

基于神经网络和红外光谱的复杂燃料官能团摩尔分数分析

孙宇航^{1,2} 罗磊^{1,2} 刘有晟^{1,2}

(1. 清华大学燃烧能源中心与能源与动力工程系, 北京 100084;
2. 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要 航空煤油等复杂燃料的燃烧特性与官能团相关, 因此燃料官能团的简易测定在对燃料的评价十分重要。目前单组分燃料的官能团鉴定与结构分析可以通过红外光谱测量实现。本文旨在通过神经网络方法定量分析复杂燃料于不同蒸发阶段的红外光谱并预测各官能团摩尔分数, 并以国产航空煤油 RP-3 为研究对象, 分别以单组分纯物质和多组分混合物光谱为数据集, 通过 BP 神经网络分析多组分燃料的官能团摩尔分数。从而最终实现神经网络对 RP-3 蒸馏实验样品官能团摩尔分数的预测, 其与核磁共振谱图方法得到的结果接近, 并且变化趋势与实际物理过程相符。

关键词 复杂燃料; 神经网络; 官能团; 红外光谱; 航空煤油

中图分类号: TK407.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2022)04-1116-07

Analysis of Functional Group Mole Fraction of Complex Fuels Based on Neural Network and Infrared Spectrum

SUN Yu-Hang^{1,2} LUO Lei^{1,2} LIU Yu-Cheng^{1,2}

(1. Center for Combustion Energy, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Combustion behaviors of complex fuels like kerosene are much related to functional group compositions. Hence simple and direct measurement of functional groups have become attractive to fuel quality assessment. Infrared spectroscopy is a main approach to compound identification and structure analysis of functional groups in single component fuel. A new method by neural network was introduced in this paper to predict the mole fraction of different functional groups at different evaporation stages of complex fuels. Chinese aviation kerosene RP-3 was then used as the research target to demonstrate the viability. The spectra of single- and multi-component fuels were used as the data set respectively. The mole fraction of different functional groups of multicomponent fuel was predicted by the BP neural network. Finally, the neural network is proved to be able to predict the mole fraction of functional groups in samples collected from RP-3 distillation. The results are quite comparable to NMR ones and the evolution of functional groups was consistent with the actual physical process.

Key words complex fuel; neural network; functional group; infrared spectrum; aviation kerosene

0 引 言

优化发动机设计以提高能源利用效率和降低排放离不开对燃料燃烧特性的研究。航空发动机使用的航空煤油为组分复杂的烃类混合物, 不同型号航空煤油的组分构成存在差异, 由于生产工艺、批次、产地的不同, 同型号航空煤油的组分也存在一定差别, 难以直接确定所有组分及比例。同时, 由于计

算机计算能力和反应机理数量的限制, 在对发动机燃烧室内燃料的燃烧过程进行数值模拟时, 也无法考虑复杂燃料中成千上百种组分。因此选择建立替代燃料模型来代替复杂的实际燃料进行数值模拟研究被视作一种有效的解决手段^[1]。一般采用 3 或 4 组分的混合物来替代复杂燃料并建立详细的反应

收稿日期: 2021-02-21; 修订日期: 2022-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51706120, No.52076117)

作者简介: 孙宇航 (1997-), 男, 博士研究生, 主要从事复杂燃料研究。

通信作者: 刘有晟, 副教授, ycliu7@mail.tsinghua.edu.cn。

动力学模型用于数值模拟中。而复杂燃料的官能团摩尔分数影响着复杂燃料的热物性、反应速率等性质, 通过匹配官能团摩尔分数建立替代燃料模型也是一种常见方法^[2]。

本文旨在提出一种新的结合神经网络和红外光谱的方法, 分析复杂燃料中各官能团的摩尔分数。研究对象是我国自主研制生产的 RP-3 航空煤油。目前主要有两种方法可以测量 RP-3 中官能团摩尔分数: 一种是通过色谱-质谱联用方法 (GC-MS) 确定样品中含量最大的前 100 种组分及其相对体积分数, 从而计算官能团的摩尔分数, 该方法结果比较准确, 但是量化标定的过程较为繁复耗时; 另一种方法则利用核磁共振谱图 (NMR) 识别处于不同状态的碳氢原子从而进行定量分析, Burger 等^[3]结合核磁共振谱图, 根据化学位移的不同来识别不同类型的碳原子, 并通过对谱图的吸收峰积分来定量分析美国多类航空煤油中不同碳原子官能团所占比例。红外光谱方法也是结构化学和分析化学中不可或缺的常用方法, 各官能团的特征振动峰大多出现在中红外区 ($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$), 光谱中吸收峰的位置、强度、形状均可表征化合物的结构信息。但是, 分子结构中诱导效应、共轭效应、空间障碍和氢键效应等因素均可能影响峰的位置和强度, 且制备样品时的方法及状态、溶剂性质、吸收池厚度和实验温度等一系列外界因素也会对红外光谱产生影响。因此, 红外光谱一般用于判断特定官能团是否存在, 或者结合其他信息推断分子结构, 难以对官能团摩尔分数做定量分析。

近些年来, 人工神经网络方法发展迅速。人工神经网络方法模仿人脑处理信息的过程, 建立神经元网络模型, 实现对复杂问题的分析。人工神经网络方法具有很强的非线性拟合能力, 可以映射任意复杂的非线性关系, 并且学习规则简单, 便于计算机实现, 这种方法正广泛应用于不同学科的研究之中。Robb 等^[4]首次将神经网络用于辅助红外光谱进行官能团存在与否的分析, 使用简单的线性单层神经网络模型对 128 种具有代表性的官能团进行了测试, 实现了对其中 75 种官能团的预测。之后, 许多研究在此基础上对神经网络结构、输入数据标准化方法、神经网络预测准确性的评价指标等方面进行了优化^[5-8], 进一步提高了分析准确性。偏最小二乘回归^[9]、支持向量机^[10]等方法也依照类似的模式被用于定性分析中来, 但是有关具体官能团含量的研究还鲜有报道。

综上所述, 本文提出了一种新的分析复杂燃料中各官能团摩尔分数的方法, 结合人工神经网络与

红外光谱方法, 研究了单组分纯物质数据集和多组分混合物数据集训练得到的神经网络的准确性; 采用 BP 神经网络分析国产航空煤油 RP-3 中官能团摩尔分数; 最后, 将该方法用于 RP-3 蒸馏实验的样品分析中, 并与使用核磁共振谱图测量方法得出的结果对比, 对这两种方法的准确性进行了讨论。

1 人工神经网络模型和方法

人工神经网络 (Artificial Neural Network, ANN) 可以模仿人脑处理信息的过程, 建立由若干个简单的、存在连接的神经元组成的网络模型, 可以自主学习非线性关系, 对于影响参数比较多的模型有着较强的处理能力, 并且有较强的适应性和容错性。BP 神经网络, 即误差反向传播神经网络, 是目前应用最广泛的人工神经网络。

1.1 BP 神经网络方法

BP 神经网络的结构如图 1 所示, 包括输入层、隐含层和输出层, 不同层间神经元相互连接, 并通过改变连接权值来学习存储复杂的映射关系。

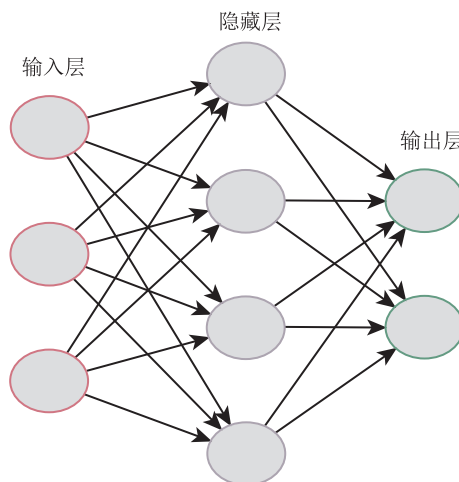


图 1 BP 神经网络基本结构

Fig. 1 Basic structure of BP neural network

举例来说, 对于隐藏层第 j 个神经元, 其值 b_j 的计算如式 (1) 所示。

$$b_j = f \left(\sum_i a_i \times w_{ij} + e_j \right) \quad (1)$$

其中, a_i 为输入层第 i 个神经元取值, w_{ij} 为输入层第 i 个神经元和隐藏层第 j 个神经元的关联权值, e_j 为隐藏层第 j 个神经元的偏置量, f 为事先给定的传递函数。

同理, 对于输出层第 k 个神经元, 其值 c_k 的计算如式 (2) 所示。

$$c_k = f \left(\sum_j b_j \times v_{jk} + r_k \right) \quad (2)$$

其中, b_j 为隐藏层第 j 个神经元取值, v_{jk} 为隐藏层第 j 个神经元和输出层第 k 个神经元的关联权值, r_k 为输出层第 k 个神经元的偏置量, f 为事先给定的传递函数。

本研究中选择神经网络结构如图 2 所示。输入层包括 902 个变量, 为红外光谱上从波数 400 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} 的吸光度数值; 隐含层包括 5 个神经元; 输出层包括 5 个变量, 分别为伯仲叔季四种碳原子和苯环上碳原子的摩尔分数。神经网络的训练过程实际上是调整各个权值和偏置的过程。训练开始时, 神经网络会随机生成或根据上次训练结果确定初始的权值和偏置, 之后对每一个训练输入数据, 都会根据理论值和实际值的偏差进行权重和偏置的调整。具体来说, 利用最小二乘法计算训练值与真实值的偏差, 关联权值沿着误差性能函数梯度的反方向修正, 并不断迭代重复上述训练过程。

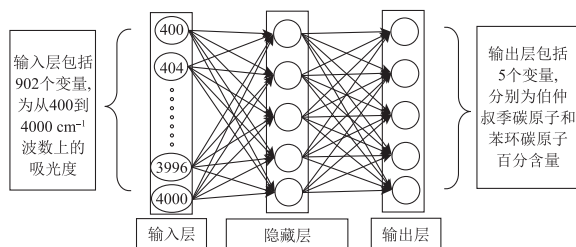


图 2 应用于红外光谱分析官能团摩尔分数的神经网络结构
Fig. 2 Structure of neural network applied in infrared spectrum analysis of functional group mole fraction

神经网络的准确性包括训练准确性和泛化准确性。其中训练准确性指的是将数据集分为训练集和测试集, 考察训练集训练后的神经网络在测试集上的效果。而泛化准确性则是指神经网络对于数据集以外的未知数据的分析能力, 在本研究中将通过分析 RP-3 蒸馏实验的样品红外光谱以得到其重要燃烧官能团浓度, 从而验证神经网络的泛化准确性。

根据朗伯-比尔定律 (Beer-Lambert Law), 当平行单色光垂直通过均匀非散射吸光介质时, 吸光度 A 与吸光物质的浓度成正比。此外, 吸光度也受到环境温度、样品的量、测量方法等多个因素的影响, 为了尽可能在神经网络训练时消除这些因素的影响, 除了尽量选用类似测量方法条件下的光谱数据外, 需要对光谱数据进行标准化处理。在此采取特定官能团的特征吸收峰作为标准化处理的指标, 选定的指标为 $-\text{CH}_3$ 反对称伸缩振动所对应的位于

2962 cm^{-1} 附近的特征峰。该特征峰强度较大, 且受分子结构和其他官能团的影响较小, 一般来说单个碳氢燃料分子中含有 2~3 个 $-\text{CH}_3$ 分子。标准化处理的方式为将所有波数上的吸光度按同一系数放缩, 使得标准化后 2962 cm^{-1} 处的吸光度 $= 0.5 \times$ 分子中 $-\text{CH}_3$ 的数量。

由于神经网络的准确性依赖于样本, 因此单组分纯物质数据集对于实际复杂燃料的多样组分可能不具备充分的代表性。参考已有研究中 RP-3 的各类组分占比, 将 141 个单组分纯物质红外光谱在一定的比例范围内随机叠加生成 10000 个混合物光谱作为多组分混合物数据集。

1.2 单组分纯物质为数据集的神经网络

神经网络需要从大量的数据训练中发掘内在规律, 其最终的效果依赖于训练数据的数据量及分布。BP 算法对于样本的依赖性较高, 如果样本集合的代表性较差, 存在矛盾样本和冗余样本也会影响神经网络预测的准确性。

本研究中所用的神经网络训练数据为烃类物质的分子式、分子结构与红外谱图。数据全部来自美国国家标准与技术研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 的标准化参考数据库。选用的数据为 141 个烃类物质, 碳数范围从 C_6 到 C_{13} , 其中包括 103 个烷烃、22 个芳香烃, 16 个环烷烃。

选择数据库中 91 种链烷烃作为数据集。已有研究中 RP-3 中化合物最小碳数一般为 6, 平均碳数为 11.5。因此从 C_6 开始选取链烷烃加入数据集, 又因为数据库中高碳数链烷烃的同分异构体较少, 一般只有正烷烃和一取代烷烃的红外光谱, 在结构上可能不具有代表性, 因此选取的最高碳数的链烷烃为 C_{13} 。选取链烷烃的详细信息如图 3 所示。

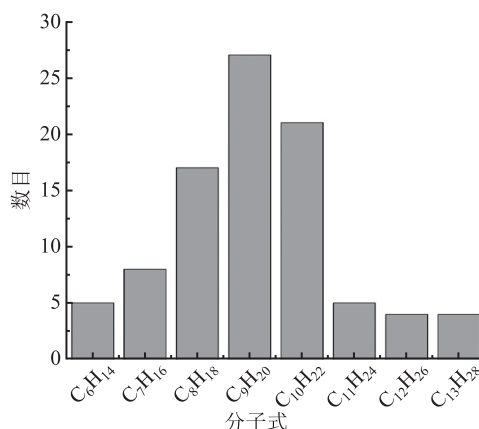


图 3 单组分数据集中各分子式化合物的数目
Fig. 3 Number of compounds with different formula in single component data set

1.3 多组分纯物质为数据集的神经网络

考虑到单组分纯物质为数据集训练得到的神经网络可能无法实现对多组分混合物以及 RP-3 的准确识别, 因此构造 141 组分混合物组成的多组分数据集。将 141 种烃类物质分为五类: 直链烷烃、一取代链烷烃、其他链烷烃、芳香烃、环烷烃。为了提高对 RP-3 预测的准确性, 参考 RP-3 复杂燃料中各类成分的摩尔分数, 确定 141 组分混合物中各类物质的摩尔分数范围如表 1 所示。

表 1 五类组分的化合物个数与所占比例		
Table 1 The number of compounds and the proportion for five categories		
组分类别	混合物中化合物个数	混合物中摩尔分数/%
正烷烃	16	35~45
一取代支链烷烃	11	11.5~17.5
其他支链烷烃	76	0~1
芳香烃	22	10~20
环烷烃	16	25~35

构造 141 组分混合物的步骤为: 1) 在限定范围内随机确定这五类组分的摩尔分数; 2) 随机在这五类组分内确定每种具体组分的摩尔分数; 3) 使用光谱叠加方法得到混合物的红外光谱。

2 蒸馏实验与样品分析

为了验证神经网络的泛化准确性, 从 RP-3 蒸馏实验的不同阶段取得样品, 并进行官能团摩尔分数分析。RP-3 蒸馏实验过程如图 4 所示, 选取初始体积 500 mL 的 RP-3 样品, 并对其取样测试, 获取纯 RP-3 的红外谱图和核磁共振谱图。之后对 RP-3

样品加热, 开始蒸馏实验。当 RP-3 液相体积因蒸馏流失 150 mL、300 mL 及 400 mL 时对馏分取样, 并在蒸馏实验结束后得到这些样品的红外光谱和核磁共振谱图。

RP-3 蒸馏实验中测得的红外光谱如图 5 所示, 选择-CH₃ 反对称伸缩振动特征峰作为指标对测量得到的红外光谱进行标准化处理。

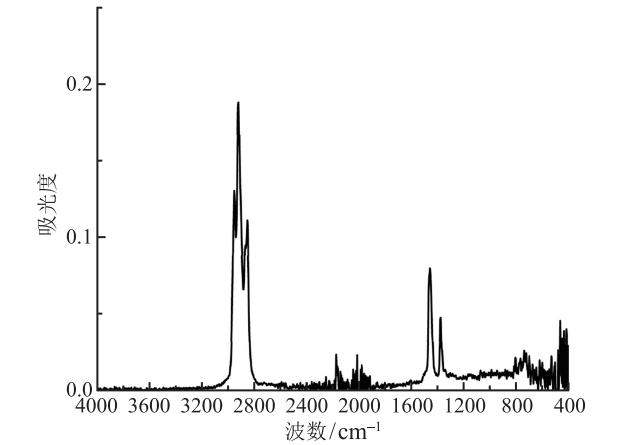


图 5 RP-3 蒸馏实验中测得的红外光谱
Fig. 5 Infrared spectra in RP-3 distillation experiment

对于得到的核磁共振谱图, 采用 Burger^[3] 和 Japanwala^[11] 等所使用的定量分析方法, 对碳原子种类进行分析, 并进行测量, 得到官能团摩尔分数如表 2 所示。

表 2 核磁共振方法处理得到的 RP-3 官能团摩尔分数 (%)				
Table 2 Functional groups mole fraction of RP-3 obtained by NMR method (%)				
官能团	初始状态	蒸发 30% 时馏分	蒸发 60% 时馏分	蒸发 80% 时馏分
-CH ₃	29	29.1	26.7	26.6
-CH ₂	61.3	59.6	63.1	65.2
-CH	2.8	2.3	3.2	4.5
-C	0	0	0	0
C 苯环	6.9	9.0	7.0	3.7

3 结果与讨论

3.1 单组分纯物质为数据集的神经网络

3.1.1 训练结果

将单组分数据集中 91 个链烷烃分为两组: 81 个链烷烃构成训练集, 用于训练神经网络; 10 个链烷烃构成测试集, 用于检验神经网络。测试集中化合物误差如表 3 所示。神经网络的计算结果与真实值存在一定的偏差。从化合物结构来看, 正烷烃和

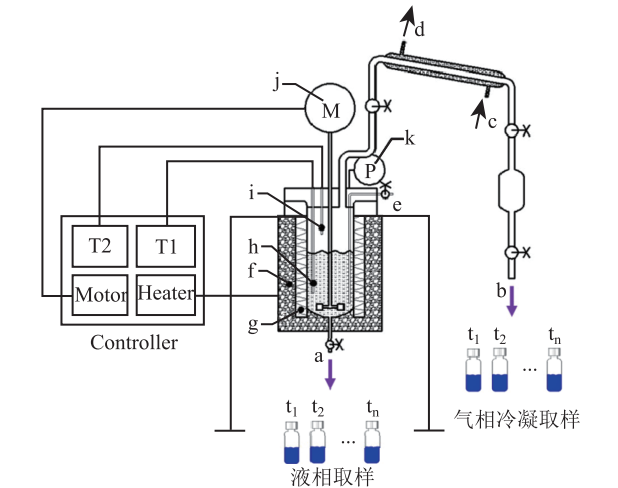


图 4 RP-3 蒸馏实验示意图
Fig. 4 Diagrammatic sketch of RP-3 distillation experiment

简单的支链烷烃的计算结果误差较小，如正十一烷的官能团摩尔分数非常接近真实值；而对于结构比较复杂的支链烷烃，如 2,2,3,3-四甲基辛烷，计算结果的误差则比较大。从官能团的角度来看，-CH₃、-CH 和 -C 的误差整体来说较小，只是对于个别结构复杂的支链烷烃该误差较大；而-CH₂ 的误差整体偏大。

表 3 测试集神经网络分析各官能团摩尔分数误差 (%)
Table 3 Mole fraction error of functional groups analyzed by neural network in test data set (%)

分子式结构	-CH ₃ 误差	-CH ₂ 误差	-CH 误差	C _{苯环}
3-甲基己烷	0.62	-9.72	0.78	-0.35
2,5-二甲基己烷	-0.27	-23.11	-1.56	-0.66
2,2,3,3-四甲基辛烷	11.33	-21.05	-1.20	4.47
2,2,4-三甲基己烷	-5.65	-4.76	3.18	-2.37
3,5-二甲基庚烷	-0.66	-19.62	1.97	-2.11
2-甲基壬烷	-3.61	-4.91	0.35	-0.88
2,4,6-三甲基庚烷	-7.72	-4.83	-1.69	-0.34
正十一烷	-2.68	2.40	-1.03	-0.84
4,4-二乙基庚烷	-0.55	-6.39	-6.03	6.72

3.1.2 误差影响因素

为了进一步验证化合物结构复杂度和神经网络误差间的关系。我们将 91 个链烷烃根据结构的复杂程度分为三类：I 类，正烷烃与仅含一个甲基或乙基取代基的烃；II 类，含两个甲基取代基且这两个甲基不连接在同一个碳原子上的烃；III 类：其他烷烃类。并使用官能团总误差 E_{fg} 作为误差衡量指标， E_{fg} 定义为各碳原子官能团摩尔分数预测偏差值的绝对值之和 (%)。分类统计每类烷烃在不同区间范围内的单组分纯物质样品数量，结果如图 6 所示。

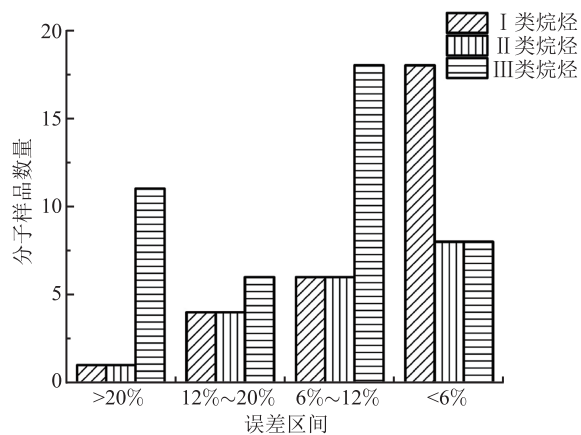


图 6 神经网络分析不同类烷烃误差分类汇总
Fig. 6 Subtotal of neural network analysis error for different alkanes

从图 6 可以看出，结构比较简单的 I 类烷烃和

II 类烷烃误差整体较小，预测相对来说较准；而对于结构比较复杂的 III 类烷烃误差较大。这可能是因为复杂烷烃中-CH₂ 摩尔分数偏低，而其他碳原子摩尔分数较高，与结构比较简单的烷烃产生较大差异；同时数据集中化合物数据较少，神经网络无法充分学习得到准确的结果。

3.1.3 单组分数数据集神经网络识别混合物

使用训练得到的神经网络分析 RP-3 光谱数据，得到官能团摩尔分数，结果如表 4 所示。

表 4 两种方法分析 RP-3 官能团摩尔分数 (%)
Table 4 Analysis of functional group mole fraction of RP-3 by two methods (%)

测量方法	-CH ₃	-CH ₂	-CH	-C
单组分数数据集神经网络	15.87	78.77	21.05	0.27
NMR 方法	28.96	61.31	2.84	0

可以看出结果与 NMR 测量方法相比存在比较大的误差。因此进一步探究以单组分数数据集训练得到的神经网络对多混合物的预测能力，通过光谱叠加法来构造多混合物进行检验，随机选取数据库中的部分烷烃按照随机比例混合得到 10000 组混合物的红外谱图和官能团摩尔分数，并用各官能团摩尔分数误差的绝对值之和 E_{fg} (%) 衡量训练效果，结果如表 5 所示。

表 5 单组分数数据集神经网络对于 10000 个不同组分数目的混合物的训练效果

Table 5 Training performance of single component data set neural network for 10000 mixtures with different component number

混合物组分数	平均误差 $E_{fg}/\%$	$E_{fg} < 10\%$ 的数目
二组分	8.62	7169
三组分	9.94	6338
四组分	9.01	6722
五组分	9.05	6704

可以看出，以单组分数数据集训练的神经网络在预测不同组分数目混合物时误差都在 9% 左右，而且约有 1/3 的测试集数据误差在 10% 以上，存在一定的误差。这可能是因为单组分数数据集中训练数据较少且部分数据为结构复杂的烷烃影响了训练效果。因此考虑采用光谱叠加的方法构造多组分混合物作为数据集，在扩大训练数据规模的同时，也通过设定混合时各类烃的摩尔分数范围使得训练数据更加接近复杂燃料的实际情况，取得更为准确的结果。因此需要选择以多组分混合物为数据集训练的神经网络进行 RP-3 官能团的定量分析。

3.2 多组分混合物为数据集的神经网络

3.2.1 训练结果

构造 10000 个 141 组分混合物作为训练集, 以及相同方法构造的 10000 个 141 组分混合物作为测试集, 使用摩尔分数计算值与摩尔分数真实值的绝对误差衡量神经网络的准确性。测试结果如表 6 所示, 可以看到该神经网络对于测试集的测试结果很好, 基本上可以实现对构造的混合物官能团的准确预测。

表 6 多组分数据集神经网络测试集测试结果

Table 6 Training performance of multicomponent data set neural network

官能团	最大误差/%	平均误差/%
-CH ₃	0.58	0.02
-CH ₂	1.16	0.04
-CH	0.34	0.02
-C	0.04	0.01
C _{苯环}	0.46	0.03

3.2.2 RP-3 蒸馏实验样品分析

将训练得到的神经网络用于 RP-3 蒸馏实验的样品光谱数据中, 得到如表 7 所示的数据结果, 此时神经网络方法得到的结果与 NMR 方法比较接近。

表 7 多组分数据集神经网络测试集测试结果 (%)

Table 7 Test performance of multicomponent data set neural network (%)

官能团	蒸发前	蒸发 30%	蒸发 60%	蒸发 80%
-CH ₃	16.4	20.4	18.1	16.1
-CH ₂	68.6	61.2	63.5	72.1
-CH	6.9	7.4	7.4	7.1
-C	0	0	0	0
C _{苯环}	8.1	10.9	10.9	4.5

在 RP-3 蒸馏过程中, 不同组分蒸发的先后顺序受沸点影响, 而烃类具有以下两条沸点规律: 1) 碳数为影响烷烃沸点的主要因素, 一般来说, 碳数越多沸点越高; 2) 同一碳数下, 沸点按照以下顺序, 芳香烃>环烷烃>直链烷烃>支链烷烃。因此 RP-3 蒸馏过程中官能团应有以下变化: 1)-CH₂ 的摩尔分数上升, 而-CH₃ 的摩尔分数降低。这是由于碳数较高的组分后蒸馏出来, 而碳数较高的组分往往在主链上含有更多的-CH₂ 官能团; 2) 苯环上的碳原子的百分摩尔分数降低, 这是由于碳数较高的组分后蒸馏出来, 而碳数较大的芳香烃中苯环上的碳原子的百分摩尔分数比较低。如图 7 所示, 两种方法测得的官能团摩尔分数变化均符合上述变化趋势, 两

种方法测得的-CH₃ 及-CH 浓度是主要差异的来源。

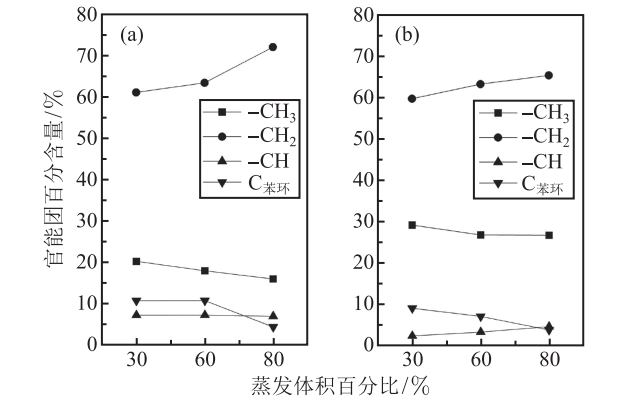


图 7 两种方法测得的 RP-3 中官能团摩尔分数: (a) 神经网络方法处理红外光谱; (b) 有效碳数法处理核磁共振谱

Fig. 7 The mole fraction of functional groups in RP-3 measured by two methods: (a) infrared spectrum processed by neural network method; (b) NMR spectrum processed by effective carbon number method

由于-CH₃ 广泛存在于每类烷烃中, 且两种方法得出的-CH₃ 摩尔分数均未出现明显的异常之处, 因此考察-CH 的摩尔分数。支链烷烃、环上有取代基的环烷烃和芳香烃中每个分子都含有-CH, 而 RP-3 的平均碳原子数被认为在 10~11。因此如果假设所有分子的平均碳原子数为 10.5, 且每个支链烷烃、环烷烃和芳香烃中含有至少一个-CH 官能团。则根据 NMR 方法的结果, -CH 的摩尔分数在 3% 左右, 可计算出 RP-3 中直链烷烃的摩尔分数至少约为 70%。表 8 为已有文献中对于 RP-3 组分的分析, 其中链烷烃的摩尔分数范围从 42.3% 到 72.0%, 考虑到链烷烃中应含有一定量的支链烷烃, 因此认为 NMR 测量结果与已有文献存在一定。此外 NMR 方法测得的-CH 摩尔分数有着明显升高, 而烃类的沸点主要受碳数影响, 且同一碳数下不含有-CH 的直链烷烃比含有-CH 的支链烷烃沸点更高, 直链烷烃应该比同一碳数下的支链烷烃更晚被蒸馏出来, -CH 摩尔分数不应该有随着蒸馏过程大幅度升高的情况, 因此进一步证明了 NMR 方法可能存在一定的误差。而根据神

表 8 不同文献中 RP-3 的各类组分摩尔分数 (%)

Table 8 Mole fraction of components for RP-3 in different literatures (%)

文献	链烷烃	环烷烃	芳香烃
郑东等 [12]	53.0	37.7	4.6
徐佳琪等 [13]	72.0	13.7	11.3
曾文等 [14]	52.2	39.9	7.9
Yebing Mao 等 [15]	67.8	17.8	14.4
周舟等 [16]	42.3	21.3	24.0

经网络的计算结果,假定-CH 的摩尔分数为 7%,可计算出 RP-3 中链烷烃的摩尔分数至少约为 30%,而考虑到支链烷烃、环烷烃和芳香烃中可能有的含有两个或两个以上的-CH,因此这一结果比较符合实际情况。神经网络分析红外光谱的方法可以很好地预测复杂燃料中各官能团摩尔分数。

4 结 论

本文结合人工神经网络与碳氢燃料红外光谱分析方法,分别以单组分纯物质和多组分混合物作为数据集进行训练,与国产航空煤油 RP-3 蒸馏过程中的样品测量结果进行比较验证,对其各官能团摩尔分数进行了分析预测,并将结果与核磁共振谱图测量方法的结果进行对比分析。结果表明,该方法可以用于复杂燃料中各官能团摩尔分数的预测研究。其中,以单组分纯物质作为训练数据集的神经网络预测的结果误差较大,无法实现对测试集的准确分析,尤其是对于结构复杂的化合物。而以多组分混合物作为训练数据集的神经网络对于测试集的分析比较准确,在 RP-3 蒸馏实验的数据处理中,也得到了和核磁共振谱图方法相似的结果,并在对官能团摩尔分数的分析上比较准确。本文的工作有助于加强对复杂燃料蒸发过程以及对燃烧影响的了解,未来还可以和基团加总方法相结合,通过分析官能团摩尔分数来预测碳氢燃料的热化学性质,进一步辅助碳氢燃料替代模型开发的研究。

致 谢 本项目为国家自然科学基金委员会资助。作者感谢清华大学燃烧能源中心启动经费,清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室、清华大学自主科研计划(项目号:20193080086)支持。作者感谢清华大学杨斌老师课题组提供 RP-3 燃料样品。

参 考 文 献

- [1] Pitz W J, Mueller C J. Recent Progress in the Development of Diesel Surrogate Fuels [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 37(3): 330–350
- [2] Yu J, Ju Y, Gou X. Surrogate Fuel Formulation for Oxygenated and Hydrocarbon Fuels by Using the Molecular Structures and Functional Groups [J]. *Fuel*, 2016, 166: 211–218
- [3] Burger J L, Widegren J A, Lovestead T M, et al. ^1H and ^{13}C NMR Analysis of Gas Turbine Fuels as Applied to the Advanced Distillation Curve Method [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(8): 4874–4885
- [4] Robb E W, Munk M E. A Neural Network Approach to Infrared Spectrum Interpretation [J]. *Microchimica Acta*, 1990, 100(3/4): 131–155
- [5] Munk M E, Madison M S, Robb E W. Neural Network Models for Infrared Spectrum Interpretation [J]. *Microchimica Acta*, 1991, 104(1-6): 505–514
- [6] Klawun C, Wilkins C L. Optimization of Functional Group Prediction from Infrared Spectra Using Neural Networks [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1996, 36(1): 69–81
- [7] Cleva C, Cachet C, Cabrol-Bass D, et al. Advantages of a Hierarchical System of Neural-networks for the Interpretation of Infrared Spectra in Structure Determination [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 348(1-3): 255–265
- [8] Munk M E, Madison M S, Robb E W. The Neural Network as a Tool for Multispectral Interpretation [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1996, 36(2): 231–238
- [9] Luinge H J, Van der Maas J H, Visser T. Partial Least Squares Regression as a Multivariate Tool for the Interpretation of Infrared Spectra [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1995, 28(1): 129–138
- [10] Belousov A I, Verzhakov S A, Von Frese J. A Flexible Classification Approach with Optimal Generalisation Performance: Support Vector Machines [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2002, 64(1): 15–25
- [11] Japanwala S, Chung K, Dettman H, et al. Quality of Distillates from Repeated Recycle of Residue [J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16(2): 477–484
- [12] 郑东, 于维铭, 钟北京. RP-3 航空煤油替代燃料及其化学反应动力学模型 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(4): 636–642
ZHENG Dong, YU Weiming, ZHONG Beijing. RP-3 Aviation Kerosene Surrogate Fuel and the Chemical Reaction Kinetic Model [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(4): 636–642
- [13] 徐佳琪, 郭俊江, 刘爱科, 等. RP-3 替代燃料自点火燃烧机理构建及动力学模拟 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(4): 643–652
XU Jiaqi, GUO Junjiang, LIU Aike, et al. Construction of Autoignition Mechanisms for the Combustion of RP-3 Surrogate Fuel and Kinetics Simulation [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(4): 643–652
- [14] 曾文, 李海霞, 马洪安, 等. RP-3 航空煤油模拟替代燃料的化学反应简化机理 [J]. *推进技术*, 2014, 35(8): 1139–1145
ZENG Wen, LI Haixia, MA Hongan, et al. Reduced Chemical Reaction Mechanism of Surrogate Fuel for RP-3 Kerosene [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(8): 1139–1145
- [15] Mao Y, Yu L, Wu Z, et al. Experimental and Kinetic Modeling Study of Ignition Characteristics of RP-3 Kerosene Over Low-to-high Temperature Ranges in a Heated Rapid Compression Machine and a Heated Shock Tube [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 203: 157–169
- [16] 周舟, 范玮, 靳乐, 等. 单个 RP-3 航空煤油液滴的超临界蒸馏实验研究 [J]. *推进技术*, 2016, 37(8): 1422–1430
ZHOU Zhou, FAN Wei, JIN Le, et al. Experimental Investigation on Supercritical Evaporation of RP-3 Aviation Kerosene Droplet [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2016, 37(8): 1422–1430