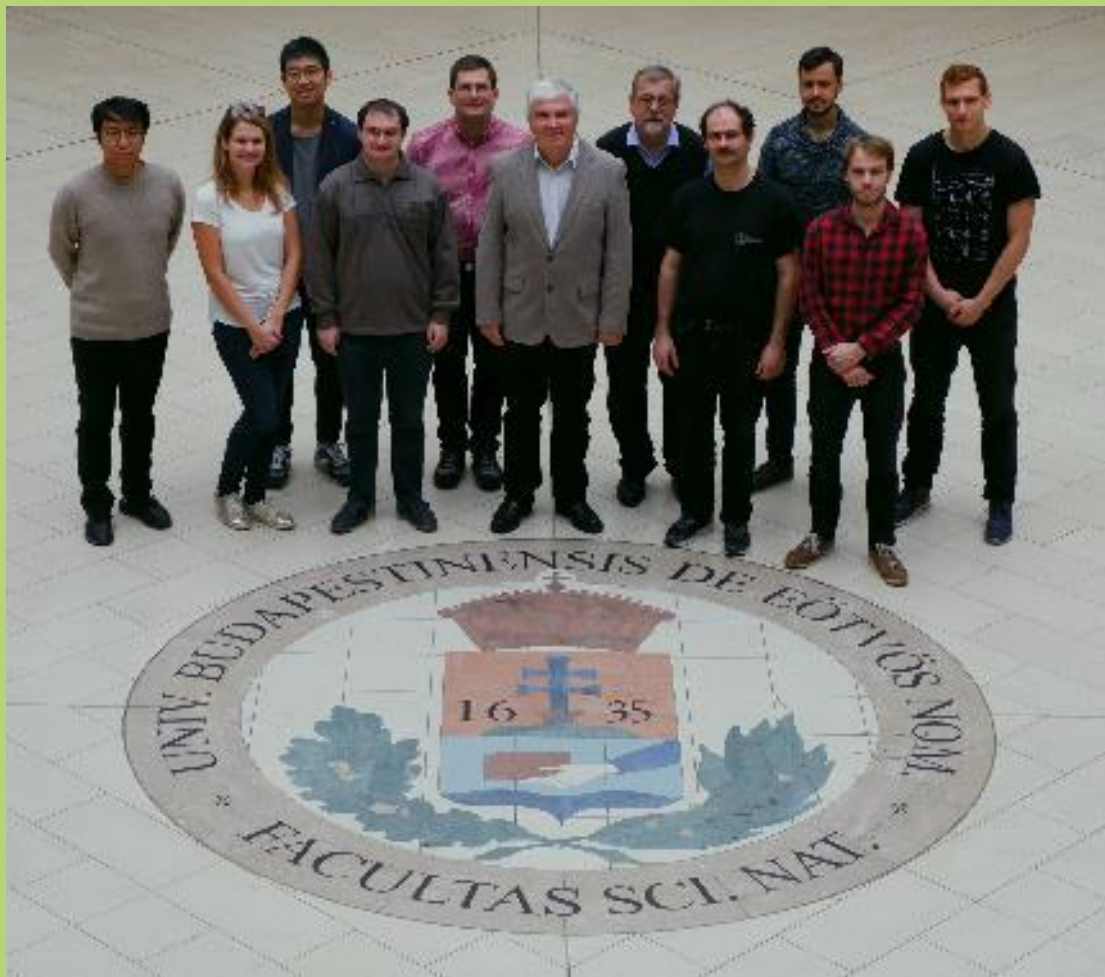
# További tervek és célok

- A vizsgált metánégési mechanizmussal szimulált gyulladási idők és a valós mérési eredmények eltérésének vizsgálata, a modell bizonytalanságának feltérképezése az egyes klasztereken belül.
- Súlyfüggvény készítése, mellyel az egy klaszterbe eső mérések összevonhatók, úgy, hogy figyelembe vesszük a klaszterek méretét, a modell bizonytalanságát.

# Eddigi eredmények

- Előadás: MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés (2020 november 6.)  
É. Valkó, M. Papp, M. Kovács, T. Varga, I. Gy. Zsély, T. Turányi Differenciális entrópia számításán alapuló kísérlettervezés
- Benyújtott kézirat: Combustion Theory and Modelling (Q1) É. Valkó, M. Papp, M. Kovács, T. Varga, I. Gy. Zsély, T. Turányi Design of combustion experiments using differential entropy
- Kísérlettervezés klaszterezéssel témában kézirat

# Külön köszönet a Reakciókinetikai Laboratórium Munkatársainak



Köszönöm a figyelmet!



NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT  
AND INNOVATION OFFICE  
HUNGARY

PROGRAM  
FINANCED FROM  
THE NRDI FUND