高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于机器学习的CH_4燃烧动力学机理优化

曹双双[1#], 黄济勇[1#], 李　伟[2#], 张厚君[1], 李象远[3], 韩　优[1]
(1. 天津大学化工学院, 天津 300072;
2. 航天化学能源全国重点实验室, 湖北航天化学技术研究所, 襄阳 441003;
3. 四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要　基于径向基函数插值算法构建的机器学习模型, 以点火延迟时间(T=1084~2175 K, p=7.3×10^4~2.4×10^6 Pa, φ=0.2~2.0)和层流火焰速度(T=293~600 K, p=5.1×10^4~1.1×10^6 Pa, φ=0.4~2.0)实验数据为优化目标, 对CH_4燃烧机理的指前因子和活化能进行优化, 获得了可在宽工况范围内使用的CH_4燃烧机理. 与初始的CH_4机理(Ori-CH_4)相比, 优化后的CH_4机理(Opt-CH_4)在点火延迟时间上的预测平均误差下降了57.46%, 在层流火焰速度上的预测平均误差下降了21.55%. 使用Opt-CH_4机理对点火延迟时间、层流火焰速度和射流搅拌反应器中的组分浓度变化趋势进行了预测, Opt-CH_4机理均表现出优越的预测准确度. 在T=1491.5 K, p=1.0×10^5 Pa, 4.988%CH_4\19.953%O_2\75.059%N_2(体积分数)工况下, $CH_3+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+OH$和$CH_2O+O_2 \rightleftharpoons HCO+HO_2$在各个机理中的敏感性差异是优化前后$CH_4$机理预测准确度不同的主要原因. 因此, 机器学习方法在燃料燃烧反应动力学机理参数优化上具有广阔的应用前景.

关键词　甲烷燃烧; 机器学习; 化学动力学; 机理优化
中图分类号　O643　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240296

Optimization of Kinetic Mechanism for Methane Combustion Based on Machine Learning

CAO Shuangshuang[1#], HUANG Jiyong[1#], LI Wei[2#], ZHANG Houjun[1], LI Xiangyuan[3], HAN You[1*]
(*1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*;
2. National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power, Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, *China*;
3. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, *China*)

Abstract　In this work, the experimental data of ignition delay time (T=1084—2175 K, p=7.3×10^4—2.4×10^6 Pa, φ=0.2—2.0) and laminar flame speed (T=293—600 K, p=5.1×10^4—1.1×10^6 Pa, φ=0.4—2.0) were taken as the optimization objectives based on the machine-learning model constructed by radial basis function interpolation method, and pre-exponential factors and activation energies of CH_4 combustion mechanism were optimized, and a CH_4 combustion mechanism that can be used in a wide range of working conditions was obtained. Compared with the Ori-CH_4 mechanism, the mean error of the Opt-CH_4 mechanism is reduced by 57.46% in the ignition delay times and 21.55% in the laminar flame speeds. The Opt-CH_4 mechanism was used to predict the ignition delay times, laminar

收稿日期: 2024-06-19. 网络首发日期: 2024-08-12.
联系人简介: 韩　优, 女, 博士, 教授, 主要从事分子模拟在能源化工领域的应用研究. E-mail: yhan@tju.edu.cn
基金项目: 航天化学能源全国重点实验室开放基金(批准号: STACPL220221B03)和国家自然科学基金(批准号: T2441001, U20A20151)资助.
Supported by the Open Research Found Program of National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power, China(No. STACPL220221B03) and the National Natural Science Foundation of China(Nos. T2441001, U20A20151).
共同第一作者.

flame speeds and the variation tendency of species concentration in jet stirred reactor. The Opt-CH_4 mechanism showed superior prediction accuracy. Under the conditions of T=1491.5 K, p=1.0×10^5 Pa, 4.988%CH_4\19.953%O_2\75.059%N_2(volume fraction), the difference of sensitivity of $CH_3+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+OH$ and $CH_2O+O_2 \rightleftharpoons HCO+HO_2$ in each mechanism is the main reason for the difference of prediction accuracy of CH_4 mechanism before and after optimization. Therefore, the machine learning method has a broad application prospect in the optimization of fuel combustion reaction kinetics mechanism parameters.

Keywords Methane combustion; Machine learning; Chemical kinetics; Mechanism optimization

CH_4具有良好的燃烧特性，产生的有害污染物较少，是一种相对环保的化石燃料[1]. CH_4作为最简单的碳氢化合物，其燃烧机理是很多大分子燃烧机理构建的基础，目前，已经构建了CH_4的燃烧机理，如Gri3.0[2]，UCS-II[3]，SanDiego[4]和Aramco-II[5]等，这些机理能够详细地描述CH_4的燃烧过程，但其机理规模很大，包含数10个组分和上百个反应，很难应用在三维燃烧数值模拟中，因此，发展“小尺寸”且准确的CH_4燃烧机理至关重要. 极小化反应机理由李象远团队[6]提出，其目的是为了构建高精度的“小尺寸”燃烧机理，解决国际上机理缺乏通用性、参数不统一、机理反应活化能的物理意义缺失等问题. 极小化反应网络方法的中心思想是根据实际工程应用需求确定反应动力学机理所需的物种数，基于化学反应热力学和同时平衡原理构建由N个独立反应组成的极小化反应网络，最后优化各个反应的动力学参数. 目前，该方法已经成功应用在H_2，C_1，C_2，芳香烃和JP-10燃料燃烧反应机理的构建上[6~10]. 由于几乎所有的动力学模型都存在不确定性，为了在宽的工况下匹配实验数据，有必要进一步优化反应速率常数并细化速率系数[11]. 极小化机理对标了部分实验数据进行优化，缺乏充分广泛的实验数据，并且其动力学参数的调整依赖于经验性的人工调整，耗时长，效率低，无法充分利用参数优化空间. 近年来，机器学习算法在工程应用领域得到了广泛应用，因此，极小化反应机理亟需引入机器学习方法，建立广泛充分的实验数据库，提高优化的效率和机理的精度.

目前，对燃料燃烧机理的优化展开了广泛研究. 如Liu等[12]采用遗传算法对NH_3/H_2混合气的骨架机理进行简化和优化，利用不同条件下的点火延迟时间、层流火焰速度、射流搅拌反应器(JSR)组分浓度、预混火焰结构和均质充量压燃(HCCI)发动机缸内压力等实验数据对模型的性能进行了评价，结果表明，优化后的机理能够再现实验结果，并且在发动机燃烧模拟中是可信的. Wang等[13]利用粒子群算法，以点火延迟时间和层流火焰速度实验数据为优化目标，利用粒子群算法对不确定域内的20个指前因子进行了调整，构建了优化的CH_3O反应机理，将优化后的机理和8种CH_3O燃烧机理与近年来发表的实验数据进行了比较，验证了机理预测的准确度. Si等[14]以Gri3.0机理自燃时间和CO最大组分浓度为目标，使用人工神经网络对CH_4轻度燃烧机理的5个反应的指前因子和活化能展开了优化，在自燃时间、一维预混火焰传播速度和不同计算流体动力学(CFD)模拟上与其它机理进行了对比，结果表明，优化后的机理明显优于包括Reduced-Ori在内的所有其它骨架机理. Li等[15]考虑到点火延迟时间和层流火焰速度实验数据，使用两阶段优化策略，优化了H_2/CO燃烧机理的63个动力学参数，优化后的机理显著提高了在点火延迟时间上的预测准确度，特别是含有CO_2稀释剂的工况下. Fürst等[16]以塞流反应器中轻度燃烧情况下CH_4和生物质热解产物的点火延迟时间实验数据为目标，使用Kriging插值方法对20个反应的动力学参数进行优化，该方法明显改进了CH_4和生物质在轻度燃烧的点火延迟时间预测上的准确度. Wang等[17]选择了代表发动机条件的层流火焰速度实验值为优化目标，使用全局搜索目标函数的最小值进行优化并计算响应面来加速计算，探究了最适用于在发动机条件下预测层流火焰速度的H_2燃烧机理. 总之，机器学习算法已经在燃料燃烧机理优化问题中得到广泛应用.

Powell[18]提出了多变量的径向基函数(RBF)插值方法，Buhmann[19]详尽地描述了RBF插值方法. 在处理多变量非线性问题时，RBF插值模型在精度、效率、稳定性和易于实现等方面具有很大优势.

本文收集了丰富的点火延迟时间和层流火焰速度实验数据，对其进行筛选生成标准实验数据库，以CH_4机理对点火延迟时间和层流火焰速度的计算值与实验值的误差为目标函数，使用RBF插值算法构建了机器学习模型，利用机器学习模型对CH_4燃烧机理的动力学参数进行优化. 然后，使用点火延

迟时间、层流火焰速度实验数据，评估优化后的CH_4燃烧机理的预测准确度．最后，使用灵敏度分析揭示了特定工况下燃烧机理表现差异的原因．

1 方　　法

1.1 实验数据

取用丰富广泛的CH_4燃料实验数据[20,21]，包括点火延迟时间(来自17份出版物的522个数据点)和层流火焰速度(来自12份出版物的507个数据点)．点火延迟时间与化学键断裂和自由基形成过程密切相关，数据主要来源于激波管实验；层流火焰速度包含有关混合物扩散率、反应性和放热性的物理化学信息，影响甚至决定了实际燃烧系统中燃料/空气混合物的燃烧速率[22]，数据主要使用定容燃烧法、本生火焰法、自由膨胀球形火焰法和热通量法测得．图1(A)和(B)为CH_4的点火延迟时间和层流火焰速度的实验数据在温度、压力和当量比(φ，燃料燃烧过程中完全燃烧所需要的氧化剂量与实际供给的氧化剂量之比)三维空间中的分布情况，点火延迟时间的工况为T=1084~2175 K，p=7.3×10^4~2.4×10^6 Pa，φ=0.2~2.0，层流火焰速度的工况为T=293~600 K，p=5.1×10^4~1.1×10^6 Pa，φ=0.4~2.0，CH_4的实验数据分布在一个较宽的工况下．使用CH_4的多个详细机理进行计算，得到计算值和实验值的相对误差，对于CH_4的详细机理无法复现的实验数据，并且在相似的工况下数值差异较大的情况，在优化时应谨慎考虑．为了解决该问题，在使用实验数据之前先进行筛选，剔除异常的实验数据．并且考虑到设备效应[23]，选择了小于2 ms的点火延迟时间数据生成相对合理的实验数据库．

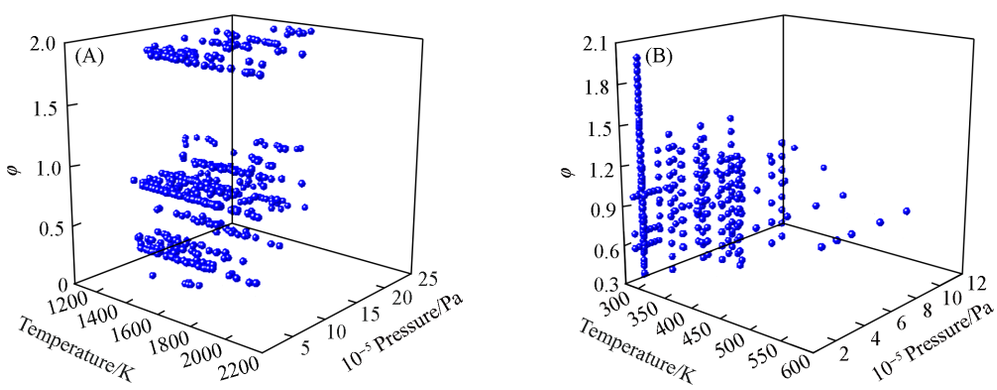


Fig. 1　Distribution of ignition delay times(A) and laminar flame speeds(B) experimental data of CH_4

1.2 初始CH_4机理

初始CH_4机理(Ori-CH_4)来自于四川大学燃烧动力学平台的CH_4 18组分22反应的极小化机理，在CH_4反应机理构建过程中，选择CH_4，O_2和H_2作为初始反应组分，得到燃烧过程中的独立反应，另外，将总包反应进行拆分或组合，并且补充初始燃烧反应，从而得到CH_4的极小化反应机理网络．结合H_2优化的工作，将优化后的H_2机理动力学参数加入到CH_4机理文件中，对CH_4机理的前13个反应全部进行优化．

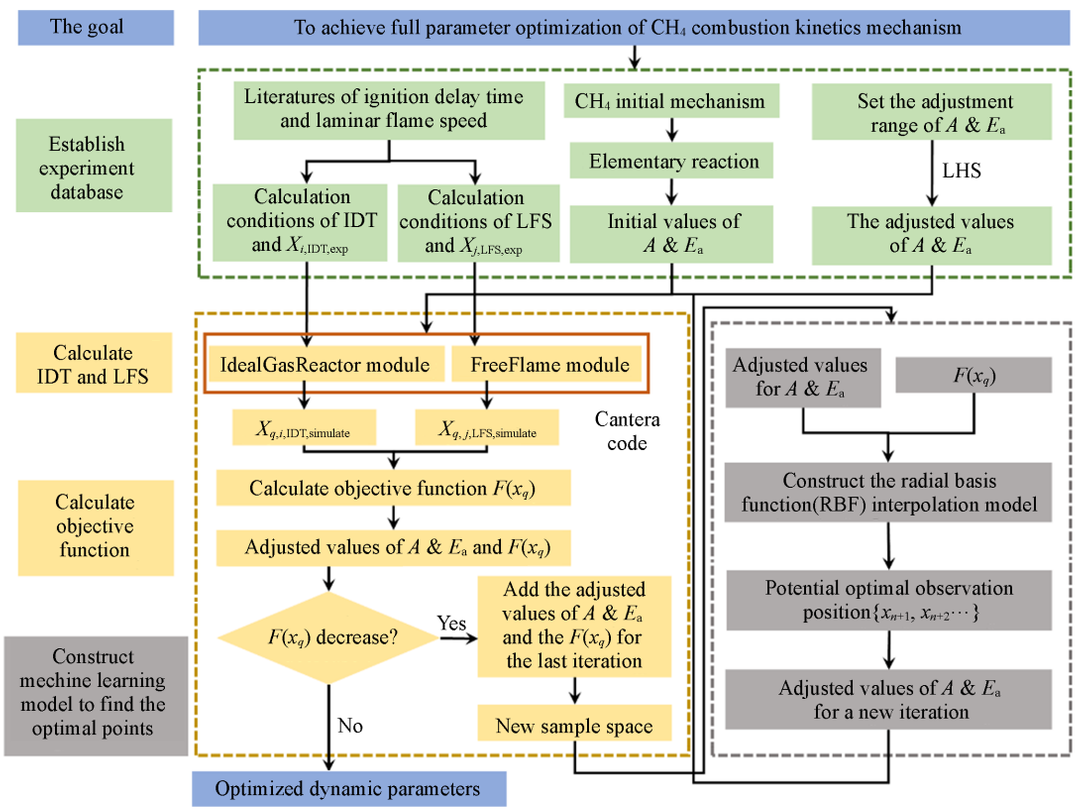
1.3 机器学习模型优化动力学参数

RBF插值函数适用于任意维度下的数据点，在本文中得到了应用．在Arrhenius方程中，指前因子、活化能和反应速率常数分别呈线性和指数关系．相比于指前因子，活化能的调整对反应速率常数的作用更加复杂．因此，大多数研究倾向于只修改指前因子而不考虑活化能，而活化能是反应机理中一个非常重要的参数，这种做法忽略了活化能对反应机理优化的影响．研究表明，对指前因子和活化能同时优化可解决精度问题[24]．因此，优化了CH_4机理的13个反应的指前因子(A)和活化能(E_a)．各指前因子的调整范围为原值的0.01~10倍，各活化能均在初始值±8368 J/mol范围内．采用拉丁超立方体采样方法(LHS)进行采样，分别在对数尺度和线性尺度上建立指前因子和活化能参数集．

目标函数定义为

$$F\left(x_q\right)=\omega_1\times\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{x_{q,\,i,\mathrm{IDT,simulate}}-x_{i,\mathrm{IDT,exp}}}{x_{i,\mathrm{IDT,exp}}}\right|\times 100\%+\omega_2\times\frac{1}{M}\sum_{j=1}^{M}\left|\frac{x_{q,\,j,\mathrm{LFS,simulate}}-x_{j,\mathrm{LFS,exp}}}{x_{j,\mathrm{LFS,exp}}}\right|\times 100\% \quad (1)$$

式中：x_q为指前因子和活化能的第q个样本点；$x_{q,\,i,\,\mathrm{IDT,\,simulate}}$和$x_{i,\,\mathrm{IDT,\,exp}}$(μs)分别为第$q$个样本点第$i$个工况下点火延迟时间的计算值和实验值；$x_{q,\,j,\,\mathrm{LFS,\,simulate}}$和$x_{j,\,\mathrm{LFS,\,exp}}$(m/s)分别为第$q$个样本点第$j$个工况下层流火焰速度的计算值和实验值；$N$和$M$分别为点火延迟时间和层流火焰速度实验值的工况数量；ω_1和ω_2分别为点火延迟时间和层流火焰速度的相对误差在目标函数中所占的权重，分别设置为0.5和0.5. Scheme 1为利用机器学习模型实现机理优化的过程.



Scheme 1　Implementation process of mechanism optimization using the machine learning model

（1）优化过程的决策变量为CH_4燃烧机理的13个指前因子和13个活化能. 利用LHS在动力学参数的不确定度范围内生成1000个初始样本点，并根据实验数据库中的实验值工况确定用于模拟的工况. 输入的初始CH_4燃烧机理文件提供了每个基元反应的初始动力学参数. 将初始动力学参数和样本点进行运算构成新的动力学参数. 然后，使用Cantera中的IdealGasReactor和FreeFlame模块，使用新的动力学参数计算点火延迟时间和层流火焰速度. 通过计算目标函数$(F(x_i))$获得观测值$D\in\{F_1,F_2,\cdots,F_n\}$，并不是所有的样本点都可以在宽工况范围下得到计算结果，即$n\leqslant 1000$. 样本点和相应的目标函数值共同构成用于机器学习建模的样本空间.

（2）利用样本空间构造机器学习模型. 使用Nelder-Mead方法，在机器学习模型中得到新的潜在最优观测位置$\{x_{n+1},\,x_{n+2}\cdots\}$. 输出观测位置的数量可以手动设置. 当该值小于10000时，设置为300；当该值大于10000时，设置为500或1000.

（3）将新的观测位置$\{x_{n+1},\,x_{n+2}\cdots\}$输入到Cantera中计算点火延迟时间和层流火焰速度，并且通过目标函数产生新的观测值$D\in\{F_{n+1},F_{n+2}\cdots\}$.

（4）确定是否满足精度要求. 如果误差不再减小，输出最优动力学参数；否则，新的观测集合加到上次迭代的观测集合中，组成新样本空间.

（5）重复步骤(2)和(3)，直至误差不再减小.

1.4 模型和分析方法

采用Cantera[25]代码中的IdealGasReactor和FreeFlame模块计算点火延迟时间和层流火焰速度. 使用与实验值相同的定义计算点火延迟时间. 在层流火焰速度计算中, 比值、斜率、曲线和最大步长分别设为3.0, 0.1, 0.1和1000. 采用RBF插值模型寻找潜在的最优样本点. 采用与机理优化相同的设置, 对机理在点火延迟时间和层流火焰速度上的预测表现进行验证. 使用Chemkin-Pro[26]软件中的完全搅拌反应器(PSR)模块模拟CH_4在JSR中的组分浓度变化趋势, 并进行了灵敏度分析, 分析了机理在特定工况下的关键反应. 同时为了提高效率, 采用多进程并行方法进行计算, 在Intel Xeon Gold 6126T CPU上采用24核CPU工作站, 计算速度比单进程计算快10倍以上.

2 结果与讨论

2.1 机理优化分析

2.1.1 优化后的机理与其它机理的比较 优化后的CH_4反应机理(Opt-CH_4)的动力学参数列于表1. 前13个反应的动力学参数适用范围为T=1084~2175 K, p=7.3×10^4~2.4×10^6 Pa, 后9个反应的动力学参数适用范围为T=858~2554 K, p=2.5×10^4~8.8×10^6 Pa. 使用点火延迟时间和不含He稀释剂的层流火焰速度(考虑到Gri3.0机理不含有He组分)实验数据来评估Ori-CH_4, Opt-CH_4, Gri3.0和SanDiego机理, 其中, Ori-CH_4机理是初始的CH_4反应机理, Opt-CH_4机理是优化后的CH_4反应机理, 而Gri3.0和SanDiego

Table 1 Initial CH_4 mechanism and optimized CH_4 mechanism

No.	Reaction	A/(cm^3·mol^{-1}·s^{-1})	A_{opt}/(cm^3·mol^{-1}·s^{-1})	E_a/(J·mol^{-1})	$E_{a,opt}$/(J·mol^{-1})
1	$CH_4+OH\rightleftharpoons CH_3+H_2O$	4.13×10^{13}	3.24×10^{13}	27029	20297
2	$CH_4+O_2\rightleftharpoons CH_3+HO_2$	1.04×10^{13}	2.63×10^{13}	238237	230928
3	$CH_4+M\rightleftharpoons CH_3+H+M$	3.0×10^{16}	2.23×10^{17}	358987	364334
	H_2/2.00/H_2O/6.00/CO/1.50/CO_2/2.00/CH_4/2.00/He/0.70/Ar/0.70/*				
4	$CH_3+OH\rightleftharpoons CH_2+H_2O$	7.0×10^{12}	6.99×10^{13}	0	0
5	$CH_3+O_2\rightleftharpoons CH_2O+OH$	6.38×10^{11}	1.15×10^{12}	56484	52923
6	$CH_3+M\rightleftharpoons CH_2+H+M$	2.24×10^{15}	5.97×10^{15}	346017	338046
	H_2/2.00/H_2O/6.00/Ar/0.70/CO/1.50/CO_2/2.00/CH_4/2.00/He/0.70/*				
7	$CH_2O+HO_2\rightleftharpoons HCO+H_2O_2$	6.42×10^{12}	9.19×10^{12}	75354	72212
8	$CH_2O+O_2\rightleftharpoons HCO+HO_2$	7.07×10^{16}	1.03×10^{16}	195476	203844
9	$CH_2+O_2\rightleftharpoons HCO+OH$	8.06×10^{12}	1.28×10^{13}	6276	7255
10	$HCO+O_2\rightleftharpoons CO+HO_2$	3.7×10^{13}	6.34×10^{13}	13012	10096
11	$HCO+M\rightleftharpoons H+CO+M$	1.05×10^{14}	1.03×10^{15}	54392	53777
	H_2/2.00/H_2O/6.00/CO/1.50/CO_2/2.00/CH_4/2.00/*				
12	$CO+OH\rightleftharpoons H+CO_2$	9.72×10^{11}	2.01×10^{12}	11004	11845
13	$CO+O_2\rightleftharpoons CO_2+O$	2.53×10^{13}	9.54×10^{12}	199995	199870
14	$H_2O_2(+M)\rightleftharpoons OH+OH(+M)$	2.21×10^{15}	2.71×10^{15}	210162	211007
	Low pressure limit	4.17×10^{15}	4.19×10^{16}	188113	190272
	H_2O/7.65/N_2/1.50/O_2/1.20/H_2O_2/7.70/H_2/3.70/He/0.65/*				
15	$H_2+HO_2\rightleftharpoons H_2O_2+H$	3.01×10^{13}	4.46×10^{13}	109119	102249
16	$H_2+OH\rightleftharpoons H+H_2O$	4.38×10^{13}	3.29×10^{13}	29246	31577
17	$H_2+O_2\rightleftharpoons HO_2+H$	1.76×10^{14}	1.79×10^{14}	241919	239998
18	$H_2+O\rightleftharpoons H+OH$	6.83×10^{13}	9.80×10^{13}	43430	45961
19	$H_2+M\rightleftharpoons H+H+M$	3.33×10^{14}	4.56×10^{14}	427061	423701
	H_2/2.50/H_2O/12.00/He/0.83/*				
20	$HO_2+H\rightleftharpoons OH+OH$	7.08×10^{13}	5.18×10^{13}	6276	4648
21	$H+O_2(+M)\rightleftharpoons HO_2(+M)$	1.14×10^{14}	1.30×10^{14}	0	0
	Low pressure limit	2.28×10^{15}	3.48×10^{15}	0	0
	H_2/1.30/H_2O/10.00/He/0.64/Ar/0.50/*				
22	$O_2+H\rightleftharpoons O+OH$	1.04×10^{14}	1.54×10^{14}	65270	66078

* Third-body efficiencies.

机理是国际上主流的CH_4详细反应机理，Gri3.0机理包含53个组分和325个基元反应，SanDiego机理包含50个组分和247个基元反应．反应机理的计算值与实验值的相对误差定义如下：

$$r_k = \left| \frac{x_{k,\text{simulate}} - x_{k,\text{exp}}}{x_{k,\text{exp}}} \right| \tag{2}$$

式中：$x_{k,\text{simulate}}$和$x_{k,\text{exp}}$（点火延迟时间μs，层流火焰速度m/s）表示第k个工况下点火延迟时间（或层流火焰速度）的计算值和实验值；r_k表示第k个工况下的相对误差．

4种机理的预测值与实验值的相对误差结果如图2所示．与Ori-CH_4机理相比，Opt-CH_4机理在点火延迟时间上的预测平均误差下降了57.46%[图2(A)]，在层流火焰速度上的预测平均误差下降了21.55%[图2(B)]，在点火延迟时间和层流火焰速度的总平均误差下降了50.37%，Opt-CH_4机理降低了在点火延迟时间和层流火焰速度上的预测最大误差，机理在宽的工况范围内非常稳定．Opt-CH_4和SanDiego机理在点火延迟时间的预测准确度很接近，而Opt-CH_4机理仅包含18个组分和22个基元反应，其数量远低于SanDiego机理．在相似表现下，组分数和反应数更少的Opt-CH_4机理显然更有利于参与到三维数值模拟中．

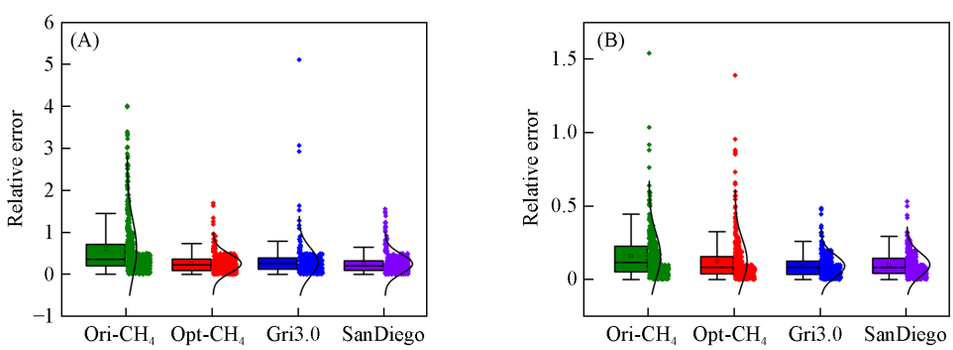


Fig. 2　Box plot of the prediction relative error using the Ori-CH_4, Opt-CH_4, Gri3.0 and SanDiego mechanisms for ignition delay time(A) and laminar flame speeds(B)

2.1.2　点火延迟时间验证　为了探讨不同压力情况下机理的预测表现，选择Ori-CH_4，Opt-CH_4，Gri3.0和SanDiego 4种机理，在1.9%CH_4\3.81%O_2\94.29%Ar（体积分数），p=1.2×10^5，4.0×10^5和1.0×10^6 Pa工况下进行计算（图3）．当压力为1.2×10^5 Pa时，Opt-CH_4和SanDiego机理的预测结果优于Ori-CH_4和Gri3.0这2种机理，更贴近实验值[27][图3(A)]．当压力为4.0×10^5 Pa时，在温度较高的区域，Ori-CH_4机理预测的点火延迟时间明显长于实验值，Gri3.0机理预测的点火延迟时间短于实验值，而Opt-CH_4和SanDiego机理能完整地复现出实验值[图3(B)]．当压力为1.0×10^6 Pa时，Gri3.0和SanDiego机理更接近实验值[图3(C)]．综上，Opt-CH_4和SanDiego机理在不同压力下表现出对点火延迟时间良好的预测准确度．

为了探究不同当量比情况下4种机理的预测表现，选择Ori-CH_4，Opt-CH_4，Gri3.0和SanDiego 4种

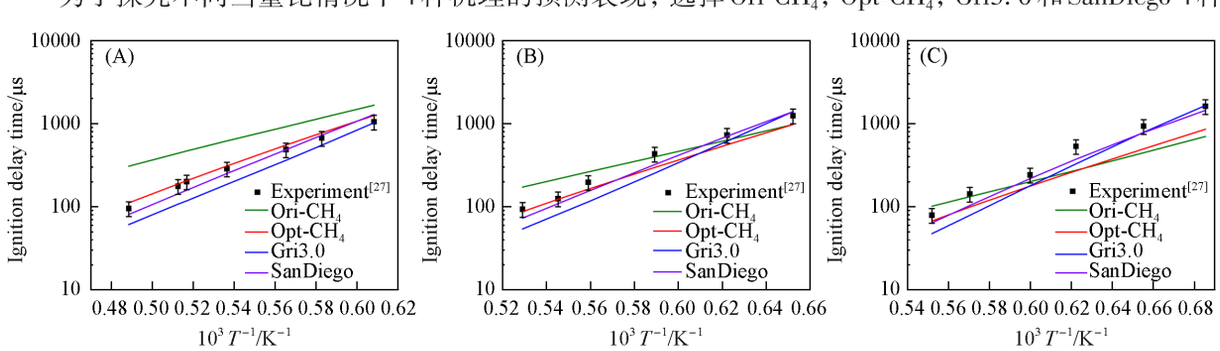


Fig. 3　Ignition delay times simulations using the Ori-CH_4, Opt-CH_4, Gri3.0 and SanDiego mechanisms for experimental data for 1.2×10^5(A), 4.0×10^5(B) and 1.0×10^6 Pa(C)

机理在当量比分别为0.5，1.0和2.0时进行预测计算(图4)．由图4(A)可见，φ=0.5时，在温度较高的区域，Ori-CH_4机理对点火延迟时间的预测值长于实验值[28]，Gri3.0机理对点火延迟时间的预测值短于实验值，Opt-CH_4和SanDiego两种机理更接近实验值．由图4(B)可见，在φ=1.0时，Opt-CH_4和SanDiego机理表现出优越的预测准确度．由图4(C)可见，在φ=2.0时，Ori-CH_4机理对点火延迟时间的预测值明显长于实验值，误差很大．Opt-CH_4能够完整地复现实验数据．总之，在不同的当量比下，Ori-CH_4机理过度预测了点火延迟时间，而Opt-CH_4机理具有良好的预测准确度．

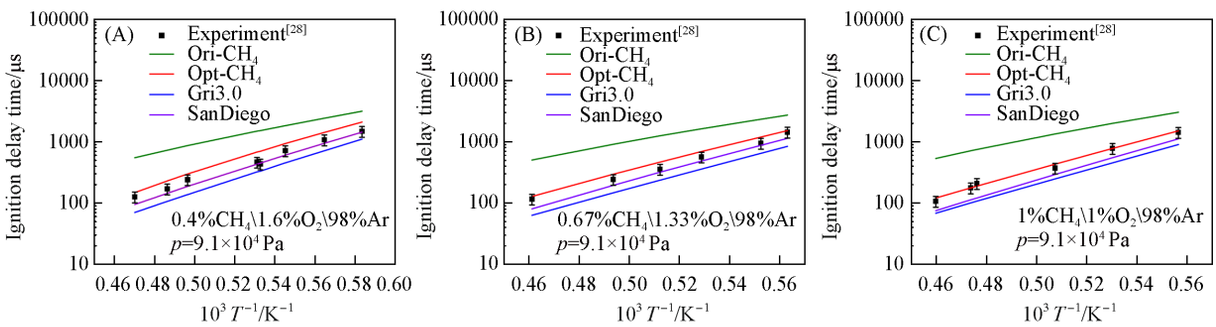


Fig. 4　Ignition delay times simulations using the Ori-CH_4, Opt-CH_4, Gri3.0 and SanDiego mechanisms for experimental data for different equivalent ratios of φ=0.5(A), φ=1.0(B) and φ=2.0(C)

2.1.3　层流火焰速度验证　图5显示了Ori-CH_4，Opt-CH_4，Gri3.0和SanDiego 4种机理在p=1×10^5 Pa，3×10^5 Pa，5×10^5 Pa，T=353 K，N_2为稀释剂时对层流火焰速度的预测对比．p=1×10^5 Pa时，Ori-CH_4机理的层流火焰速度预测值首先慢于接着快于实验值[29][图5(A)]．在φ>1.0时，Opt-CH_4机理的误差相较于其它机理较大．Gri3.0和SanDiego机理首先快于接着慢于对应的实验值．由图5(B)可见，p=3×10^5 Pa时，4种机理对层流火焰速度的预测误差都较为稳定．由图5(C)可见，p=5×10^5 Pa时，4种机理对于层流火焰速度稍慢于实验值，Opt-CH_4机理在高当量比时预测值更准确．因此，Opt-CH_4机理在不同压力下能表现出良好的层流火焰速度预测准确度．

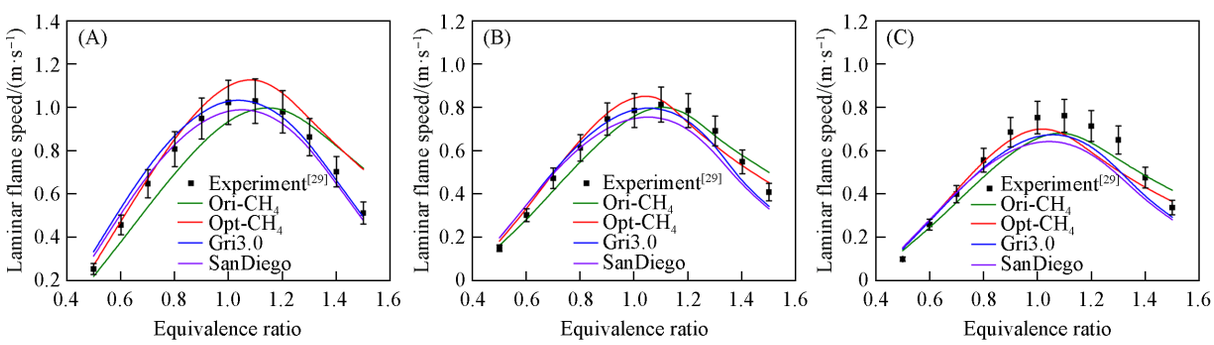


Fig. 5　Laminar flame speeds simulations using the Ori-CH_4, Opt-CH_4, Gri3.0 and SanDiego mechanisms for experimental data for 1×10^5(A), 3×10^5(B) and 5×10^5 Pa(C) at $n(N_2)/n(O_2)$=2.33

为了考察Ori-CH_4，Opt-CH_4，Gri3.0和SanDiego 4种机理在不同初始温度下对层流火焰速度的预测表现，选取初始温度为300，373，443 K，压力为1×10^5 Pa，稀释剂为N_2的3种工况进行对比[图6(A)~(C)]．4种机理在不同的工况下均有良好的预测准确度[30]，Opt-CH_4机理在高当量比时表现优越．这也与4种机理较低的层流火焰速度预测平均误差相印证．

JSR实验可用来研究CH_4的氧化特性，使用JSR中CH_4氧化的实验数据对4种机理进行评估，结果表明，机理动力学参数的优化使得Opt-CH_4机理在点火延迟时间和层流火焰速度上的准确度更高，同时使得机理在JSR中CH_4组分浓度变化趋势上的预测准确度得到了改善，组分浓度验证的具体细节见图S1~图S3(本文支持信息)．

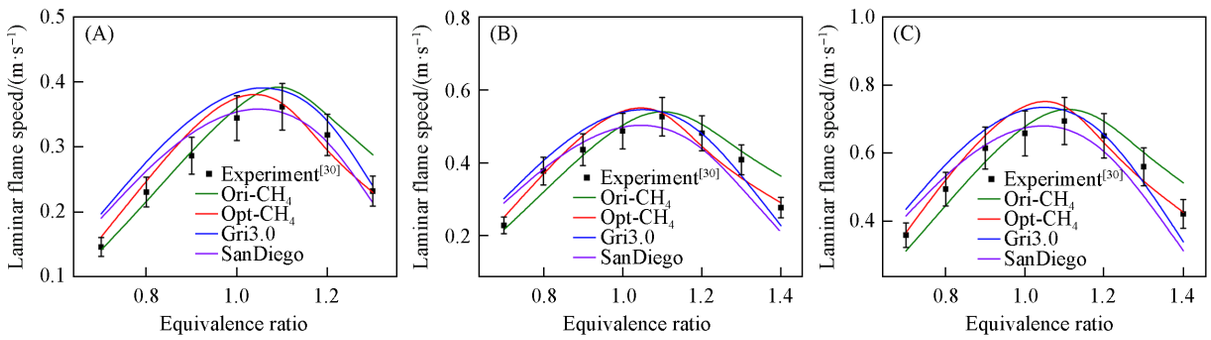


Fig. 6 Laminar flame speeds simulations using the Ori-CH_4, Opt-CH_4, Gri3. 0 and SanDiego mechanisms for experimental data for 300(A), 373(B) and 443 K(C) at $n(N_2)/n(O_2)$=3. 76

2.2 灵敏度分析

灵敏度分析有助于获得燃烧反应网络中的关键反应[31]. 因此，借助蛮力灵敏度分析[32]，对特定工况下CH_4在燃烧过程中的关键反应进行了提取和分析. 通过将每个反应的速率系数增加2倍，从而对预测的点火延迟时间产生影响，确定在一定条件下导致燃料消耗的关键反应. 灵敏度系数定义如下：

$$S_i = [\tau(2k_i) - \tau(k_i)]/\tau(k_i) \tag{3}$$

式中：S_i为第i个反应的灵敏度；τ(μs)为点火延迟时间；k_i为第i个反应的的速率常数(一级反应s^{-1}，二级反应$cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，三级反应$cm^6\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$).

在T=1491. 5 K，p=1. 0×10^5 Pa，4. 988%CH_4\19. 953%O_2\75. 059%N_2(体积分数)条件下进行了敏感性分析. 由图7可见，在Ori-CH_4机理中，$CH_3+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+OH$的敏感性系数远高于其它反应，起着点火的主导作用，该反应为负敏感性系数，表示促进点火. 在Opt-CH_4机理中，$CH_3+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+OH$和$CH_2O+O_2 \rightleftharpoons HCO+HO_2$均有着较大的敏感性系数，表明这两个机理对点火的影响均很大，这两个反应为负敏感性系数，表示促进点火. 与Ori-CH_4机理相比，Opt-CH_4机理计算的点火延迟时间更小，更接近于实验值. 正是因为两种机理在特殊点火条件下的关键反应的差异性，导致了在该工况下表现不同.

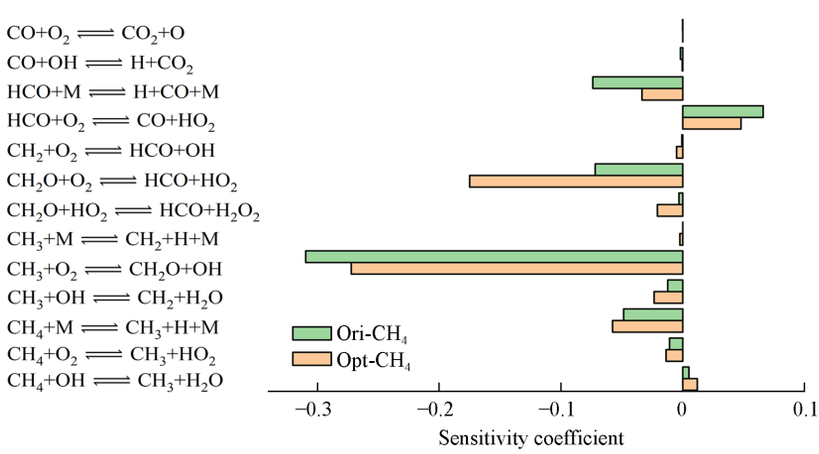


Fig. 7 Sensitivity analysis using the Ori-CH_4 and Opt-CH_4 mechanisms at the ignition point of φ=0. 5, T=1491. 5 K and p=1. 0×10^5 Pa

3 结　　论

从文献中收集了1029个点火延迟时间(T=1084~2175 K，p=7. 3×10^4~2. 4×10^6 Pa，φ=0. 2~2. 0)和层流火焰速度(T=293~600 K，p=5. 1×10^4~1. 1×10^6 Pa，φ=0. 4~2. 0)实验数据，使用机器学习模型，对CH_4机理的动力学参数进行优化. 与Ori-CH_4机理相比，Opt-CH_4机理在点火延迟时间上的预测平均误差下降了57. 46%，在层流火焰速度上的预测平均误差下降了21. 55%，在点火延迟时间和层流火焰速度的总平均误差下降了50. 37%. 利用点火延迟时间和层流火焰速度对Opt-CH_4机理的预测准确度进行评

价，预测结果与实验数据吻合较好．在T=1491.5 K，p=1.0×10^5 Pa，4.988%CH_4\19.953%O_2\75.059%N_2工况下，对优化前后CH_4机理进行了敏感性分析．在Ori-CH_4机理中，$CH_3+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+OH$的敏感性系数远远高于其它反应．在Opt-$CH_4$机理中，$CH_3+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+OH$和$CH_2O+O_2 \rightleftharpoons HCO+HO_2$两个反应均有较大的敏感性系数，这种敏感性差异是导致两种机理性能不同的主要原因．因此，机器学习模型可以在宽工况范围内对燃烧机理进行优化，有望为发动机准确模拟提供更为准确的燃烧机理．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240296.

参　考　文　献

[1] Zettervall N., Fureby C., Nilsson E. J. K., *Fuels*, **2021**, *2*(2), 210—240
[2] Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C. Jr., Lissianski V. V., Qin Z. W., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
[3] Wang H., You X. Q., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C., K., *USC Mech Version II*, *High-temperature Combustion Reaction Models of H_2/CO/C1-C4 Compounds*, http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm
[4] *San Diego Mechanism*, Mechanical and Aerospace Engineering(Combustion Research), University of California at San Diego, **2014**, http://combustion.uscd.edu
[5] Zhou C. W., Li Y., Burke U., Banyon C., Somers K. P., Ding S., Khan S., Hargis J. W., Sikes T., Mathieu O., Petersen E. L., Alabbad M., Farooq A., Pan Y. S., Zhang Y. J., Huang Z. H., Lopez J., Loparo Z., Vasu S. S., Curran H. J., *Combust. Flame*, **2018**, *197*, 423—438
[6] Li X. Y., Shentu J. T., Li Y. W., Li J. Q., Wang J. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(4), 772—779(李象远, 申屠江涛, 李宜蔚, 李娟琴, 王静波. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(4), 772—779)
[7] Li Y. W., Shentu J. T., Wang J. B., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(6), 1871—1880(李宜蔚, 申屠江涛, 王静波, 李象远. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(6), 1871—1880)
[8] Shentu J. T., Li Y. W., Lu Y. R., Li J. Y., Mao Y. B., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230386(申屠江涛, 李宜蔚, 陆彦戎, 李娟琴, 毛业兵, 李象远. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230386)
[9] Xia W. W., Yu H. J., Wang S. Y., Yao L., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(4), 20220616(夏文文, 于洪晶, 王时野, 姚丽, 李象远. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(4), 20220616)
[10] Liao A. X., Li Y. W., Mao Y. B., Li X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(12), 20230322(廖爱雪, 李宜蔚, 毛业兵, 李象远. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(12), 20230322)
[11] Wang H., Sheen D. A., *Prog. Energy Combust.*, **2015**, *47*, 1—31
[12] Liu X., Wang Y., Bai Y. Q., Yang W. X., *Energy*, **2023**, *270*, 126927
[13] Wang L., Zhang Z. X., Zhong Z., *Int. J. Chem. Kinet.*, **2024**, *56*(7), 406—416
[14] Si J. C., Wang G. C., Li P. F., Mi J. C., *Energy*, **2021**, *237*, 121603
[15] Li W. Y., Zou C., Hong Y., Lin Q. J., Fu R., Luo J. H., *Combust. Flame*, **2022**, *241*, 112093
[16] Fürst M., Sabia P., Lubrano Lavadera M., Aversano G., Joannon M. D., Frassoldati A., *Energ. Fuel.*, **2018**, *32*(10), 10194—10201
[17] Wang Y. F., Sebastian V., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2024**, *56*, 880—893
[18] Powell M. J. D., *Radial Basis Functions for Multivariable Interpolation: A Review*, Clarendon Press, Oxford, **1987**, 143—167
[19] Buhmann M. D., *Radial Basis Functions: Theory and Implementations*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**, 1—5
[20] Zhang P., Zsély I. G., Samu V., Nagy T., Turányi T., *Energ. Fuel.*, **2021**, *35*(15), 12329—12351
[21] Zhang P., Zsély I. G., Papp M., Nagy T., Turányi T., *Combust. Flame*, **2022**, *238*, 111867
[22] Faghih M., Chen Z., *Sci. Bull.*, **2016**, *61*(16), 1296—1310
[23] Pang G. A., Davidson D. F., Hanson R. K., *P. Combust. Inst.*, **2009**, *32*(1), 181—188
[24] Ryu J. I., Kim K., Min K., Scarcelli R., Som S., Kim K. S., Temme J. E., Kweon C. M., Lee T., *Fuel*, **2021**, *290*, 119508
[25] *Cantera: an Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*, *Version 2.6.0*, **2022**
[26] *Chemkin-pro*, Reaction Design, San Diego, **2010**
[27] Deng F. Q., Yang F. Y., Zhang P., Pan Y. S., Bugler J., Curran H. J., Zhang Y. J., Huang Z. H., *Fuel*, **2016**, *181*, 188—198
[28] Mathieu O., Goulier J., Gourmel F., Mannan M. S., Chaumeix N., Petersen E. L., *P. Combust. Inst.*, **2015**, *35*, 2731—2739
[29] Cai X., Wang J. H., Zhang W. J., Xie Y. L., Zhang M., Huang Z. H., *Fuel*, **2016**, *184*, 466—473
[30] Hu E. J., Li X. T., Meng X., Chen Y. Z., Cheng Y., Xie Y. L., Huang Z. H., *Fuel*, **2015**, *158*, 1—10
[31] Xiao J. Y., Wang J. B., Wang F., Li X. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(6), 1482—1491
[32] Weber B. W., Kumar K., Zhang Y., Sung C. J., *Combust. Flame*, **2011**, *158*(5), 809—819

(Ed.: Y, K, S)