

采用神经网络与贝叶斯反演法自动优化 乙酸化学反应动力学模型

殷阁媛, 肖波, 胡二江, 黄佐华

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了解决传统化学反应动力学模型构建效率低、不确定度无法准确衡量的问题,提出了基于实验数据驱动的智能模型构建方法。利用人工神经网络和马尔可夫蒙特卡罗链加速贝叶斯反演法的求解,基于层流火焰速度实验数据自动优化乙酸模型。仿真结果表明:通过增加神经网络样本数和隐藏层数使测试集的误差小于1%,满足化学反应动力学替代模型的要求;神经网络能够产生大量样本,有效减少马尔可夫链取样过程的误差以提高收敛效率;利用层流火焰速度实验数据约束后,反应 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 的速率常数的后验概率相对于先验概率发生了显著变化,均值在优化后增大了10倍,误差明显减小,该反应对乙酸层流速度的影响最为显著;优化后的化学反应动力学模型能够准确预测不同温度下的层流火焰速度,并且约束后的模型不确定度明显降低。研究结果可为化学反应动力学模型的实际工程应用提供参考。

关键词: 化学反应动力学模型;乙酸;神经网络;贝叶斯反演法

中图分类号: O69 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202307012 **文章编号:** 0253-987X(2023)07-0130-09

Bayesian Analysis of Combustion Kinetic Model for Acetic Acid Using Artificial Neural Network

YIN Geyuan, XIAO Bo, HU Erjiang, HUANG Zuohua

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In view of the low efficiency and the uncertainty for accurate measurement in the combustion kinetic model developing process, an intelligent modeling method based on experimental data was proposed in the work. The Markov chain Monte Carlo and Artificial Neural Network (ANN) methods were used for accelerating the Bayesian approach for solutions; the combustion kinetic model for acetic acid was automatically optimized based on the measured laminar flame speed. The simulated results show that the uncertainty of ANN test sets can be reduced to 1% by increasing the sample size and hidden layers, which meets the requirement of the surrogate kinetic model. ANN can produce a large number of samples and effectively reduce uncertainty and improve convergence efficiency during MCMC sampling. Being constrained by measured laminar flame speed, the posterior probability of the rate coefficient of reaction $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ has changed a lot compared with the prior probability. The average rate coefficient increa-

收稿日期: 2022-12-05。 作者简介: 殷阁媛(1992—),女,博士,助理教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52106182);中国博士后科学基金资助项目(2021M692537);能源清洁利用国家重点实验室开放基金资助项目(ZJUCEU2021016)。

网络出版时间: 2023-03-24

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20230323.1124.008.html>

ses with a factor of 10 and the uncertainty also decreases. The acetic acid laminar flame speed is the most sensitive when subject to the above reaction. In addition, the modified combustion kinetic model shows accurate prediction on the measured laminar flame speeds at different temperatures and much smaller uncertainty of the model being constrained. The research results provide reference to the combustion kinetic model in practical engineering application.

Keywords: combustion kinetic model; acetic acid; artificial neural network; Bayesian analysis

大气中的羧酸加强了大气、硫酸和硝酸的酸性,是导致酸性沉降(酸雨)的主要成因之一^[1-2]。以往的研究证明酸性污染物主要来自交通运输设备的排放,通过含氧燃料的氧化和热解过程形成^[3]。明确羧酸在发动机内的形成路径和后续消耗反应机制,从燃烧源头控制是抑制羧酸生成并促进其消耗、降低排放最有效的手段之一。生物质柴油热解释放的焦油中含氧物种非常丰富,其中乙酸是其挥发分的主要酸性成分,通常可以作为生物柴油替代物模型的典型组分^[4],因此研究乙酸的消耗路径,构建准确的化学反应动力学模型是非常必要的。化学反应动力学模型^[5]能够结合数值模拟,精确解析发动机的心脏-燃烧室内燃烧物理化学过程,解耦其中涉及到的自由基化学反应、热力边界、热质扩散输运等多过程^[6],对开发高效低污染的发动机至关重要。

传统构建化学反应动力学模型过程中参数选择标准多样,例如:相似结构类比法、速率估算法等,模型的不确定度无法准确衡量,导致了当前模型的理论研究中存在构建方案不够统一,且缺乏标准化方案^[7]。采用现有模型进行数值模拟,误差传递是不可估量的^[8-9]。针对复杂、多维和不规则的体系的标准建模更容易复现和推广,效率更高,是工业应用的重要条件。随着计算机计算能力的提升和工业智能化发展,越来越多的传统工业问题采用人工智能算法得到了新的解决方案^[10-11]。针对上述问题,本文利用神经网络耦合贝叶斯反演法自动优化化学反应动力学模型。

贝叶斯反演法^[12]基于实验数据,通过求解后验概率对发生概率进行修正,是典型的反向不确定法。贝叶斯反演法包含的先验概率自带奥卡姆剃刀(Occam's Razor),能够防止模型过拟合,同时包含似然概率,即最符合实验值的最有优势,可以耦合考虑模型的复杂度和精确度,而后验概率则可以修正发生概率,因此适用于模型不确定度分析及反向优化。美国麻省理工学院 Huan 等^[13]利用混沌展开式构建替代模型加速贝叶斯最优实验设计,获得氢气自着火实验的最优实验条件。Bisetti 等^[14]发展

了适用于化学反应动力学模型的贝叶斯反向不确定度分析方法,利用实验数据计算得到模型的后验概率修正模型,明晰了甲烷重整过程重要反应。Wang 等^[15]加速贝叶斯公式求解,提高了该方法的计算效率,对该方法应用于化学反应动力学模型做出了突破性贡献,并基于该方法优化了甲醇模型。同时,化学反应动力学模型是典型的高维非线性模型,求解贝叶斯理论的难度将指数倍上涨,本文提出利用神经网络(ANN)^[16]构建高效准确的数学替代模型,加速贝叶斯反演法^[17]求解,确保计算准确性并提高计算效率,基于数据驱动智能化方法,结合 Christensen 的实验值数据^[18]开展乙酸化学反应动力学理论研究。

1 计算方法

本文采用的方法为 ANN-贝叶斯反演法,是一种基于实验数据的化学反应动力学模型的智能优化法,方法的流程如图 1 所示。

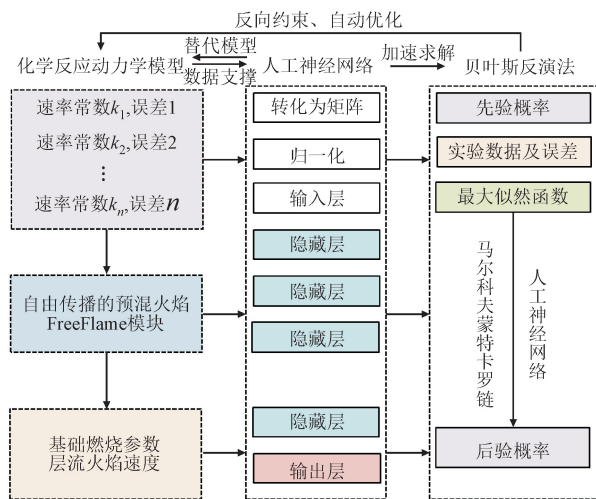


图1 ANN-贝叶斯反演法自动优化模型算法流程图

Fig. 1 The algorithm process of ANN-Bayesian

通过贝叶斯反演法计算获得后验概率,同时反向约束模型实现了高效准确的化学反应动力学模型构建和优化。化学反应动力学模型是典型的高维非线性模型,包含成百上千化学反应,难以直接求解贝

叶斯公式。因此以原化学反应动力学模型为基础,采集模型的边界条件参数、速率常数不确定度范围以及层流火焰速度样本集,利用神经网络构建数学替代模型,加速贝叶斯公式求解。

1.1 化学反应动力学模型

为了加速求解贝叶斯反演法,本文利用大量的样本数据进行训练构建人工神经网络,以获取样本特征信息与基础燃烧数据的映射关系,因此需要利用化学反应动力学模型采样大量数据。本文借鉴 Christensen 等^[18]报道的乙酸化学反应动力学模型,以其发表的层流火焰速度的实验数据为模型约束条件,并利用发展的智能化方法优化模型预测表现。该化学反应动力学模型包含 100 个物种和 1 200 个反应。速率常数的不确定度(uncertainty factor, UF)定义为

$$U_F = \frac{k_0}{k_{\min}} = \frac{k_{\max}}{k_0} \quad (1)$$

式中: k_0 为速率常数; $k_{\min}$ 和 $k_{\max}$ 分别为其不确定度范围的上下界,构建 ANN 模型时采用 Log-Uniform 分布在速率常数的不确定度范围随机取样,计算不同温度和当量比条件下的层流火焰速度。

层流燃烧速率是基于二维绝热自由传播火焰定义的,因此本文利用 Cantera 软件^[19]中的多组分的自由传播的预混平面火焰 FreeFlame 模块^[20]进行计算,该模块模拟绝热、自由传播、预混的燃烧火焰的层流火焰速度,用于定容燃烧装置、平面预混火焰等反应器的模拟。

1.2 神经网络模型构建

随着计算机计算能力的提升和工业智能化发展,越来越多的传统工业问题采用人工智能算法得到了新的解决方案,其中神经网络是一个非常著名的方法。由于人工神经网络具有强大的表示非线性关系的能力、大规模并行化的能力、泛化能力以及容错能力,已被广泛应用于燃烧系统中,本文采用典型的反向传播算法构建神经网络。其结构如图 2 所示。

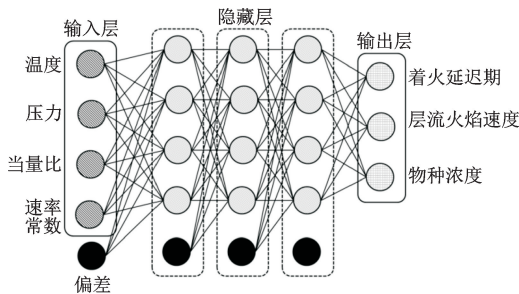


图2 多层感知神经网络示意图

Fig. 2 Architecture of a neural network

学习过程包括了前向传递和反向传播两个过程,前向传递过程根据输入计算输出,反向传播过程根据模型输出的误差调整网络的权值。输入的参数包括温度、压力、当量比以及化学反应动力学模型速率常数信息,任何需要变化的数据均能够作为输入数据。输出数据包括相对应的基础燃烧参数,在本文中为层流火焰速度。

在输入参数的不确定性空间内随机取样,并用化学反应动力学模型计算出相应的层流火焰速度,这样的输入输出组合称为样本。其次将初始温度、压力、当量比、模型速率常数转化为可读取的矩阵格式,相应的多维基础燃烧参数做同样的变换。利用 min-max 归一化方法对输入和输出样本进行归一化处理。将归一化后的数据随机打乱,训练集和验证集按照 4:1 的比例,采用多层前馈神经网络,基于 Marquardt-Levenberg 算法作为反向传播算法中的优化方法。采用 GELU 激活函数如下式

$$\text{GELU}(x) = 0.5x(1 + \tanh[\sqrt{2/\pi}(x + 0.044715x^3)]) \quad (2)$$

将模型的预测输出值与期望输出值之间的误差通过隐藏层向输入层逐层反传,通过修正各层中的连接权值,实现模型的误差最小化,当神经网络的实际输出与期望输出之间的误差减少到可以接受的程度,或者网络训练的学习次数达到预先设定值时,则训练结束。训练过程中采用均方误差(mean squared error, MSE)作为该网络的总体损失函数,公式如下

$$M_{SE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (|y_i - y_i^{\text{pred}}|)^2 \quad (3)$$

式中: y_i 为原化学反应动力学模型给出的模拟结果,而 y_i^{pred} 为预测模型给出的数据。

1.3 贝叶斯反演法求解

贝叶斯反演法是定量模型不确定度以及反向约束模型的关键,其核心任务是求解模型参数的后验分布,求解公式如下

$$p(\mathbf{X} | \mathbf{D}) = \frac{p(\mathbf{X})p(\mathbf{D} | \mathbf{X})}{\int p(\mathbf{X})p(\mathbf{D} | \mathbf{X})d\mathbf{X}} \quad (4)$$

式中: $\mathbf{X}$ 是燃烧参数向量,本文中为速率常数; $\mathbf{D}$ 为实验测量值,即层流火焰速度的实验测量值; $p(\mathbf{X})$ 为先验概率,表示对参数的已有认知,为先验信息,本文中速率常数的先验概率服从高斯分布; $p(\mathbf{X} | \mathbf{D})$ 为观察实验数据 $\mathbf{D}$ 后 $\mathbf{X}$ 的条件概率。 $p(\mathbf{D} | \mathbf{X})$ 为模型输出与实验值在输入参数 $\mathbf{X}$ 时的差距,采用似然函数 $\pi(\mathbf{D} | \mathbf{X})$ 表示,而通常情况下

实验值是相互独立的,且可以假设为正态分布,因此其最大似然概率为

$$\pi(\mathbf{D} | \mathbf{X}) = \frac{1}{\prod_{i=1}^{N_d} \sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_d} \left(\frac{y_i - d_i}{\sigma_i}\right)^2\right] \quad (5)$$

式中: σ_i 为实验的相对误差; d_i 为实验结果。

解析法计算后验概率非常困难,而蒙特卡罗取样法通过统计学的方法为求解复杂公式提供了可能。耦合化学反应动力学模型的后验概率很难找到准确的计算公式,无法直接应用蒙特卡罗取样计算,因此本文采用了马尔可夫蒙特卡罗链(Markov chain Monte Carlo, MCMC)来求解贝叶斯公式,选用的方法为Metropolis-Hastings(MH)算法,计算流程如下:

(1)按照先验分布随机抽样产生初样本 $\mathbf{x}_i$;

(2)产生候选样本向量:提出选定的马尔可夫链转台转移矩阵 $\mathbf{q}$,从条件概率分布 $q(\mathbf{x} | \mathbf{x}_i)$ 中产生候选样本由期望为上个样本向量 $\mathbf{x}^*$;

(3)基于均匀分布进行随机数采样 $u \in \text{uniform}[0,1]$;

(4)候选样本被接受为 $t+1$ 时刻的状态的概率

$$\alpha = \min\left[1, \frac{p(\mathbf{x}^*)q(\mathbf{x}_i/\mathbf{x}^*)}{p(\mathbf{x}_i)q(\mathbf{x}^*/\mathbf{x}_i)}\right]$$

(5)如果 $u < \alpha$, $\mathbf{x}_{t+1} = \mathbf{x}^*$, 否则 $\mathbf{x}_{t+1} = \mathbf{x}_i$ 。

后验概率的求解强烈依赖先验概率和最大似然函数,化学反应动力学模型为典型的高维模型,包含成百上千个反应,因此利用神经网络作为数学替代模型,计算模型的预测值,求解最大似然函数,最终基于马尔可夫链中的样本获得后验概率,以后验概率的标准值和标准偏差评估修正模型。

2 结果与讨论

2.1 神经网络模型构建

为了减少 ANN 模型中的特征参量,提高计算效率,首先对模型开展了局部敏感性分析:使速率常数增大 10%,仅选取对层流火焰速度值影响超过 1%的特征参量,筛选得到的速率常数及其不确定度列于表 1,其反应速率常数和不确定度的来源为:反应 R1~R3 误差来源于 Li 等^[21]的研究结果,反应 R4~R13 的误差来源于 Olm 等^[22]提出的甲醇的反应模型的不确定度,反应 R14~R27 为乙酸子模型的相关反应,其速率常数不确定度来源于 Christensen 等^[18]发表的模型。速率常数的计算公式为 $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$,其中指数前因子 A 的单

位分别为 s^{-1} 和 $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

在目前的燃烧反应动力学模型不确定性分析中,替代模型的误差一般设定在 1%^[23-25]。本工作中模型的测试集误差选定为 1.0%,通过提高样本数和隐藏层数来降低训练误差低于 1.0%,选定的计算目标是乙酸的层流火焰速度,工况为压力 $p = 0.1 \text{ MPa}$,温度 $T = 338 \sim 358 \text{ K}$,当量比 $\phi = 1.0$ 。图 3 为 ANN 方法在不同隐藏层数和样本数条件下的测试集误差。样本数越大,隐藏层越多,测试集误差越小。当隐藏层数少于 5 层、测试样本数大于 3 500 时,测试集误差接近 1.0%,层数为 5 层、测试样本大于 2 750 时测试误差小于 1%,本文最终采用 4 500 样本和 5 层隐藏层得到的测试误差为 0.79%。在构建 ANN 模型时,采用了不同的激活函数,包括线性激活函数、Sigmoid、Tanh、Softmax、Relu 以及 GELU 激活函数,而 GELU 激活函数构建的模型误差最小,因此采用该激活函数。

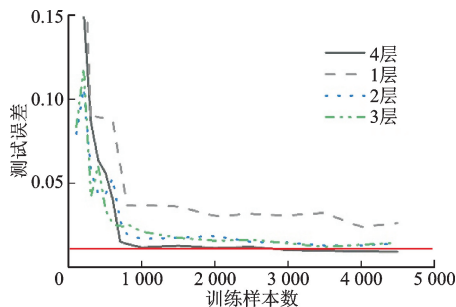


图3 ANN方法在不同隐藏层数和样本数条件下的测试误差

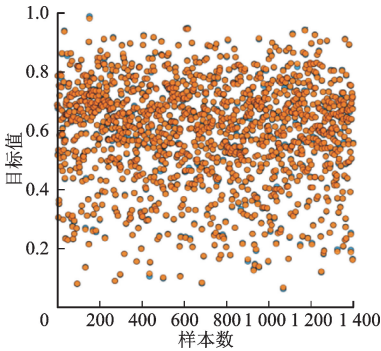
Fig. 3 The predicting accuracy of ANN model with different numbers of original samples and layer

将 ANN 模型预测值与实际测试集进行逐点比较,结果如图 4 所示。图 4(a)为 ANN 模型预测值与测试集散点图,二者吻合良好;图 4(b)为 ANN 模型预测值与测试集的回归曲线,其判定系数大于 0.99,表示 ANN 模型对预测结果的可解释程度大于 99%;对误差序列作进一步分析得到误差概率分布如图 4(c)所示,图中的红线是对高斯分布直方图拟合结果,充分说明误差分布符合高斯分布的规律,其平均误差为 0.79%,误差大于 2%的概率小于 3%。综上,ANN 替代模型用于拟合燃烧反应动力学体系时,表现了高的准确度,将训练得到的 ANN 模型与 MCMC 算法进行组合,构建 ANN-MCMC 方法求解贝叶斯公式,进而优化乙酸化学反应动力学模型。

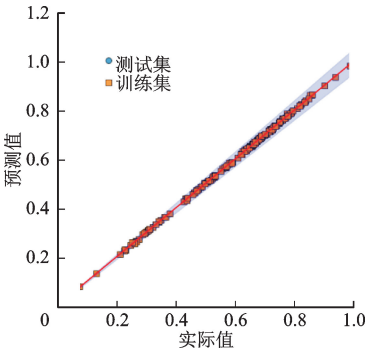
表 1 筛选后化学反应动力学模型的速率常数及其不确定度

Table 1 Rate coefficients and uncertainty factor of selected reactions

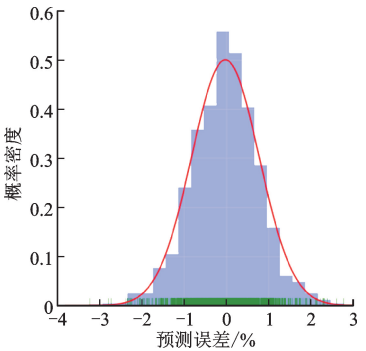
标号	反应	A	n	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	T/K	U_F
1	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{AR})=\text{HO}_2(+\text{AR})$	4.660×10^{12}	0.44	0	300~2 500	2
2	$2\text{H}_2\text{O}=\text{H}+\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	1.000×10^{26}	-2.44	502.75	300~2 500	2
3	$\text{H}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	2.140×10^8	1.52	14.43	300~3 000	2
4	$\text{CH}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	1.000×10^{12}	0.269	-2.88	300~3 000	2
5	$2\text{CH}_3(+\text{M})=\text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	3.610×10^{13}	0	0	300~3 000	2
6	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	2.230×10^5	1.9	-4.85	300~3 000	2
7	$\text{HCO}+\text{M}=\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	4.750×10^{11}	0.66	62.22	300~3 000	2
8	$\text{HCO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2$	1.200×10^{14}	0	0	300~3 000	2
9	$\text{HCO}+\text{OH}=\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.100×10^{14}	0	0	300~3 000	2
10	$\text{HCO}+\text{O}_2=\text{CO}+\text{HO}_2$	6.920×10^6	1.9	-5.73	300~3 000	2
11	$\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}(+\text{M})$	1.110×10^{10}	1.037	153.83	300~3 000	2
12	$\text{HCCO}+\text{O}=2\text{CO}+\text{H}$	1.000×10^{14}	0	0	300~3 000	2
13	$\text{HCCO}+\text{O}=\text{CH}+\text{CO}_2$	2.950×10^{13}	0	4.64	300~3 000	2
14	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}=\text{CH}_3+\text{CO}$	7.770×10^8	1.45	11.63	300~2 500	1.5
15	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}=\text{HCCO}+\text{H}_2$	1.000×10^{14}	0	51.46	300~2 000	3
16	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{CO}$	2.640×10^{12}	0	-2.30	300~3 000	3
17	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{OH}=\text{HCCO}+\text{H}_2\text{O}$	1.780×10^{13}	0	24.43	300~3 000	3
18	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{OH}=\text{CH}_3+\text{CO}_2$	3.000×10^{11}	0	0	300~3 000	3
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{H}_2$	1.000×10^{22}	-2.0	0	300~2 000	10
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{H}=\text{CH}_3\text{CO}_2+\text{H}_2$	1.680×10^4	2.9	30.86	500~2 000	5
21	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{OH}$	1.790×10^6	2.3	63.66	500~2 000	5
22	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{O}=\text{CH}_3\text{CO}_2+\text{OH}$	2.300×10^4	2.93	29.46	250~2 000	10
23	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$	8.500×10^5	2.1	41.34	300~2 000	10
24	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	2.120×10^{-4}	4.8	-16.52	500~2 000	2
25	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4.000×10^{12}	0	0	250~2 000	10
26	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}=\text{CO}_2+\text{CH}_3$	2.050×10^7	1.48	154.10	250~2 000	2
27	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.140×10^{25}	-3.11	29.45	200~3 000	10



(a) 预测值与测试集散点



(b) 预测值与测试集数据回归曲线



(c) 预测误差概率密度曲线

图 4 ANN 模型测试集的预测精度

Fig. 4 Performance of ANN model

2.2 ANN-贝叶斯反演法求解

利用 ANN-贝叶斯反演法优化乙酸的化学反应动力学模型,采用层流火焰速度实验数据和误差对该模型的基元反应速率常数进行优化,具体采用 Christensen 等^[18]测量的实验数据,压力为常压,温度区间为 338~358 K,当量比 ϕ 为 0.8~1.2。贝叶斯反演法的先验概率是根据自身经验给出的模型速率常数的分布情况,服从高斯分布,后验概率是优化后的模型速率常数的分布情况,统计学平均值为优化后的模型速率常数,标准差为模型参数的不确定度。基于上述层流火焰速度实验数据求解后验概率,可得到模型速率常数优化结果及分布情况。ANN-贝叶斯反演法的取样总数设定为 10 000,马尔可夫链的收敛情况可以通过取样值的分布情况以及整个取样序列的自相关系数镜像检验。图 5(a)给出了反应 $\text{H}+\text{O}_2(+\text{Ar})=\text{HO}_2(+\text{Ar})$ 速率常数取样的分布图,可以看到取值在参数分布的区间内均匀分布。图 5(b)给出了自相关系数随样本本数的变化趋势,在 20 个样本之后取值的自相关系数接近 0,综合图 5 可知,在取样总数为 10 000 时,MCMC 的序列呈现稳定分布,因此可以基于此序列求解化学反应动力学模型的参数分布^[22]。

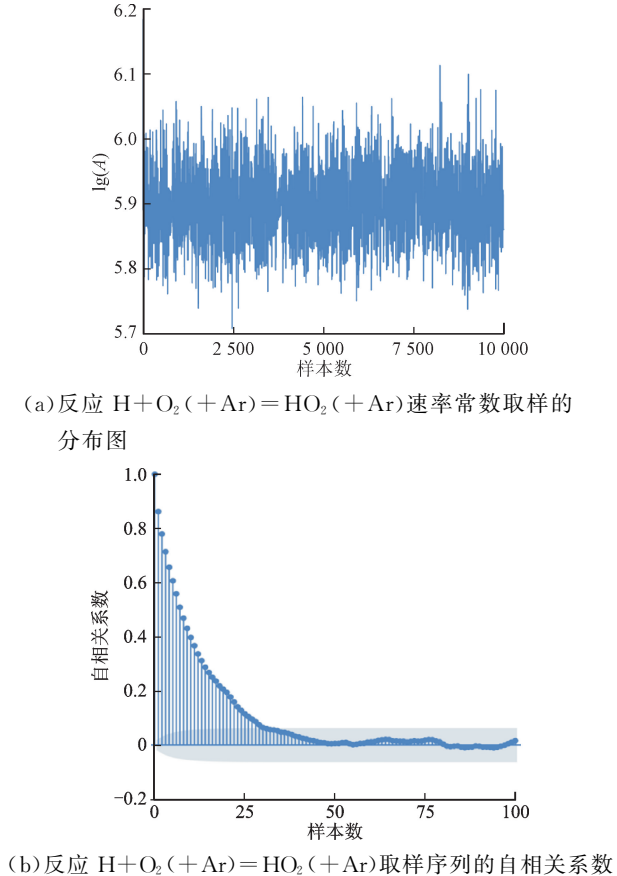


图 5 马尔可夫链的收敛性

Fig. 5 Convergence of Markov chain

图 6 为乙酸模型优化前后变化幅度最大的 10 个反应速率常数改变比例,反应 $\text{R27 } \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ 的速率常数增大了 10 倍,该反应对乙酸层流速度的影响最为显著,其次是 $\text{R19 } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{H}_2$ 的速率常数增大了 0.3 倍和 $\text{R21 } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{OH}$ 的速率常数缩小了 0.19 倍。优化后改变最大的前 10 个反应均为燃料及其自由基相关反应,因为乙酸子模型对其层流火焰速度影响显著,且反应的速率常数的误差相对于模型的小分子机理(零碳和一个碳原子的分子)误差更大。

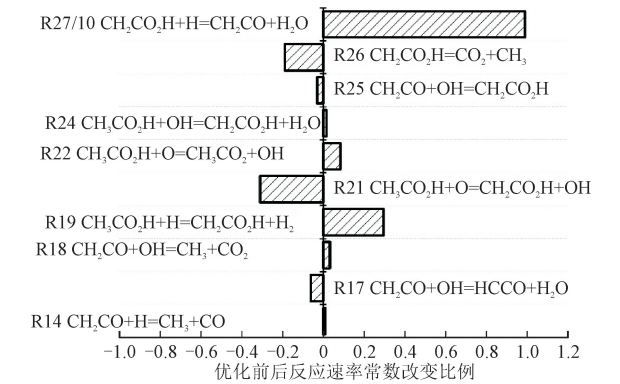
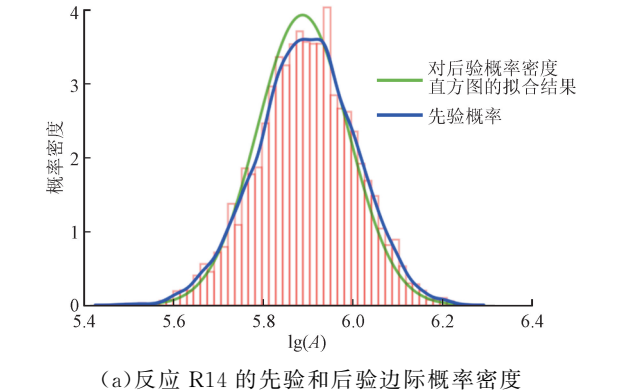
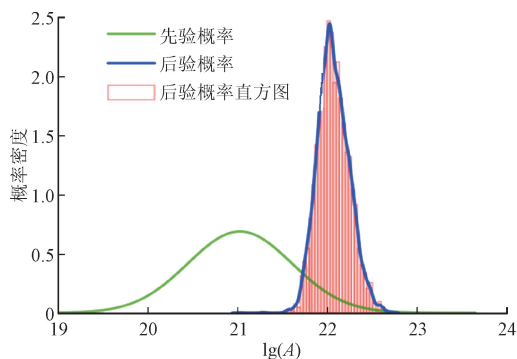


图 6 模型优化前后变化最大的 10 个反应速率常数改变比例

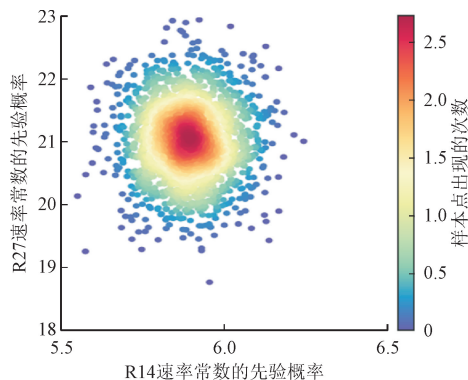
Fig. 6 The top 10 sensitive reactions of model modification

图 7 为反应 R14 和 R27 的速率常数优化前后的边际概率密度以及联合概率密度。由图 7 可见: R14 的速率常数以及不确定度范围几乎未发生改变,其先验概率和后验概率基本一致;修正后的反应 R27 速率常数在其不确定度范围内增加了 10 倍,且不确定度更小,二者的联合概率密度也能够反映该规律,如图 7(c)、图 7(d)所示。

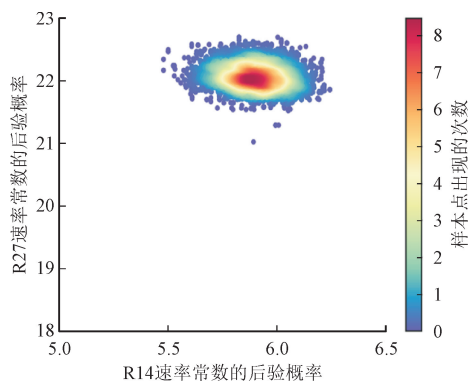




(b) 反应 R27 的先验和后验边际概率密度



(c) 反应 R14 和 R27 的先验联合概率密度



(d) 反应 R14 和 R27 的后验联合概率密度

图 7 反应 R14 和 R27 的概率密度分布

Fig. 7 The probability density functions for the pre-exponential factors of R14 and R27

本文开展了 ANN 模型精度随样本数变化的规律及其无关性验证和模型精度对模型优化影响的研究。选择了反应 R27 的速率常数进行对比,因为该反应在优化前后变化最显著,结果如图 8 所示。测试样本大于 3 000 时测试误差下降缓慢,样本数大于 4 000 时误差几乎没有变化。当 ANN 精度低于 1% 时对反应 R27 的后验概率几乎没有影响。

本文利用 Cantera 软件中的多组分的自由传播的预混平面火焰 FreeFlame 模块进行计算,该模块的物理模型如图 9 所示^[26],由入口、自由传播的预混平面火焰反应器以及出口组成,反应过程需要调

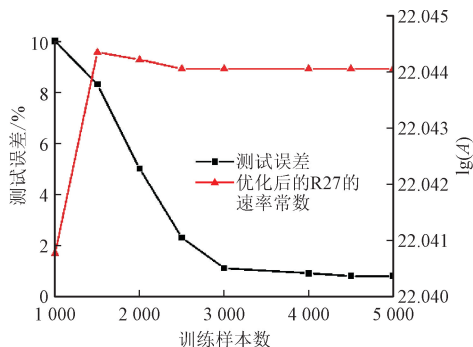


图 8 ANN 模型样本数无关性验证及模型优化后对 R27 的影响

Fig. 8 Verification of sample size independence of ANN model and its impact on R27 after model optimization

用化学反应动力学机理、热力学参数及输运参数,因此需要准备相应的文件,将文件导入到反应器中进行一维绝热自由传播火焰计算。在运行代码前,还需要输入给定的初始工况参数(初始温度、初始压力和燃料组成)以及计算参数(初始温度曲线、计算模式和计算精度等)。在本文的一维绝热自由传播火焰的模拟中,采用了混合物平均输运模式,最终收敛后的网格数大约为 900,且计算得到的层流火焰速度不随网格数发生变化。利用该方法模拟了初始压力 p 为 0.1 MPa、初始温度 T 为 338~358 K、当量比为 0.8~1.2 时的乙酸空气燃烧的层流火焰速度。

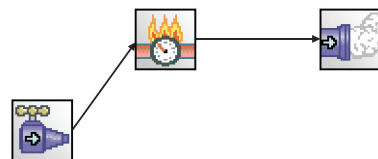
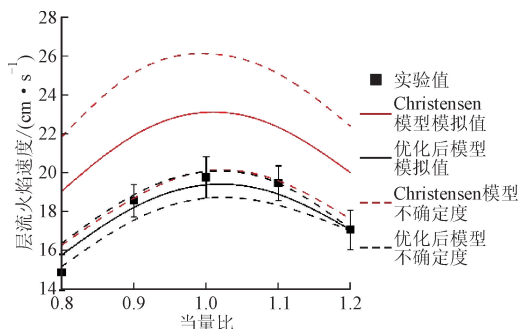


图 9 层流燃烧速度模拟模型

Fig. 9 The diagram of the simulation of laminar flame speed

图 10 给出了利用 ANN-贝叶斯反演法优化前后的模型预测值与实验结果的对比。Christensen 模型的预测值远高于实验值,优化后的模型能够准确预测不同温度下的层流火焰速度,并且利用实验数据约束后的模型不确定度明显降低。

(a) $T = 338 \text{ K}$

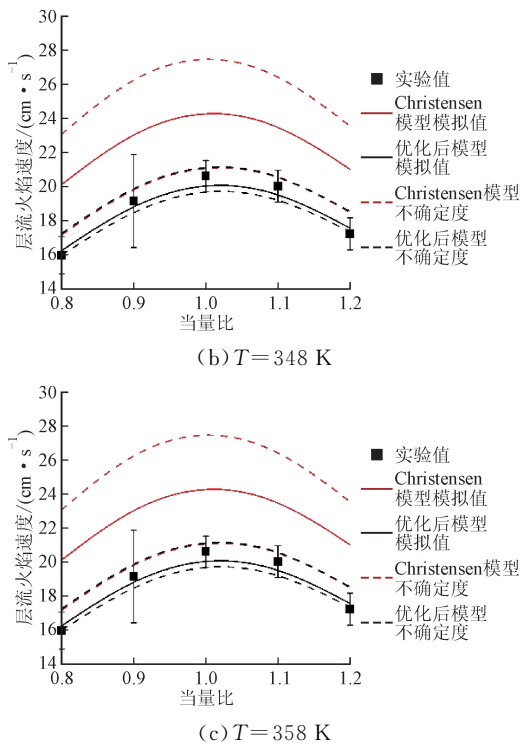


图 10 优化前后燃烧反应动力学模型预测值和误差范围与实验数据对比

Fig. 10 Model prediction of laminar flame speeds

图 11 给出了 $p=0.1\text{ MPa}$ 、 $T=348\text{ K}$ 、 $\phi=1.0$ 条件下乙酸消耗的路径分析,其中黑色和红色分别代表模型改进前和改进后的路径分支比。由图可见,乙酸通过脱氢反应主要生成 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 自由基,在原模型中由于反应 R27 速率偏小,该自由基主要分解生成 $\text{CH}_2\text{CO}+\text{OH}$,分支比为 98.5%,过多 OH 基的生成促进反应活性,因此模拟的层流火焰速度远高于实验值。改进后的 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 自由基主要与 H 反应生成 $\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$,分支比为 98.4%,相对于生成 OH 活性较低,因此能够更好地模拟实验值。

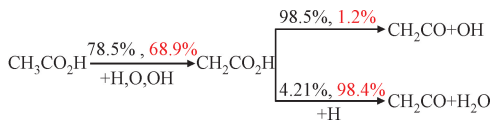


图 11 乙酸在 $p=0.1\text{ MPa}$ 、 $T=348\text{ K}$ 、 $\phi=1.0$ 条件下改进前与改进后的路径分析

Fig. 11 Pathway analysis of acetic acid at $p=0.1\text{ MPa}$, $T=348\text{ K}$, $\phi=1.0$ before and after modification

3 结 论

本文利用人工神经网络加速了贝叶斯反演法的求解,基于乙酸的层流火焰速度实验数据,自动优化

了乙酸的化学反应动力学模型,得到的结论如下。

(1) ANN 模型的样本数越大,隐藏层越多,测试集误差越小,通过增大样本数和隐藏层数使测试集的误差小于 1%。ANN 替代模型用于拟合燃烧反应动力学体系有极高的准确度和计算效率。

(2) 基于贝叶斯反演法,通过实验数据求解模型速率常数的后验概率,反应 R27 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ 的速率常数增大了 10 倍,该反应对乙酸层流速度的影响最为显著,其次是 R19 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{H}_2$ 的速率常数增大了 0.3 倍和 R21 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{OH}$ 的速率常数缩小了 0.19 倍。优化后速率常数改变最大的前 10 个反应均为燃料及其自由基相关反应,因为乙酸子模型对其层流火焰速度影响显著,且该类反应的速率常数的误差相对于底层 $\text{C}_0\sim\text{C}_1$ 化学反应动力学模型的速率常数误差更大。

(3) 贝叶斯反演法反向约束了乙酸化学反应动力学模型,Christensen 模型的预测值远高于实验值,优化后的模型能够准确预测不同温度下的层流火焰速度,并且利用实验数据约束后的模型不确定度明显降低。

参考文献:

[1] LAWRENCE J E, KOUTRAKIS P. Measurement of atmospheric formic and acetic acids; methods evaluation and results from field studies [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(5): 957-964.

[2] CHEBBI A, CARLIER P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks; a review [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(24): 4233-4249.

[3] KAWAMURA K, NG L L, KAPLAN I R. Determination of organic acids ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils [J]. Environmental Science & Technology, 1985, 19(11): 1082-1086.

[4] TALBOT R W, BEECHER K M, HARRISS R C, et al. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1988, 93(D2): 1638-1652.

[5] 吕恩雨, 马志豪, 王鑫, 等. 乙醇和二甲醚在激波管内的裂解试验与动力学研究 [J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(11): 77-86.

LÜ Enyu, MA Zhihao, WANG Xin, et al. Pyrolysis experiment and kinetics study of ethanol and dimethyl ether in shock tube [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2021, 55(11): 77-86.

[6] 李威, 张哲巅. 某航空发动机燃烧室天然气湿燃烧数值模拟研究 [J]. 热能动力工程, 2021, 36(5):

- 126-133.
- LI Wei, ZHANG Zheduan. Numerical investigation on a jet-engine combustor fueled by humidified natural gas [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2021, 36(5): 126-133.
- [7] PELUCCHI M, STAGNI A, FARAVELLI T. Chapter 15-Addressing the complexity of combustion kinetics: data management and automatic model validation [J]. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2019, 45: 763-798.
- [8] WANG Hai, SHEEN D A. Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2015, 47: 1-31.
- [9] GREEN W H, BARTON P I, BHATTACHARJEE B, et al. Computer construction of detailed chemical kinetic models for gas-phase reactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(23): 5362-5370.
- [10] 钟建华, 齐乐华, 李妙玲, 等. 利用人工神经网络的偏光下热解炭织构类型识别 [J]. *西安交通大学学报*, 2010, 44(7): 46-49, 119.
- ZHONG Jianhua, QI Lehua, LI Miaoling, et al. Automatic classification of pyrocarbon texture under polarized light microscope based on artificial neural network [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2010, 44(7): 46-49, 119.
- [11] 徐宏明, 周泉. 人工智能在发动机控制开发中的应用及前景 [J]. *汽车安全与节能学报*, 2021, 12(2): 150-162.
- XU Hongming, ZHOU Quan. Artificial intelligence technologies for engine control development: state-of-the-art review and outlook [J]. *Journal of Automotive Safety and Energy*, 2021, 12(2): 150-162.
- [12] GALAGALI N, MARZOUK Y M. Bayesian inference of chemical kinetic models from proposed reactions [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 123: 170-190.
- [13] HUAN Xun, MARZOUK Y M. Simulation-based optimal Bayesian experimental design for nonlinear systems [J]. *Journal of Computational Physics*, 2013, 232(1): 288-317.
- [14] BISETTI F, KIM D, KNIO O, et al. Optimal Bayesian experimental design for priors of compact support with application to shock-tube experiments for combustion kinetics [J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2016, 108(2): 136-155.
- [15] WANG Jiaying, ZHOU Zijun, LIN Keli, et al. Facilitating Bayesian analysis of combustion kinetic models with artificial neural network [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 213: 87-97.
- [16] 马海辉, 余小玲, 吕倩, 等. 一维卷积神经网络在往复式压缩机气阀故障诊断中的应用 [J]. *西安交通大学学报*, 2022, 56(4): 101-108.
- MA Haihui, YU Xiaoling, LÜ Qian, et al. Application of one-dimensional convolutional neural network in fault diagnosis of reciprocating compressor air valve [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2022, 56(4): 101-108.
- [17] 李怡昕, 胡桥, 刘钰, 等. 水下航行器仿生侧线探测阵列优化布置模型及评估方法 [J]. *西安交通大学学报*, 2021, 55(11): 34-45.
- LI Yixin, HU Qiao, LIU Yu, et al. Optimal placement model and evaluation scheme of artificial lateral line detection array for underwater vehicle [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2021, 55(11): 34-45.
- [18] CHRISTENSEN M, KONNOV A A. Laminar burning velocity of acetic acid + air flames [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 170: 12-29.
- [19] KEE R J, RUPLEY F M, MILLER J A. Chemkin-II: a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics [EB/OL]. (1989-09-01) [2022-12-15]. <https://www.osti.gov/biblio/5681118>.
- [20] GOODWIN D G, MOFFAT H K, SPETH R L. Cantera: an object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Version 2.2.1 [EB/OL]. (2016-01-26) [2022-12-15]. <https://www.zenodo.org/record/45206?n=en>.
- [21] LI Xiaoyu, YOU Xiaoqing, WU Fujia, et al. Uncertainty analysis of the kinetic model prediction for high-pressure H₂/CO combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(1): 617-624.
- [22] OLM C, VARGA T, VALKÓ É, et al. Uncertainty quantification of a newly optimized methanol and formaldehyde combustion mechanism [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 186: 45-64.
- [23] VARGA T, NAGY T, OLM C, et al. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(1): 589-596.
- [24] PARK O, VELOO P S, SHEEN D A, et al. Chemical kinetic model uncertainty minimization through laminar flame speed measurements [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 172: 136-152.
- [25] BRAMAN K, OLIVER T A, RAMAN V. Bayesian analysis of syngas chemistry models [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2013, 17(5): 858-887.
- [26] 殷阁媛. 2,4,4-三甲基-1-戊烯基础燃烧特性和化学反应动力学机理研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2019: 33-34.

(编辑 武红江)