

基于频率响应特性的生物燃油混合比检测

席新明¹, 张迺迁²

(1 西北农林科技大学 机械与电子工程学院, 陕西 杨凌 712100;

2 堪萨斯州立大学 生物与农业工程系, 美国 堪萨斯州 曼哈顿 66506)

【摘要】 **【目的】** 研究生物柴油和柴油混合比与其频率响应特性的关系, 根据频率响应特性快速准确地检测生物柴油和柴油的混合比。**【方法】** 采用自行设计的一种介电特性传感器, 在实验室测量 14 种混合比(0, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 和 100%) 的生物柴油与柴油混合燃料的频率响应特性(振幅增益和相位差), 分析频率响应特性与混合比的相关性, 并用 PLS 和 Stepwise 回归法进行拟合, 建立混合比的检测模型。**【结果】** 频率响应特性与混合比之间具有很高的相关性, PLS 回归训练模型与验证模型的相关系数 R^2 均大于 0.99, 而相应的均方根误差均小于 0.009。Stepwise 回归明显减少了数据量, 也有很好的预测效果。**【结论】** 采用介电常数和频率响应法测量生物柴油的混合比, 不仅可以得到较高的精度, 而且能满足快速检测的要求。

【关键词】 生物柴油; 介电特性; 混合比; 频率响应特性

【中图分类号】 S24

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2010)07-0216-05

Measuring mixratio of biodiesel/diesel blend based on the frequency-response properties

XI Xin-ming¹, ZHANG Nai-qian²

(1 College of Mechanical and Electronics Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Department of Biological and Agricultural Engineering, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506, US)

Abstract: **【Objective】** Study was done on the relationship of mixratio and frequency-response characteristics of biodiesel and diesel blends through experiment. According to the frequency-response characteristics, mixratio of the blend fuel can be measured fast and accurately. **【Method】** A permittivity sensor developed in a previous study was used in laboratory to measure the frequency-response data(gain and phase) of 14 biodiesel/diesel blends (0, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%). Correlation between mixratio and frequency-response was analyzed. With PLS and Stepwise regression fitting, the mixratio detecting models were constructed. **【Result】** Correlation between mixratio and frequency-response is very high. R-square values are greater than 0.99 while RMSE are less than 0.009 for both training and validation of PLS regression models. Stepwise regression significantly reduces the amount of data, also has a good prediction result. **【Conclusion】** Using the permittivity and frequency response method to measure the mixratio of biodiesel blend can get high precession and meet the requirement of fast identification.

Key words: biodiesel; permittivity; mixratio; frequency-response

生物柴油是由植物油或动物脂肪通过酯交换反应而得到的一种可再生清洁燃料, 具有无毒、可生物

降解、原料来源广泛且污染小等特性。随着石油资源的日益枯竭和人们环保意识的提高, 生物柴油以

* [收稿日期] 2009-12-31

[基金项目] 西北农林科技大学回国人员科研启动基金项目(01140411)

[作者简介] 席新明(1969—), 男, 陕西扶风人, 副教授, 在读博士, 主要从事能源动力和智能化检测研究。

其优越的环保性能受到了各国的重视。作为一种代用燃料,生物柴油可以与 0~2 号柴油以不同的混合比在柴油机上使用。混合比是决定生物柴油性能和安全性的重要因素,尤其对发动机的动力性能和 NO_x 的排放量有重要影响^[1-3]。快速精确地测量生物柴油与 0~2 号柴油的混合比,对生物柴油的使用和最佳动力性能的发挥有一定指导作用。目前,用于生物柴油质量分析检测的方法主要有色谱法、光谱法等,其中研究最透彻的是气相色谱法(GC)。GC 法能够检测生物柴油中低含量的杂质,测量精度高,但该法成本高而且费时,不能满足快速、实时检测的要求。基于物理性质的生物柴油质量检测方法研究很少^[4],而对其混合比检测的研究在国内尚无相关文献报道。为了加强生物柴油的质量管理,在技术上满足车辆与生物燃油的兼容性,提高生物柴油使用的可靠性,并根据混合比实时调整供油提前角,发挥其最佳燃烧性能,目前亟待研究开发出一种能够快速、准确和实时测量生物柴油混合比与品质参数的检测系统。

本研究采用自行设计的介电特性测定系统,对不同混合比的生物柴油/柴油混合燃料进行试验研究,应用频率响应方法,在较宽的频率范围内,对生物柴油和柴油混合物的频率响应特性(振幅增益和相位差)进行对比分析,以确定不同混合比与频率响应特性之间的关系,建立生物燃油混合比的检测模型,为生物柴油混合比的实时、准确测量奠定基础。

1 检测原理与设备

生物柴油、柴油都属于电介质。介电特性是指生物分子中的束缚电荷(只能在分子线度范围内运动的电荷)对外加电场的响应特性。介电常数 ϵ 是一个能很好反映电介质材料性能的参数。复介电常数可以等效为一个阻抗,由相位夹角为 90° 的电阻部分和电抗部分(电容和电感)组成。介电常数在很大程度上受频率的影响,实际上复介电常数的实部和虚部都是频率的函数。因此,介电常数的测量频率对测量效果起着重要的作用^[5-6]。

美国堪萨斯州立大学农业工程系研究的介电特性传感器,可以根据宽频率范围(从接近直流到 300 MHz)内的频率响应数据检测土壤的水分、盐分等特性参数。研究表明,介电常数 ϵ 能很好地反映几个重要的土壤特性参数^[7-10]。为了将频率响应法应用于液体介电材料的测量,本研究设计了一种新的介电特性传感器,如图 1 所示,其可以根据频率响应

数据对特定液体的特性进行实时测量。该传感器由 1 个测量探头、1 个信号发生器(AD9854)、1 个振幅与相位差检测器(AD8302)、1 个微控制器(kitCON167)和辅助电阻组成。传感器探头由 6 块黄铜板组成(图 2),等效于 5 个两极电容并联,可明显提高电容测量的效果。将传感器探头浸入液体中,可以同时测量液体的导电特性及其介电常数。金属板电极间液体的阻抗可以等效为并联的 1 个电阻和电容。在测量时,信号发生器向电极发出频率为 120 Hz~120 MHz 的正弦电压信号,与此同时振幅与相位差检测器可以检测其输出电压。

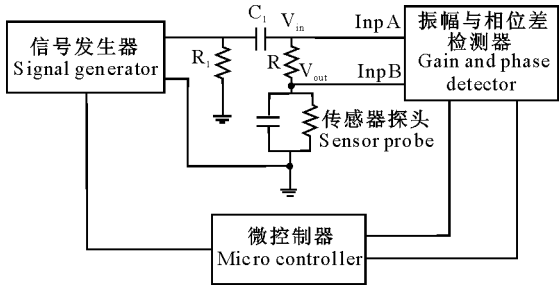


图 1 检测系统与传感器原理图

Fig.1 Configuration of the sensor

在整个测量频率范围内等间隔取 606 个频率点,获取测量液体相应的频率响应特性,即每个频率下的振幅增益和相位差,用 C 语言编写控制传感器测量系统与数据采集的程序,通过 EDE 和 Flash Tools 16W 下载到 kitCON167 微控制器并运行,频率响应数据使用 Hyperterminal Private Edition 由 RS232 并行口收集、记录到个人电脑中。

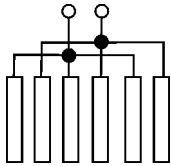


图 2 传感器探头结构

Fig.2 Structure of the probe

2 材料与方法

2.1 试验材料

试验所用生物柴油为美国大豆油,柴油为 2 号柴油,样本总容积为 690 mL,其燃料特性见表 1。

2.2 研究方法

2.2.1 柴油与生物柴油混合比的确定 试验选择从 0(纯柴油)到 100%(纯生物柴油)的 14 种混合比,计算各种混合比下 2 号柴油与生物柴油的质量,结果如表 2 所示。

表 1 生物柴油与 2# 柴油的燃料特性
Table 1 Fuel property of biodiesel and diesel

燃料特性 Fuel property	2# 柴油 Diesel	生物柴油 Biodiesel	燃料特性 Fuel property	2# 柴油 Diesel	生物柴油 Biodiesel
密度/(kg·L ⁻¹)Density	0.85	0.88	硫含量/% Sulfur	0.050 0	0.002 4
热值/(kJ·L ⁻¹) Heating value	36 548	32 594	沸点/℃ Boiling point	188~343	182~338
含水量/% Water	0.016 1	<0.050 0	浊点/℃ Cloud point	-15~5	-3~12
碳含量/% Carbon	87	77	闪点/℃ Flash point	60~80	100~170
氢含量/% Hydrogen	13	12			

表 2 14 种混合比下 2# 柴油与生物柴油的质量
Table 2 Mass of diesel and biodiesel

混合比/% Mixratio	2# 柴油质量/g Mass of diesel	生物柴油质量/g Mass of biodiesel	混合比/% Mixratio	2# 柴油质量/g Mass of diesel	生物柴油质量/g Mass of biodiesel
0	583.257	0	40	354.501	236.334
5	554.984	29.210	50	296.380	296.380
10	526.620	58.513	60	237.879	356.818
15	498.164	87.911	70	178.994	417.654
20	469.617	117.404	80	119.722	478.889
25	440.977	146.992	90	60.059	540.529
30	412.245	176.676	100	0	602.577

2.2.2 样品制备 由于生物柴油比柴油的密度稍大,混合操作要将生物柴油从柴油上面泼入,否则燃料难以混合均匀。将容器放置在天平上,先置零,再按计算的质量将 2# 柴油加入到容器中;之后根据计算的质量加入生物柴油。在油品添加过程中,使用高精度滴管严格控制质量,以保证精确的混合比,最后用搅拌棒将混合物搅拌 5 min,盖上容器盖子。每个样本加入到同体积、同类型的容器中。

2.2.3 试验程序 为了减少样品放置时间和不同测量时间的影响,在 Excel 下使用用户自定义函数产生 2 组随机数,每组 14 个,分别作为第 1 和第 2 次的测试顺序。根据每种混合比的序列号,安排测试顺序。在第 1 次测试之前,所有样本均存储 12~24 h。将样本容器和传感器盒放置在定位板上,固定探头和传感器盒的距离,打开变压器电源,将输出电压调整为 12 V。然后将传感器中的电源线与电源变压器连接,连接微控制器和 PC 机的串行数据线,用数字温度计测定样品的温度。温度对介电常数有重要的影响,相关研究表明,在一般环境下,温度对介电常数的影响很小,但当传感器在变温条件下工作时,应进行温度补偿。为了减少温度对频率响应的影响,整个测量过程中样品温度控制在 19~21 ℃。将传感器探头水平轻放入样品中,连接探头与传感器主电路盒之间的电缆,测量振幅比和相位差,并将数据用 Hyper Terminal 通过 RS232 端口下载到 PC 机中。每组样品测量完成之后,清洗探头 3 次,然后用高压空气喷嘴吹干。每个样本连续

测量 3 次,测量时间仅为 5 min,与其他测量方法相比,明显提高了测量速度,为生物柴油混合比的实时在线测量奠定了基础。

2.3 数据处理

用设计的 Matlab 程序读入所有数据,包括频率响应数据、混合比和频率。每个混合比重复测量 3 次,在每个频率下计算 3 次重复的平均值,以减少误差。将 AD 转换的数字量换算成增益和相位:

$$\begin{aligned} \text{增益} &= -\text{ADC 读数}/1\,023 \times 5\,000/30 + 30 = \\ &\quad -\text{ADC 读数} \times 0.163 + 30 (\text{dB}); \\ \text{相位} &= \text{ADC 读数}/1\,023 \times 5\,000/10 - 180 = \\ &\quad \text{ADC 读数} \times 0.488 - 180 (^{\circ}). \end{aligned}$$

ADC 的分辨率为 10 位,使用的参考电压是 5 V。AD8302 的增益比例为 30 mV/dB,相位比例为 10 mV/(°)。0 V 电压对应的增益值是 30 dB,相位值是一 180°。

用 Matlab 程序绘制 14 个样本的频率响应曲线,即增益与频率的关系曲线(图 3)。每种混合比用不同的线型和颜色来区分。

频率响应数据通过偏最小二乘(PLS)回归程序建立定量检测模型^[11],PLS 程序在 Matlab 的 PLS_Toolbox 下运行。在第 1 次测量的 14 个样本数据中,以 7 种混合比(0,10%,20%,30%,50%,70%,90%)的频率响应数据作为训练数据,另外 7 种混合比(5%,15%,25%,40%,60%,80%,100%)的频率响应数据作为验证数据,利用增益数据构建 PLS 回归模型,该模型的因变量为混合比,自变量为 606

个频率下的增益值。通过数据训练得到每个频率下增益对混合比的最佳权重,即混合比与不同频率下增益的关系,这样就可以根据测量的增益值预测出生物燃油的混合比。再利用相位、增益和相位数据构建 PLS 回归模型,进行预测。

PLS 回归模型需要检测 606 个频率下的所有频率响应值,为了减少数据量,防止模型的过度拟合,用第 1 次测试数据通过 Stepwise 回归建立新模型;用第 2 次测试数据对模型进行验证。Stepwise 回归是通过多元逐步回归建立最优回归方程,回归方程中每个自变量的偏回归系数均达显著水平。为了建立最优回归方程,需要通过逐步回归对所有的自变量进行选择,保留作用显著的自变量,剔除作用不显著的自变量^[12],这样可以大幅度减少数据量。分别建立增益、相位、增益+相位与混合比之间的 Step-

wise 模型。

3 结果与分析

由图 3 可知,随着混合比的增加,混合燃料的增益变化从右到左呈规则的偏移排列,尤其是中频的 20~40 MHz,表明生物燃油的频率响应特性与其混合比具有较高的相关性。

PLS 模型对混合比预测的检验结果(表 3)表明,利用频率响应数据建立的模型具有高精度的预测效果。在只使用相位数据的情况下,训练模型的 R^2 最高达到 1,相应的均方根误差为 0.000 508;而验证模型的 R^2 达 0.999,相应的均方根误差为 0.008 75。使用相位的 PLS 回归模型预测结果如图 4 所示,由图 4 可以看出,混合比的预测值和实际值基本相等,误差非常小。

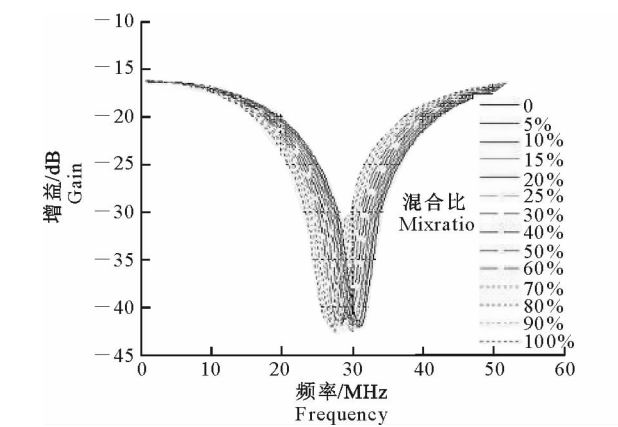


图 3 生物柴油混合物的频率响应曲线
Fig. 3 Frequency-response pattern of biodiesel-diesel blends

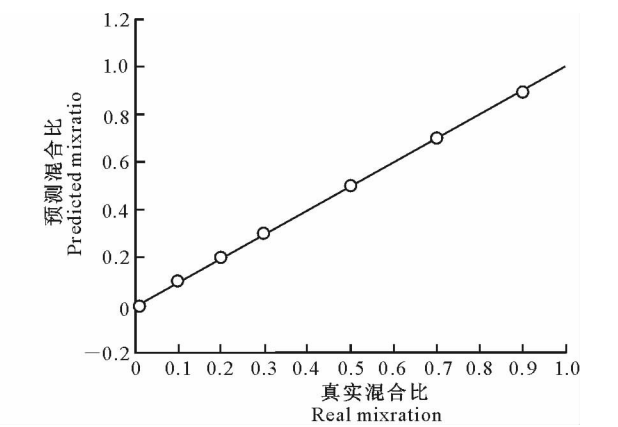


图 4 相位 PLS 回归模型的预测结果
Fig. 4 Prediction using training phase data of PLS

表 3 PLS 模型对生物柴油/柴油混合比预测的检验结果

模型 Model	增益 Gain		相位 Phase		增益+相位 Gain and phase	
	R^2	均方根误差 RMSE	R^2	均方根误差 RMSE	R^2	均方根误差 RMSE
训练模型 Training	0.999	0.000 927	1.000	0.000 508	0.999	0.000 769
验证模型 Validation	0.998	0.017 668	0.999	0.008 750	0.997	0.019 287

3 个 Stepwise 模型如下:1)增益与混合比的 Stepwise 模型。

$$y=0.025x_{93}+0.025x_{94}-0.05x_{229}-0.075x_{361}+0.05x_{363}+0.025x_{373}。$$

式中: y 为混合比; x_i 为序号为 i 的频率所对应的增益值, $i=1\sim 606$ 。

2)相位与混合比的 Stepwise 模型。

$$y=11.486\ 7-0.041\ 658\ 7x_{85}+0.001\ 855\ 84x_{200}-0.007\ 709\ 9x_{206}-0.004\ 126\ 46x_{220}+0.020\ 442\ 4x_{228}-0.004\ 223\ 86x_{257}-(1.128\ 17e-006)x_{326}+0.000\ 685\ 926x_{337}-$$

$$(9.702\ 24e-005)x_{338}-0.000\ 346\ 347x_{383}-0.001\ 846\ 81x_{416}-(3.384\ 5e-006)x_{483}。$$

式中: x_i 为序号为 i 的频率所对应的相位值, $i=1\sim 606$ 。

3)增益+相位与混合比的 Stepwise 模型。

$$y=19.030\ 8-0.020\ 369x_{22}+(4.386\ 59e-006)x_{448}-0.000\ 609\ 749x_{558}+0.000\ 133\ 91x_{583}-0.009\ 893\ 5x_{683}-0.034\ 557\ 5x_{691}-0.000\ 145\ 08x_{694}+(9.808\ 93e-005)x_{824}+0.005\ 003\ 44x_{834}+(7.370\ 85e-005)x_{956}-0.002\ 193\ 64x_{1023}。$$

式中:当 $i \leq 606$ 时, x_i 为序号为 i 的频率所对应的增益值;当 $i > 606$ 时, x_i 为序号为 $i - 606$ 的频率所对应的相位值, $i = 1 \sim 1\,212$ 。

由表 4 可知,Stepwise 回归也可以得到很好的预测结果,3 个训练模型的 R^2 均高达 1,相应的均方根误差均为 0;验证模型的 R^2 均大于 0.97,相应的均方根误差均大于 PLS 回归模型,预测精度比 PLS 回归模型稍有降低。在 3 个 Stepwise 模型中,模型 1 的数据量最少,只需要检测 6 个频率下的增益值,明显缩短了检测时间,每个样本连续测量 3 次只需要 3 s;同时其均方根误差也最小,而 R^2 则比其他 2 个模型小。图 5 为增益+相位的 Stepwise 模型预测结果,从图 5 可以看出,混合比的预测值与实际值

非常接近,预测精度较高。

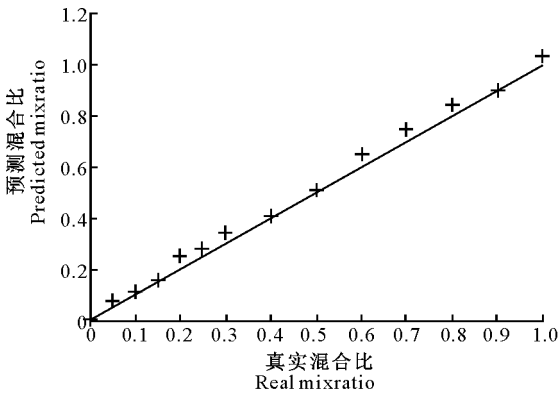


图 5 增益+相位的 Stepwise 模型预测结果
Fig. 5 Prediction using gain and phase of stepwise

表 4 Stepwise 回归模型对生物柴油/柴油混合比预测的检验结果
Table 4 Prediction results of Stepwise regression

模型 Model	增益 Gain		相位 Phase		增益+相位 Gain and phase	
	R^2	均方根误差 RMSE	R^2	均方根误差 RMSE	R^2	均方根误差 RMSE
训练模型 Training	1	0	1	0	1	0
验证模型 Validation	0.977 570	0.067 185	0.986 750	0.136 600	0.989 240	0.087 073

4 结 论

1)振幅、相位信息是反映生物柴油和柴油混合比的良好指标。将电容与导电阻抗相结合可以更有效地预测介电材料的特性。采用介电常数和频率响应法测量生物柴油的混合比可以得到较高的精度,而且能满足快速测量的要求。

2)PLS 模型能有效检测生物柴油的混合比。Stepwise 回归既可以大幅度减少数据量,也可以得到很好的预测效果。

[参考文献]

[1] 胡志远,谭丕强,楼狄明,等.生物柴油——柴油混合燃料的理化特性研究[J].内燃机,2006(3):39-42.
Hu Z Y, Tan P Q, Lou D M, et al. Research on physical and chemical properties of biodiesel-diesel blend fuel [J]. Internal Combustion Engines, 2006(3):39-42. (in Chinese)

[2] 魏远文,田维,王永忠.柴油机燃用生物柴油和柴油混合燃料的试验研究[J].车用发动机,2007(3):29-31.
Wei Y W, Tian W, Wang Y Z. Experimental research of biodiesel-diesel mixed fuel on diesel engine [J]. Vehicle Engine, 2007 (3):29-31. (in Chinese)

[3] Shaime T K. Biodiesel handling and use guidelines [R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory of the US Department of Energy, 2001.

[4] 李海涛,谢文磊,郭威,等.生物柴油质量分析检测的评价[J].粮油食品科技,2006,14(4):64-66.
Li H T, Xie W L, Guo W, et al. Assessment of methods used in

biodiesel [J]. Grain and Oil Food Science and Technology, 2006,14(4):64-66. (in Chinese)

[5] 黄勇,坎杂,王丽红,等.介电特性及其在农业生产中的应用[J].现代化农业,2006(2):34-35.
Huang Y, Kan Z, Wang L H, et al. Dielectric properties and their application in agricultural production [J]. Modernizing Agriculture, 2006(2):34-35. (in Chinese)

[6] Trabelsi S, Kraszewski A W, Nelson S O. Nondestructive microwave characterization for bulk density and moisture content determination in shelled corn [J]. Meas Sci Technol, 1998(9): 1548-1556.

[7] Zhang N, Fan G, Lee K H. Simultaneous measurement of soil water content and salinity using a frequency-response method [J]. Soil Science Society of America Journal, 2004(68): 1515-1525.

[8] Fan G. Simultaneous sensing of soil conductive and capacitive properties [D]. Manhattan, KS, US: Kansas State Univ, 2002.

[9] Eller H, Denoth A. A capacitive soil moisture sensor [J]. Journal of Hydrology, 1996(185): 137-146.

[10] Hilhorst. Dielectric characterization of soil [D]. Wageningen the Netherlands: Wageningen Agricultural University, 1998.

[11] Beebe K R, Kowalski B R. An introduction to multivariate calibration and analysis [J]. Analytical Chemistry, 1987, 59 (17): 1007A-1017A.

[12] 马亮亮,田富鹏.逐步回归分析在糖尿病发病情况中的应用[J].渤海大学学报,2009,30(4):322-324.
Ma L L, Tian F P. Application of stepwise regression analysis in pathogenesis of diabetes [J]. Journal of Bohai University, 2009, 30(4): 322-324. (in Chinese)