

HOGERE ZEEVAARTSCHOOL

SCHEEPSWERKTUIGKUNDE

**INVLOED VAN KETENLENGTE VAN
VETZUREN IN BIODIESEL OP DE
VORMING VAN NOX EN PM IN
UITLAATGASSEN**

BRAM DOPPEN

Scriptie voorgedragen tot het
behalen van de graad van Bachelor
in de Scheepswerktuigkunde

Promoter: R. Maes
Co-promoter: G. Potters
Academic year: 2022-2023

Samenvatting

Het belang van milieu, met name luchtvervuiling, heeft de laatste decennia zijn toetreding gedaan. Het transport sector loopt echter achter. Dit vertaalt zich in de toename van de creatie van lagere emissie zones en het gebruik van alternatieve brandstoffen zoals elektriciteit, gas en mogelijk biodiesel. Biodiesel is een mono-alkyl ester met verzadigde en onverzadigde vetzuren. Wetenschappers zijn er doorgaans mee eens dat de uitstoot van CO₂, CO en fijnstof lager liggen voor biodiesel dan bij conventionele diesel. Het zijn echter de NO_x die niet presteren naar wens. Dit onderzoek focust zich op de uitstoot van fijnstof, NO, en NO₂ afhankelijk van de lengte van verzadigde vetzuren. Vier verschillende mengsels worden gemaakt door afzonderlijk respectievelijk 70g laureate, myristate, palmitate en stearate toe te voegen aan 2,5L RME (Rapeseed Methyl Ester). Vervolgens worden metingen gedaan over een reeks vermogens. Om vervolgens de cumulatieve uitstoot van de motor over het gehele vermogen te interpreteren werd de 'Area Under the Curve' (AUC) berekend voor zowel de onbewerkte data als de molaire data. De ANOVA test resultaten geven aan dat er een significant verschil te observeren valt tussen de gemiddelde AUC voor elke uitstoot en zowel de molaire als onbewerkte data. De post hoc analyse werd gerealiseerd met de Tukey test. Deze test gaf eveneens aan dat er significante verschillen waren tussen de ketenlengtes bij de verschillende uitstoten. Als laatste werd nog een regressieanalyse gedaan om te achterhalen of er een lineair verband bestaat tussen de emissies en de ketenlengtes. Een lineair verband valt enkel te waarderen voor de molaire data bij de NO₂ uitstoot. Op basis van de volledige statistische analyse kunnen we besluiten dat de ketenlengte geen rechtstreekse gevolgen heeft op de uitstoot, maar mogelijks enkel invloed heeft op de fysische eigenschappen van biodiesel en vervolgens op de onderzochte emissies. De resultaten wijzen er echter wel op dat kortere ketenlengtes beter zijn voor zowel NO, NO₂ en fijnstof.

Abstract

The importance of the environment, especially air pollution, has taken hold in recent decades. However, transport scores rather low on emissions. This translates into the increase of lower emission zones and the use of alternative fuels such as electricity, gas and possibly biodiesel. Biodiesel is a mono-alkyl ester containing saturated and unsaturated fatty acids. Scientists generally agree that emissions of CO₂, CO and particulates are lower than conventional diesel. However, it is the NO_x that does not perform as desired. This research focuses on emissions of particulate matter, NO, and NO₂ depending on the length of saturated fatty acids. Four different mixture are made by separately adding 70g laureate, myristate, palmitate and stearate to 2.5L RME (rapeseed methyl ester). Measurements are then made over a range of powers. Consequently, to interpret the cumulative emissions from the engine over the entire power output, the area under the curve (AUC) was calculated for both the raw data and the molar data. The ANOVA test results indicate that a significant difference exists between the mean AUC for each emission and both data . The post hoc analysis was done using the Tukey test. This also indicated that there are significant differences between the chain lengths for the different emissions. Finally, another regression analysis was done to see if there is a linear relationship between emissions and chain lengths. A linear relationship can only be appreciated for the molar data for NO₂ emissions. From the full statistical analysis, we can conclude that chain length has no direct impact on emissions, but rather will affect the physical properties of biodiesel and subsequently the emissions studied. However, the results did show that lower chain lengths are better for both NO, NO₂ and particulate matter.

Inhoudsopgave

Samenvatting	2
Abstract	3
Inhoudsopgave	4
Lijst met figuren	6
Lijst met tabellen	7
1.Introductie	8
2.Grondstoffen	10
3.Biodiesel chemie	12
4.Brandstof eigenschappen	16
5.Emissies	18
5.1. HC en CO.....	18
5.2. NO _x	20
5.3. Uitstoot fijnstof.....	26
6.Tussentijdse conclusie	30
7.Materialen en methode	32
8.Resultaten metingen	34
8.1. NO	34
8.2. NO ₂	36
8.3. PM.....	38
9.Statistische analyse	40
9.1. AUC	40
9.1.1. AUC NO, NO ₂ en PM (onbewerkte data)	41
9.1.2. Box plot AUC onbewerkte data	42
9.1.3. Boxplot AUC molar data	43
10.One way ANOVA	44

10.1. ANOVA resultaten (onbewerkte data).....	45
11. Post hoc analyse: Tukey test.....	47
11.1. NO.....	47
11.1.1. Onbewerkte data (massa)	47
11.1.2. Molaire data	48
11.2. NO ₂	49
11.2.1. Onbewerkte data (massa)	49
11.2.2. Molaire data	50
11.3. PM.....	51
11.3.1. Onbewerkte data (massa)	51
11.3.2. Molaire data	51
12. Regressieanalyse	53
13. Conclusie	55
14. Bronnen.....	57
15. Annex.....	61

Lijst met figuren

Figuur 1: triglyceride molecule.....	12
Figuur 2: Transesterificatie.....	14
Figuur 3: Onverbrande koolwaterstoffen uitstoot.....	19
Figuur 4: CO uitstoot	19
Figuur 5: Invloed ketenlengte en graad van verzadiging op HC en CO	20
Figuur 6: NOx uitstoot	21
Figuur 7: Invloed van ketenlengte en graad van verzadiging op NOx	24
Figuur 8: Proces roetvorming.....	26
Figuur 9: invloed ketenlengte en saturatiegraad op fijnstof	28
Figuur 10: elektrische verbruikers.....	32
Figuur 11: temperatuursensor	32
Figuur 12: Fijnstof meting	33
Figuur 13: NOx meting	33
Figuur 14: Grafiek resultaten NO	35
Figuur 15: Grafiek NO2 resultaten	37
Figuur 16: Grafiek resultaten fijnstof	39
Figuur 17: Boxplot AUC NO, NO2, PM onbewerkte data.....	42
Figuur 18: Boxplot AUC NO, NO2, PM molaire data	43

Lijst met tabellen

Tabel 1: Veel voorkomende vetzuren en de chemische structuur	13
Tabel 2: Vetzoursamenstelling verschillende biodiesels.....	15
Tabel 3: Brandstofeigenschappen biodiesel/diesel	17
Tabel 4: Brandstofeigenschappen RME	29
Tabel 5: Samenvatting NOx	30
Tabel 6: Samenvatting fijnstof.....	31
Tabel 7: Specificaties testmotor	33
Tabel 8: Resultaten NO.....	34
Tabel 9: Resultaten NO2.....	36
Tabel 10: Resultaten PM	38
Tabel 11: AUC NO, NO2, PM onbewerkte data.....	41
Tabel 12: Resultaten verschillen onbewerkte - en molaire data	55

1. Introductie

Vele landen zijn gefocust op het bereiken van duurzame groei en ontwikkeling. Dit omvat zowel economische groei, sociale ontwikkeling alsook, sinds de laatste decennia, het milieu. Het behoud van het milieu is over de afgelopen jaren steeds belangrijker geworden voor het beleid van verschillende overheden. De snelle wereldwijde economische expansie heeft het energieverbruik in de laatste decennia flink opgedreven en de achteruitgang van het milieu versneld, waaronder ook klimaatveranderingen. Eén van de aanbevolen remedies voor de minimalisering van luchtverontreiniging, is om het verbruik van fossiele brandstoffen te beperken (Awosusi et al., 2022). Transport blijft echter de sector met het laagste aandeel in de adoptie van hernieuwbare energie. Ondanks de stijging in elektrische voertuigen, werd de overgrote meerderheid (96,3%) van de wereldwijde energiebehoefte van het vervoer gedekt door fossiele brandstoffen, met name olie, benzine, 0,9% niet-hernieuwbare energie, een klein aandeel biobrandstoffen gemixt met diesel (3,3%) en hernieuwbare energie (0,4%) (Renewables, 2022). Het transport was dan ook verantwoordelijk voor 37% van CO₂ uitstoot en hoewel deze sector het zwaarst getroffen was door de COVID-19 pandemie, nam de uitstoot weer toe door de toename in vraag en bleef het verbruik van alternatieve brandstoffen beperkt (IEA, 2022).

Biodiesel is een aantrekkelijke kandidaat geworden in de zoektocht naar alternatieve brandstoffen en kan met name in het transport uitblinken, maar roept daarentegen nog steeds veel vraagtekens op. Aan de ene kant is de uitstoot van biodiesel doorgaans beter dan de uitstoot van diesel. Vele studies hebben aangetoond dat het gebruik van biodiesel schadelijke stoffen zoals fijnstof, koolstofmonoxide, koolstofdioxide en onverbrande koolwaterstoffen kan verminderen. Aan de andere kant is de uitstoot van stikstofoxides een onderwerp waarover onder onderzoekers nog veel discussie bestaat (Fazal, 2011). Dit maakt biodiesel onaantrekkelijk. De kleine verschillen in de fysische eigenschappen van diesel en biodiesel kunnen namelijk hun verbrandingskarakteristieken veranderen. Deze fysische eigenschappen zijn namelijk afhankelijk van hun respectievelijke chemische eigenschappen. Deze chemische eigenschappen hebben echter op zichzelf mogelijks een invloed op de uitstoot van biodiesel. Het is bijgevolg van cruciaal belang om uit te zoeken welke chemische configuratie de grootste voordelen met zich meebrengt voor het milieu.

In deze studie wordt in het theoretisch kader een inleiding gegeven op het onderwerp met betrekking tot de chemie, prestaties en emissies van biodiesel. Daarna bespreken we het materiaal gebruikt voor de metingen, waarop een overzicht wordt gegeven van de resultaten van de metingen. Vervolgens analyseren we deze resultaten om hieruit de conclusies kort samen te vatten.

2. Grondstoffen

De grondstoffen die gebruikt kunnen worden voor de productie van biodiesel hangen af van verschillende factoren: plaatselijke beschikbaarheid, kwaliteit, kosten, brandstofeigenschappen en oorsprong. Om deze reden richten verschillende regio's in de wereld hun inspanningen op die oliën waar zij een comparatief voordeel hebben en die het meest efficiënt zijn voor hun om te produceren (Lin et al., 2011).

De grondstoffen voor biodiesel worden geclassificeerd in 4 generaties (Singh et al., 2020). De eerste generatie bestaat uit de eetbare oliën zoals koolzaad, soja, zonnebloem, maïs en palm. De beschikbaarheid van deze gewassen en hun relatief simpele productie maken deze eerste-generatie-grondstoffen zeer aantrekkelijk. Wereldwijd wordt om deze reden ongeveer 95% van de biodiesel geproduceerd uit gewassen van de eerste generatie (Sajjadi et al., 2016). Het probleem is echter dat de brandstofproducent moet concurreren met de voedselindustrie wat kan leiden tot prijsverhogingen van voedsel. Daarenboven is het gebruik van eetbare grondstoffen niet heel flexibel als het gaat om hun aanpassingsvermogen aan veranderende milieuomstandigheden, alsook de hoge kosten en beperkte teeltoppervlakte zijn significante overwegingen (Anwar, 2021). Dit is op het moment zeer actueel gezien de oorlog tussen Rusland en Oekraïne. De grondstofprijzen zijn door de ontwrichting enorm gestegen door de schaarste en onzekerheid omtrent de export van eetbare grondstoffen uit Oekraïne die zowel gebruikt worden voor de productie van voedsel, maar tegelijkertijd ook voor die van biodiesel. Daardoor stijgt ook de prijs van biodiesel gezien de export van eetbare grondstoffen voor biodiesel in competitie komt met de vraag naar deze producten voor voedseloeleinden. Hierdoor laaide het debat weer op over het gebruik van eetgewassen voor de creatie van biodiesel (Carroll, 2022).

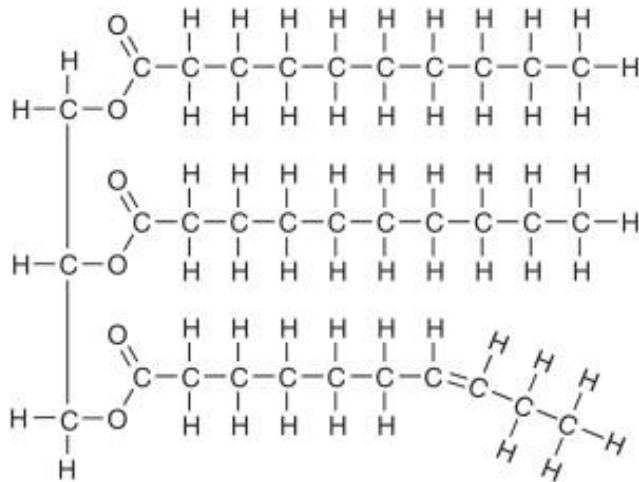
De nadelen van de eerste generatie grondstoffen zetten onderzoekers ertoe te werken aan de productie van biodiesels op basis van niet-eetbare grondstoffen. De tweede generatie biodiesels zijn milieuvriendelijker, hebben lagere productiekosten, adresseren de eerder besproken problemen omtrent voedselonegelijkheid, en zijn minder afhankelijk van land bestemd voor eetbare gewassen. Voorbeelden van typische grondstoffen uit de tweede generatie zijn dierlijk vet, jatropa olie, en afvalolie (Mohiddin et al., 2021).

Wetenschappers werken aan de ontwikkeling van een derde generatie biodiesel om problemen uit de eerste generatie op te lossen en om een hogere efficiëntie van tweede generatie biodiesels te behalen. Dergelijke biodiesel zou geproduceerd kunnen worden op basis van microalgen. De belangrijkste voordelen van biodiesel van deze derde generatie zijn dat ze een kleiner broeikaseffect, een hogere groeisnelheid en productiviteit hebben, minder strijd om landbouwgrond veroorzaken, een hoger percentage olie nastreven en nog minder invloed op de voedselvoorziening hebben. De belangrijkste nadelen zijn de grote investeringen die nodig zijn om deze biodiesel op grote schaal te produceren en de moeilijkheden bij oliewinning (Singh, 2020).

Een vierde generatie biodiesel is in opkomst. Het vertrekpunt van de vierde generatie bestaat uit het design van genetisch gemodificeerde grondstoffen, voornamelijk op basis van microalgen, voor een hogere kwaliteit biobrandstof en 'photon-to-fuel' efficiëntie. Het gebruik van zonne-energie ligt aan de basis van de vierde generatie biodiesel, alsook voor de winning van waterstof en productie bio-ethanol (Aro, 2015)

3. Biodiesel chemie

Biodiesel, ook bekend als een fatty acid methyl ester (FAME), is een brandstof bestaande uit mono-alkyl esters met lange vetzuurketens afkomstig van triglyceride, aangetroffen in plantaardige olie en dierlijk vet. Triglyceride is een ester bestaande uit een functionele groep, glycerol, en drie vetzuren (fig. 1).



Figuur 1 triglyceride molecule

Bron: Lichtenstein (2013)

Vetzuren zijn organische carbonzuren bestaande uit lange onvertakte ketenlengtes met een even aantal koolstofatomen, van 4 tot 28 atomen. Een onderscheid kan gemaakt worden tussen verzadigde vetzuren, zonder dubbele bindingen en onverzadigde vetzuren, die minimum één dubbele binding bevatten. De vetzuurverdeling en de chemische structuur die gewoonlijk bij de productie van biodiesel voorkomt staan weergegeven in tabel 1.

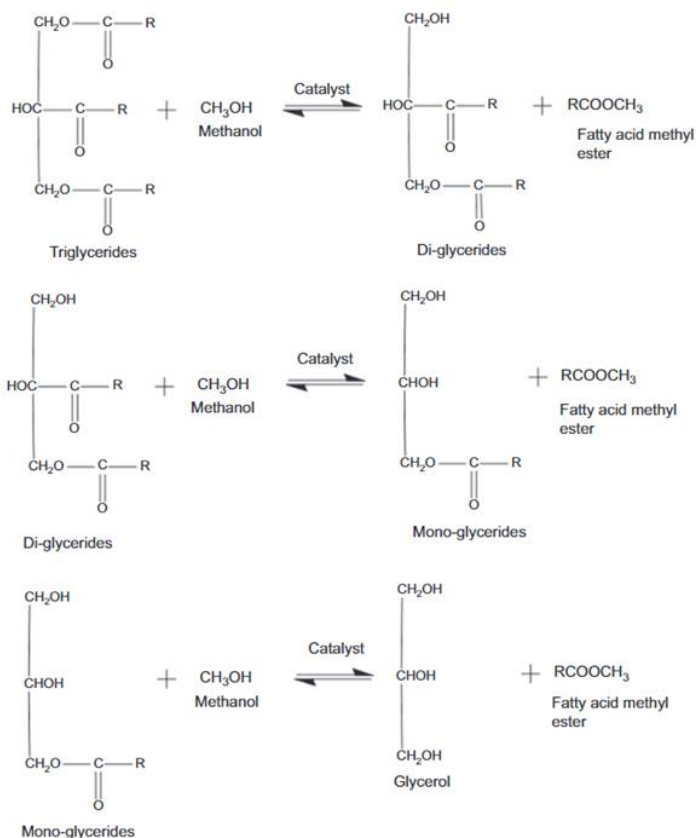
Tabel 1 Veel voorkomende vetzuren en de chemische structuur

Bron: Lin et al. (2011)

Fatty acid	BRUTO Structuurformule
Lauric (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Myristic (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitic (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearic (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleic (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleic (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenic (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arachidic (20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenic (22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erucic (22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

3.1. Transesterificatie

De meest gebruikte methode voor het produceren van biodiesel wordt transesterificatie of omestering genoemd. Dit is een chemische reactie waarbij een plantaardige olie uit triglyceriden -een ester bestaande uit drie vetzuren- reageert met een alcohol (methanol of ethanol) door middel van een homogene of heterogene katalysator. De reactie (Figuur 2) van deze drie componenten resulteert in de vorming van glycerol en biodiesel (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) (Thangarasu et al., 2019). Als gevolg van de omestering is de biodiesel na de reactie minder viskeus dan de plantaardige olie en heeft hij vrijwel hetzelfde cetanaantal als gewone diesel (tabel 3) (Raman et al., 2019). Een effectieve reactie wordt gekenmerkt door de scheiding van glycerollagen en de FAME.



Figuur 2 Transesterificatie

Bron: Thangarasu et al. (2019)

Een specifiek aspect van de grondstoffen dat voor de productie van biodiesel wordt gebruikt, is de variatie van de vetzuursamenstelling. Tabel 2 geeft de verschillende vetzuursamenstelling weer die voorkomen bij verschillende biodiesels afhankelijk van de grondstof waarmee deze werd geproduceerd. Hieruit kan men concluderen dat RME (Rapeseed Methyl Ester) doorgaans een hogere concentratie aan onverzadigde vetzuren heeft dan andere methyl esters die in de tabel voorkomen.

Tabel 2 Vetzuursamenstelling verschillende biodiesels

Bron: Kumbhar (2022)

Biodiesel	lauric	myristic	palmitic	stearic	oleic	linoleic	linolenic	% US
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Soyabean	0,1	0,2	10,5	3,8	23,7	54,5	6,3	84,5
Rapeseed	0,1	0,2	4,07	1,55	62,24	20,61	8,72	91,57
Rice Bran	0	0	18,8	2,4	43,1	33,2	0,6	76,9
Jatropha	0,12	0,1	13,2	6,11	43,86	35,4	0,3	79,56
Karanja	0	0	10,6	6,8	49,4	19	0,3	68,7
WCO*	0	0	13	4	24	52	0,2	76,2

*Waste cooking oil

4. Brandstof eigenschappen

De vetzuursamenstelling verandert niet na de transesterificatie. Het zijn de verschillende vetzuren die verantwoordelijk zijn voor afwijkingen in prestatie – en emissieniveau bij toepassingen in verbrandingsmotoren. (Kumbhar et al., 2022). Daarom is het noodzakelijk om te onderzoeken welke vetzuursamenstelling resulteert in de beste motorprestaties en laagste emissies. Mengsels van biodiesel en diesel zijn ook toegelaten en worden aangeduid met de letter 'B', gevolgd door een nummer dat het percentage biodiesel aangeeft. De EN590 is de Europese standaard die de fysische eigenschappen van diesel en mengsels tot 7% biodiesel dicteert. De EN14214 omschrijft de legale vereisten voor B100, 100% biodiesel. In het vervolg van het hoofdstuk worden een aantal belangrijke eigenschappen als gevolg van de vetzuursamenstelling aangehaald die noodzakelijk zijn bij de verbranding in dieselmotoren.

Kumbhar et al. (2022) onderzocht de correlatie tussen de vetzuursamenstelling van verschillende biodiesels en enkele belangrijke eigenschappen. Het cetanaan getal beschrijft de kwaliteit van de ontsteking en de verbranding. Langere ketenlengtes van verzadigde vetzuren zorgen voor een hoger cetanaan getal. Omgekeerd, verlaagt het cetanaan getal bij onverzadigde en poly-onverzadigde vetzuren. De Europese specificaties EN14214 schrijven een minimum biodiesel cetanaan getal van 51 voor.

De dichtheid van biodiesel beïnvloedt de brandstofinjectie en is dusdanig een belangrijke eigenschap bij het gebruik in dieselmotoren. De EN14214 biodiesel standaard bepaalt het interval waartussen de dichtheid van biodiesel mag liggen en bedraagt $860 - 900 \text{ kg/m}^3$ bij 15°C . De dichtheid stijgt naarmate de ketenlengte van verzadigde vetzuren en de dubbele de binding stijgt (Kumbhar et al., 2022).

De viscositeit verwijst naar de stroperigheid van een brandstof. Wat betreft dieselmotoren is een lagere viscositeit bevorderlijk voor een snellere verstuiving dat bijgevolg de periode van de verbranding vermindert (Heywood, 1988). Volgens de EN14214 standaard moet de kinematische viscositeit van biodiesel tussen $3,5 - 5,5 \text{ mm}^2$ liggen. Het onderzoek van Kumbhar et al. (2022) toont aan dat de viscositeit van een brandstof stijgt bij langere ketenlengtes en daalt bij hogere dubbele bindingen voor onverzadigde vetzuren.

Ten laatste, de calorische waarde is een maat voor de hoeveelheid energie van een brandstof die bij een verbranding in de vorm van warmte vrijkomt. Aan de ene kant neemt de calorische waarde toe naarmate de onverzadigingsgraad toeneemt. Aan de andere kant daalt de verbrandingswarmte bij een toename van de ketenlengte (Kumbhar et al., 2022).

De brandstofkarakteristieken van biodiesel komen na transesterificatie overeen met de karakteristieken van diesel. Tabel 3 geeft de eigenschappen weer van biodiesel komende van koolzaadolie.

Tabel 3 Brandstofeigenschappen biodiesel/diesel

Bron: Raman et al. (2019)

Property	Diesel	Rapeseed oil	Rapeseed oil biodiesel
Caloric value (MJ/kg)	42	36,8	37,6
Density (kg/m³)	850	933	874
Viscosity (cSt)	2,6	32,7	4,8
Flashpoint (°C)	68	>220	>140
Cetane number	51	43	54
Carbon content (%)	84	78,1	77,3
Oxygen content (%)	-	10,3	10,2
Ash content (%)	0,01	0,85	0,008

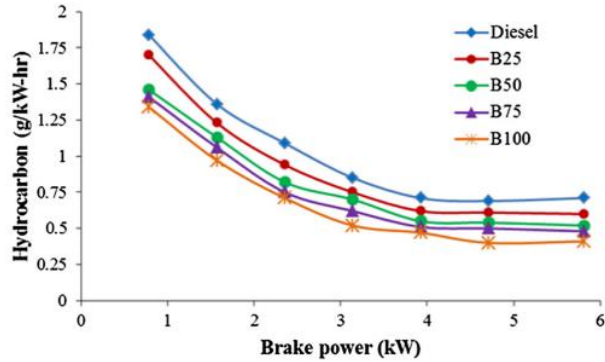
De brandstofconsumptie van biodiesel is iets hoger dan die van diesel voor alle vermogens en wordt groter naarmate het percentage van de mengsels toeneemt. De brandstofconsumptie van een motor hangt af van de viscositeit, de brandstofdichtheid en de calorische waarde. Om hetzelfde vermogen te produceren is een grotere hoeveelheid brandstof nodig. Bij 5,81 kW is de brandstofvraag van B25, B50, B75, en B100 respectievelijk 8.5, 19.2, 24.1 en 29.6% hoger dan diesel (Raman et al., 2019).

5. Emissies

Verschillende onderzoeken hebben geconstateerd en zijn er in het algemeen over eens dat de verbranding van biodiesel in vergelijking met conventionele diesel resulteert in betere emissies. Fijnstof, onverbrande koolwaterstoffen (HC) en koolstofmonoxide (CO) liggen lager voor biodiesel dan voor diesel. Het zijn echter de stikstofoxides die hoger liggen bij de verbranding van biodiesel. De oorzaken van deze verhoogde levels van stikstofoxide-emissies zijn het resultaat van de fysische en chemische eigenschappen van biodiesel. De fysische eigenschappen zijn afhankelijk van de vetzuurconfiguratie en hebben bijgevolg invloed op de injectiekenmerken en de ontbranding in dieselmotoren. Tabel 4 geeft de eigenschappen weer van RME en de afzonderlijke vetzuren. De tabel toont ook de fysische verandering die de brandstof ondergaat naarmate de ketenlengte of het aantal dubbele bindingen stijgt. Deze tabel wordt dan ook als referentie gebruikt en komt overeen met de meeste vaststellingen die we maken wat betreft de vetzuurconfiguratie die in de loop van het hoofdstuk worden uitgediept.

5.1. HC en CO

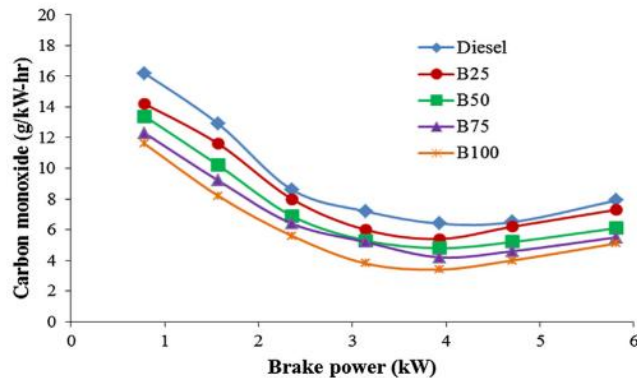
Raman et al. (2019) onderzochten de emissies van biodiesel en diesel mengsels. Figuur 3 geeft het verschil in onverbrande HC emissies weer naarmate het vermogen stijgt. Vanuit de resultaten concludeert men dat de HC emissies zakken met 15,4%, 26,7%, 32,2% en 42,1 % voor respectievelijk B25, B50, B75 en B100 vergeleken met diesel op maximaal vermogen (Raman et al., 2019). Een goede verbranding leidt tot lagere onverbrande HC. Een efficiënte verbranding vereist goede verstuiving en lucht-brandstof mengsel. Het is de zuurstof inhoud (zie tabel 4) die verhoogt naargelang de verhouding diesel/biodiesel stijgt en bijgevolg het verbrandingsproces verbetert (Puhan et al., 2007)



Figuur 3 Onverbrande koolwaterstoffen uitstoot

Bron: Raman et al. (2019)

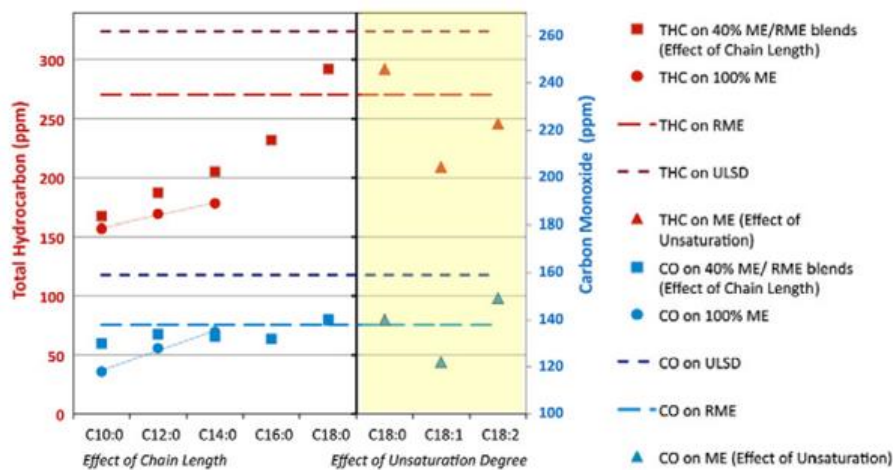
Figuur 4 geeft de afwijkingen aan in koolstofmonoxide-emissies (CO). Wederom ligt de uitstoot lager naargelang de biodiesel/diesel ratio stijgt. Op maximale belasting produceren B25, B50, B75, B100, respectievelijk 7,6%, 22,7%, 30,4% en 35,4% lagere CO uitstoot dan diesel (Raman et al., 2019). Het is de aanwezigheid van de zuurstof in de biodiesel dat leidt tot een betere verbranding en bijgevolg een lagere CO uitstoot.



Figuur 4 CO uitstoot

Bron: Raman et al. (2019)

Figuur 5 toont de gevolgen van de ketenlengte en de graad van onverzadiging op de HC- en de CO-uitstoot (Pinzi et al., 2013). De THC-uitstoot (Total HydroCarbons) verhoogt naarmate de ketenlengte langer wordt, aangezien het zuurstofgehalte in de brandstof verhoogt wat leidt tot een vollediger verbranding (Lapuerta et al. 2008). Bovendien hebben vetzuren met een langere ketenlengte een hoger kookpunt dat kan resulteren in beperkte verdamping en verbranding van de brandstof. Dezelfde trend is te vinden bij de CO uitstoot.



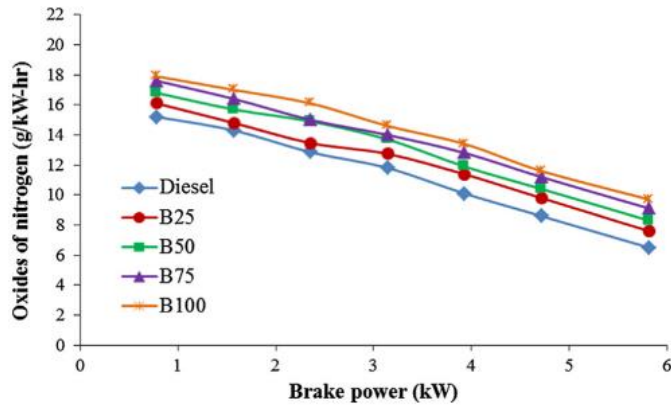
Figuur 5 Invloed ketenlengte en graad van verzadiging op HC en CO

Bron: Pinzi et al. (2013)

Voor CO₂ geldt echter het tegenovergestelde. Hoe beter de verbranding des te hoger de CO₂ uitstoot.

5.2. NO_x

Figuur 6 toont een daling van stikstof oxides (NO_x) in de uitlaatgassen naargelang de belasting stijgt. Nochtans liggen de NO_x hoger voor B25, B50, B75 en B100 met respectievelijk 14,4%, 21,6%, 28,5% en 32,9% tegenover diesel (Raman et al., 2019). Dit is het grootste nadeel van biodiesel, namelijk het hoge zuurstofgehalte (Abbaszaadeh et al., 2012). De zuurstof bevordert de oxidatie van stikstof in de brandstof en de lucht door hogere temperaturen (Mohan et al., 2021). Baskar et al. (2016) onderzocht het effect van zuurstofrijke verbranding op de emissies en de prestaties in dieselmotoren. Het percentage zuurstof in de lucht naar de cilinder werd opgevoerd van 21% naar 23%, 25% en 27%. Het experiment resulteerde in een verhoging van de NO_x naarmate de concentratie zuurstof steeg (Baskar et al. 2016).



Figuur 6 NOx uitstoot

Bron: Raman et al. (2019)

Er is nog veel discussie over de invloed van de ketenlengte en de graad van onverzadiging van vetzuren op de NO_x uitstoot. De vetzuurconfiguratie van biodiesel heeft veel invloed op de eigenschappen van de brandstof en bijgevolg op de verbranding – en injectiekaracteristieken. Beiden hebben op hun beurt invloed op de vorming van thermische NO_x uitstoot met hoge drukken, temperaturen en lengte van de verbranding als hoofdoorzaken van desbetreffende uitstoot.

Figuur 7 toont echter een reductie in NO_x uitstoot bij vetzuren met een kortere en dus betere - ketenlengte (100% C10:0, C12:0, C14:0). Het valt wel op dat bij vetzuren C16:0 en C18:0, de NO_x uitstoot drastisch verlaagd. De NO_x uitstoot verhoogt daarentegen naarmate de onverzadigingsgraad stijgt (Pinzi et al., 2013). Dit wordt eveneens bevestigd in het onderzoek van Varghese et al. (2022). Zij onderzochten het effect van de onverzadigingsgraad, de lengte van de vetzuren en de eigenschappen van biodiesel op de NO_x emissies. Op nul-last leidden vetzuren met een hogere onverzadigingsgraad tot een hogere NO_x uitstoot. De NO_x-emissies namen echter af bij verdere toename van de gemiddelde onverzadigingsgraad. Daar komt bij dat bij het stijgen van de belasting in het onderzoek de invloed van de onverzadigingsgraad daalde en bij 4KW bijna verwaarloosbaar werd. Wat betreft de ketenlengte, daalt de NO_x bij lagere ketenlengte (Varghese et al. 2022).

Veel onderzoekers suggereren dat de variatie in NO_x uitstoot van biodiesel voornamelijk injectie gerelateerd is (Lapuerta et al., 2008). De injectietiming is een goed bestudeerd mechanisme voor de beheersing van de NO_x emissies. Een vervroegde inspuiting verlengt en

verhoogt de temperatuur van de verbranding van het brandstof/lucht mengsel in de cilinders en bijgevolg de NOx vormingsreacties (Ban-Weiss et al., 2007). Pinzi et al. 2013 constateerden dat de bulk modulus bij langere ketenlengte (C10:0, C12:0 en C14:0) een grote invloed heeft op de NOx uitstoot waarbij men gebruik maakte van een diesel motor met mechanische injectie. De bulk modulus beschrijft de compressibiliteit van een vloeistof. Hoe hoger de bulk modulus, des te lager de samendrukbaarheid. Lagere samendrukbaarheid betekent een snellere drukopbouw door de injectiepomp en een vervroegde injectietiming. Daarnaast planten de drukgolven in de brandstof zich sneller voort richting de injector door de snelheid van het geluid dat afhangt van de bulk modulus en de dichtheid (zie formule) (Lapuerta et al., 2008). Langere ketenlengtes en meerdere dubbele bindingen resulteren in een hogere bulk modulus (Tat et al., 2003).

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$$

- v = snelheid van het geluid
- B = bulk modulus
- ρ = dichtheid

Bij motoren uitgerust met commonrail is de injectie elektronisch gestuurd en zijn niet onderdanig aan drukken bij het openen van de injectoren. de bulk modulus wordt daarom niet geacht de hoofdreden te zijn van de verhoogde NOx uitstoot (Ban-Weiss et al., 2007). Het onderzoek van Schönborn et al. (2009) gebruikt elektronische injectie en stelde vast dat de reductie van ontbrandingstiming door een hoger cetanaantal (CN) bij biodiesel met langere ketenlengte, resulteerde in een lagere NOx uitstoot (Schönborn et al., 2009). Dit wordt eveneens bevestigd door Ban-Weiss et al. (2007) die de mogelijke oorzaken trachtten te achterhalen, alsook onderzoek deden naar de correlatie tussen de vetzuren en het cetanaantal van biodiesel. Gebaseerd op verschillende onderzoeken, kwam hij eveneens tot de conclusie dat het cetanaantal stijgt bij langere ketenlengtes en daalt naarmate de dubbele bindingen stijgen (Ban-Weiss et al. 2007).

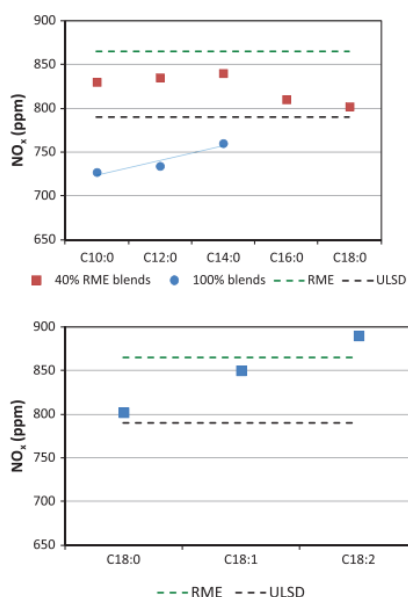
Graboski et al.(2003) vonden een lineair verband tussen de dichtheid en de NOx uitstoot. Lagere dichtheid resulteerde in een lagere NOx. Wat betreft de ketenlengte vonden ze dat dichtheid stijgt naarmate de ketenlengte langer werd. Dit komt overeen met het onderzoek

van Varghese et al. (2022). Dit vertaalt zich echter niet in tabel 4 en gaat in tegen het onderzoek van Pinzi et al. (2013), waarbij C:16 en C:18 de uitstoot verlaagde. Giakoumis et al. (2018) vonden ook geen correlatie tussen de densiteit en de ketenlengte, maar vonden wel dat de densiteit steeg naarmate het aantal dubbele bindingen toenam. Uitgaande van Pinzi's (2013) onderzoek, concluderen we dat de densiteit dus niet de oorzaak van de verhoging van de NOx emissie. Densiteit wordt nochtans uitgedrukt in massa per volume. Aangezien brandstof wordt ingespoten per volume en niet per massa, komt er meer brandstof in de verbrandingskamer dat achtereenvolgens leidt tot hogere NOx. Bovendien heeft de snelheid van het geluid invloed op de openingskarakteristieken van de injector. Afgaande van de formules kunnen we de verwachting formuleren dat een lagere densiteit resulteert in een verhoging van de snelheid van het geluid en bijgevolg een vervroegde injectietiming.

De viscositeit heeft invloed op de injectietiming en zoals reeds behandeld, moeten we rekening houden met de positie van de injectiekarakteristieken in de aanmaak van NOx. Bij mechanische injectie wordt er gebruik gemaakt van plunjers. De injectiepomp permitteert een kleine brandstoflek tussen de plunjer en de cilinder als smeermiddel. Deze lekkage wordt belangrijk bij brandstoffen met een lagere viscositeit. Hoe stroperiger de brandstof, des te minder de lekkage, des te sneller de drukopbouw, en bijgevolg des te sneller de injectie. De hoeveelheid brandstof dat lekt heeft ook invloed op de motorprestaties en maakt dat de temperatuur en viscositeit een aanzienlijke invloed hebben op het vermogen en de NOx uitstoot. De viscositeit van biodiesel is bijna dubbel zo groot als die van diesel (Tat, 2003). Varghese et al. (2022) bestudeerden ook de correlatie tussen de viscositeit en de NOx emissies. De NOx-emissies bleken toe te nemen met toenemende viscositeit, waarbij een piekwaarde werd bereikt en vervolgens afnam met elke verdere toename van de viscositeit. Biodiesel met een hoge viscositeit bleek dus lagere NOx-emissies op te leveren, en deze trend werd onder elke beladingstoestand waargenomen. Het lijkt er dus op dat biodieselbrandstoffen met lage of hoge viscositeit een andere injectie, ontsteking en verbranding in de cilinder geven dan brandstoffen met een middelmatige viscositeit.

Een andere optie die mogelijks invloed heeft op de NOx uitstoot, is de AFT (adiabatic flame temperature). Dit is de temperatuur van de verbrandingsproducten op voorwaarde dat tijdens de reactie geen warmte verloren gaat. Dit is een theoretische waarde dat de

maximale vlamtemperatuur vaststelt. Men stelt vast dat biodiesel een hogere vlamtemperatuur heeft. Omdat biodiesel minder stikstof bevat, is thermische NO (Zeldovich) een belangrijke factor in de totale NO_x uitstoot in motoren op basis van biodiesel. Thermische NO wordt geproduceerd door stikstof in de lucht, namelijk N₂. De chemische binding van N₂ breekt af in N, maar vereist een hoge activeringsenergie. De verbranding in een cilinder levert deze hoge energie bij temperaturen vanaf 1700K (Mao et al., 2020). McCormick et al. voerden een experimentele studie uit met biodiesel bestaande uit verschillende onverzadigheidsgraden en bijgevolg verschillende AFT. Het experiment resulteerde in een toename van NO_x emissie bij een hoger aantal dubbele bindingen (McCormick et al., 2005). Een bijkomende theorie focust op het 'koelend effect' van roet dat ontstaat bij de verbranding en de NO_x kan verminderen met 25%. Roet kan namelijk de vlamtemperatuur in de cilinder verlagen. Biodieselbrandstoffen produceren over het algemeen minder roet dan conventionele diesel, wat waarschijnlijk een gevolg is van het percentage zuurstof dat zich in de biobrandstof bevindt. Deze vermindering van roet zou in theorie een verhoging van de vlamtemperatuur kunnen bewerkstelligen. Ook kan roet de variatie in NO_x emissies tussen de verschillende esters waaruit biodiesel kan bestaan verklaren. Methyllaureaat produceert bijvoorbeeld 30% minder roet dan methylpalmitaat, en produceert zodoende 10% meer NO_x (Ban-Weiss et al., 2007).



Figuur 7 Invloed van ketenlengte en graad van verzadiging op NO_x

Bron: Pinzi et al. (2013)

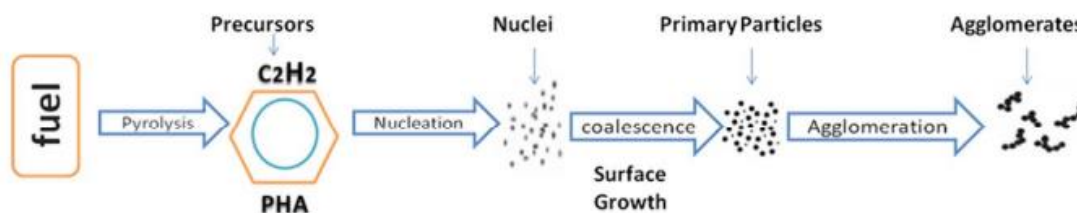
Sommige auteurs suggereren dat het percentage zuurstof bij verschillende vetzuren in de brandstof de vorming van NO_x bevordert. Anderen trekken dit in twijfel. Het onderzoek van Pinzi et al. (2012) elimineerde de zuurstof en de AFT, uitgaande van de vetzuurconfiguratie. Het verschil in zuurstofpercentage tussen de verschillende vetzuren in biodiesel zou niet voldoende zijn om de NO_x uitstoot te beïnvloeden. Ze concludeerden dat het cetaan getal en de bulkmodulus met betrekking tot de injectie – en ontbrandingstiming, de grootste invloed hadden op de uitstoot van NO_x.

In het kort, minder ongesatureerde vetzuren zijn gunstig, C10:0 is bevorderlijk vanwege de lage bulk modulus en C18:0 vanwege de hoge CN. (Pinzi et al. 2012)

Andere onderzoekers melden dat het gedrag van NO_x emissies niet volledig afhangt van één brandstofeigenschap, maar veeleer het resultaat is van een aantal gekoppelde mechanismen waarvan de effecten elkaar kunnen versterken of teniet doen (Mueller et al., 2009).

5.3. Uitstoot fijnstof

Fijnstof (PM) is opgebouwd uit roetdeeltjes, volatile organic compounds (VOC), water, kleine metaalverbindingen en as. 50% van het fijnstof in dieselmotoren bestaat uit roet. De omzetting van koolwaterstoffen in vloeibare fase naar roet en uiteindelijk naar gasfase gebeurt in zes stappen, namelijk via de pyrolyse, nucleatie, oppervlaktegroei, coalescentie, agglomeratie en oxidatie (figuur 8).



Figuur 8 Proces roetvorming

Bron: Mohankumar (2017)

Pyrolyse is het proces waarbij organische verbindingen zoals brandstoffen bij hoge temperatuur een verandering in de moleculaire structuur ondergaan in een omgeving met een beperkte zuurstofconcentratie. Dit is een endotherm proces waarbij de brandstof afbreekt in moleculen, zoals: C₂H₂, C₂H₄, CH₄ en C₆H₆. Laatstgenoemde worden de roetprecursors genoemd. Deze gebroken moleculen willen zich opnieuw verbinden en vormen Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK). Coalescentie en agglomeratie zijn de processen waarbij samenvoeging van de deeltjes (PAK) plaatsvindt. Zodra deze deeltjes zijn gevormd kunnen botsingen tussen desbetreffende deeltjes leiden tot agglomeratie. Dit leidt tot een afname van het aantal deeltjes, maar een toename van hun grootte. Het oxidatie proces verloopt gedurende de gehele roetformatie waarbij koolstof en koolwaterstoffen oxideren. Na al deze processen koelen de uitlaatgassen in de uitlaatpijp af. Koolwaterstoffen met een relatief lage dampspanning, sulfaten, zwavelzuur en gebonden water condenseren op het roet en leidt tot de vorming van fijnstof (Mohankumar et al., 2017).

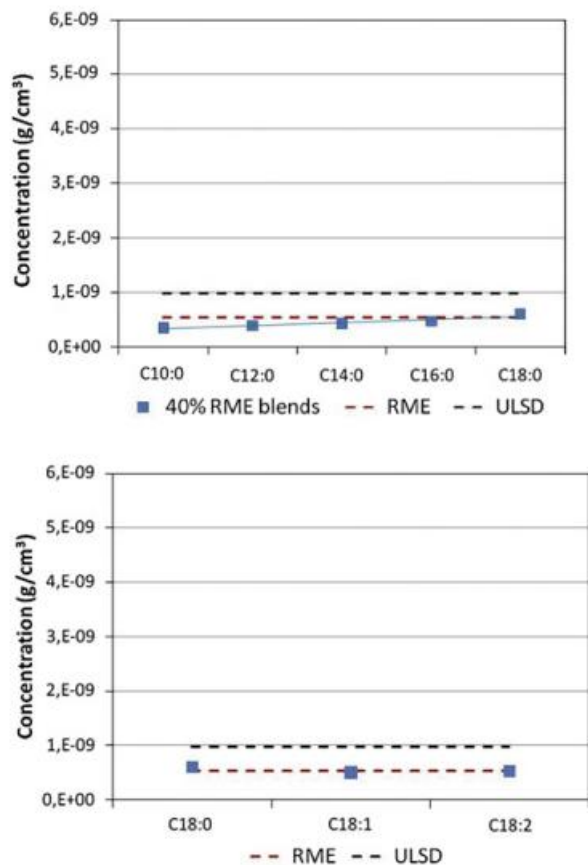
De verbranding in de cilinders wordt een diffusievlam genoemd. Een diffusievlam is een vlam waarbij de oxidant (O₂) en de brandstof gescheiden verkeren voor de verbranding.

‘Voorgemengde’ vlammen daarentegen verwijst naar een verbranding van een voorgemengd oxidant en brandstofmiddel. Voorgemengde vlammen produceren minder

roet door de hogere zuurstofconcentratie, in tegenstelling tot de diffusie vlam waar de vorming van roet hoger ligt door de slechte brandstof/zuurstof verhouding en een minder goede vermenging van beide. Oxidatie van roet verhoogt bij hogere temperaturen en ontstaat door een betere verbranding. Hieruit kunnen we besluiten dat roetformatie een gevolg is van een lage temperatuur en zuurstofconcentratie (Mohankumar et al., 2017). De vorming van fijnstof hangt dus af van de brandstofeigenschappen en injectiekaracteristieken. Een van de technieken voor het beperken van het fijnstofuitstoot is het toevoegen van zuurstofhoudende additieven. Biodiesel bezit echter al 10-11% zuurstof. Het is ook algemeen aangenomen dat er een correlatie bestaat tussen het brandstofzuurstofgehalte en de uitstoot van fijnstof. Zuurstofhoudende brandstoffen zullen naar verwachting de vorming van roet verminderen door de precursoren ervan te onderdrukken. CO/CO₂ kan rechtstreeks uit de brandstoffen worden geproduceerd, waardoor er minder koolstof beschikbaar is voor roetvorming. Dit werd beschreven door Wang et al. (2016) gebaseerd op studies van Mueller et al. (2009). Bovendien is er een verband tussen de temperatuur van de verbranding en de concentratie zuurstof in biodiesel. Hogere vlamtemperaturen worden gecreëerd die resulterend in een vollediger verbranding en de oxidatie van roet (Jacob et al., 2022). Nguyen et al. (2015) bevestigen dit nogmaals in een onderzoek waar ze B0, B10 en B20 uittesten op een dieselmotor. Het experiment resulteerde in een verlaging van 30% fijnstof, bij het toenemen van de zuurstofconcentratie van 0% naar 2,5%.

Pinzi et al. (2013) onderzochten de invloed van de ketenlengte en het aantal dubbele bindingen op de PM. Hoewel lager dan conventionele diesel, bestaat een lichte stijging van fijnstof naarmate de ketenlengte langer wordt (figuur 10). De hoofdoorzaak van de stijging werd toegewezen aan de daling van de zuurstofconcentratie naarmate de ketenlengte opliep. De tweede factor die mogelijk leidt tot een verhoging van de totale massa fijnstof volgens Pinzi (2013), werd toegewezen aan de viscositeit. Een hogere viscositeit heeft een effect op de injectie eigenschappen met name de grootte van de brandstofdruppels en de Sauter gemiddelde diameter. Deze karakteristieken hebben een negatieve invloed op de lucht/brandstof vermenging en zoals reeds besproken en dus een grote inwerking op de vorming van roet. Dat gezegd zijnde, C18:0 vertoont een hogere viscositeit dan kortere ketenlengtes en kan zodoende het fijnstof opvoeren. Het effect van het aantal dubbele bindingen was minder duidelijk (Pinzi et al., 2013). Graboski (2003) vond ook geen correlatie

tussen het aantal dubbele bindingen en de PM. Er werd echter aangegeven door Pinzi et al. (2013) dat de viscositeit en het smeltpunt daalde naargelang het aantal dubbele bindingen toenam. Dit zou resulteren in een daling van fijnstof. Het effect van de ketenlengte volgens Graboski (2003) en Schönborn et al. (2009) was nochtans te verwaarlozen. 22:0 gaf een hoge PM uitstoot en was vermoedelijk te wijten aan de hogere viscositeit. Deze test werd gedaan bij constante ontbrandingstiming (Schönborn et al., 2009).



Figuur 9 invloed ketenlengte en saturatiegraad op fijnstof

Bron: Pinzi et al. (2013)

Schönborn et al. (2009) wezen wel op het feit dat langere ketenlengtes veeleer kleinere partikels produceerden van 5-40nm diameter. De oorzaak van de stijging werd toegewijd aan de stijging van het kookpunt naarmate de ketenlengte langer werd en bestond uit VOC gevormd door koolwaterstoffen die niet verdampen (Lapuerta et al., 2008). Schönborn et al. (2009) voerden hun experimenten uit onder 3 condities: constante injectietiming, ontbrandingstiming en vertraging van de ontbranding. De kwaliteit van de ontbranding bij onverzadigde vetzuren is lager door het cetane getal zoals reeds vermeldt in sectie 3.2. De

ontbrandingsvertraging wordt groter naarmate het aantal dubbele bindingen stijgt. Wat betreft fijnstof zou dit voordelig moeten zijn. Langere ontbranding zou in theorie resulteren in een beter lucht/brandstof mengsel dat op zijn beurt uitdraait in een voordeligere fijnstofuitstoot. In het onderzoek van Schönborn et al. (2009) steeg echter de fijnstofuitstoot met het stijgen van het aantal dubbele bindingen. Constante ontbrandingstijd vertoonde ongeveer dezelfde resultaten en kan eventueel te wijten zijn aan het feit dat onverzadigde vetzuren een grotere kans hebben op het vormen van roetprecursoren. Dubbele bindingen bieden namelijk een directere weg naar het vormen van etheen (C₂H₄) en acetyleen (C₂H₂). Bij constante ontbrandingsvertraging steeg wederom het fijnstof bij het stijgen van het aantal dubbele bindingen, wederom door de makkelijkere vorming van de eerder besproken roetprecursoren (Schönborn et al. 2009).

Tabel 4 Brandstofeigenschappen RME

Bron: Pinzi et al. (2013)

Properties	Fuels												ULSD	RME
	C10:0 100%	40% C10:0/ 60% RME	C12:0 100%	40% C12:0/ 60% RME	C14:0 100%	40% C14:0/ 60% RME	C16:0 100% ^a	40% C16:0/ 60% RME	C18:0 100% ^a	40% C18:0/ 60% RME	C18:1 technical grade	C18:2 technical grade		
Cetane number	47.4 [27]	51.8	61.4 [27]	57.4	66.2 [13]	59.3	74.5 [13]	62.6	86.9 [13]	67.6	55.9 ^b	41.3 ^c	53.9	54.7
Density at 15 °C (kg/m ³)	875	878.6	871	875.8	868	873.8	867	872.3	868	871.1	878.5	891.7	827.1	882.5
Kinematic viscosity at 40 °C (cSt)	1.68	3.33	2.37	3.61	3.27	3.92	4.32	4.42	5.82	5.05	4.52	3.68	2.47	4.48
Melting point (°C) [43]	-18		5.2		19		30		39.1		-19.9 ^d	-35 ^d		
Boiling point (°C) at 1 atm [43]	224		262		295		338		352		349 ^d	366 ^d		
Lubricity corrected wear scar at 60 °C (µm)	337	208	330	212	299	210	148	205	243	200	224	230		210
90% Distillation (°C)													329	322
High calorific value (kJ/kg)	36,559	37,899	37,865	38,861	38,869	39,285	39,449	39,767	40,239	40,162	39,892	39,730	42,700	39,920
C (wt.%)	70.9	74.7	72.9	75.5	74.4	76.1	75.5	76.5	76.5	76.9	76.9	77.3	86.5	77.2
H (wt.%)	11.8	11.9	12.1	12	12.4	12.2	12.6	12.2	12.8	12.3	12.1	11.8	13.5	12
O (wt.%)	17.2	13.4	14	12.1	13.2	11.8	11.9	11.2	10.7	10.8	11	10.8	0	10.8
H/C ratio (molar)	2	1.93	2	1.93	2	1.93	2	1.93	2	1.93	1.89	1.84	1.85	1.88
Adiabatic flame temperature (K)	2821		2828		2833		2837		2840		2860 ^d	2883 ^d		
Bulk modulus (MPa) [47]	1341	1468	1418	1499	1438	1507	1523	1531	1535	1542	1538 ^d	1584 ^d	1410	1553

6. Tussentijdse conclusie

De volgende tabellen geven de besproken theorieën weer die invloed hebben op het fijnstof en de NO_x. Hierbij is geen rekening gehouden met verschillende of tegenstrijdige opinies van de onderzoekers. Het geeft echter een perspectief op het vervolg van het onderzoek.

Tabel 5 Samenvatting NO_x

Bron: Eigen werk

eigenschappen	ketenlengte	onverzadigingsgraad	NO _x
ketenlengte	/	/	C18 < C16 C10 < C12 < C14
onverzadigingsgraad	/	/	stijging
Injectietimig:			
• Bulk modulus	Stijging voor C10 - C12 - C14	Stijging	Stijging
• Cetaan getal	Langer = hogere CN	Stijgt = lagere CN	Stijging bij lagere CN
Zuurstof %	Stijgt = daling O ₂	=	Stijging naarmate O ₂ % hogere wordt
densiteit	stijgt = stijging densiteit	Meer dubbele bindingen = stijging densiteit	stijging
viscositeit	Stijgt = stijging viscositeit	Meer dubbele bindingen = lagere viscositeit	Hoge en lage viscositeit < middelmatig
AFT	Stijgt = stijging AFT	Stijgt = stijging AFT	Stijging

Tabel 6 Samenvatting fijnstof

Bron: Eigen werk

Eigenschappen	Ketenlengte	Onverzadigingsgraad	fijnstof
Zuurstof %	Stijgt = daling O ₂	/	stijging
viscositeit	Sauter diameter wordt groter bij hogere viscositeit + stijging = hogere viscositeit	toenemen aantal dubbele bindingen = daling viscositeit	Hogere viscositeit = stijging fijnstof
smeltpunt	/	toenemen aantal dubbele bindingen = daling smeltpunt	Daling
kookpunt	Langere ketenlengtes = Kleinere partikels: 5 - 40nm	/	VOC van koolwaterstoffen die niet verdampen
onverzadigingsgraad	/	/	Dubbele bindingen bieden directere weg naar roetprecursoren

7. Materialen en methode

De brandstof die we voor ons eigen onderzoek hebben gebruikt is B100, RME (koolzaadolie). Om te testen wat de invloed van de ketenlengte is op de NO, NO₂ en de PM, hebben we één aspect van voorgenoemde brandstof veranderd, en vier verschillende mengsels werden gemaakt door 70g van pure verzadigde vetzuren laureate (C:12), myristate (C:14), palmitate (C:16) en stearate (C:18) toe te voegen aan 2,5L RME. De 4 verschillende biodieselmengsels werden bijgevolg om de beurt geïnjecteerd in een 1-cilinder dieselgenerator (zie ook tabel 5). Het vermogen werd vervolgens gradueel opgevoerd door middel van drie elektrische verbruikers (figuur 10), gaande van 0A – 16,65A.



Figuur 10 elektrische verbruikers

Bron: Eigen werk

Drie metingen per vermogensafname werden uitgevoerd. Per stroom afname wachtten we tot de temperatuur van de uitlaatgassen stabiliseerde, alvorens een meting te doen. Een temperatuursensor, VOLTKRAFT K101 thermometer (figuur 11) werd daarop aangesloten aan het begin van de uitlaat.

Aan de uitlaat bevond zich een samplebuis om de fijnstof, de NO en de NO₂ te meten. De stikstofoxides werden gemeten met een gasdetector, meer bepaald de gas-pro Crowcon (figuur 13).



Figuur 11 temperatuursensor

Bron: Eigen werk

Het fijnstof werd op dezelfde testbuis gemeten door de Dust Trak DRX 8533 (figuur 12).



Figuur 12 Fijnstof meting

Bron: Eigen werk



Figuur 13 NOx meting

Bron: Eigen werk

Bij de vervanging van het ene biobrandstofmengsel door de andere, werd de brandstoftank volledig geleegd en vervangen door de volgende testbrandstof. Bij het opstarten van de volgende testcyclus, wachtten we eerst totdat de leiding volledige ontdaan is van de vorige brandstof alvorens nieuwe metingen uit te voeren.

Tabel 7 Specificaties testmotor

JavacNanomag NM 7500 B (KM 186FA)	
Injection system	Direct injection
Type	Single cylinder
Cooling	Air cooled
Aspiration	Naturally aspirated
Bore(mm)	86
Stroke(mm)	70
Compression ratio	19

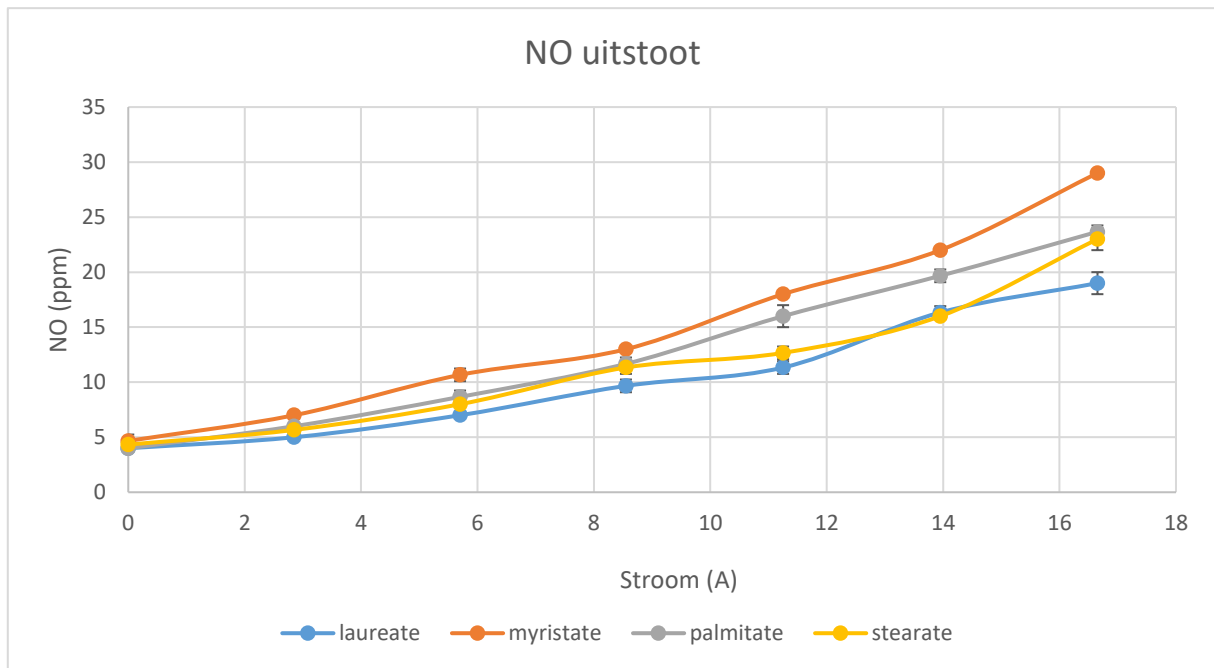
8. Resultaten metingen

8.1. NO

Tabel 8 Resultaten NO

Bron: Eigen werk

<u>Laureate</u>					
Stroom (A)				gemiddelde	standaardfout
0	4	4	4	4	0
2,85	5	5	5	5	0
5,7	7	7	7	7	0
8,55	10	9	10	9,666667	0,333333
11,25	11	11	12	11,333333	0,333333
13,95	16	17	16	16,333333	0,333333
16,65	20	19	18	19	0,57735
<u>Myristate</u>					
0	4	5	5	4,666667	0,57735
2,85	7	7	7	7	0
5,7	11	11	10	10,66667	0,57735
8,55	13	13	13	13	0
11,25	18	18	18	18	0
13,95	22	22	22	22	0
16,65	29	29	29	29	0
<u>Palmitate</u>					
0	4	4	4	4	0
2,85	6	6	6	6	0
5,7	8	9	9	8,666667	0,57735
8,55	12	11	12	11,66667	0,57735
11,25	15	16	17	16	1
13,95	19	20	20	19,66667	0,57735
16,65	24	24	23	23,66667	0,57735
<u>Stearate</u>					
0	4	4	5	4,333333	0,57735
2,85	6	5	6	5,666667	0,57735
5,7	8	8	8	8	0
8,55	12	11	11	11,33333	0,57735
11,25	13	13	12	12,66667	0,57735
13,95	16	16	16	16	0
16,65	22	23	24	23	1



Figuur 14 Grafiek resultaten NO

Bron: Eigen werk

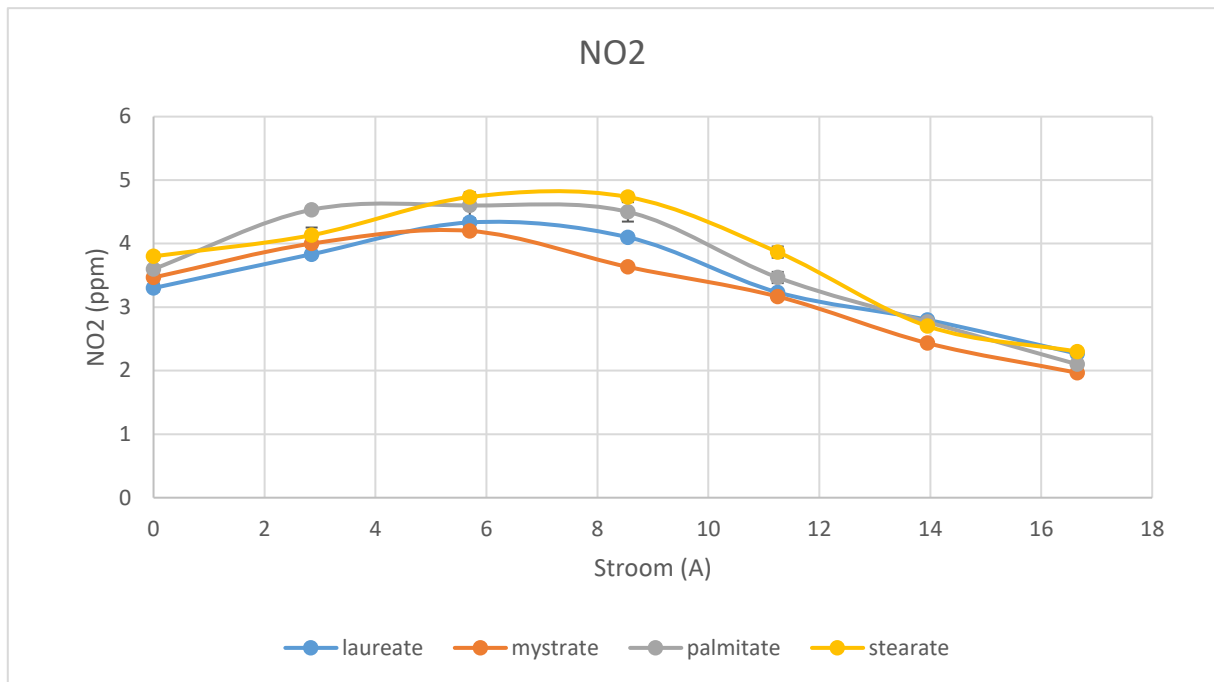
Het gemiddelde van de gemeten uitstoot wordt geplot in bovenstaande en komende grafieken. Hieruit kunnen we reeds waarnemen dat de stikstofoxide uitstoot zonder belasting voor alle vier de ketenlengtes vrijwel gelijk is. Naarmate de belasting stijgt, beginnen de eerdergenoemde uitstoten steeds meer te deviëren van elkaar. Bij maximale belasting, heeft myristate (C14) de hoogste uitstoot en laureate (C12) de laagste. De stikstof uitstoot bij palmitate (C16) en stearate (C18) oogen hetzelfde tot en met 8,55 A, waarna ze vervolgens uiteenlopen en bij maximale belasting op hetzelfde punt terug terecht komen. Bij 13,95 A is de uitstoot van stearate vrijwel gelijk aan de uitstoot van palmitate.

8.2. NO₂

Tabel 9 Resultaten NO₂

Bron: Eigen werk

<u>Laureate</u>					
Stroom (A)				gemiddelde	standaardfout
0	3,2	3,3	3,4	3,3	0,057735
2,85	3,9	3,8	3,8	3,833333	0,033333
5,7	4,4	4,4	4,2	4,333333	0,066667
8,55	4,1	4	4,2	4,1	0,057735
11,25	3,2	3,2	3,3	3,233333	0,033333
13,95	2,8	2,8	2,8	2,8	3,14E-16
16,65	2,3	2,3	2,2	2,266667	0,033333
<u>Myristate</u>					
0	3,3	3,5	3,6	3,466667	0,088192
2,85	4,1	4	3,9	4	0,057735
5,7	4,2	4,2	4,2	4,2	0
8,55	3,6	3,6	3,7	3,633333	0,033333
11,25	3,1	3,2	3,2	3,166667	0,033333
13,95	2,5	2,4	2,4	2,433333	0,033333
16,65	2	2	1,9	1,966667	0,033333
<u>Palmitate</u>					
0	3,6	3,5	3,7	3,6	0,057735
2,85	4,5	4,5	4,6	4,533333	0,033333
5,7	4,2	4,7	4,9	4,6	0,208167
8,55	4,7	4,2	4,6	4,5	0,152753
11,25	3,3	3,5	3,6	3,466667	0,088192
13,95	2,7	2,8	2,8	2,766667	0,033333
16,65	2,1	2,1	2,1	2,1	0
<u>Stearate</u>					
0	3,7	3,8	3,9	3,8	0,057735
2,85	4,3	3,9	4,2	4,133333	0,120185
5,7	4,7	4,7	4,8	4,733333	0,033333
8,55	4,8	4,8	4,6	4,733333	0,066667
11,25	4	3,9	3,7	3,866667	0,088192
13,95	2,7	2,7	2,7	2,7	3,14E-16
16,65	2,3	2,3	2,3	2,3	0



Figuur 15 Grafiek NO2 resultaten

Bron: Eigen werk

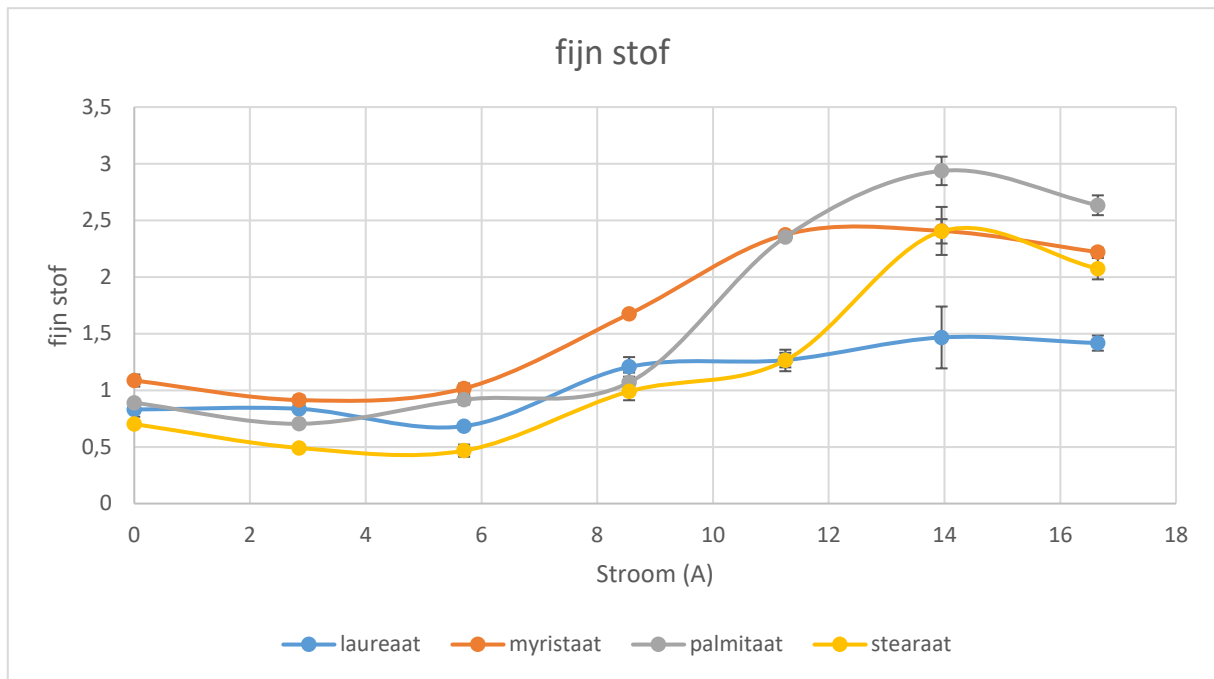
We kunnen reeds concluderen dat het percentage NO uitstoot van de totale NO_x het hoogste ligt. Wanneer er geen belasting is aangesloten, zijn de verschillen tussen de NO_2 uitstoot van de verschillende ketenlengtes zeer klein. Laureate komt op de laatste plek voor minste uitstoot, met myrstate op de 3^{de} plek, palmitate op de 2^{de} en stearate op de eerste plaats in het begin van de metingen. De uitstoot van Palmitate klimt het meest tussen 0 en 2,85 A. Vervolgens daalt voorgenoemde vetzuur en neemt stearate wederom de leiding in hoogste uitstoot tussen de 2,85 en 5,7 A. Rondom de 8,55 A ogen de verschillen van de NO_2 uitstoot tussen de vier verschillende additieven het grootst, het is ook rondom dit punt dat een daling in uitstoot te waarnemen is bij alle vier de vetzuren tot aan 16,65 A. Het verschil in emissie bij 16,65 A is vrijwel verwaarloosbaar.

8.3. PM

Tabel 10 Resultaten PM

Bron: Eigen werk

<u>Laureate</u>					
Stroom (A)				gemiddelde	standaardfout
0	0,843	0,935	0,714	0,830667	0,064095
2,85	0,81	0,861	0,838	0,836333	0,014746
5,7	0,683	0,73	0,637	0,683333	0,026847
8,55	1,04	1,25	1,33	1,206667	0,086474
11,25	1,35	1,14	1,31	1,266667	0,064377
13,95	1,52	1,91	0,969	1,466333	0,272965
16,65	1,36	1,34	1,55	1,416667	0,066916
<u>Myristate</u>					
0	0,988	1,17	1,1	1,086	0,053003
2,85	0,992	0,886	0,863	0,913667	0,039725
5,7	0,929	1,06	1,06	1,016333	0,043667
8,55	1,66	1,67	1,69	1,673333	0,008819
11,25	2,34	2,4	2,38	2,373333	0,017638
13,95	2,21	2,18	2,83	2,406667	0,211844
16,65	2,29	2,16	2,21	2,22	0,037859
<u>Palmitate</u>					
0	0,892	0,897	0,88	0,889667	0,005044
2,85	0,734	0,722	0,657	0,704333	0,023919
5,7	1	0,886	0,865	0,917	0,04194
8,55	1,22	0,916	1,07	1,068667	0,08776
11,25	2,31	2,41	2,34	2,353333	0,029627
13,95	2,74	3,17	2,9	2,936667	0,125477
16,65	2,7	2,46	2,74	2,633333	0,087433
<u>Stearate</u>					
0	0,754	0,679	0,673	0,702	0,026058
2,85	0,472	0,504	0,498	0,491333	0,009821
5,7	0,364	0,495	0,543	0,467333	0,053492
8,55	1,13	0,979	0,861	0,99	0,077848
11,25	1,2	1,14	1,45	1,263333	0,094927
13,95	2,53	2,49	2,19	2,403333	0,10729
16,65	2	2,26	1,96	2,073333	0,094045



Figuur 16 Grafiek resultaten fijnstof

Bron: Eigen werk

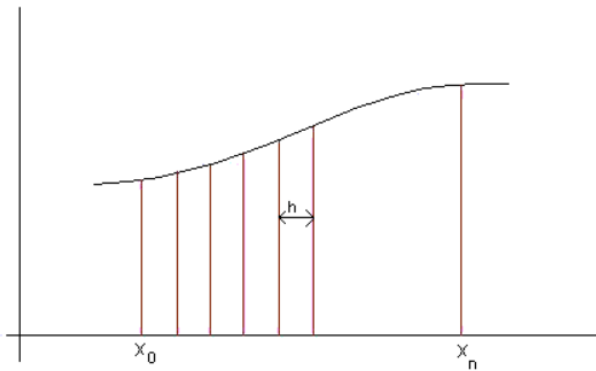
Een klein verschil onder de additieven is te zien bij een lagere belasting. De uitstoot blijft vrij stabiel tot en met 5,7 A. Na 5,7 A ontstaat er een stijging in uitstoot en zijn er grofweg twee mijlpalen te onderscheiden in de grafiek op 8,55 A en 11,25 A. Rondom de 8,55 A zijn de verschillen in uitstoot tussen laureaat, palmitaat en stearaat relatief klein. Het verschil tussen voorgenoemde vetzuren en myristaat is daarentegen relatief groot. Tussen de 8,55 A en 11,25 A stijgt de uitstoot van palmitaat en komt gelijk te staan met myristaat. Palmitaat blijft vervolgens stijgen, waarbij myristaat een lichte daling kent tot de 16,65 A. Op 11,25 A staan laureaat en stearaat op hetzelfde niveau. Na de 11,25 A kent stearaat een hoge stijging tot 13,95 A en daalt vervolgens tot het einde. Laureaat kent tussen de 11,25 A en 16,65 A een zeer lichte stijging maar stoot uiteindelijk het minste fijnstof uit bij hogere belasting.

9. Statistische analyse

9.1. AUC

Vanuit de grafieken kunnen we niet concluderen welk additief over de totale meting de grootste uitstoot heeft. Om de cumulatieve uitstoot van de motor over het gehele vermogen te interpreteren, werd de Area Under the Curve (AUC) berekend voor elke reeks metingen. Voor elke combinatie ketenlengte/uitstoot zijn er dus drie AUC waardes. De AUC is het gebied onder de geplote curve en kan op twee manieren worden berekend: De trapezium regel of door het nemen van de integraal van de trendlijn van de curve.

- Trapezium regel:



Als we de oppervlakte onder een kromme tussen de punten x_0 en x_n willen vinden, verdelen we dit interval in kleinere intervallen met elk lengte h .

De oppervlakte wordt aansluitend berekend door de volgende formule:

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \frac{1}{2} h(y_0 + y_n) + 2(y_1 + y_2 + \dots + y_{n-1})$$

Hierbij is: $y_0 = f(x_0)$, $y_1 = f(x_1)$... $y_n = f(x_n)$

- Integraal van de trendlijn:

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx$$

De tabellen op de volgende bladzijde zijn gebaseerd op de onbewerkte data door middel van de trapezium regel en uitgezet op een boxplot. De molaire waarde is enkel weergegeven op de boxplot.

9.1.1. AUC NO, NO₂ en PM (onbewerkte data)

Tabel 11 AUC NO, NO₂, PM onbewerkte data

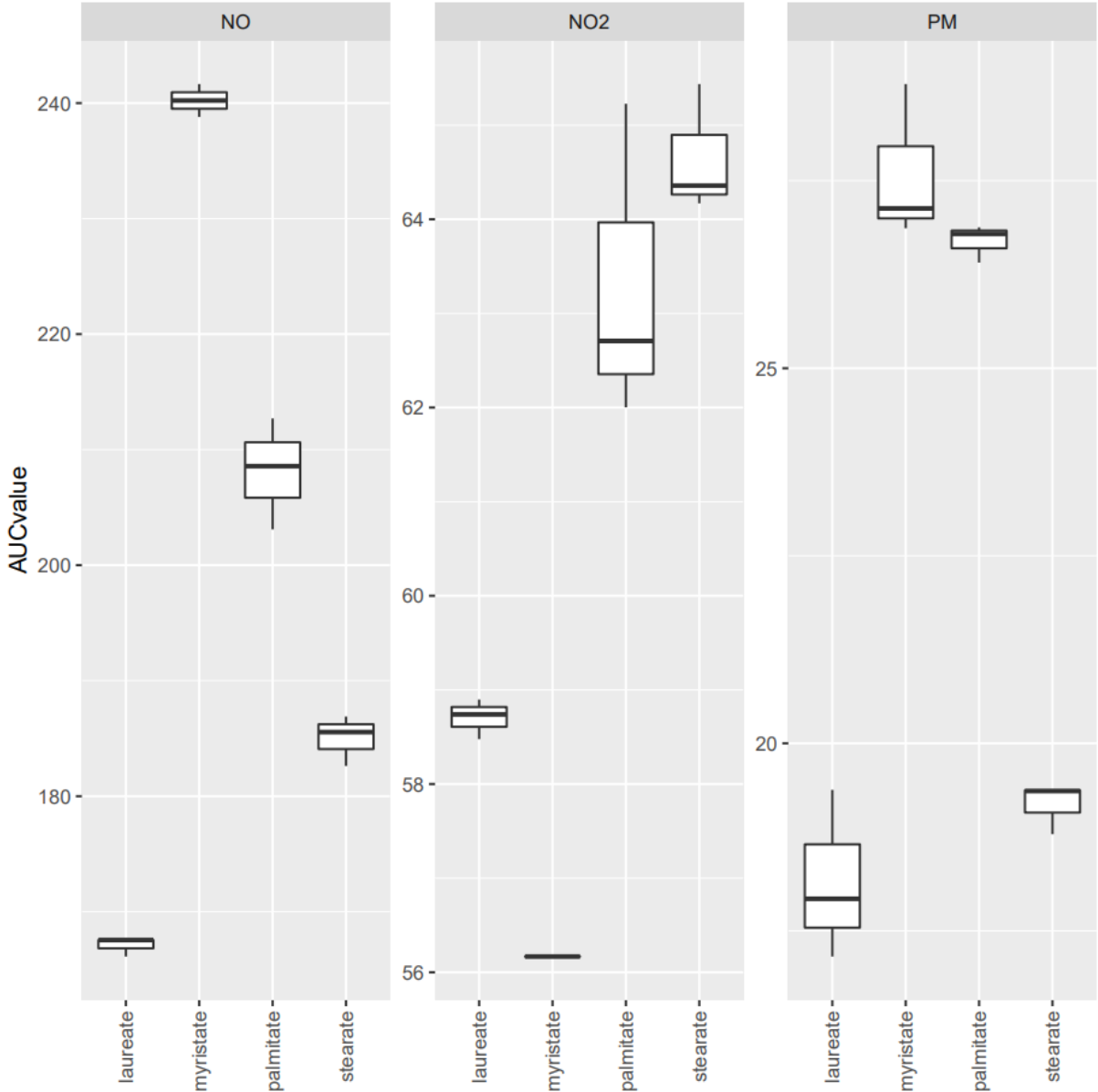
Bron: eigen werk

<u>NO</u>	Laureate	myristate	palmitate	Stearate
	12,825	16,625	14,25	14,25
	17,1	25,175	20,9	19,475
	23,75	33,725	28,975	27,55
	28,35	41,85	37,35	32,4
	37,35	54	48,15	38,7
	47,7	68,85	58,5	52,65
Totaal	167,075	240,225	208,125	185,025

<u>NO₂</u>	Laureate	myristate	Palmitate	Stearate
	10,165	10,64	11,59	11,305
	11,6375	11,685	13,015	12,635
	12,0175	11,1625	12,9675	13,49
	9,9	9,18	10,755	11,61
	8,145	7,56	8,415	8,865
	6,84	5,94	6,57	6,75
Totaal:	58,705	56,1675	63,3125	64,655

<u>PM</u>	Laureaat	myristate	Palmitaat	Stearate
	2,375475	2,849525	2,27145	1,7005
	2,165525	2,75025	2,3104	1,3661
	2,69325	3,832775	2,829575	2,0767
	3,339	5,463	4,6197	3,042
	3,68955	6,453	7,1415	4,95
	3,89205	6,246	7,5195	6,0435
Totaal:	18,15485	27,59455	26,69213	19,1788

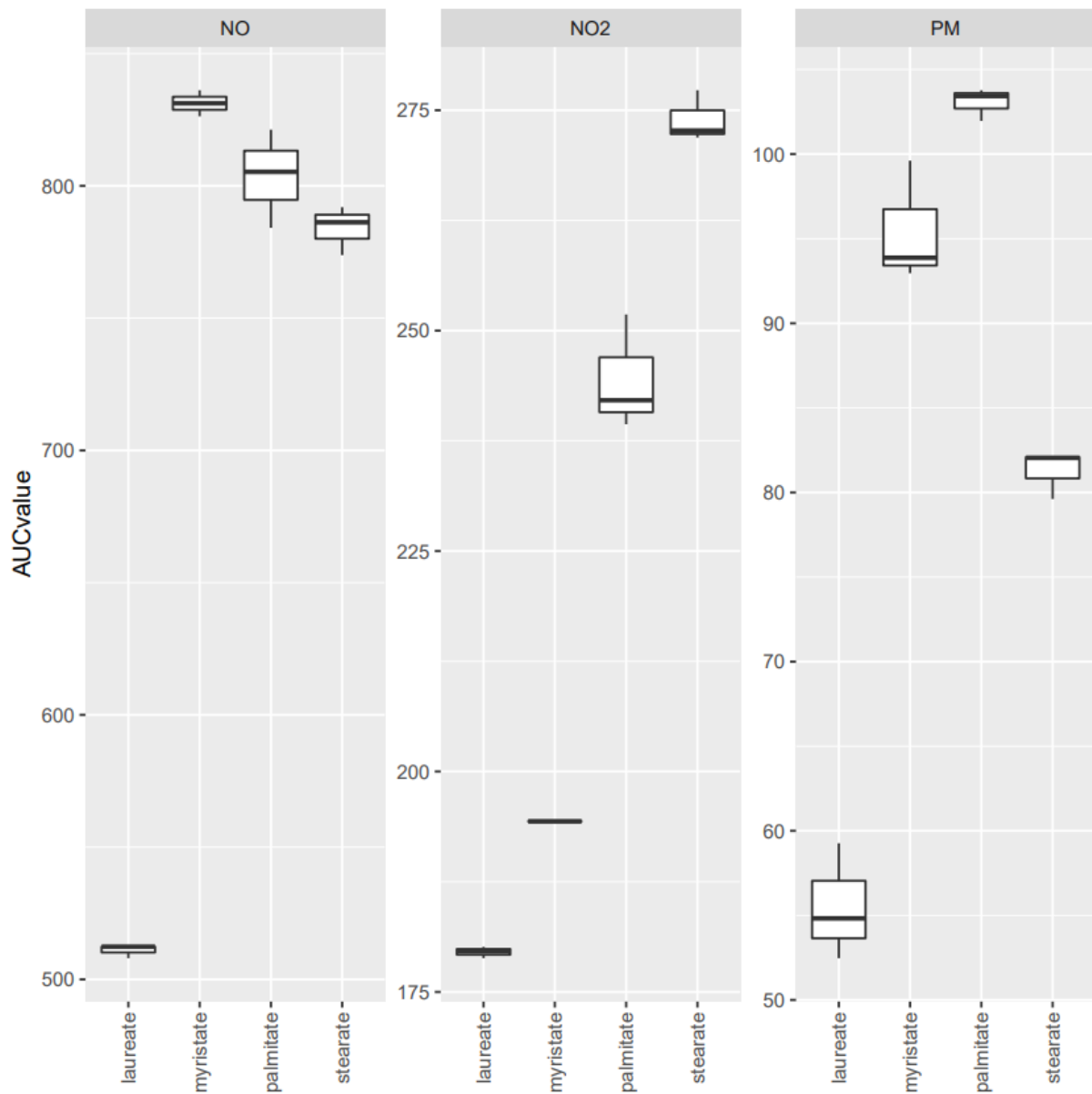
9.1.2. Box plot AUC onbewerkte data



Figuur 17 Boxplot AUC NO, NO2, PM onbewerkte data

Bron: Fransen (2022)

9.1.3. Boxplot AUC molar data



Figuur 18 Boxplot AUC NO, NO2, PM molaire data

Bron: Fransen (2022)

10. One way ANOVA

ANOVA staat voor 'Analysis of Variance' en test al dan niet of er een significant verschil bestaat in de gemiddelden tussen minimum drie groepen. In tegenstelling tot de t-toets die slechts twee groepen vergelijkt. Bij de ANOVA-test start men gewoonlijk bij het opstellen van de nul – en alternatieve hypothese. Uitgaande van dit onderzoek, worden de hypothesen als volgt opgesteld:

$$H_0: \mu_{C12} = \mu_{C14} = \mu_{C16} = \mu_{C18}$$

$$H_1: \text{minsten 2 groepen verschillen van elkaar}$$

* H_0 wordt getest op alle emissies (NO, NO₂ en PM)

De nul hypothese wordt verworpen afhankelijk van de P-waarde. De P-waarde geeft de kans/mogelijkheid weer dat de nulhypothese klopt met als referentwaarde het significantieniveau α en ligt meestal tussen de 5% en de 1%. Dit leidt ons tot de volgende conclusie:

$$P > \alpha; \text{accepteer } H_0$$

$$P < \alpha; \text{verwerp } H_0$$

Om te testen of de uitstoot zowel voor NO, NO₂ en PM tussen de vier additieven verschillen toonden, werd eerst een eenzijdige ANOVA uitgevoerd om de nulhypothese te testen en te onderzoeken of de uitlaat tussen de additieven gelijk zijn. Alle P-waarden van de eenzijdige ANOVA zijn significant voor alle emissies. Dit betekent dat er verschillen zijn tussen de emissies bij de vier verschillende vetzuren. Na de ANOVA test weten we echter nog niet waar deze verschillen exact liggen.

10.1. ANOVA resultaten (onbewerkte data)

		Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
ketenlengteNO		3	8977	2992,2	390,2	5.21e-09	***
Residuals		8	61	7,7			

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

		Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
ketenlengteNO2		3	129,44	43,15	254,3	2.84e-08	***
Residuals		8	1,36	0,14			

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

		Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
ketenlengtePM		3	218,35	72,78	114,8	6.47e-07	***
Residuals		8	5,07	0,63			

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

- **Df = degrees of freedom :**
 - Ketenlengte: #groepen - 1
 - Residuals: #metingen - #groepen
- **Sum Sq = Sum of squares :**
 - Is de som van de kwadraten van de data min het totale gemiddelde van alle data en vertegenwoordigt de totale variatie tussen de groepsgemiddelden en het totale gemiddelde.
- **Mean Sq = het gemiddelde van de sum of squares:**
 - Sum of squares delen door de degrees of freedom.
- **F value:**
 - Berekend door de 'Mean Sq; ketenlengte' te delen door de 'Mean Sq; Residuals'.

De drie ANOVA testen laten duidelijk zien dat op de onbewerkte data, zowel voor NO, NO₂, als PM een sterk significant verschil bestaat tussen 2 of meerdere gemiddelden van de AUC. De P waarde is <5% voor elke groep: NO met $F(3,8) = 390,2$ en $P = 2.84e-08$; NO₂ met $F(3,8) = 254,3$ en $P = 2.84e-08$ en PM met $F(3,8) = 114,8$ en $P = 6.47e-07$. Het programma waarop de ANOVA is berekend, is te vinden in de annex. De ANOVA testen voor de molaire data was ook sterk significant: deze testen werden uitgevoerd door Mr. E. Fransen. Om verder te analyseren welke additieven van elkaar verschillen, is een post hoc analyse met een Tukey correctie uitgevoerd.

11. Post hoc analyse: Tukey test¹

Wanneer een ANOVA test significant is, heb je een vervolgtest nodig om te achterhalen welke groepen specifiek van elkaar verschillen. Hiervoor gebruiken we 'Tukey's honest significant difference (HSD)' test. De Tukey test vergelijkt de gemiddelde van elke groep en onderzoekt in hoeverre het verschil tussen respectievelijke groepen al dan niet significant is (pairwise comparison). In wezen is de Tukey test een t-test met het verschil dat the Tukey test de family-wise error rate (FWER) corrigeert. In de statistieken is de FWER de kans op een of meer valse ontdekkingen of type 1 fouten. Een type 1 fout is de valse verwerping van een nulhypothese. In het vervolg van het hoofdstuk worden de resultaten van de Tukey test weergegeven van zowel de onbewerkte data als de molaire data. Deze worden vervolgens met elkaar vergeleken.

11.1. NO

11.1.1. Onbewerkte data (massa)

Simultaneous Tests for General Linear Hypotheses

Multiple Comparisons of Means: Tukey Contrasts

Fit: `lm(formula = AUCvalue ~ additive, data = tmp)`

Linear Hypotheses:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
myristate - laureate == 0	73.150	2.261	32.352	< 1e-04	***
palmitate - laureate == 0	41.050	2.261	18.155	< 1e-04	***
stearate - laureate == 0	17.950	2.261	7.939	0.000176	***
palmitate - myristate == 0	-32.100	2.261	-14.197	< 1e-04	***
stearate - myristate == 0	-55.200	2.261	-24.413	< 1e-04	***
stearate - palmitate == 0	-23.100	2.261	-10.216	< 1e-04	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Adjusted p values reported -- single-step method)

Tukey's HSD test op de onbewerkte data vond dat het verschil in gemiddelden AUC tussen elke ketenlengte sterk significant is. We kunnen bijgevolg concluderen dat:

$$C12 < C18 < C16 < C14$$

¹ Post hoc tukey berekeningen zijn uitgevoerd door E. Fransen

11.1.2. Molaire data

Simultaneous Tests for General Linear Hypotheses

Multiple Comparisons of Means: Tukey Contrasts

Fit: `lm(formula = AUCvalue ~ additive, data = tmp)`

Linear Hypotheses:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
myristate - laureate == 0	320.296	8.776	36.496	< 0.001	***
palmitate - laureate == 0	292.639	8.776	33.345	< 0.001	***
stearate - laureate == 0	273.072	8.776	31.115	< 0.001	***
palmitate - myristate == 0	-27.657	8.776	-3.151	0.05384	.
stearate - myristate == 0	-47.224	8.776	-5.381	0.00279	**
stearate - palmitate == 0	-19.567	8.776	-2.230	0.19467	

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
(Adjusted p values reported -- single-step method)

Tukey's HSD test op de molaire data geeft aan dat er geen significant verschil is tussen stearate en palmitate ($p = 0,19467$), en slechts een klein significant verschil tussen palmitate en myristate ($p = 0,05384$). Er is wel een sterk significant verschil tussen laureate en de rest.

We kunnen bijgevolg concluderen dat:

$$C12 < C14 < C16 = C18$$

Er zijn wel degelijk verschillen tussen de testen op de onbewerkte en molaire data. Na de test op de onbewerkte data valt een sterk verschil te appreciëren tussen alle additieven. Bij de molaire data worden de emissies van de vetzuren opgedeeld in 2 groepen: laureate tegenover myristate, palmitate en stearate. We kunnen ook concluderen dat laureate de kleinste uitstoot heeft over het gehele vermogen voor zowel de onbewerkte als de molaire data.

11.2. NO₂

11.2.1. Onbewerkte data (massa)

Simultaneous Tests for General Linear Hypotheses

Multiple Comparisons of Means: Tukey Contrasts

Fit: lm(formula = AUCvalue ~ additive, data = tmp)

Linear Hypotheses:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
myristate - laureate == 0	-2.5375	0.7514	-3.377	0.03926	*
palmitate - laureate == 0	4.6075	0.7514	6.132	0.00134	**
stearate - laureate == 0	5.9500	0.7514	7.918	< 0.001	***
palmitate - myristate == 0	7.1450	0.7514	9.509	< 0.001	***
stearate - myristate == 0	8.4875	0.7514	11.295	< 0.001	***
stearate - palmitate == 0	1.3425	0.7514	1.787	0.34531	

Signif. Codes : 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
(Adjusted p values reported - single-step method)

Tukey's HSD test uitgevoerd op de onbewerkte data van de additieven vond een sterk significant verschil tussen de gemiddelde uitstoot van palmitate-laureate ($p < 0,001$), palmitate-myristate ($p < 0,001$) en stearate-myristate ($p < 0,001$). Het verschil in uitstoot tussen myristate en laureate is kleiner, maar wel significant ($p = 0,03926$). Het verschil tussen de uitstoot van stearate en palmitate zijn echter niet significant ($p = 0,34531$). We kunnen bijgevolg concluderen dat:

$$C14 < C12 < C16 = C18$$

11.2.2. Molaire data

Simultaneous Tests for General Linear Hypotheses

Multiple Comparisons of Means: Tukey Contrasts

Fit: lm(formula = AUCvalue ~ additive, data = tmp)

Linear Hypotheses:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
myristate - laureate == 0	14.825	2.935	5.052	0.00432	**
palmitate - laureate == 0	64.924	2.935	22.122	< 0.001	***
stearate - laureate == 0	94.436	2.935	32.178	< 0.001	***
palmitate - myristate == 0	50.099	2.935	17.071	< 0.001	***
stearate - myristate == 0	79.611	2.935	27.127	< 0.001	***
stearate - palmitate == 0	29.512	2.935	10.056	< 0.001	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

(Adjusted p values reported -- single-step method)

Tukey's HSD test op de molaire data vond dat het verschil in gemiddelden AUC tussen elke ketenlengte sterk significant is. We kunnen bijgevolg concluderen dat:

$$C12 < C14 < C16 < C18$$

Tussen beide testen zijn er wederom verschillen. Myristate vertoont de laagste gemiddelde emissie bij de onbewerkte data. Bij de molaire data heeft echter laureate de laagste uitstoot. Hierbij kunnen we een correlatie zien tussen de ketenlengte en de NO₂ uitstoot bij Tukey's test op de molaire data. Dit is nochtans niet zo bij de onbewerkte. Ook geldt voor de onbewerkte data dat de uitstoot gelijk is bij toevoeging van palmitate of stearate.

11.3. PM

11.3.1. Onbewerkte data (massa)

Simultaneous Tests for General Linear Hypotheses

Multiple Comparisons of Means: Tukey Contrasts

Fit: `lm(formula = AUCvalue ~ additive, data = tmp)`

Linear Hypotheses:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
myristate - laureate == 0	9.4397	0.6501	14.521	<0.001	***
palmitate - laureate == 0	8.5373	0.6501	13.133	<0.001	***
stearate - laureate == 0	1.0239	0.6501	1.575	0.442	
palmitate - myristate == 0	-0.9024	0.6501	-1.388	0.539	
stearate - myristate == 0	-8.4157	0.6501	-12.946	<0.001	***
stearate - palmitate == 0	-7.5133	0.6501	-11.558	<0.001	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
(Adjusted p values reported -- single-step method)

Tukey's test op de onbewerkte data splits de vetzuren in 2 groepen, waarbij het verschil tussen laureate–stearate ($p = 0,442$) en het verschil tussen palmitate–myristate ($p = 0,539$) niet significant zijn. We kunnen bijgevolg concluderen dat:

$$C12 = C18 < C16 = C14$$

11.3.2. Molaire data

Simultaneous Tests for General Linear Hypotheses

Multiple Comparisons of Means: Tukey Contrasts

Fit: `lm(formula = AUCvalue ~ additive, data = tmp)`

Linear Hypotheses:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
myristate - laureate == 0	39.963	2.156	18.537	<0.001	***
palmitate - laureate == 0	47.539	2.156	22.051	<0.001	***
stearate - laureate == 0	25.747	2.156	11.943	<0.001	***
palmitate - myristate == 0	7.576	2.156	3.514	0.0325	*
stearate - myristate == 0	-14.217	2.156	-6.594	<0.001	***
stearate - palmitate == 0	-21.792	2.156	-10.108	<0.001	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Tukey's test op de molaire data vond dat alle verschillen tussen de ketenlengtes sterk significant waren, behalve het verschil tussen, hoewel significant, palmitate en myristate ($p = 0,0325$) veel kleiner is. Vanuit de test kunnen we vervolgens concluderen dat:

$$C12 < C18 < C14 < C16$$

Tussen beide resultaten zijn er enkele verschillen. Nochtans is de fijnstofuitstoot van laureate in beide gevallen het laagst. Bij de onbewerkte data is de uitstoot tussen laureate en steareate niet verschillend en hoewel de uitstoot van stearate de tweede laagste fijnstof uitstoot volgens de molaire data, zijn de verschillen tussen laureate en stearate sterk significant. Ook geldt dat er geen verschil is tussen myristate en palmitate voor de onbewerkte data. Bij de molaire data, stoot palmitate gemiddeld het meeste fijnstof uit.

12. Regressieanalyse

In de regressieanalyse wordt er gekeken of er een verband bestaat tussen een afhankelijke variabele (gemiddelde uitstoot over een reeks vermogen) en één of meerdere onafhankelijke variabele (De ketenlengte). Het lineair effect van de ketenlengte werd bestudeerd door middel van het lineair model. Over het algemeen, is er geen lineaire trend tussen de uitstoot en de ketenlengte, behalve voor de NO₂ uitstoot bij de molaire data.

Coefficients NO₂:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(intercept)	-26.982	16.765	-1.609	0.139	
chainLength	16.670	1.105	15.080	3.32e-08	***

Vergelijking: AUC-NO₂ = -26,982 + 16,670x

Voor de NO₂ molaire data, stijgt de uitstoot lineair met de ketenlengte. $\beta_1 = 16,670$ en $p = 3.32e-08$ en de factor is sterk significant. Dit wil zeggen dat voor een stijging van 1 in ketenlengte stijgt de AUC met 16,67 eenheden.

Voor de NO uitstoot en fijnstof uitstoot, wordt er gebruik gemaakt van de polynomiale regressie die wordt gebruikt wanneer de relatie tussen de afhankelijke variabele en de onafhankelijke variabele non-lineair is. Een dergelijk model voor één enkele onafhankelijke variabele x , is:

$$y = \beta_0 + \beta_1x + \beta_2x^2 + \dots + \beta_nx^n + \varepsilon$$

Voor NO, een 3^{de} graad polynoom werd opgesteld:

Coefficients NO:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	-2.866e+04	1.888e+03	-15.18	3.52e-07	***
chainLength	5.623e+03	3.862e+02	14.56	4.86e-07	***
chainLength1	-3.550e+02	2.603e+01	-13.64	8.03e-07	***
chainLength2	7.418e+00	5.782e-01	12.83	1.29e-06	***

Vergelijking: AUC-NO = -2,87e+04 + 5,62e+03x - 3,56e+02x² + 7,42x³

Voor PM, was de relatie kwadratisch:

Coefficient PM:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(intercept)	-828.9215	40.3093	-20.56	7.10e-09	***
chainLength	120.0328	5.4651	21.96	3.97e-09	***
ChainLength2	-3.8597	0.1818	-21.23	5.37e-09	***

Vergelijking: $AUC-PM = -828,92 + 120,03x - 3,86x^2$

Voor zowel de NO als de PM -op basis van de molaire data- zijn alle coëfficiënten sterk significant en alhoewel er geen lineaire trend is, kunnen we uit de modellen constateren dat de ketenlengte een onrechtstreekse invloed heeft op de gemiddelde AUC.

13. Conclusie

Vanuit de oorspronkelijke grafieken, viel nog weinig te concluderen wat betreft de invloed van de ketenlengte op de NO, NO₂ en PM. We zien dat voor NO, laureate het laagste uitstoot en myristate de hoogste heeft. Voor NO₂ kunnen we besluiten dat de uitstoot daalt bij hogere vermogens. Het verschil in de respectievelijke uitstoot tussen de vier verschillende vetzuren oogt het hoogst rondom de 8,55A. Voor het fijnstof zijn de verschillen tussen de vier vetzuren zeer klein en worden groter bij hogere belasting. Stearate heeft hierbij de laagste uitstoot tot 11,25A. Bij hogere belasting stootte laureate het minste uit.

Om een beeld te krijgen wat de gemiddelde uitstoot over het gehele vermogen bedraagt, werd de 'Area Under the Curve' berekend voor zowel de onbewerkte data als de molaire data. Op deze waardes werden vervolgens de statistieken uitgevoerd. De ANOVA-test wees uit dat voor beide vormen van data er sterk significante verschillen zijn tussen minimum 2 gemiddelde AUC. Dat brengt ons tot de post hoc analyse voor een pair wise comparison. De molaire data en de onbewerkte data werden vervolgens met elkaar vergeleken en uitgewerkt in de tabel hieronder:

Tabel 12 Resultaten verschillen onbewerkte - en molaire data

Bron: Eigen werk

Emissies	Onbewerkte data	Molaire data
NO	C12 < C18 < C16 < C14	C12 < C14 < C16 = C18
NO₂	C14 < C12 < C16 = C18	C12 < C14 < C16 < C18
PM	C12 = C18 < C16 = C14	C12 < C18 < C14 < C16

Vanuit de Tukey test kunnen we al zeggen dat voor zowel NO, NO₂ en PM, lagere ketenlengtes (C12) gunstiger zijn voor zowel de onbewerkte data als de molaire data. Bij de regressieanalyse van de molaire data, was er enkel een lineair verband te vinden bij NO₂. Elders is geen lineair verband te observeren tussen de additieven. Op basis van deze resultaten heeft de ketenlengte wel een gevolg op de uitstoot. Dit effect is echter onrechtstreeks. De oorzaak tussen de verschillen zal waarschijnlijk te maken hebben met een combinatie van verschillende fysische eigenschappen van de brandstof die elkaar tegenwerken of complementeren als gevolg van de verandering in ketenlengte. Het is om deze reden interessant om in toekomstig onderzoek de focus te leggen op de fysische

eigenschappen van de brandstof die de NO_x en de PM beïnvloeden en te trachten achterhalen wat de relatie is met de vetzuurconfiguratie voor zowel onverzadigde vetzuren als de ketenlengte van verzadigde vetzuren.

14. Bronnen

Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *10th International Conference on Sustainable Energy Technologies (SET 2011)*, 63, 138–148.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>

Anwar, M. (2021). Biodiesel feedstocks selection strategies based on economic, technical, and sustainable aspects. *Fuel*, 283, 119204. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119204>

Aro, E.-M. (2015). From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio*, 45, 24–31. <https://doi.org/10.1007/s13280-015-0730-0>

Awosusi, A. A., Adebayo, T. S., Altuntaş, M., Agyekum, E. B., Zawbaa, H. M., & Kamel, S. (2022). The dynamic impact of biomass and natural resources on ecological footprint in BRICS economies: A quantile regression evidence. *Energy Reports*, 8, 1979–1994.

<https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.01.022>

Ban-Weiss, G., Chen, J. Y., Buchholz, B., & Dibble, R. (2007). A Numerical Investigation into the Anomalous Slight NO_x Increase When Burning Biodiesel—A New (Old) Theory. *Fuel Processing Technology*, 88, 659–667. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.007>

Baskar, P., & Senthilkumar, A. (2016). Effects of oxygen enriched combustion on pollution and performance characteristics of a diesel engine. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(1), 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.08.011>

Fazal, M. A., Haseeb, A. S. M. A., & Masjuki, H. H. (2011). Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1314–1324.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.004>

Giakoumis, E. G., & Sarakatsanis, C. K. (2018). Estimation of biodiesel cetane number, density, kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition. *Fuel*, 222, 574–585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.187>

Goulding Carrol, S. (2022, april 8). Biofuels' impact on food security debate resurfaces amid Ukraine war. *Euractiv*. <https://www.euractiv.com/section/biofuels/news/biofuels-impact-on-food-security-debate-resurfaces-amid-ukraine-war/>

Graboski, M. S., McCormick, R. L., Alleman, T. L., & Herring, A. M. (2003). Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine: Final Report; Report 2 in a Series of 6 (NREL/SR-510-31461). National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States). <https://doi.org/10.2172/15003583>

Heywood, J. B. (1988). Internal combustion engine fundamentals. New York : McGraw-Hill, [1988] ©1988.

international Energy Agency. (2022). Transport: Improving the sustainability of passenger and freight transport. <https://www.iea.org/topics/transport>

Jacob, A., Ashok, B., Vignesh, R., Balusamy, S., & Alagumalai, A. (2022). Chapter 3—NO_x and PM trade-off in IC engines. In B. Ashok (Red.), *NO_x Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines* (pp. 69–93). *Elsevier*.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823955-1.00003-6>

Kumbhar, V., Pandey, A., Sonawane, C. R., El-Shafay, A. S., Panchal, H., & Chamkha, A. J. (2022). Statistical analysis on prediction of biodiesel properties from its fatty acid composition. *Case Studies in Thermal Engineering*, *30*, 101775.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.101775>

Lapuerta, M., Armas, O., & Rodríguez-Fernández, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, *34*(2), 198–223.
<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2007.07.001>

Lichtenstein, A. H. (2013). Fats and Oils. In B. Caballero (Red.), *Encyclopedia of Human Nutrition* (Third Edition) (pp. 201–208). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375083-9.00097-0>

Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. (2011). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*, *88*(4), 1020–1031.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.029>

Mao, G., Shi, K., Zhang, C., Chen, S., & Wang, P. (2020). Experimental research on effects of biodiesel fuel combustion flame temperature on NO_x formation based on endoscope high-speed photography. *Journal of the Energy Institute*, *93*(4), 1399–1410.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.01.002>

Mccormick, R. L., Tennant, C. J., Hayes, R. R., Black, S., Ireland, J., Mcdaniel, T., Williams, A., Frailey, M., & Sharp, C. A. (2005). Regulated Emissions from Biodiesel Tested in Heavy-Duty Engines Meeting 2004 Emission Standards. 2005-01-2200. <https://doi.org/10.4271/2005-01-2200>

Mohan, S., Dinesha, P., & Bekal, S. (2021). NO_x reduction of biodiesel engine using pongamia ester with oleic acid and optimization of operating conditions using particle swarm optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(52), 26665–26676.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.124>

Mohankumar, S., & Senthilkumar, P. (2017). Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *80*, 1227–1238. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.133>

Mohiddin, M. N. B., Tan, Y. H., Seow, Y. X., Kansedo, J., Mubarak, N. M., Abdullah, M. O., Chan, Y. S., & Khalid, M. (2021). Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *98*, 60–81. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.036>

Mueller, C., Boehman, A., & Martin, G. (2009). An Experimental Investigation of the Origin of Increased NO_x Emissions When Fueling a Heavy-Duty Compression-Ignition Engine with Soy Biodiesel. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2, 789–816. <https://doi.org/10.4271/2009-01-1792>

Nguyen, V. H., & Pham, P. X. (2015). Biodiesels: Oxidizing enhancers to improve CI engine performance and emission quality. *Fuel*, 154, 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.004>

Pinzi, S., Rounce, P., Herreros, J. M., Tsolakis, A., & Pilar Dorado, M. (2013). The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. *10th Japan/China Symposium on Coal and C1 Chemistry*, 104, 170–182. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.056>

Puhan, S., Nagarajan, G., Vedaraman, N., & Ramabramham, B. V. (2007). Mahua Oil (Madhuca Indica Oil) Derivatives as a Renewable Fuel for Diesel Engine Systems in India: A Performance and Emissions Comparative Study. *International Journal of Green Energy*, 4(1), 89–104. <https://doi.org/10.1080/15325000601015627>

Raman, L. A., Deepanraj, B., Rajakumar, S., & Sivasubramanian, V. (2019). Experimental investigation on performance, combustion and emission analysis of a direct injection diesel engine fuelled with rapeseed oil biodiesel. *Fuel*, 246, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.106>

REN21. (2022). Renewables 2022: Global status report. https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf

Sajjadi, B., Raman, A. A. A., & Arandiyan, H. (2016). A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 62–92. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.035>

Schönborn, A., Ladommatos, N., Williams, J., Allan, R., & Rogerson, J. (2009). The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. *Combustion and Flame*, 156(7), 1396–1412. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.011>

Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Kumar Sharma, P., & Jhalani, A. (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 262, 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>

Szybist, J. P., Boehman, A. L., Taylor, J. D., & McCormick, R. L. (2005). Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect. *Biodiesel Processing and Production*, 86(10), 1109–1126. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.006>

Tat, M., & Gerpen, J. (2003a). Fuel Property Effects on Biodiesel. <https://doi.org/10.13031/2013.15048>

Tat, M., & Gerpen, J. (2003b). Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing: Final Report; Report 4 in a Series of 6. <https://doi.org/10.2172/15003584>

Thangarasu, V., & Anand, R. (2019). Chapter 17—Comparative evaluation of corrosion behavior of Aegle Marmelos Correa diesel, biodiesel, and their blends on aluminum and mild steel metals. In A. K. Azad & M. Rasul (Red.), *Advanced Biofuels* (pp. 443–471). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102791-2.00017-9>

Varghese, G., Saeed, K., Lu, X., & Rutt, K. J. (2022). Effects of biodiesel degree of unsaturation, chain length and physical properties on tailpipe oxides of nitrogen (NOx). *Journal of the Energy Institute*, *105*, 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.10.001>

Wang, Y., Liu, H., & Lee, C.-F. F. (2016). Particulate matter emission characteristics of diesel engines with biodiesel or biodiesel blending: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *64*, 569–581. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.062>

15. Annex

```
> ketenlengteNO = c(rep("laureaat", 3), rep("Myristaat", 3), rep("palmitaat", 3), rep("stearaat", 3))
> my.data = cbind(AUC_NO, as.factor(ketenlengteNO))
> my.data
      AUC_NO
[1,] 167.550 1
[2,] 166.125 1
[3,] 167.550 1
[4,] 240.225 2
[5,] 241.650 2
[6,] 238.800 2
[7,] 203.100 3
[8,] 208.575 3
[9,] 212.700 3
[10,] 186.900 4
[11,] 182.625 4
[12,] 185.550 4
>
> boxplot(AUC_NO ~ ketenlengteNO, data = my.data, col = blues9)
>
> mod = aov(AUC_NO ~ ketenlengteNO)
> summary(mod)
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
ketenlengteNO  3  8977  2992.3   390.2 5.21e-09 ***
Residuals     8     61     7.7
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
> AUC_NO2 = c(58.8975, 58.4775, 58.74,
+           56.1675, 56.1675, 56.1675,
+           62.0025, 62.7075, 65.2275,
+           65.4375, 64.17, 64.3575)
>
> ketenlengteNO2 = c(rep("laureaat", 3), rep("Myristaat", 3), rep("palmitaat", 3), rep("stearaat", 3))
> cbind(AUC_NO2, as.factor(ketenlengteNO2))
      AUC_NO2
[1,] 58.8975 1
[2,] 58.4775 1
[3,] 58.7400 1
[4,] 56.1675 2
[5,] 56.1675 2
[6,] 56.1675 2
[7,] 62.0025 3
[8,] 62.7075 3
[9,] 65.2275 3
[10,] 65.4375 4
[11,] 64.1700 4
[12,] 64.3575 4
>
>
> boxplot(AUC_NO2 ~ ketenlengteNO2, data = my.data, col = blues9)
>
> mod = aov(AUC_NO2 ~ ketenlengteNO2)
> summary(mod)
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
ketenlengteNO2  3  140.97   46.99   55.48 1.07e-05 ***
Residuals     8    6.78    0.85
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```

> AUC_PM = c(17.927325, 19.379475, 17.15775,
+           26.86575, 27.1296, 28.7883,
+           26.8785, 26.789925, 26.40795,
+           19.3638, 19.38345, 18.78915)
>
> ketenlengtePM = c(rep("laureaat", 3), rep("Myristaat", 3), rep("palmitaat", 3), rep("stearaat", 3))
> my.data = cbind(AUC_PM, as.factor(ketenlengtePM))
> my.data
      AUC_PM
[1,] 17.92732 1
[2,] 19.37947 1
[3,] 17.15775 1
[4,] 26.86575 2
[5,] 27.12960 2
[6,] 28.78830 2
[7,] 26.87850 3
[8,] 26.78993 3
[9,] 26.40795 3
[10,] 19.36380 4
[11,] 19.38345 4
[12,] 18.78915 4
>
> boxplot(AUC_PM ~ ketenlengtePM, data = my.data, col = blues9)
>
> mod = aov(AUC_PM ~ ketenlengtePM)
>
> summary(mod)
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
ketenlengtePM  3 218.35   72.78  114.8 6.47e-07 ***
Residuals    8   5.07    0.63
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```