

MASTEROPPGAVE I KJEMI

Kartlegging av katalysatorer og
enkle studier av reaksjonsmekanismen
i LtL-prosessen

av

Sveinung Fosen Simonsen

Juni 2015



Kjemisk Institutt

Universitetet i Bergen

Sammendrag

Det forskes mye på å utnytte lignocellulosisk biomasse som råmateriale for produksjon av energi, kjemikalier og materialer. Dette kan bidra til å begrense bruken av fossilt petroleum og dermed imøtekomme kravene om å legge til rette for en bærekraftig framtid. Utnyttelse av karbohydratfraksjonen i biomasse er nært kommersialisert, men $\frac{1}{3}$ av biomassen består også av den relativt verdiløse komponenten lignin, som også må nyttiggjøres i et bærekraftig perspektiv.

Lignin-to-Liquid er en termokjemisk solvolyseprosess som benytter maursyre som hydrogendonor for å depolymerisere og samtidig hydrodeoksygenere lignin til et mer verdifullt oljeprodukt. Oljen er blandbar med petroleumsfraksjoner, men inneholder en del oksygen typisk i form av fenolforbindelser. Dette vil blant annet øke polariteten, redusere brennverdien og kan forårsake ustabilitet ved lagring.

Ni-Mo/Al₂O₃ brukes mye som industriell katalysator for å fjerne heteroatomer som for eksempel svovel, nitrogen og oksygen fra konvensjonell råolje. I denne oppgaven har det blitt undersøkt om Ni-Mo støttet på varianter av Al₂O₃ samt ZrO₂ kan brukes som katalysatorer for å bidra til økt depolymerisering og hydrodeoksygenering av lignin. En ønsket effekt av katalysatorene er at de høye oljeutbyttene kan opprettholdes, mens reaksjonstid og temperatur reduseres, og at den kjemiske kvaliteten av oljeproduktet potensielt blir forbedret.

Det har blitt utført blant annet GC-MS, FT-IR, GPC og elementanalyse av produktene for å vurdere effekten av de forskjellige katalysatorene. Resultatene viste at bruken av katalysator øker oljeutbyttet, samtidig som mangfoldet av fenoliske forbindelser ble større og antallet katekol- og guaiakolforbindelser ble redusert. Katalysatorene med mer aktiv overflate så også ut til å øke hydrogeninnholdet i oljen i større grad enn katalysatorene uten Ni-Mo-overflate.

Den katalysatoren som ga de mest gunstige produktutbyttene og best kvalitet på oljen, var hydrogenert Ni-Mo støttet på sulfidert Al₂O₃ (H-NiMoAA). Ved 6 timer og 340 °C resulterte denne i et oljeutbytte på hele 64,5 %vekt av lignin. Dette var 61 % høyere enn de tilsvarende forsøkene uten bruk av katalysator. Ved 10 timer og 300 °C var oljeutbyttene betydelig lavere, og det var hydrogenert Ni-Mo støttet på sulfidert ZrO₂ (H-NiMoZA) som viste størst katalytisk aktivitet og resulterte i høyest oljeutbytte av de testede katalysatorene.

I tillegg har det blitt syntetisert modellforbindelser av lignin som ble identifisert ved GC-MS, ¹H-NMR og ¹³C-NMR. Den ene modellforbindelsen ble brukt i en rekke eksperimenter både med og uten katalysator, for å undersøke hvilke produkter som dannes ved bestemte reaksjonstider. Det viste seg at katalysatoren bidrar til raskere dekomponering av maursyre og dermed raskere frigjøring av hydrogengass til systemet. Katalysatoren legger også til rette for en rekke substitusjonsreaksjoner, i stedet for bare dekomponering og radikalreaksjoner.

Forord

Denne masteroppgaven har vært en lærerik prosess som vil bli husket som en krevende og arbeidsom, men ikke minst morsom tidsperiode. Det er mange personer som har lagt til rette for og bidratt til at dette har blitt en av de viktigste tidsperiodene i mitt liv.

Først og fremst må det rettes en stor takk til min hovedveileder og professor Tanja Barth ved Kjemisk Institutt, som hadde tiltro til en helt ukjent student og sa ja til å ta meg inn i gruppen for å starte på masteroppgaven. Tusen takk for all støtte og hjelp underveis og for all den tiden du har brukt til veiledning i skriveprosessen. Du har alltid vært lett tilgjengelig og gitt gode svar på alle spørsmål jeg har stilt. Du er en svært kunnskapsrik, dyktig og snill person som jeg er veldig takknemlig for at jeg har fått lov til å arbeide med.

Den neste personen som fortjener en stor takk og mye skryt er biveileder Mikel Oregui Bengoechea (Ph.D kandidat) som har vært både tålmodig og til stor hjelp spesielt med opplæring og det praktiske på labben. Din store arbeidsinnsats og arbeidskapasitet er både inspirerende og motiverende. Du har alltid vært tilgjengelig og hjelpsom når jeg har hatt behov for det. Takk for gode diskusjoner, evalueringer og hjelpen jeg har fått underveis. Lykke til videre.

En annen svært dyktig person som har vært til stor hjelp er Bjarte Holmelid (Ph.D) ved Kjemisk Institutt. Du har vært en stor bidragsyter til syntesen, GC-MS-oppsett og –analyser. I tillegg var du villig til å rettlede meg i skriveprosessen. Tusen takk for de gode tilbakemeldingene og all den tiden du har brukt til å hjelpe meg.

Det er også andre personer som fortjener en takk for deres hjelpsomhet underveis i denne prosessen. Takk til Svein Are Mjøs (Ph.D) for lån av GC-MS-instrument og hjelp til oppsett av Chrombox Q for bearbeiding av GC-MS-kromatogram. Takk til Camilla Løhre (Ph.D kandidat) for lån av reaktor og støtte omkring det praktiske på labben. Takk til Inger Johanne Fjellanger (Cand.Scient.) for hjelp og støtte relatert til elementanalyse. Takk til Stian Sandsgaard Johannessen for hjelp med Adobe Photoshop.

Videre må det rettes en takk til Stian Haukeland Fønnes som gjorde meg kjent med og oppfordret meg til å ta en mastergrad i kjemi ved Universitet i Bergen. Takk til Ingvild Lindborg som gjorde møtet med Universitetet i Bergen enklere. Takk til H.O.M.M.S.S.E.N. som har gjort denne prosessen til en morsom og uforglemmelig tidsperiode. Til slutt må jeg takke min samboer Malene Davidsen for god støtte, tålmodighet og oppmuntring underveis i denne prosessen og for at du alltid har hatt troen på meg.

Bergen, juni 2015

Sveinung Fosen Simonsen

Forkortelser

1G	= Førstegenerasjons	NIST	= National Institute of
2G	= Andregenerasjons		Standards and Technology
3G	= Tredjegerasjons	NMR	= Kjernemagnetisk resonans
ATR	= Attenuated Total Reflectance	OECD	= The Organisation for Economic
BHT	= Butylert hydroksytoluen		Co-operation and Development
CFC	= Klorfluorkarbon	PAH	= Polyaromatiske hydrokarboner
DCM	= Diklormetan	RT	= Retensjonstid
EI	= Electron Impact, (høyenergetiske elektroner)	sAA	(Se tabell 3.1)
EtAc	= Etylacetat	sAL	(Se tabell 3.1)
EtOH	= Etanol	sZA	(Se tabell 3.1)
FN	= Forente Nasjoner	THF	= Tetrahydrofuran
FT	= Fourier Transform	TMS	= Tetrametylsilan
GC	= Gasskromatografi	UV	= Ultrafiolett
GPC	= Størrelseskromatografi		
HDN	= Hydrodenitrogenering		
HDO	= Hydrodeoksygenering		
HDS	= Hydroavsvovling		
H-NiMoAA	(Se tabell 3.1)		
H-NiMoAL	(Se tabell 3.1)		
H-NiMoZA	(Se tabell 3.1)		
IEA	= International Energy Agency		
IPCC	= Intergovernmental Panel on Climate Change		
IR	= Infrarød		
LC	= Væskekromatografi		
LtL	= Lignin-to-Liquid		
MC1	= Modellforbindelse 1		
MS	= Massespektroskopi		
NiMoAA	(Se tabell 3.1)		
NiMoAL	(Se tabell 3.1)		
NiMoZA	(Se tabell 3.1)		

Innholdsfortegnelse

1.0 Innledning.....	1
1.1 Bruken av fossile energikilder påvirker trolig verdens klima	1
1.2 Biomasse er en nødvendig fornybar energikilde for en bærekraftig framtid	3
1.2.1 Hva er biomasse?	4
1.2.2 Hvilken type biomasse er mest bærekraftig?.....	5
1.2.3 Produksjon fra lignocellulosisk biomasse byr på flere utfordringer.....	10
1.2.4 Bioraffinerier kan potensielt erstatte petroleumsraffinerier	11
1.3 Metoder for konvertering av biomasse til energi	13
1.3.1 Direkte forbrenning	13
1.3.2 Gassifisering	13
1.3.3 Pyrolyse	14
1.3.4 Hydrotermisk prosessering	15
1.3.5 Hydrolyse og fermentering.....	15
1.4 «Lignin-to-Liquid»-metoden.....	16
1.4.1 LtL-prosessen.....	18
1.4.2 Katalyse	20
2.0 Mål for oppgaven	24
3.0 Forsøksplanlegging	25
3.1 Forsøksserie 1 – Vann som løsemiddel for LtL-prosessen.....	27
3.2 Forsøksserie 2 – Innledende forsøk med etanol som løsemiddel.....	27
3.3 Forsøksserie 3 – Kartlegging av katalysatorer for LtL-prosessen	28
3.4 Forsøksserie 4 – Mekanistiske studier av LtL-prosessen.....	28
4.0 Metode	30
4.1 Lignin og syntese av ligninmodellforbindelser	30
4.1.1 Lignin og materialer.....	30
4.1.2 Syntese av ligninmodellforbindelser	30
4.2 LtL-konvertering	32
4.3 Kromatografi	35
4.3.1 Prinsipp.....	35
4.3.1 GPC	36
4.3.2 GC-MS.....	37
4.4 FT-IR.....	42
4.4.1 Eksperimentell FT-IR.....	44
4.5 Elementanalyse	44
4.5.1 Eksperimentell elementanalyse	45

4.6 NMR.....	45
4.6.1 Eksperimentell NMR.....	47
5.0 Resultater	48
5.1 Resultater fra forsøksserie 1 – Vann som løsemiddel for LtL-prosessen	48
5.2 Resultater fra forsøksserie 2 – Innledende forsøk med etanol som løsemiddel	48
5.3 Resultater fra forsøksserie 3 – Etanol som løsemiddel for LtL-prosessen	49
5.3.1 Olje, koks og gassutbytte.....	50
5.3.2 Elementanalyse	52
5.3.3 Molekylvekter i oljene (GPC).....	55
5.3.4 Funksjonelle grupper (FT-IR)	57
5.3.5 Kvalitativ analyse (GC-MS).....	59
5.4 Resultater fra forsøksserie 4 – Mekanistiske studier av LtL-prosessen	61
5.4.1 Identifisering av de syntetiserte ligninmodellforbindelsene	61
5.4.2 Innledende forsøk for etablering av prosedyre.....	65
5.4.3 Eksperimenter med modellforbindelse 1.....	66
6.0 Diskusjon	75
6.1 Forsøksserie 1 – Vann som løsemiddel for LtL-prosessen.....	75
6.2 Forsøksserie 2 – Innledende forsøk med etanol som løsemiddel.....	78
6.3 Forsøksserie 3 – Kartlegging av katalysatorer i LtL-prosessen	79
6.3.1 Olje, koks og gassutbytte.....	80
6.3.2 Elementanalyse	85
6.3.3 Molekylvekter i oljene (GPC).....	88
6.3.4 Funksjonelle grupper (FT-IR)	91
6.3.5 Kvalitativ analyse av oljene (GC-MS).....	93
6.4 Forsøksserie 4 – Mekanistiske studier av LtL-prosessen.....	102
6.4.1 Identifikasjon av de syntetiserte modellforbindelsene.....	102
6.4.2 Eksperimenter med modellforbindelse 1.....	103
7.0 Konklusjon	109
8.0 Videre arbeid	111
9.0 Litteraturliste.....	113
Vedlegg.....	116
Vedlegg A: Forsøksserie 1.....	116
Vedlegg B: Forsøksserie 2.....	116
Vedlegg C: Forsøksserie 3.....	117
C.1 Produktutbytter.....	117
C.2 Elementanalyse	119

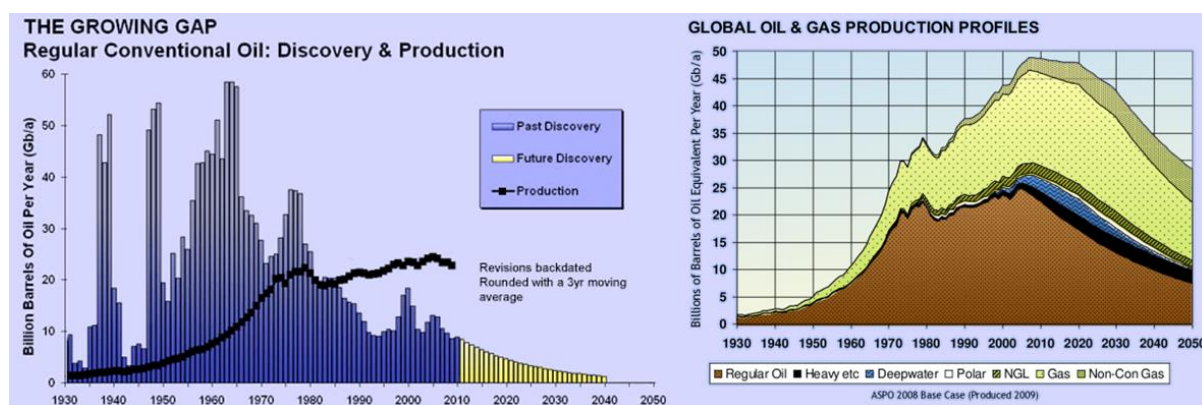
C.3 GPC	123
C.4 IR.....	125
C.5 GC-MS-kromatogram av oljeprøver	128
Vedlegg D: Forsøksserie 4	139
D.1 Syntese av ligninmodellforbindelser.....	139
D.2 GC-MS-kromatogram fra eksperimentene med modellforbindelse.....	148

1.0 Innledning

1.1 Bruken av fossile energikilder påvirker trolig verdens klima

De siste 150 årene har mange land i verden hatt enorm økonomisk vekst, mye på grunn av funn og utnyttelse av olje som energikilde.¹ I 2013 står fossile energikilder ansvarlig for 86,7 % av verdens energiforbruk, og olje utgjør alene 32,9 %.² Det er mange som spekulerer i om den globale produksjonsaktiviteten av olje har nådd sitt toppnivå, og at det i de kommende tiårene ikke er mulig å opprettholde denne aktiviteten. Dette omtales ofte som «Peak Oil».¹

De største oljefunnene er allerede gjort og etter 1980 har det bare blitt oppdaget funn av mindre omfang i verden. Samtidig økte produksjonen av konvensjonell olje eksponentielt fram til oljekrisen i 1979, og deretter har den bare hatt en liten økning fram til toppproduksjonsåret 2008.¹ Etter dette har det blitt produsert mer olje fra ukonvensjonelle kilder, og spesielt skiferoljeproduksjon i USA har økt veldig.³ Derfor ble det satt ny global produksjonsrekord for fossilt petroleum (ekskludert kull) i 2013.²

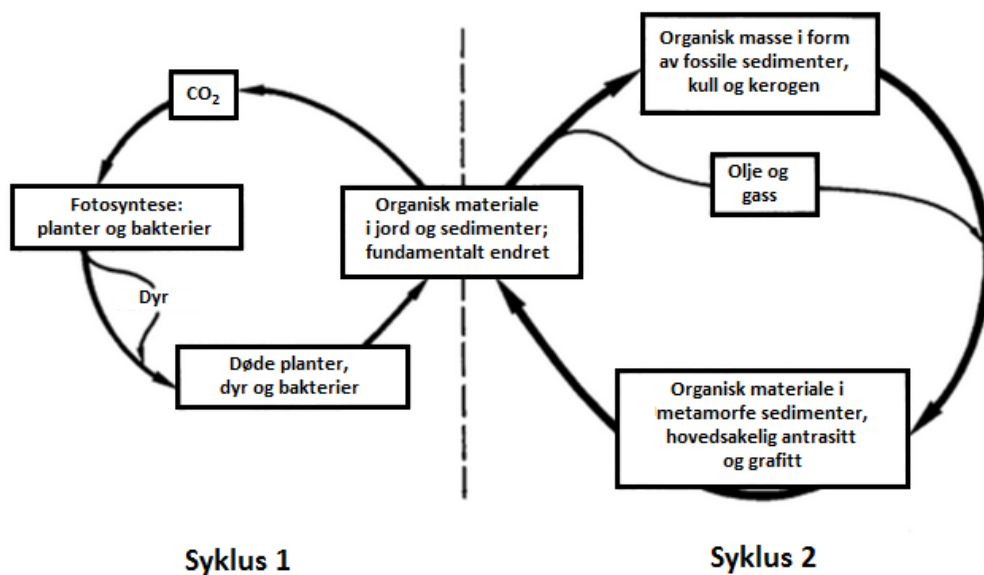


Figur 1.1: Histogrammet til venstre viser antall og størrelse på oljefunn tilbake til 1930. Den sorte kurven viser den globale produksjonsaktiviteten. Til høyre er en produksjonsprofil av olje og gass fram til 2009, samt et estimat fram til 2050. Kurven antas å ha en produksjonstopp omkring 2008 – 2020.¹

Det oppdages fortsatt nye olje- og gassfelt, men størrelsen på funnene tilsier at produksjonsaktiviteten ikke kan opprettholdes i løpet av dette århundret. I tillegg kommer ikke funnene til å kunne dekke det globale behovet ettersom land som Kina og India er i økonomisk vekst. De siste 25 årene har verdens energibehov økt med 60 %, og de fleste prognoser tyder på at det vil øke med den samme prosentraten de neste 25 årene, men nå fra et større grunnlag. For å kunne møte denne etterspørselen har verden behov for en betydelig energieffektivisering, og utnyttelse av mer miljøvennlige og bærekraftige energikilder. Sannsynligvis klarer ikke verden å være foruten fossile energikilder til å forsyne behovet i løpet av det kommende århundret. Men det er knyttet risiko ved å stadig utvide produksjonen av energi fra disse kildene. Det finnes ingen enkel løsning på alle utfordringene som verden står ovenfor, men det innebærer i hvert fall å effektivisere industri og transport, begrense det økende behovet, samt utvide bruken av fornybare kilder.⁴

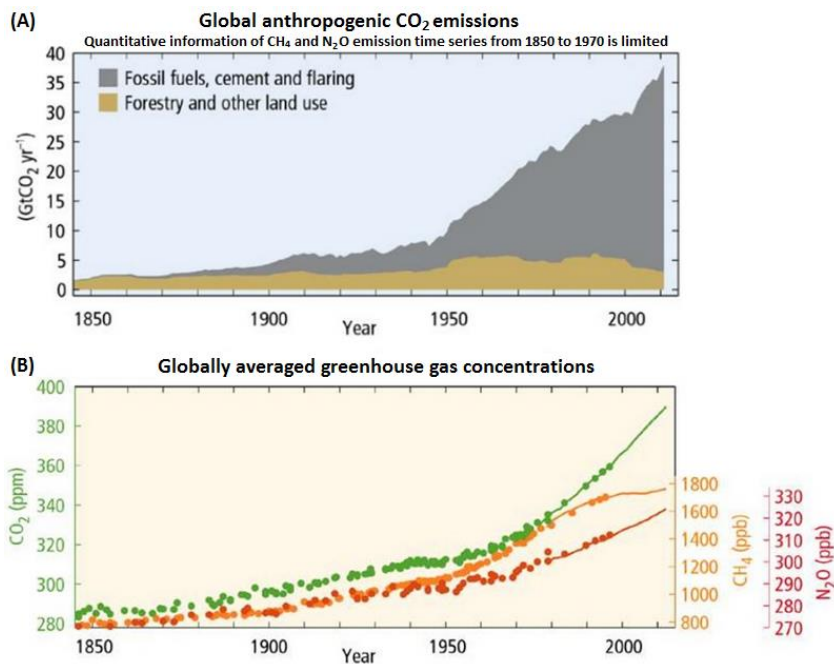
IPCC hevder at drivhusgassutslipp er hovedårsaken til global oppvarming, og da er spesielt utnyttelsen av fossile energikilder en av de store sydebukkene. Det observeres høyere temperatur på jordoverflaten, smelteaktivitet på Arktis, høyere havnivå og mer ekstremvær. Dette kan tyde på å ha en sammenheng med den økte konsentrasjonen av drivhusgasser i atmosfæren.⁵ Selv om både vanndamp, metan, CFC og NO_x-gasser er sterkere drivhusgasser enn CO₂, så er det CO₂ det snakkes mest om fordi det er denne som øker mest i atmosfæren. Økningen skyldes i hovedsak forbruk av fossile energikilder til kraftproduksjon, industri og transport.⁶

CO₂ finnes naturlig i atmosfæren og vil kontinuerlig omformes til vann og glukose via fotosyntesen. Dette er en del av den naturlige karbonsyklusen på jorden. Men mesteparten av karbon på jorden er konsentrert i sedimentære bergarter i jordskorpen, blant annet i form av olje, kull og gass. Det har tatt millioner av år for å lagre denne formen for karbon.⁷ Dersom karbon utvinnes fra fossile kilder vil mengden i den atmosfæriske karbonsyklusen øke (syklus 1, figur 1.2).



Figur 1.2: Enkel fremstilling av jordas karbonsyklus.⁷

Fra midten av 1900-tallet økte oljeproduksjonen, og dermed CO₂-utslipp. Samtidig ble det en signifikant økning av klimagasser i atmosfæren. IPCC mener at utslippene må reduseres med 40-70 % innen 2050, og videre til nesten nullutslipp i 2100 for å oppnå det globale togradersmålet.⁵ Tiltakene som var gjeldende i 2013 er ikke tilfredsstillende og vil gi en temperaturøkning på nærmere 3,6 °C fra førindustriell tid.⁸



Figur 1.3: Øverst (A) er et plott som viser antropogene CO₂-utslipp, mens nederst (B) er et plott som viser mengden drivhusgasser i atmosfæren.⁵

Medlemslandene i FN inngikk i 2011 et historisk vedtak om å forhandle fram en juridisk bindende avtale som skal omfatte alle partene.⁹ Avtalen handler om å redusere utslipp av klimagasser for å faktisk møte 2 °C målet. Forhandlingene skal avsluttes i 2015 og være gjeldende fra 2020. De største utslippskuttene vil være ved energieffektivisering av industri, bygninger og transportsektoren, begrense bruk av kullkraftverk, minimalisere utslipp fra olje- og gassindustri, og utfase sluttbrukerens bruk av fossile energikilder.⁸

1.2 Biomasse er en nødvendig fornybar energikilde for en bærekraftig framtid

Hovedmotivasjonen for å benytte fornybare energikilder ser ut til å være at verden tømmes for olje. Andre viktige faktorer er å stabilisere drivhuseffekten og sørge for en bærekraftig framtid. Det viktigste tiltaket i første omgang å redusere bruken av fossile energikilder som er den største bidragsyteren til økt drivhuseffekt. Deretter må energietterspørselen møtes med fornybare energikilder.

Den energikilden som kan se ut til å ha størst potensiale for å være den primære kilden er solkraft. Den gjennomsnittlige mengden av sollys som treffer land på jordens overflate er 26,000 TW. Dersom det antas at 1 % av dette kan fanges og konverteres med 10 % effektivitet kan det genereres 26 TW med elektrisk kraft. Dette er omtrent det dobbelte av det globale forbruket i 2009.¹⁰ Moderne solkraftverk klarer å omgjøre hele 34 % av solenergien til strøm, noe som gjør solkraft enda mer aktuelt for å dekke det primære energibehovet.¹¹

Men det er utfordringer ved å benytte solkraft som primær energikilde. For det første har det manglende pålitelighet ettersom værforhold er både tilfeldig og avhengig av sesong. I tillegg kreves

det stor solcellekapasitet, store lagringsmuligheter og muligens lang transport fra kraftverkene. Det er derfor nødvendig med en sekundær kilde for å generere resterende nødvendig energi. Kjernekraft kan være en aktuell kandidat for dette, med god hjelp av geotermisk energi, vann- og vindkraft. Ulempene med de sistnevnte er at de også mangler pålitelighet, og at det er store geografiske variasjoner med tanke på utnyttelse av disse.

Biomasse er den siste nødvendige energikilden som er nødvendig for en bærekraftig framtid. Biomasse er kanskje ikke essensielt med tanke på kraftproduksjon, men det er den eneste fornybare kilden som også kan gi kjemikalier og materialer. Biomasse kan benyttes til å produsere både plastikk, legemidler, maling, smøremidler, surfaktanter, såper, løsemidler, polymerer og en rekke plattformkjemikalier. Hele 90 % av disse materialene produseres fra petroleum per i dag og omtrent 10 % av all oljen som hentes fra fossile kilder brukes til å produsere organiske kjemikalier og materialer. I tillegg benyttes også 10 % av oljen som energi for å drive disse kjemiske reaksjonene. Derfor er det et stort potensiale for utnyttelse av biomasse som vil bidra positivt med tanke på forurensing, global oppvarming og avtagende fossile ressurser.¹²

I tillegg er biomasse en kilde til å produsere drivstoff som allerede er kompatibelt med dagens forbrenningsmotorer. Derfor er produksjon av biodrivstoff et svært aktuelt tiltak som tidlig kan iverksettes for å redusere utslipp av drivhusgasser. Lengre fram i tid er det kanskje mer sannsynlig at elkraft blir den primære energikilden for transportsektoren. Men foreløpig utgjør elkraft lite av markedet for langtransport, som for eksempel fly og sjøfart.

Biomasse har et høyt innhold av oksygen og funksjonaliserte forbindelser i motsetning til petroleum som i stor grad består av hydrokarboner.¹² Biomassen må derfor gjennomgå gode konvertering- og behandlingsmetoder før det endelige produktet kan benyttes i forbrenningsmotorer.

1.2.1 Hva er biomasse?

Biomasse er per definisjon alt organisk materiale som er gjentagende tilgjengelig.¹² Det innebærer biologisk materiale fra levende eller døde organismer som for eksempel skog, planter, avlinger, landsbruksavfall og matavfall. Selv om petroleum og kull er organisk materiale som stammer fra gammel biomasse, er det ikke vanlig å klassifisere disse sammen. Det er fordi petroleum ikke har vært en del av den atmosfæriske karbonsyklusen på svært lang tid.¹³

Biomasse består hovedsakelig av karbon, hydrogen og oksygen, men det finnes også en del nitrogen og innslag av mineraler. Oksygen- og vanninnholdet i biomassen reduserer energiinnholdet i biomasse, og derfor er det nødvendig med større mengder for å gi samme mengde energi som fossile kilder.¹²

1.2.2 Hvilken type biomasse er mest bærekraftig?

Biomasse inneholder mange kjemiske strukturer som kan brukes til produksjon av både energi og kjemikalier. Vanlige planter som har et høyt innhold av planteoljer er for eksempel soya, solsikke, raps, palme og kokos. Planteoljene fungerer som råmateriale for produksjon av blant annet biodiesel, smøremidler, surfaktanter, såper, maling og plastmykning. Stivelse er et mye utbredt karbohydrat som det finnes mye av i mais, hvete og poteter. Det kan for eksempel brukes til produksjon av bioetanol eller som tilsetningsstoff i biodegraderbar plast og en rekke farmasøytiske anvendelser.¹²

Drivstoff som produseres fra sukkerrør, mais, hvete, vegetabiliske oljer og andre matavlinger klassifiseres som førstegenerasjons (1G) biodrivstoff. ¹⁴ Det diskuteres om produksjonen av 1G biodrivstoff påvirker matvareprisene, ettersom etterspørselen av disse råvarene øker på grunn av ønsket om å produsere biodrivstoff. Dette kan bidra til å presse opp markedsprisen på matvarer. Samtidig vil bønder se på det som mer økonomisk gunstig å produsere avlinger som gir større inntekter. I 2006 førte høye priser på mais til at bønder i USA plantet 18 % mer mais det neste året. Dette var til fordel for landområder som vanligvis ble brukt til soyabønner og hvete. Den reduserte mengden av soyabønner og hvete på markedet resulterte i en rask økning i prisen på disse.¹⁵ Men det finnes også studier som viser at økt biodrivstoffproduksjon ikke gir en signifikant økning av matvarepriser.¹⁶ En studie indikerer at Brasils etanolproduksjon fra sukkerrør faktisk reduserer matvareprisene.¹⁷

Verdensbefolkningen er økende og mange mennesker lider av sult. Dette gir grunnlag for etiske spørsmål om hvorvidt det er forsvarlig å bruke kvalitetsjord til å avle fram råmaterialer for 1G biodrivstoffproduksjon, fremfor å mette mennesker når det er et økende behov for forsyning og avlingsareal. I og med at denne dyrkingen potensielt kan øke matvarepriser, må styringsmakter overvåke subsidieringen av 1G biodrivstoff for å unngå en eventuell konflikt mellom mat og biodrivstoff.¹⁵

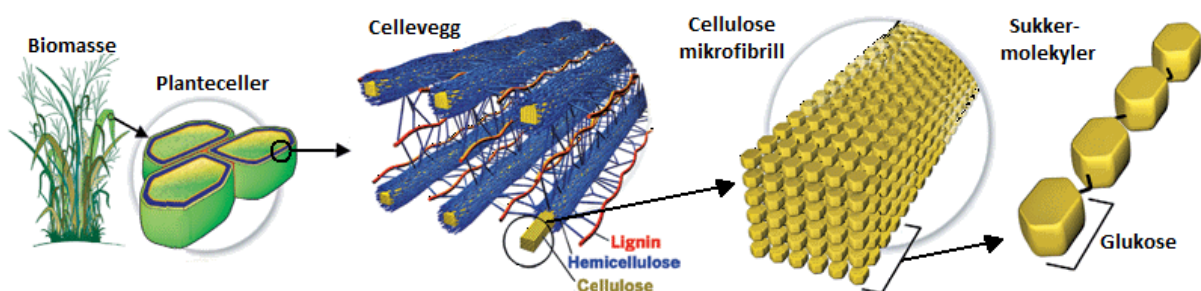
Den ideelle kandidaten for biodrivstoffproduksjon er en avling som vokser raskt, utnytter vann effektivt, og har stor andel av planten over jorden.¹⁸ I tillegg bør planten ha en sammensetning som gir et høyt utbytte av ønskede produkter. *Jatropha* er et eksempel på en slik plante, og har blitt omtalt som en vidunderplante.¹⁹ Denne planten er opprinnelig fra Mellom-Amerika og vokser i den tropiske og subtropiske verden. Frøene fra denne planten har et høyt innhold av vegetabiliske oljer, men regnes ikke for å være spiselig, og derfor egner den seg godt til å produsere biodiesel.²⁰ Dessverre vokser også *jatropha* best i næringsrik jord med god tilgang på vann, akkurat som alle andre planter.

Jatropha er kanskje den fornybare kilden som har størst potensiale for å erstatte fossilt diesel. Den er billigst, konkurrerer ikke med mat foruten om avlingsjord, overlever harde værforhold, krever lite næring, modnes raskt og gir høyt utbytte av brukende råmateriale.²¹ India er det landet som har satset

mest på jatrofaplanting, men dette har så langt kun skapt midlertidige arbeidsplasser, og vil nok ikke bli et reelt alternativ til den tradisjonelle levemåten. Plantingen har i tillegg ført til reduserte alternativ å livnære seg på.¹⁹

Det er en økende anerkjennelse for at lignocellulosisk materiale kan være et bedre alternativ til energi- og kjemikalieproduksjon. Fordeler med disse kildene er at de ikke konkurrerer med mat, samt at de ikke krever store landområder og gjødsel for å vokse. Derfor omtales drivstoff fra dette materialet som andregenerasjons (2G).¹² Landområder som kanskje ikke egner seg for matavlinger, kan fortsatt være godt egnet for 2G-avlinger. Disse landområdene er ofte billigere å kjøpe, men det spørs om biodrivstoffselskaper ønsker å investere på disse områdene når de gir mindre utbytte og kanskje mangler muligheten for å kombinere med for eksempel trevirke.¹⁴ Potensialet for bioetanolproduksjon fra lignocellulosisk biomasse i verden er omkring 491 milliarder liter per år, noe som er 16 ganger mer enn hva som produseres fra 1G-avlinger per i dag.²¹

Lignocellulosisk materiale er en bestanddel i alle naturlige og fritt voksende planter, trær og busker. De vokser i samtlige deler av verden og er både lettstelte og lave på kostand. Den største bestanddelen i denne typen biomasse er karbohydratet cellulose, som kan utgjøre 40 – 50 % av massen. Et annet karbohydrat det finnes mye av er hemicellulose, som er en viktig bestanddel i celleveggen hos planter og kan utgjøre 25 – 30 % av massen. Den komponenten med tredje størst forekomst er lignin, som kan utgjøre 20 – 30 % av trebasert biomasse. Ligninets oppgave er å binde cellulose og hemicellulose i celleveggen, og beskytter mot enzymatisk og kjemisk degradering.¹²

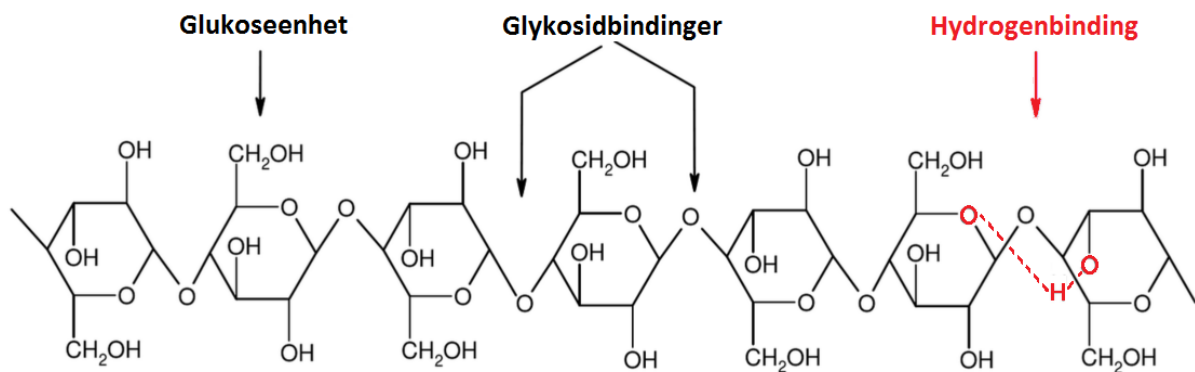


Figur 1.4: Ligninet binder cellulosen og hemicellulosen i celleveggen og gir mekanisk styrke til planten. Figuren er tilpasset fra Ritter (2008).²²

1.2.2.1 Cellulose

Cellulose er en av forbindelsene det finnes mest av i naturen som for eksempel i form av trær og bomull. Det er en polymer av β -D-glukoseenheter som er koblet sammen via hydroksylgruppene på C4 og C1. Den kjemiske formelen er $(C_6H_{10}O_5)_n$ og et cellulosemolekyl består av 5000 – 10000 repeterende glukoseenheter.²³ Fordi alle bindingene mellom glukoseenheterne er ekvatoriale, er polymeren lineært utformet. Intramolekylære hydrogenbindinger mellom C3 og ringoksygenet i enhetene øker stivheten til molekylet.²⁴ På grunn av den flate strukturen til cellulose med hydroksylgrupper over og under

planet dannes det også intermolekylære hydrogenbindinger, som gir cellulose en krystallinsk struktur.¹² Dermed er cellulose ganske motstandsdyktig mot hydrolyse til sine opprinnelige glukoseenheter.²⁴ Cellulose degraderer ved 240 – 350 °C til anhydrocellulose og levoglukosan.²³



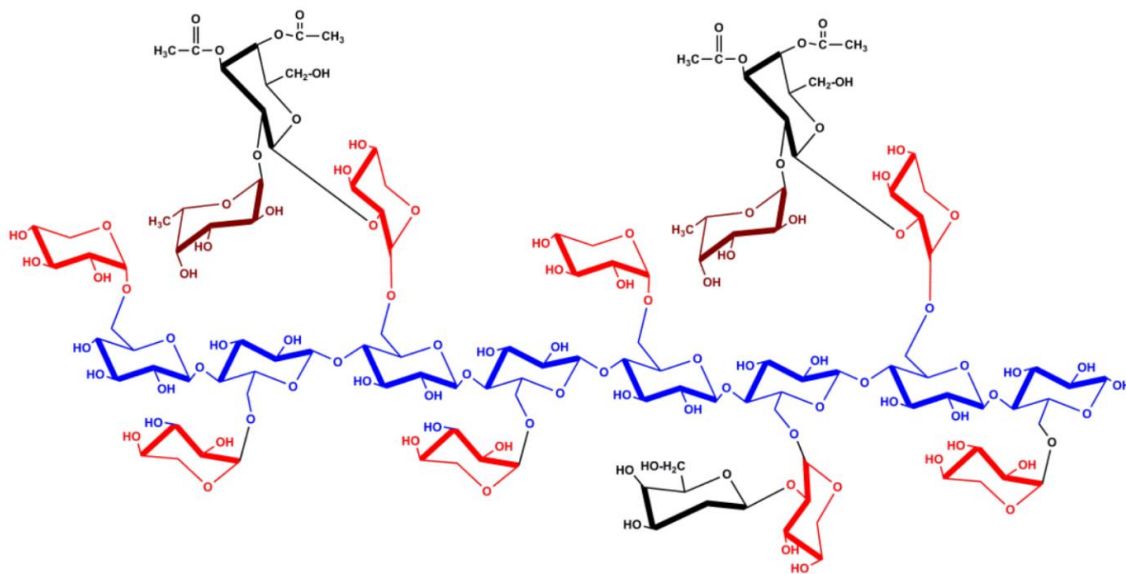
Figur 1.5: Cellulose er en lang kjede av glukoseenheter bundet sammen av β-1→4 glykosidbindinger. Det dannes også intermolekylære hydrogenbindinger mellom O4 og ringoksygenet.²⁴⁻²⁵

Omtrent 95 % av cellulose benyttes i papirproduksjon fra trevirke, mens den nest viktigste utnyttelsen av cellulose er produksjon av tekstilfibren viskose. Glukosemonomeren i cellulose kan sammen med sukrose og stivelse gi en rekke plattformkjemikalier som for eksempel aceton, eddiksyre, melkesyre, fumarsyre, sitronsyre, ravsyre, butanol og etanol.¹²

1.2.2.2 Hemicellulose

Heteropolysakkaridet hemicellulose er en blanding av varierende polymeriserte monosakkarider som for eksempel glukose, mannose, galaktose, xylose, arabinose og 4-O-metyl-glukuronsyre. Hemicellulose består som regel av omtrent 150 repeterende monosakkarider og har derfor lavere molekylvekt enn cellulose. Molekylet har mange forgreininger og mangler den krystallinske strukturen som cellulose har på grunn av færre intramolekylære hydrogenbindinger. Hemicellulose lar seg derfor enklere hydrolysere til sine monosakkarider og dekomponerer ved 200 – 260 °C.^{12, 23}

Monosakkaridene fra hemicellulose kan for eksempel brukes til produksjon av etanol og andre alkoholer, organiske syrer, aceton, metan og hydrogengass. Pentoser kan omdannes til furfural som er et vanlig industrielt løsemiddel for resiner og voks. Furfural er også et plattformkjemikalie for andre aromatiske forbindelser.¹²

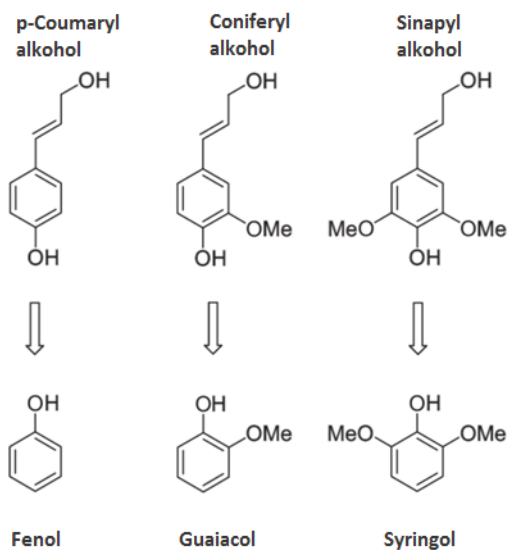


Figur 1.6: Struktur av xyloglukan som er en prinsipiell komponent av hemicellulose. En rygggrad av glukaner (blå) med forgreninger av xylose (rød), galaktose (brun) og fukose (sort).²⁶

1.2.2.3 Lignin

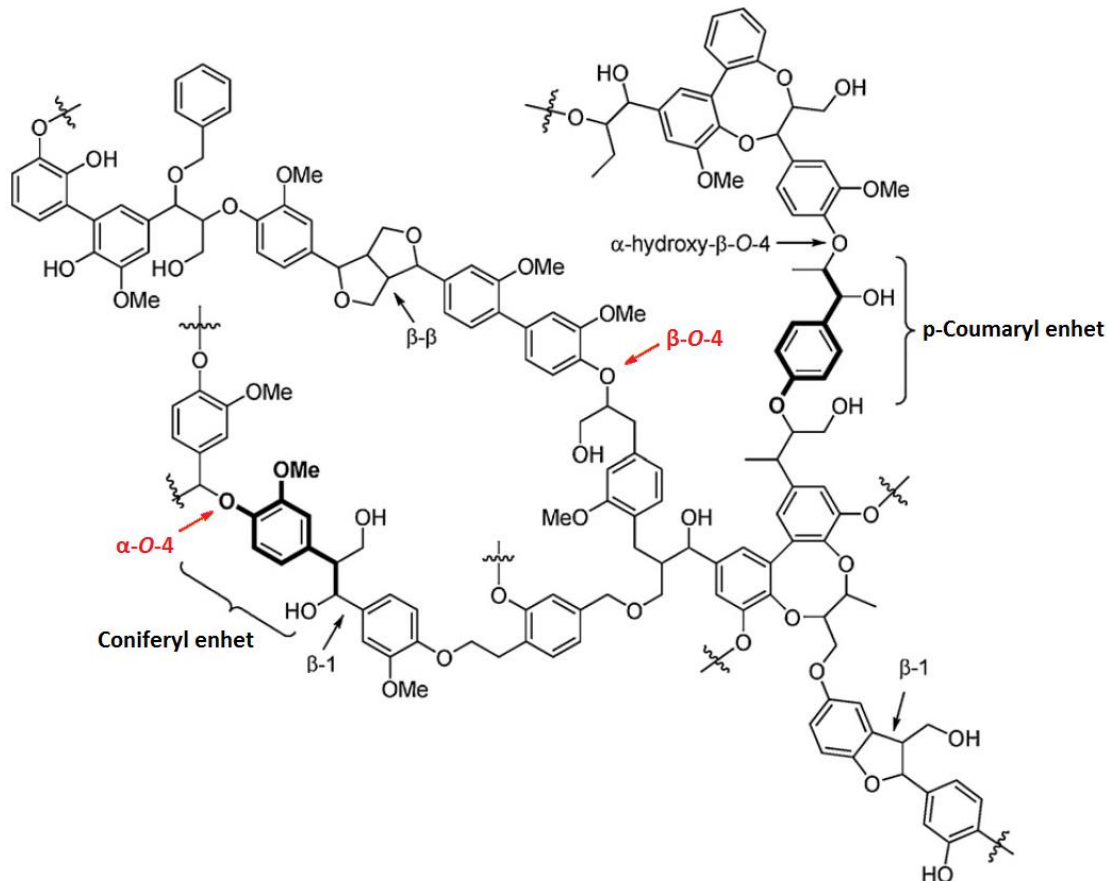
Foruten om karbohydratene er lignin den komponenten det finnes mest av i planter. Funksjonen til ligninet er å gi mekanisk støtte til planten, samt å avgrense transport av vann. Dette er mulig fordi lignin er hydrofobt og har en rigid struktur. Uten lignin kunne aldri trær blitt over 100 meter høye.²⁷ Lignin dekomponerer ved 280 – 500 °C med størst aktivitet mellom 350 – 450 °C.²³

Lignin er en kompleks og aromatisk forbindelse med mange forgreninger og fenolgrupper. Det har mange innslag av irregulære og varierende hydrokso- og metoksysubstituerte fenypropansenheter. De tre grunnleggende fenypropansenhetene er *p*-coumaryl alkohol, coniferyl alkohol og sinapyl alkohol, som videre kan brytes ned til enhetene fenol, guaiacol og syringol.^{12, 23, 28}



Figur 1.7: Ligninmonomerer og tilhørende degraderingsprodukter.²⁸

Fordi lignin er amorf og uten eksakt struktur, finnes det mange muligheter for intermolekylære bindinger mellom enhetene. Det er som regel alkyl-aryl, aryl-aryl eller alkyl-alkyl eterbindinger som dominerer.^{23, 29} Kløying av en β -O-4 eterbinding anses for å være en av de viktigste depolymeriseringsreaksjonene av lignin.³⁰ Denne bindingen er markert i figur 1.8, sammen med α -O-4 som også er en vanlig type binding.³¹



Figur 1.8: Ligninmolekylet er komplekst og uten eksakt struktur. Dette molekylet inneholder elementer som ofte finnes i lignin. Figuren er tilpasset etter Holmelid et al. (2012).³¹

Det meste av lignin som framstilles er et biprodukt fra papirproduksjon, og det skilles ofte mellom lignin som er sulfonert eller ikke. Bruksområdet for ikke-sulfonert lignin er blant annet produksjon av vanillin og kryssfiner, mens lignosulfonat kan brukes som stabilisator i borevæsker. Til tross for den lave verdien til lignin, har det mange potensielle bruksområder. Den unike strukturen og de kjemiske egenskapene gjør at lignin har et stort potensiale som kilde til mange bulk og finkjemikalier, spesielt aromatiske forbindelser. Enkle aromatiske forbindelser som fenoler, benzen, toluen og xylen kan brukes som plattformkjemikalier for produksjon av andre kjemikalier.³² Andre bruksområder for lignin kan være som dispergeringsmiddel i maling, leire, porselen, fargestoffer, pesticider og i industrielle rengjøringsmidler. Det kan også brukes som bindemiddel i dyrefôr, additiv til sement og gips, og som erstatning for «carbon black» i bildekk.¹²

1.2.2.4 Andre materialer i biomasse

Biomasse inneholder også en liten andel (4 – 10 %) proteiner, voks og en rekke sekundære metabolitter som for eksempel flavonoider, terpener, fenoler, alkaloider, steroler, enkle sukker, gummi, essensielle oljer og karotenoider. Funksjonen til disse kan blant annet være å delta i signalsystemet, forsvare mot miljøpåvirkninger og bidra til å hindre angrep fra sopp og insekter. Proteiner fra biomasse benyttes både i menneske og dyrefôr, samt til kosmetikk og medisin. Det finnes også litt uorganiske mineraler i biomasse som ofte omtales som askeinnhold.^{12, 23}

1.2.3 Produksjon fra lignocellulosisk biomasse byr på flere utfordringer

Produkter fra biomasse sammenlignes som regel med produkter fra petroleum. Derfor er konkurransen tøff når det teknologisk sett er mer utfordrende å produsere energi, kjemikalier og materialer fra biomasse. En av biomassens svakheter er at energitettheten er veldig lav sammenlignet med kull og petroleum. Energiinnholdet i tørrmassen kan være under halvparten sammenlignet med petroleum.³³

Biomassen taper også terreng når det gjelder infrastruktur. Den industrialiserte verden har en velutviklet infrastruktur for produksjonsprosesser fra petroleum, til tross for at petroleumskilder bare finnes på konsentrerte områder. For å oppnå en bærekraftig infrastruktur for biomasse må kostnadene for innhenting, transport og lagring reduseres. For å oppnå dette må blant annet tettheten til biomassen økes. En vanlig metode for å øke tettheten er kverning. Tettheten kan økes ytterligere ved hjelp av pelletisering. Disse metodene vil gi et mer uniformt materiale som er enklere å håndtere. Når det gjelder transport kan det være gunstig å ha småskala forbehandlingsenheter på innsamlingsstedet før det fraktes videre.¹²

En annen utfordring med biomasse er det høye innholdet av vann. Vanninnholdet senker både brennverdien og gjør materialet mer utsatt for biodegradering som reduserer kvaliteten drastisk.¹² Vanninnholdet varierer i de ulike delene av biomassen men ligger stort sett mellom 25 og 70 %vekt, derav er 0 – 25 %vekt vann i cellene og resten er fritt vann. Dersom biomassen lufttørkes vil det endelige væskeinnholdet være mellom 0 – 25 %vekt, avhengig av luftfuktigheten.²¹

Dersom væskeinnholdet skal reduseres ytterligere må det tilføres ekstra varme, fra for eksempel en tørkeovn. Et alternativ til å tørke biomassen er å torrefiere biomassen før den prosesseres videre. Torrefiering er en termokjemisk prosess der biomassen utsettes for 200 – 300 °C i inert atmosfære. Dette vil dekomponere hemicellulose og frigjøre både vann, CO₂ og mindre organiske forbindelser. En liten mengde cellulose og lignin vil også dekomponere. Det endelige resultatet er en biomasse med lavt vanninnhold, høyere karboninnhold, høyere brennverdi og bedre motstandsdyktighet mot biodegradering.²¹

Det finnes altså en rekke teknologiske utfordringer med tanke på konverteringsprosesser som må overvinnes før biomasse kan bli et bærekraftig alternativ til petroleum. I konseptet basert på teknologi fra papirindustrien må polymerene separeres. Prosessen der cellulosen separeres fra hemicellulosen og ligninet er det steget som er mest kostbart og produserer mest avfall. Derfor er det behov for mye forskning og innovativ teknologisk utvikling for at produksjon av biodrivstoff skal kunne konkurrere med fossile drivstoff.¹²

Biomasse har et høyt innhold av oksygen og funksjonaliserte kjemiske komponenter. Denne store variasjonen vil sammen med et lavt utbytte by på utfordringer for produsenter. Det vil bli stilt mange krav til spesifikasjoner og standardisert behandling for råmaterialet. Disse problemene kan overvinnes ved hjelp av selektiv avling og eventuelt genmanipulerte plantearter som gir et høyere utbytte av det ønskede råmaterialet. Men det er også skepsis til dette på grunn av frykten for kontaminering av andre plantearter.¹²

Det er også skepsis til hvordan økt avling av biomasse for energi- og materialeproduksjon vil påvirke relaterte økosystemer. Økt bruk av gjødsel og pesticider kan føre til både jorderosjon og forurensing av vannkilder.¹⁵ Jordens kvalitet vil reduseres ettersom karbon og næringsmengden gradvis reduseres ved gjentakende avling. Dette er selvsagt avhengig av hvor og hvordan avlingene dyrkes og behandles.¹⁴

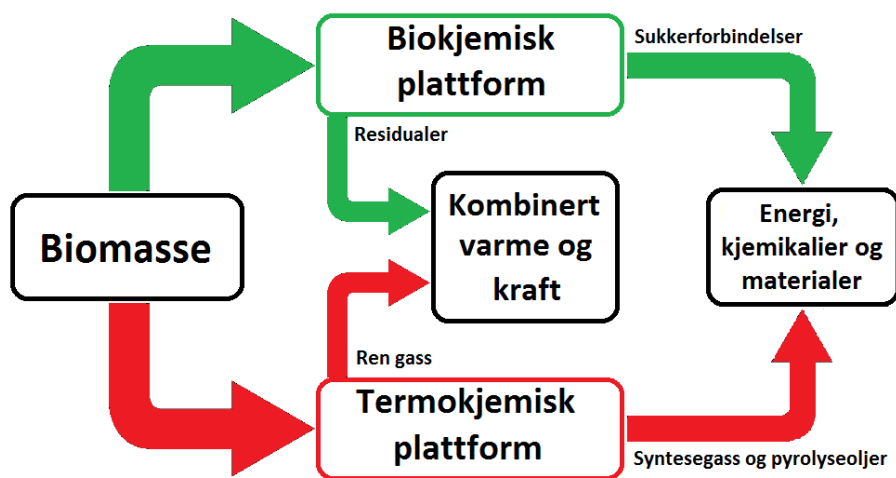
1.2.4 Bioraffinerier kan potensielt erstatte petroleumsraffinerier

Det er bred enighet om at bruken av fossile energikilder må reduseres og CO₂-nivåene i atmosfæren må stabiliseres, men den industrielle verden er fortsatt helt avhengig av både energi og materialer. Derfor er biomasse et nødvendig råmateriale for produksjon av nettopp disse, men det er mange prosesser som må utvikles og optimaliseres for at det skal bli bærekraftig og økonomisk gunstig å produsere fra biomasse. En tilnærming til denne utfordringen er å utvikle et moderne bioraffineri som utnytter samtlige deler av råmaterialet.

Råmaterialet for et bærekraftig bioraffineri bør være fra både lignocellulosisk materiale, landbruksavfall og urbant avfall. Dette sikrer god resirkulering av karbon fra den atmosfæriske karbonsyklusen, og begrenser bruken av fossile kilder. Et drivstoff produsert fra disse råmaterialene omtales gjerne som et tredjegerasjons (3G) biodrivstoff.³⁴

Bioraffineriet må kunne produsere en rekke forskjellige sluttprodukter som for eksempel drivstoff, plattformkjemikalier, kommersielle kjemikalier, biopolymerer eller andre materialer. Et stort utvalg av produkter sørger for at bioraffineriet er i stand til å respondere på markedetsbehov og priser.¹²

For å være i stand til å produsere et stort mangfold av produkter må bioraffineriet benytte flere ulike metoder og prosesser. En måte å gjøre dette på er å konstruere et raffineri som baserer seg på to forskjellige plattformer: en biokjemisk og en termokjemisk.^{12,33} Den biokjemiske plattformen fokuserer på å nyttiggjøre seg av karbohydratene for produksjon av sukker og videre fermentering til for eksempel bioetanol. Den termokjemiske plattformen kan benytte seg av metoder som for eksempel pyrolyse, gassifisering og forbrenning til å produsere mellomprodukter av både gass, væske og faste stoffer. Disse kan oppgraderes videre til drivstoff som for eksempel bioetanol, biodiesel, Fischer-Tropsch væsker og metanol. De kan også oppgraderes til ulike løsemidler, plastmaterialer, farmasøytiske stoffer, detergenter, fargestoffer og en rekke andre kjemikalier. Rester kan brukes til å produsere syntesegass (CO+H₂) eller forbrennes for å gi varme og elektrisitet.³⁴



Figur 1.9: Et bioraffineri kan for eksempel deles inn i to hovedplattformer som skiller på biokjemiske og termokjemiske konverteringsmetoder.³⁵

Å utnytte alle rester og avfall er et viktig aspekt av et bærekraftig bioraffineri. Restematerialet inneholder ofte mye nitrogen, kalium og fosfor som stammer fra gjødsel og næring i jorda. Disse restene settes som regel tilbake til jorden og opprettholder jordas næringsinnhold samtidig som det hindrer jorderosjon.³³ Bioraffineriet kan også nyttiggjøre seg av rester og avfall fra andre industrier som for eksempel trevirke og papirproduksjon. Sistnevnte produserer omtrent 1/3 ligninrester fra trærne etter hydrolysering. Ligninresten blir som regel forbrent for produksjon av varme og energi.¹²

Det er viktig å huske på at konvensjonelle petroleumsraffinerier har brukt mange år på å utvide sitt mangfold av produkter ved å integrere en rekke ulike prosesser. Det samme vil gjelde for et bioraffineri hvor hovedproduktene i første omgang er bioetanol og biooljer, mens på sikt må det utvikles metoder for å konvertere en større andel av biomasse til høyverdige produkter. Dette tilsier at også lignin bør utnyttes på en bedre måte enn bare som brensel.³²

1.3 Metoder for konvertering av biomasse til energi

1.3.1 Direkte forbrenning

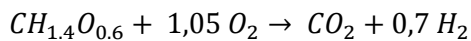
Forbrenning er en metode som brukes til å produsere kraft og varme. I dag finnes det velutviklede teknologier for effektiv forbrenning, og Brown hevder at det ikke kreves store endringer for å begynne å utnytte biomasse som råmateriale i allerede eksisterende kraftverk.²⁵

Forbrenningsreaksjonen skjer i nærvær av oksygen og frigir termisk energi sammen med gassproduktene CO₂ og H₂O og mindre mengder av andre forbindelser. Primære miljøgifter forbundet med forbrenning er utslipp av partikler, flyktige organiske forbindelser, PAH, CO, NO_x, SO_x og HCl.²⁵

Effekten av forbrenning styres i stor grad av egenskapene til råmaterialet som for eksempel oksygen-, vann-, askeinnhold og brennverdi, men også forbrenningsbetingelser som oksygentilgang, begrensninger for utslipp og oppbygning av forbrenningsovnen.²⁵

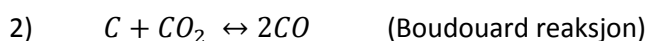
1.3.2 Gassifisering

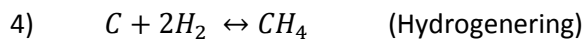
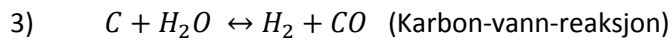
Gassifisering er en metode som konverterer organisk materiale til brennbare gasser, ved bruk av relativt høye temperaturer og reduserende betingelser. Til forskjell fra direkte forbrenning skal ikke råmaterialet forbrennes fullstendig, derfor kontrolleres oksygentilførselen nøye. En optimal gassifiseringsprosess benytter bare 0,26 mol oksygen per karbon.²⁵ Til sammenligning vil teoretisk fullstendig forbrenning av biomasse kreve 1,05 mol oksygen:



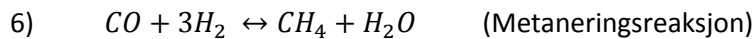
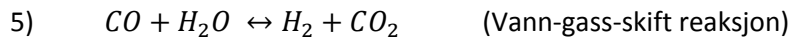
Prosessen er designet for enten å produsere en generatorgass eller en syntesegass. Generatorgassen er en blanding av CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂ og andre hydrokarboner med lav molekylvekt. Dette produktet egner seg for oppvarming og kraftproduksjon. Syntesegassen er rensert for CO₂ og består hovedsakelig av CO og H₂. Den egner seg spesielt godt til produksjon av drivstoff og kjemikalier, for eksempel ved hjelp av Fischer-Tropsch prosesser.²⁵

Selve prosessen består blant annet av tørking, pyrolyse, koksreaksjoner og til slutt gassfasereaksjoner. Tørkingen av biomassen skjer ved 300 °C og steam (vanndamp) som produseres utnyttes i gassfasereaksjonen til slutt. I pyrolysetrinnet dekomponerer de organiske forbindelsene i fravær av oksygen, og det dannes både permanente gasser (CO₂, CO, H₂ og CH₄), kondensat og koks. For å øke gassutbyttet og redusere koksutbyttet tilføres det steam og oksygen. Koksen reagerer prinsipielt på fire forskjellige måter:





Til slutt er det nødvendig å justere produktsammensetningen ved hjelp av gassfasereaksjoner. Dette styres ved hjelp av to viktige reaksjoner:



Reaksjon (5) styres ved å tilsette steam og vil øke hydrogeninnholdet i produktet, mens reaksjon (6) styres ved å øke trykket for å drive likevekten mot metan.²⁵

1.3.3 Pyrolyse

Pyrolyse er en metode for å konvertere organisk råmateriale til et væskebasert produkt. Dette skjer ofte i fravær av oksygen ved 300 – 600 °C. Faktorer som er avgjørende for oljeutbytte er blant annet oppvarmingshastighet, reaksjonstid, temperatur og ikke minst egenskapene til råmaterialet.²⁵

I første fase av pyrolyseprosessen dannes det både koks, permanente gasser og kondenserbare forbindelser. I neste fase vil de større organiske molekylene depolymeriseres til mindre enheter. Kondensatet vil også omgjøres til mer permanent gass dersom den termiske eksponeringen går over lengre tid. Mange pyrolysemetoder ønsker derfor å stoppe pyrolyseprosessen før dette skjer, og dermed ha et størst mulig utbytte av olje.²⁵

Ved rask pyrolyse utsettes råmaterialet for den høye temperaturen bare i en kort tidsperiode. Her er det varmeutviklingen inni partiklene med tilhørende indre reaksjonsmekanisme som dominerer nedbrytningen og dermed produktsammensetningen. Det endelige produktet har et høyt innhold av oksygen og er derfor for polar til å løses i konvensjonelle oljer. Ved nedkjøling og lagring kan forbindelser repolymerisere og danne faste stoffer.²⁵ Det har blitt gjort mye forskning på oppgradering av kvaliteten på oljen, men det finnes ikke gode og effektive metoder for å gjøre oljen kompatibel med motordrivstoff. Derfor er ikke rask pyrolyse særlig godt egnet i et bioraffineri.³⁶

Ved pyrolyse av lignocellulosisk materiale vil det i første omgang skje en separasjon av cellulosen fra hemicellulosen og ligninet, etterfulgt av dekomponering av molekylene. Det antas at cellulosen er den komponenten som gir mest oljeutbytte, mens lignin og hemicellulose gir mest koks. Grunnen til at også hemicellulosen gir mye koks er sannsynligvis fordi den er bundet kovalent til lignin. Cellulosen er bare bundet med hydrogenbindinger til hemicellulosen, og dermed frigjøres den enklere fra de andre komponentene.²⁵

Pyrolyse av ren lignin gir et høyere utbytte av koks enn det cellulose gir. I ligninet kløyves R-O-R' og C-C-bindinger og gir et produkt som består av ulike fenolforbindelser. Væskeutbyttet består typisk av

20 % hydrofile komponenter og 15 % tjære. Den hydrofile fasen består av metanol, eddiksyre, aceton og vann, mens tjæren hovedsakelig består av homologe fenolforbindelser. Ved bruk av typiske betingelser vil 10 % av pyrolyseproduktet fra lignin være gasser (CH_4 , C_2H_6 og CO).²³

Det kreves altså stor grad av kjemisk omforming med tilsats av ekstra hydrogen og fjerning av oksygen for å produsere en stabil og ikke-polar olje som er løselig i petroleumsfraksjoner. En måte å løse dette på kan være ved å utføre reaksjonen i et løsemiddel som hjelper til med konverteringen. En slik konverteringsmetode bør derfor regnes som alternativ pyrolyse, «solvolyse» eller «liquefaction».³⁶

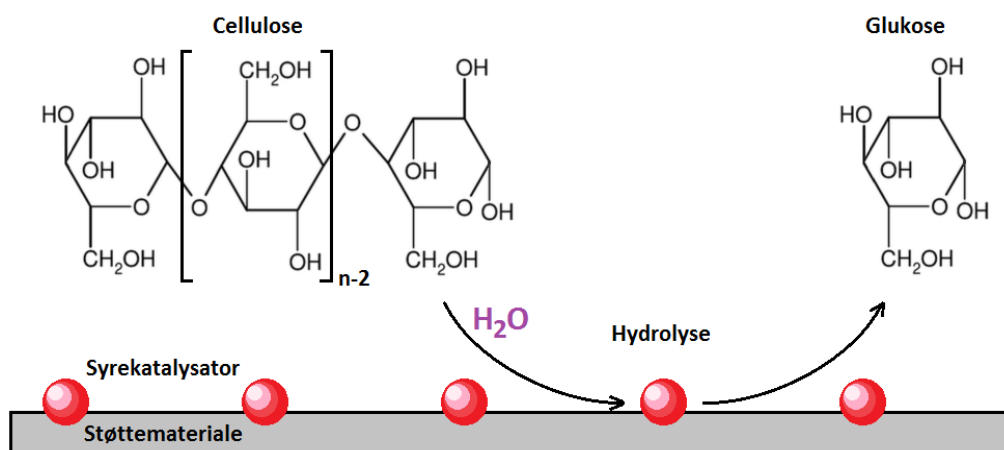
1.3.4 Hydrotermisk prosessering

En metode som har potensiale for å øke hydrogeninnholdet og redusere oksygeninnholdet er hydrotermisk prosessering. Her fungerer vann eller steam både som reaksjonsmedium og hydrogen-donor til en viss grad.³⁶ Biomassen prosesseres i vannslam ved høy temperatur og trykk for å konverteres til brukende materialer og kjemikalier. Prosessen kan utføres ved nesten superkritiske betingelser typisk 250 – 375 °C som er akkurat nok for å starte pyrolytiske reaksjoner, og 40 – 200 bar som opprettholder væskefase under reaksjonen. Disse betingelsene øker ioneaktiviteten i systemet og derfor kan organiske forbindelser som normalt er stabile i ioniske miljø, begynne å reagere og danne nye produkter.²⁵

Hydrotermisk prosessering er høyaktuelt for våt biomasse som for eksempel alger, mat- og landbruksavfall, og sparer kostnader på at råmaterialet ikke krever tørking. Men det er utfordrende å drifte et system under så høyt trykk, og metoden produserer mye avfallsvann. Metoden har vist seg å være mulig å gjennomføre i liten skala, men det har ikke blitt testet på langtids- og kommersiell skala.²⁵

1.3.5 Hydrolyse og fermentering

Hydrolyse er en reaksjon der vann brukes for å bryte opp en binding.²⁴ Dette er aktuelt for å bryte opp cellulose til glukoseenheter, som videre kan brukes til bioetanolproduksjon ved hjelp av fermentering. Termokjemisk hydrolyse benytter seg ofte av syrekatalysator for å øke effekten av prosessen, og krever derfor en viss temperatur for å overkomme aktiveringsenergien for reaksjonen. Produktutbyttet er som regel ganske høyt ved termokjemisk hydrolyse, men bruken av syre kan gi utfordringer med korrosjon av utstyr og gjenvinning av katalysator.^{21, 37}



Figur 1.10: Enkel framstilling av hvordan cellulose hydrolyseres til glukose. Figuren er tilpasset fra Huang og Fu (2013).³⁷

Hydrolyse kan også utføres biokjemisk ved hjelp av enzymer. Cellulaser er en gruppe enzymer som bryter ned cellulose til glukose, de benytter også vann til å bryte β 1 \rightarrow 4 glykosidbindingene.³⁸ Enzymene fungerer mest optimalt omkring 50 °C, men vil inhiberes av glukoseproduktet. Derfor er det viktig å fjerne glukose fra reaksjonsblandingen kontinuerlig, for eksempel ved bruk av en membran. Egenskapene til enzymene kan til en viss grad forbedres ved hjelp av genmodifisering.²⁹

Lignin kan by på problemer ved enzymatisk hydrolyse av lignocellulosisk biomasse. For det første akkumulerer ligninet i den vandige løsningen og kan være vanskelig å håndtere. I tillegg vil ligninet binde seg irreversibelt til cellulasete, og dermed begrense hydrolyseaktiviteten. Derfor bør ligninet fjernes i forkant av hydrolysering, og dette begrenser potensialet for biokjemisk hydrolyse av lignocellulosisk biomasse.³⁸

En av hovedprosessene i produksjon av bioetanol er å konvertere sukker til alkohol ved hjelp av fermentering. De hydrolyserte karbohydratene fra biomassen kan fermenteres av gjærsopp eller andre fermenterende mikroorganismer. Gjærsoppen har enzymer som under anaerobe forhold kan bryte ned glukose til etanol og CO₂.²¹ Denne prosessen fungerer optimalt mellom 32 – 37 °C.²⁹

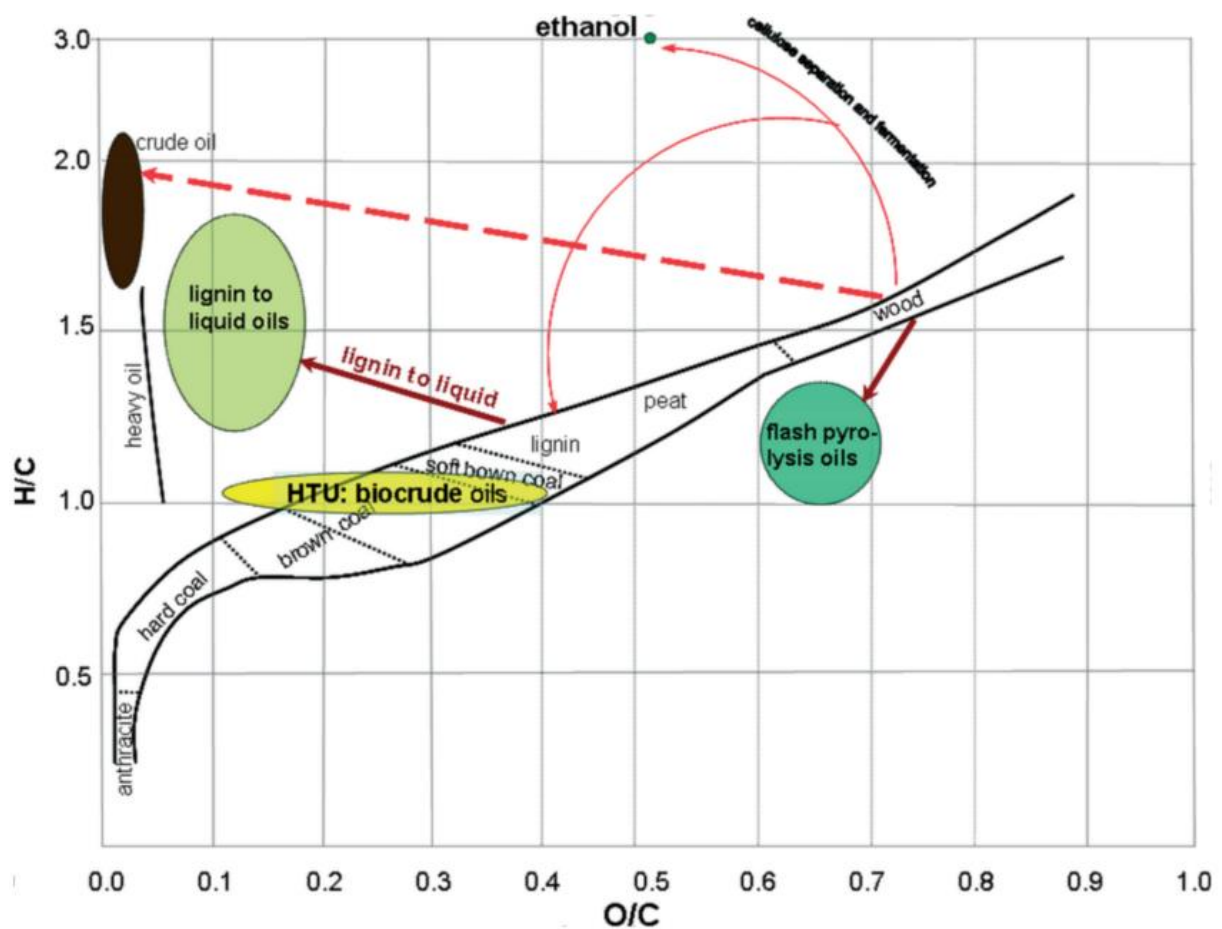
Gode egenskaper hos en fermenterende mikroorganisme er blant annet å kunne utnytte seg av mange ulike sukkerarter, tolerere høy temperatur og gi høye produktutbytter. Den må ikke la seg inhibere av økende produktkonsentrasjon eller giftige biprodukter. Per i dag finnes det ikke mikroorganismer som kan fermentere både pentoser og heksoser, som ville vært ideelt for hemicellulose.²¹

1.4 «Lignin-to-Liquid»-metoden

Naturlige prosesser vil i løpet millioner av år klare å konvertere biomasse til petroleum, mens ligninfraksjonen omgjøres til kull, og det stilles ingen krav til hvor stort utbyttet fra konverteringen skal være. På laboratorieskala bør utbyttet av verdifulle produkter være så stort som mulig, og det må skje i løpet av relativt kort tid. Dette gir utfordringer med tanke på å håndtere det høye oksygeninnholdet i

biomassen. Figur 1.11 viser hvordan en ideell konverteringsvei ville ha vært for å konvertere lignocellulosisk biomasse til en konvensjonell råolje. En slik vei finnes verken i naturen eller på laboratoriet.³⁹

Teknologien for å konvertere karbohydratfraksjonen av biomasse til etanol er allerede velutviklet og ikke langt fra kommersialisert. Metodene for denne konverteringen etterlater et stort restprodukt som hovedsakelig består av lignin. Dette ligninet bør regnes som den nest største kilden til fornybar og bærekraftig karbon etter cellulose.³⁶ Papirproduksjonsindustrien er den største produsenten av restproduktet lignin på verdensbasis, men dette blir som regel forbrent for å produsere varme og energi, selv om brennverdien er begrenset på grunn av den oksygenrike og aromatiske strukturen til lignin.^{12, 40}



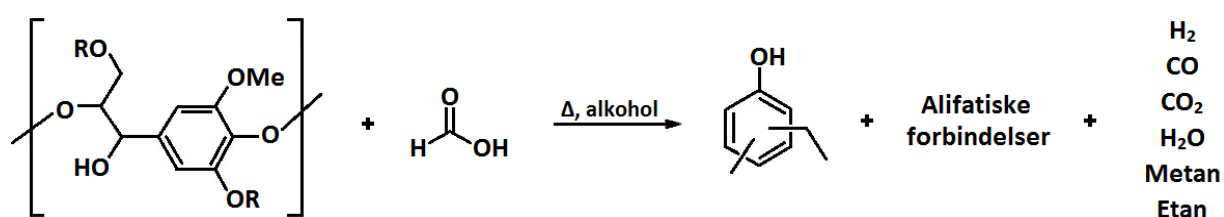
Figur 1.11: Van Krevelen diagram som illustrer hvordan elementsammensetningen endrer seg gjennom naturlig konvertering av lignocellulosisk biomasse (wood) til kull. Rask pyrolyse kan konvertere biomasse til en såkalt «bioolje» som er svært polar og derfor ikke løselig i petroleumfraksjoner. Hydrotermiske oppgraderingsmetoder (HTU) kan redusere oksygeninnholdet ytterligere, men øker ikke hydrogeninnholdet noe særlig. En lovende metode for konvertering av biomasse er å først separere cellulosen og fermentere den videre til etanol, mens restproduktet lignin kan oppgraderes til en bioolje som ikke er polar og derfor er løselig i petroleumfraksjoner.³⁹

Mange metoder har blitt utprøvd og forsøkt optimalisert for å produsere biooljer fra lignin, men produktene har som regel et høyt innhold av oksygen som øker polariteten i væsken. Dette gjør at oljeproduktet ikke lar seg løse i petroleumsfraksjoner. Enkle pyrolysemetoder som bare tilfører varme vil resultere i at ligninet konverteres til koks og gass, på samme måte som naturlige prosesser ville omformet ligninet til kull og ikke petroleum. Det er derfor nødvendig med omfattende inkorporering av hydrogen og samtidig redusere oksygeninnholdet for å gjøre oljeproduktet mer kompatibelt med petroleum. Dette har blitt gjennomført i metoder med to- og tretrinnsprosesser som resulterer i et høykvalitetsprodukt, men en slik konverteringsprosess i flere trinn er ikke optimal for stor skala produksjon.³⁶

«Biomass-to-Liquid» (BtL) er en lovende metode som først gassifiserer biomassen før den gjennomgår en Fischer-Tropsch syntese til ønskede produkter. I et kjemisk perspektiv kan dette virke som en omvei når biomassen først skal degraderes til CO og H₂ før den polymeriseres til alkaner, ettersom biomassen allerede inneholder mange nyttige og brukende kjemiske forbindelser og strukturer. Metoden er heller ikke konkurransedyktig selv med oljepriser på over 100 \$ per fat.

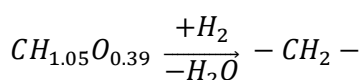
1.4.1 LtL-prosessen

«Lignin-to-Liquid» (LtL) er prosess som baserer seg på et direktetrinn for å konvertere lignin til et væskeprodukt som har høyere H/C-ratio og lavere O/C-ratio enn sitt råmateriale, og dermed kan bli kompatibelt med petroleumsbaserte væsker. Metoden er en termokjemisk solvolyseprosess hvor lignin utsettes for varme over en viss tid i en høytrykksreaktor, og reaksjonen foregår i et hydrogendonerende reaksjonsmedium. Dette oppsettet sørger for at ligninet omdannes til en stor andel olje og bare en liten andel koks.³⁶ Den generelle reaksjonen for prosessen er gitt i figur 1.12.



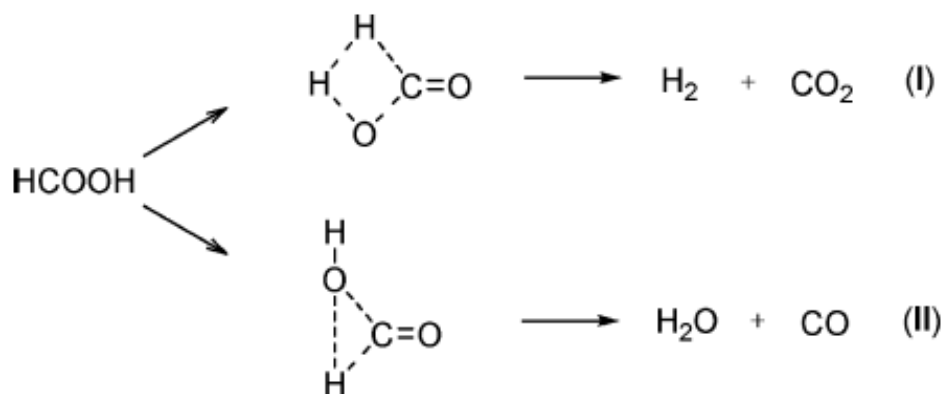
Figur 1.12: Generell fremstilling av LtL-prosessen.⁴⁰

I motsetning til mange andre metoder hvor målet er å få et størst mulig volumutbytte væskeproduktet, fokuserer LtL i tillegg på å forbedre den kjemiske sammensetningen av produktet. Den optimale konverteringen av lignin kan beskrives som:



Det er altså nødvendig med tilførsel av hydrogen for å oppnå konvertering av lignin til et petroleumsløselig produkt. LtL-prosessen benytter seg av maursyre som hydrogendonor i et typisk

alkoholbasert løsemiddel. Maursyre er kjent for å dekomponere på to forskjellige måter i ikke-vandige systemer, og disse er illustrert i figur 1.13.³¹



Figur 1.13: I et ikke-vandig system vil maursyre dekomponere på to forskjellige måter. Dekarboksylingsreaksjonen (I) produserer CO_2 og H_2 , mens dehydreringsreaksjonen (II) produserer CO og H_2O .³¹

Fordelen med å bruke maursyre som hydrogen donor er at den vil dekomponere underveis i reaksjonen og dermed forsyne reaksjonsblandingen med hydrogen over en viss tidsperiode. Dette viser seg å gi bedre resultater enn å bare tilføre hydrogengass som en av startreaktantene. Maursyren vil etter hvert dekomponere fullstendig og bidrar derfor ikke til å senke pH-verdien i reaksjonsproduktet.

Tidligere studier har vist at etanol og maursyre i fravær av lignin og katalysator vil produsere gass som består av omtrent like store deler H_2 , CO og CO_2 samt en del H_2O i væskeform. Fra disse forsøkene ble det også dannet et alifatisk væskeprodukt, med både rettkjedete og forgreinete alkaner og sykloalkaner. Dette er trolig et resultat av Fischer-Tropsch syntese fra CO og H_2 som stammer fra dekomponeringen av maursyre, samt polymerisering av etanolmolekyler.⁵⁹

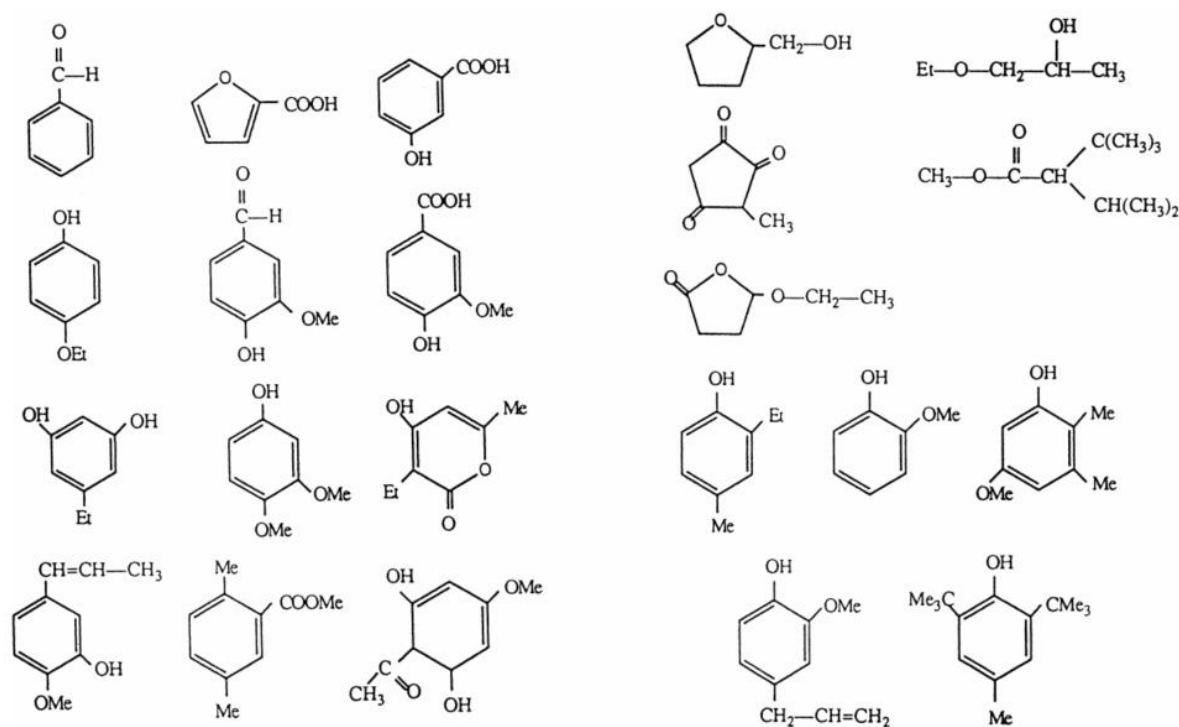
Løsemidlene som har blitt testet i LtL-prosessen er blant annet etanol, *iso*-propanol og vann. I fravær av lignin og katalysator har de alkoholholdige løsemidlene en tendens til å danne både rette og forgrenede alifatiske forbindelser med 7 – 12 karbonatomer i ryggraden, samt innslag av sykloalkaner og -alkener. Det meste av løsemiddelet forblir derimot på sin opprinnelige form innenfor gitte reaksjonsbetingelser.⁵⁹

Vann har også blitt benyttet som løsemiddel først og fremst for å forsøke å gjøre prosessen «grønnere» ved å redusere bruken av alkoholbaserte løsemidler. Det kan også være gunstig med tanke på å samle vann som produseres ved deoksygenering og depolymerisering av lignin, og dermed kunne separere det fra den organiske fasen etter reaksjonen.⁶⁰ En viktig negativ effekt av vann som løsemiddel er at det er med på å inhibere katalysatorer som skal bidra til hydrogenering, deoksygenering og depolymerisering av lignin.³²

Et godt resultat av LTL-prosessen kjennetegnes av et høyt oljeutbytte og lavt koksutbytte, gunstig elementsammensetning og distribusjon av forbindelsenes kokepunkt, samt klar faseparasjon fra vann og god løselighet i organiske væsker.³⁶

For å redusere polariteten til biooljen er det nødvendig å redusere oksygeninnholdet. Dette reduserer samtidig risikoen for innhold av korrosive syrer, samt at det øker brennverdien til biooljen. Det er derimot ikke nødvendig å fjerne alt innhold av oksygen, fordi oksygenater er med på å forbedre forbrenningsegenskapene til et eventuelt drivstoff. Det er nemlig vanlig å tilsette estere og alkoholer til konvensjonelle oljeprodukter, til tross for at energiinnholdet i produktet reduseres. Det er derfor bare ønskelig å redusere oksygeninnholdet til et akseptabelt nivå.³⁹

Figur 1.14 viser en rekke vanlige oksygenforbindelser som forekommer i biooljer fra rask pyrolysereaksjoner. Det er blant annet fenoler, ketoner, aldehyder, karboksylsyrer, estere, alkoholer og etere. Det finnes også forbindelser som består av flere oksygenatomer som for eksempel guaiakol, eugenol, vanillin og katekol. For å oppnå bedre kvalitet på en pyrolyseolje er det nødvendig å øke hydrogeninnholdet og samtidig redusere oksygeninnholdet.⁴¹



Figur 1.14: Typiske oksygenholdige forbindelser som kan forekomme i en bioolje fra rask-pyrolysereaksjoner.

1.4.2 Katalyse

En katalysator tilbyr en alternativ reaksjonsvei, som er mer energetisk gunstig enn den tilsvarende ikke-katalyserte reaksjonen. En reaksjon har en bestemt aktiveringsenergi som må overgås for at den skal gå. Katalysatoren senker denne energibarrieren og akselererer derfor den kjemiske reaksjonen. Det

hele skjer ved at katalysatoren binder seg til reaktantene og forårsaker en spesifikk reaksjon. Produktene som dannes vil kobles fra katalysatoroverflaten og etterlater katalysatoren på sin opprinnelige form. Dermed er katalysatoren klar til å katalysere neste reaksjon.⁴²

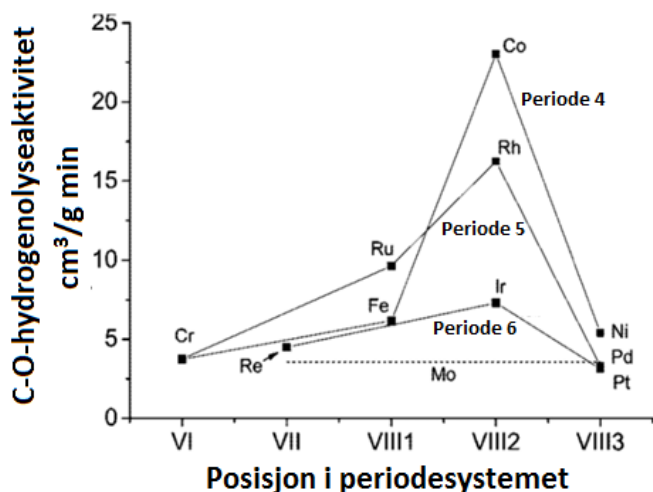
Katalyse klassifiseres etter hvilken fase katalysatoren og reaktantene befinner seg i, og det skilles mellom homogen, heterogen og biokatalyse. I heterogen katalyse er det typisk faste stoffer som katalyserer forbindelser i væske- eller gassform. Disse er kjent for å være mer robuste enn homogene katalysatorer og har derfor lengre levetid, men gir typisk lavere utbytte og selektivitet.⁴²⁻⁴³

Enkelte forbindelser kan danne så sterke bindinger til katalysatoren at de verken går videre til produkt eller tilbake til reaktantform. Dette omtales som katalysatorforgiftning og skyldes at reaktant-katalysator-komplekset er så stabilt at aktiveringsenergien for å danne produkt blir for stor. Dermed inaktiveres katalysatoren og kan ikke delta i flere reaksjoner.⁴²

I petroleumsindustrien benyttes det katalysatorer for å fjerne svovel og nitrogen fra hydrokarbonene gjennom en hydroavsvovlings- (HDS) og hydrodenitrogeneringsprosess (HDN). De samme katalysatorene har vist seg å ha god effekt for hydrodeoksygenering (HDO) som er en svært aktuell prosess for å bedre kvaliteten av biooljer. Disse prosessene omtales gjerne som hydroprosessering ettersom hydrokarbonene behandles med hydrogengass for å fjerne heteroatomer (S, N, O og metaller).⁴¹

Hydrogenering er en reduksjonsreaksjon og det er derfor vanlig å bruke transisjonsmetaller som Co, Ni, W, Pd og Mo som katalysatorer fordi de har gode reduserende egenskaper.³² Studier tyder på at Co-Mo er den metallkombinasjonen som har høyest aktivitet for fjerning av svovel, mens det finnes indikasjoner på at aktiviteten for HDO rangeres Ni-Mo > Co-Mo > Ni-W > Co-W.⁴⁴ HDO av lignin baserer seg i første omgang om å depolymerisere ligninet, slik at det dannes forbindelser med lavere kokepunkt. Dette skjer ved å kløyve C-C-bindinger og R-O-R'-bindinger. Mo har god effektivitet for kløyving av C-C-bindinger, mens Co har størst C-O-hydrogenolyseaktivitet (se figur 1.15).³²

For at katalyseprosessen skal være i stand til å hydrogenere er den avhengig av at det finnes en hydrogendonor i systemet. I konvensjonelle hydroprosesseringsmetoder gjøres dette som regel ved å berike systemet med hydrogengass. Hvor høyt trykket av H₂ må være avhenger både av mengden råmateriale, og hvilken type oksygenforbindelser som finnes i råmaterialet.⁴¹ I LtL-prosessen tilføres hydrogengassen ved at maursyren dekomponerer.



Figur 1.15: Variasjon i C-O-hydrogenolyseaktiviteten for M-Mo/Al₂O₃ katalyse som funksjon av metallens (M) posisjon i periodesystemet.³²

Det kan være fordelaktig med relativt aktiv deoksygenering framfor hydrogenering fordi det minimaliserer H₂-forbruket og opprettholder det høye innholdet av aromatiske forbindelser som igjen øker oktantallet til biooljen. Dersom det er ønskelig med høyere brennverdi og mer alifatisk karakter på oljen som gir lavere oktantall og høyere cetantall, er det nødvendig å øke hydrogeninnholdet ved hjelp av hydrogenering.⁴⁵

Mange metalloksider mangler den ønskede selektiviteten for å fungere optimalt og derfor har det blitt vanlig å forhåndssulfidere disse katalysatorene for å gjøre dem mer selektive. Denne behandlingen øker i de fleste tilfeller aktiviteten av hydroprosesseringen, men det hindrer også hyperaktivitet som kan være vanlig for ferske og regenererte katalysatorer. Selve prosessen krever at det er hydrogen i atmosfæren, og at svoveldonoren dekomponerer ved den høye temperaturen. Da frigis svovel som vil reagere med hydrogen og danne H₂S. Svovelet vil deretter binde seg til overflaten av metallkatalysatoren og bytte plass med oksygen slik at det dannes H₂O og katalysatoren har blitt sulfidert.⁴⁶

Når biomasse benyttes som råmateriale for hydroprosessering, inneholder det som regel svært lave konsentrasjoner av svovel. Svovelinnhold i hydrokarboner er kjent for å bidra til å opprettholde katalysatorens aktivitet. Dersom det tilsettes svovel direkte til biomassen er det en risiko for at det kan dannes svovelholdige forbindelser som kan forgifte og deaktivere katalysatoren. Derfor er det mer aktuelt å forhåndssulfidere katalysatorene som skal benyttes til HDO av biomasse.^{32, 45}

Det har blitt forsket på alternative katalysatorer som er effektive uten å forhåndssulfideres, og edle metaller (Ru, Pd, Pt og Rh) er potensielle kandidater til dette. Sammenlignet med tradisjonelle sulfiderte Mo-katalysatorer ser det ut til at edelmetallene gir bedre hydrokarbonutbytte og større grad av deoksygenering, men har samtidig et større forbruk av H₂ i prosessen. Andre katalysatorer som har

blitt undersøkt er blant annet basiske metaller (Ni og Cu), metallfosfider og –karbider eller å benytte syrer i kombinasjon med metaller.⁴⁵

Alumina er kanskje det mest studerte og det vanligste støttematerialet for katalysatorer som benyttes til hydroprosessering av hydrokarboner. Dette støttematerialet alene har syreegenskaper som gjør at det også vil ha katalytisk effekt i form av C-O-kløyving og økt koksdannelse. Syreegenskapene bekreftes ved at de aktive setene inhiberes av både vann og ammoniakk. Årsakene til at Al_2O_3 har blitt så populært er at det har svært gode mekaniske og overflateegenskaper, samt at det er relativt billig. Det er også noen svakheter knyttet til alumina som for eksempel at det deaktiveres av både vann- og koks, som begge dannes når lignin konverteres til mer verdifulle produkter. Dette er en av grunnene til at det kan være fordelaktig å modifisere eller bytte ut alumina med et annet støttemateriale.³²

For å unngå ulempene som er knyttet til bruken av alumina, har det blitt undersøkt effekten av nøytrale støttematerialer med større toleranse for vann, som for eksempel aktivt karbon.⁴⁵ Andre støttematerialer som har blitt undersøkt er zirkonia (ZrO_2) eller ceria (CeO_2) fordi disse ikke skal være avhengige av sulfidering for å opprettholde høy aktivitet. Disse støttematerialene har vist seg å ha enklere for å kunne interagere med oksygenforbindelser på katalysatoroverflaten, fordi de har en tendens til å øke valensen og oppnå en høyere oksidasjonstilstand.³²

2.0 Mål for oppgaven

I denne oppgaven testes ni ulike katalysatorer som kan øke aktiviteten av lignindepolymerisering, samtidig som produktene deoksygeneres og hydrogenes. Katalysatorene som testes er Ni-Mo-baserte og er et utvalg fra et større kartleggingsprosjekt av katalysatorer.

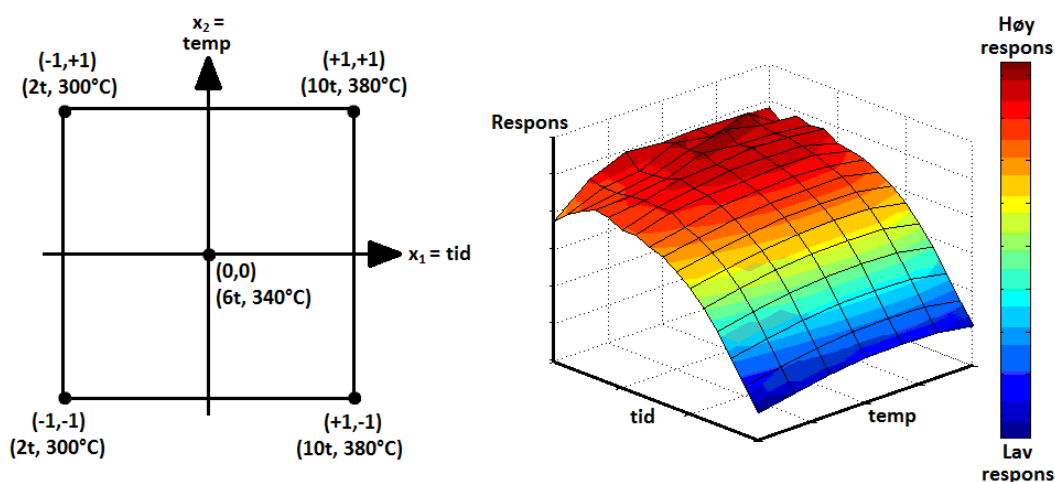
Tidligere har LtL-prosessen vist seg å gi gode produktutbytter ved en temperatur på 380 °C og ulike reaksjonstider. Et ønsket resultat ved bruk av katalysator er at temperatur og reaksjonstid kan reduseres men fortsatt gi de samme produktutbyttene med potensielt forbedret kjemisk og fysisk kvalitet. Derfor settes det opp et eksperimentelt design, der det utføres forsøk i et senterpunkt på 340 °C og 6 timer. I tillegg gjøres det forsøk av de antatt mest aktive katalysatorene i et ytterpunkt ved 300 °C og 10 timer.

Mengden av produktutbyttene, samt den kjemiske sammensetningen undersøkes for å vurdere effekten av de ulike katalysatorene. I tillegg er det satt opp en ekstra forsøksserie med enkle mekanistiske studier av LtL-prosessen som kan bidra til forståelsen av reaksjonsmekanismen med og uten katalysator.

3.0 Forsøksplanlegging

Det ble naturlig å dele oppgaven i fire forsøksserier som hver har ulikt fokus. Første forsøksserie gikk ut på å teste ulike katalysatorsystem i LtL-prosessen med vann som løsemiddel. Det viste seg at dette oppsettet bød på enkelte problemer og derfor ble det lagt til rette for en ny forsøksserie med etanol som løsemiddel. Forsøksserie 2 består av et utvalg av innledende forsøk for å etablere prosedyren for å benytte etanol som løsemiddel. De innledende forsøkene ble gjort i samarbeid med Mikel Oregui Bengoechea. Til forsøksserie 3 var det blitt etablert en standardisert prosedyre for å benytte etanol som løsemiddel for katalysatortesting i LtL-prosessen. Til slutt ble det satt opp en rekke eksperimenter i forsøksserie 4 for å undersøke hvilke reaksjonsprodukter som dannes underveis i LtL-prosessen, ved å benytte en ligninmodellforbindelse. Denne forsøksserien var til hjelp for å undersøke effekten av katalysatoren i LtL-prosessen.

Kartleggingen av de ulike katalysatorenes innvirkning på LtL-konverteringen må gjøres på en systematisk og effektiv måte som gir god informasjon om de variablene som skal undersøkes. Derfor er det nødvendig å planlegge det eksperimentelle oppsett. En god framgangsmåte for dette er å benytte seg av multivariat design og sette opp et faktorforsøk, som er beskrevet av blant annet Nortvedt et al.⁴⁷ Enkelt forklart går dette ut på å velge et sett med faktorer (variabler) som man vil undersøke, og velger samtidig en høy og en lav verdi for disse som defineres som +1 og -1. Disse verdiene utgjør ytterpunktene i det eksperimentelle designet, og i denne oppgaven skal det testes 2 timer (-1) og 10 timer (+1) sammen med 300 °C (-1) og 380 °C (+1). I tillegg gjøres det eksperimenter i senterpunktet (0,0) som er 6 timer og 340 °C i denne oppgaven. Et plott av det eksperimentelle designet er vist til venstre i figur 3.1.



Figur 3.1: Variabelplott til venstre og et potensielt 3D-responsplott til høyre.

Når eksperimentene har blitt utført vil det være mulig å bestemme en modell som kvantitativt beskriver effekten av hver variabel og hvordan de bør justeres for å øke responsen. Dette kan også

illustreres i et 3D-plott som beskriver responsen som funksjon av tid og temperatur. Et eksempel på et slikt plott er vist til høyre i figur 3.1. Responsen kan for eksempel være olje-, gass- eller koksutbytte, H/C- eller O/C-ratio, eller en annen definert respons.

De ni katalysatorene som skal testes er fremstilt av Mikel Oregui Bengoechea og er presentert i tabell 3.1. Katalysatorene er basert på tre ulike støttematerialer, enten alumina, sulfidert alumina eller sulfidert zirkonia, som alle har syreegenskaper som skal være gunstige for depolymerisering av lignin-strukturene. De fremstilles fra råvarene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ og $\text{Zr}(\text{OH})_4$ som er levert fra Sigma-Aldrich. Ni-Mo er en vanlig katalysatoroverflate som har vist god effekt for HDS, HDN og HDO av konvensjonelle oljer i industrien. Den ønskede effekten av de hydrogenerte katalysatorene er at de enklere skal kunne hydrogenere lignin, og dermed bidra til å øke hydrogeninnholdet i oljeproduktet. Det har ikke blitt gjort analyser for hvor mye katalysatorene faktisk har blitt hydrogenert.

Tabell 3.1: Beskrivelse av katalysatorene som skal testes.

Katalysator	Forklaring	Fremstilling
sAL	Støttemateriale av $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Kalsinering ved 600 °C i 4 timer.
NiMoAL	Nikkel-molybden støttet på $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ *	sAL gjennomgår to våtimpregneringstrinn med en løsning av $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, og ett trinn med $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tørking ved 105 °C og sluttkalsinering ved 570 °C i 2 timer.
H-NiMoAL	Hydrogenert nikkel-molybden støttet på $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiMoAL-produktet reduseres i hydrogenstrøm ved 550 °C i 3 timer.
sAA	Støttemateriale av sulfidert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Kalsinering ved 450 °C i 4 timer etterfulgt av syrebehandling i en H_2SO_4 løsning i 24 timer, før syrerester fjernes ved hjelp av en rotovapor. Produktet tørkes ved 105 °C og sluttkalsineres ved 600 °C i 4 timer.
NiMoAA	Nikkel-molybden støttet på sulfidert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ *	sAA gjennomgår to våtimpregneringstrinn med en løsning av $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, og ett trinn med $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tørking ved 105 °C og sluttkalsinering ved 570 °C i 2 timer.
H-NiMoAA	Hydrogenert nikkel-molybden støttet på sulfidert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiMoAA-produktet reduseres i hydrogenstrøm ved 550 °C i 3 timer.
sZA	Støttemateriale av sulfidert ZrO_2	Syrebehandling av $\text{Zr}(\text{OH})_4$ i en H_2SO_4 løsning i 2 timer og tørking ved 80 °C over natten, etterfulgt av sluttkalsinering ved 600 °C i 4 timer.
NiMoZA	Nikkel-molybden støttet på sulfidert ZrO_2 *	sZA gjennomgår to våtimpregneringstrinn med en løsning av $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, og ett trinn med $\text{NiNO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tørking ved 105 °C og sluttkalsinering ved 570 °C i 2 timer.
H-NiMoZA	Hydrogenert nikkel-molybden støttet på sulfidert ZrO_2	NiMoZA-produktet reduseres i hydrogenstrøm ved 550 °C i 3 timer.

*) Katalysatorenes innhold av nikkel og molybden er 5 vekt% NiO og 12 vekt% MoO_3 .

3.1 Forsøksserie 1 – Vann som løsemiddel for LtL-prosessen

I forsøksserie 1 ble det brukt vann som reaksjonsmedium for å konvertere lignin til bioolje ved hjelp av maursyre som hydrogendonor og bruk av katalysator. Figur 1.12 viste at HDO av lignin kan produsere vann, og derfor skulle dette samle seg i en vannfase som enkelt kunne separeres fra den organiske fasen etter reaksjonen.

I utgangspunktet skulle ni ulike katalysatorene (tabell 3.1) testes i senterpunktet av det eksperimentelle designet og i et av ytterpunktene. Ettersom den ønskelige effekten av katalysatoren var å oppnå samme reaksjonsutbytter ved lavere temperaturer og kortere tidsintervaller, ble det valgt å gjøre eksperimenter i det nedre ytterpunktet for det eksperimentelle designet, nemlig 2 timer og 300 °C.

Parallelt med denne forsøksserien ble det gjort en rekke eksperimenter med andre katalysatorer innad i forskningsgruppen. En underveisevaluering av resultatene ga grunnlag for å stoppe denne forsøks-serien, og det ble satt i gang arbeid for å optimalisere metoden. Deler av dette arbeidet inngår i forsøksserie 2.

3.2 Forsøksserie 2 – Innledende forsøk med etanol som løsemiddel

Mengdene av maursyre og løsemiddel som benyttes i forhold til mengde lignin kan være i største laget med tanke på oppskalering av prosessen. Det er både på grunn av et stort forbruk av reaktanter, samt et økt arbeidstrykk under prosessen. Det er derfor ønskelig å begrense bruken av løsemiddel og maursyre, og i den sammenhengen ble det gjort en rekke forsøk av Mikel Oregui Bengoechea med halvparten av mengden maursyre (1,5 g) og etanol (2,5 g). I tillegg ble det gjort en rekke forsøk med bare 2,0 g etanol (forsøksserie 2). Tidligere eksperimenter i forskningsgruppen har indikert at disse mengdene kan være et godt valg når det skal velges et kompromiss mellom prosessøkonomien og optimal ligninkonvertering.

Formålet med disse forsøkene var å undersøke om konverteringsutbyttene fortsatt var akseptable med redusert forbruk av etanol og maursyre. Dersom dette var tilfellet ville kartleggingen av katalysatorene foregå i et slikt etanolssystem. Det skulle også undersøkes om 2 timer ved 300 °C var for kort eksponering til at det kunne vurderes forskjeller i effekt av de ulike katalysatorene. Derfor ble det også utført forsøk ved 10 timer og 300 °C.

De fleste av eksperimentene i forsøksserie 2 kan sammenlignes med eksperimentene i forsøksserie 3, for å undersøke effekten av å bruke bare 2,0 g etanol i stedet for 2,5 g. Denne endringen fører samtidig til at totalvolumet av reaksjonsblandingen endrer seg, og at operasjonstrykket dermed blir lavere.

Eksperimentene som ble utført var et tilfeldig utvalg av katalysatorer, også to katalysatorer som bare blir brukt i denne forsøksserien. Den ene var en hydrogenert nikkkel-molybden-katalysator støttet på aktivt karbon som var syrebehandlet med HNO₃ (H-NiMoCA). Den andre katalysatoren var hydrogenert nikkkel-molybden støttet på zirkonia, som ikke var syrebehandlet (H-NiMoZr).

3.3 Forsøksserie 3 – Kartlegging av katalysatorer for LtL-prosessen

Når metoden endelig var etablert og standardisert var alt klart for å teste de ni utvalgte katalysatorene og vurdere effekten de har på LtL-prosessen i et etanolbasert system. Forsøksserie 3 inneholder derfor parallelle eksperimenter av de utvalgte katalysatorene i senterpunktet av det eksperimentelle designet, samt parallelle eksperimenter uten katalysator. I tillegg ble det gjort parallelle eksperimenter med de antatt mest aktive katalysatorene i et av ytterpunktene av det eksperimentelle designet. En fullstendig plan for forsøksserie 3 er gitt i tabell 3.2.

Tabell 3.2: Oversikt over planlagte parallelle eksperimenter i forsøksserie 3.

Eksperiment navn	Tid [timer]	Temperatur [°C]
Ikke-kat	6	340
sAL	6	340
NiMoAL	6	340
H-NiMoAL	6	340
sAA	6	340
NiMoAA	6	340
H-NiMoAA	6	340
sZA	6	340
NiMoZA	6	340
H-NiMoZA	6	340
H-NiMoAL 10/300	10	300
H-NiMoAA 10/300	10	300
H-NiMoZA 10/300	10	300

Katalysatorene var bare et utvalg blant mange andre katalysatorer som skal undersøkes i et større kartleggingsprosjekt i regi av Mikel Oregui Bengoechea. Effekten av dem skal publiseres i hans doktoravhandling i februar 2016.

Oljeproduktet fra forsøksserie 3 skal analyseres ved hjelp av elementanalyse, GPC, GC-MS og FT-IR, mens koksproduktet skal analyseres av elementanalyse og FT-IR.

3.4 Forsøksserie 4 – Mekanistiske studier av LtL-prosessen

For å hjelpe til med å vurdere effekten av en katalysator i LtL-prosessen, ble det utført eksperimenter med en modellforbindelse av lignin som råmateriale. Dette skulle gjøre det enklere å undersøke hvilke produkter som produseres etter bestemte reaksjonstider, og dermed gjøre vurderinger av hvordan katalysatoren virker.

I forsøksserie 4 ble det derfor utført eksperimenter både med og uten katalysator ved 300 °C og angitte reaksjonstider. Først ble det syntetisert to modellforbindelser (figur 4.1) der 1-benzylloksy-2-metoksybenzen, gjerne omtalt som MC1 eller modellforbindelse 1, ble brukt som råmateriale for eksperimentene. Det eksperimentelle oppsettet er oppsummert i tabell 3.3.

Tabell 3.3: Oversikt over planlagte eksperimenter ved 300 °C med modellforbindelse 1 i forsøksserie 4.

Reaksjonstid [timer]	Katalysator
1	H-NiMoZA
2	H-NiMoZA
8	H-NiMoZA
24	H-NiMoZA
48	H-NiMoZA
1	Ikke-katalysert
2	Ikke-katalysert
8	Ikke-katalysert
24	Ikke-katalysert
48	Ikke-katalysert

Basert på en underveisevaluering i forsøksserie 3 ble det observert at bruken av H-NiMoZA resulterte i høyere oljeutbytter enn andre katalysatorer ved 300 °C. Derfor ble denne katalysatoren valgt til forsøksserie 4.

Reaksjonsbetingelsene for modellforbindelsen i forsøksserie 4 er svært ekstreme sammenlignet med ligninet i forsøksserie 3. Det er fordi modellforbindelsen blandes med nesten 10 ganger mer maursyre og etanol i forhold ligninet. Det er derfor ikke mulig å trekke direkte konklusjoner på tvers av forsøksseriene.

4.0 Metode

4.1 Lignin og syntese av ligninmodellforbindelser

4.1.1 Lignin og materialer

Ligninet som brukes stammer fra rishalm og er donert av Høgskolen i Bergen. Lignin utgjør i snitt 4,8 % av den tørre massen fra rishalm.⁴⁸ Det er framstilt ved hjelp av hydrolyse med konsentrert svovelsyre for produksjon av industrisukker.⁴⁹ Før ligninet var klart til bruk ble det pulverisert ved hjelp av en blender. Askeinnholdet og elementanalyse har blitt utført av Mikel Oregui Bengoechea og er fremstilt i tabell 4.1.

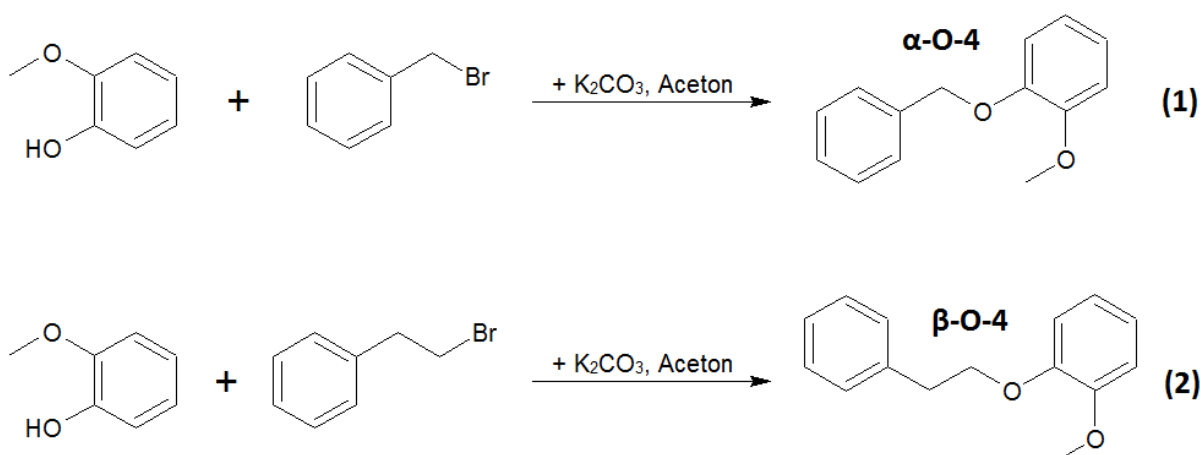
Tabell 4.1: Elementsammensetning og askeinnholdet i rishallmignin fra Høgskolen i Bergen.

Lignin-karakteristikk	Innhold (vekt%)					Molratio		Askeinnhold (vekt%)
	N	C	S	H	O	H/C	O/C	
Produsert ved sterk syre hydrolyse for produksjon av industrisukker	0,2	62,0	0,2	5,5	32,2	1,05	0,39	15,0

Alle løsemidler og kjemikalier som brukes i metoden er kjøpt fra Sigma-Aldrich bortsett fra γ -alumina som er kjøpt fra Strem Chemicals Inc.

4.1.2 Syntese av ligninmodellforbindelser

Kløyving av α -O-4 og β -O-4 eterbindinger (figur 1.8) anses for å være noen av de viktigste mekanismene under LtL-konverteringen. Det er derfor ønskelig å studere hvordan denne mekanismen foregår, ved å la modellforbindelser som inneholder disse bindingene gjennomgå LtL-prosessen. En prosedyre for syntese av to forbindelser som ligner ligninstrukturer og inneholder de nevnte eter-bindingene er beskrevet av Holmelid et al.³¹ En kort oppsummering av prosedyrene er beskrevet under.



Figur 4.1: Reaksjonslikninger for syntese av modellforbindelse (1) 1-(benzyloksy)-2-metoksybenzen og (2) 1-metoksy-2-fenetoksybenzen.

Syntese av 1-(benzyloksy)-2-metoksybenzen (1)

En blanding av 11 deler guaiakol (2-metoksyfenol) og 10 deler K_2CO_3 løst i et overskudd av aceton (kokepunkt $56\text{ }^\circ\text{C}$) ble rørt i en time ved $60\text{ }^\circ\text{C}$ før 10 deler benzylbromid ble tilsatt reaksjonsblandingen. Systemet var koblet til en kondenseringskolonne og ble stående i 16 timer, før det ble kjølt til romtemperatur og tilsatt et overskudd av like deler vann og dietyleter. Reaksjonsblandingen ble blandet i 5 minutter før fasene ble separert. Vannfasen ble ekstrahert tre ganger med dietyleter, mens de organiske ekstraktene ble vasket tre ganger med 1 M NaOH og tre ganger med en mettet NaCl-løsning. Til slutt ble produktet tørket med $MgSO_4$ før saltet ble filtrert bort og løsningen ble vakuumpkonsentrert. Reaksjonen har et utbytte på 94 % og gir et fargeløst produkt som ikke krever videre rensing. Strukturen til produktet ble bekreftet ved hjelp av GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ og $^{13}\text{C-NMR}$.

Syntese av 1-metoksy-2-fenetoksybenzen (2)

En blanding av 11 deler guaiakol (2-metoksyfenol) og 10 deler K_2CO_3 løst i et overskudd av aceton (kokepunkt $56\text{ }^\circ\text{C}$) ble rørt i en time ved $60\text{ }^\circ\text{C}$ før 10 deler (2-bromoetyl)-benzen ble tilsatt reaksjonsblandingen. Systemet var koblet til en kondenseringskolonne og ble stående i 32 timer, før det ble kjølt til romtemperatur og tilsatt et overskudd av like deler vann og dietyleter. Reaksjonsblandingen ble blandet i 5 minutter før fasene ble separert. Vannfasen ble ekstrahert tre ganger med dietyleter, mens de organiske ekstraktene ble vasket tre ganger med 1 M NaOH og tre ganger med en mettet NaCl-løsning. Til slutt ble produktet tørket med $MgSO_4$ før saltet ble filtrert bort og løsningen ble vakuumpkonsentrert.

Produktet måtte renses ved flash kromatografi gjennom en SiO_2 -sandkolonne (kornstørrelse $40 - 63\ \mu\text{m}$ og overflateareal $550\ \text{m}^2/\text{g}$) og 95:5 Heksan:EtAc som løsemiddel. Kolonnen ble klargjort ved å lage en suspensjon av 300 g SiO_2 i et begerglass med løsemiddel. Den flytende blandingen ble helt over på en titreringskolonne. Nitrogengass ble brukt for å øke trykket i kolonnen og dermed pakke SiO_2 til høyden var 15 cm. På toppen ble det lagt et lag med sand, og deretter ble nitrogengass brukt til å presse litt løsemiddel gjennom kolonnen til sanden ble tørr. Reaksjonsproduktet ble tilsatt langs veggen i kolonnen og presset til det hadde passert sanden, så ble hele kolonnen fylt med løsemiddel. Elueringsproduktet ble samlet i 60 reagensrør og det rensede produktet eluerte etter omkring 40 rør, påvist ved hjelp av tynnsjikt kromatografi i 95:5 EtAc:Heptan og UV-deteksjon mot referansen guaiakol.

Syntesereaksjonen har et utbytte på 69 % og gir et fargeløst produkt. Strukturen til produktet ble bekreftet ved hjelp av GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ og $^{13}\text{C-NMR}$.

4.2 LtL-konvertering

Alle eksperimentene ble utført i 4742-reaktorer fra Parr Instrument Company. Disse er av rustfritt stål og har et indre volum på 25 mL. De er designet for bruk opp til maks trykk 585 bar ved 350 °C eller 125 bar ved maks temperatur 540 °C.⁵⁰ Figur 4.2 viser en åpen og en lukket 4742-reaktor.



Figur 4.2: Den åpne reaktoren til venstre består av en bunn med en myk grafitt pakning, en overdel med ventileringshull, en metallskive og et topplokk. Den lukkede reaktoren er nøye montert sammen etter en bestemt prosedyre.

Før reaktoren ble lukket måtte sporet hvor forpakningen skulle være smøres med smørealje (WD-40). Deretter ble overdelen plassert nøyaktig i sporet på bunnen med grafittpakningen mellom, før topplokket ble montert og skrudd fast. De seks skruene i topplokket ble skrudd i et bestemt mønster med en momentstang for å sikre jevn forsegling av reaktoren. Ventileringshullet i overdelen tettes med en plugg som skrues inn av øverste skrue.

Tabell 4.2 oppsummerer mengden av de ulike reaktantene som ble tilsatt reaktoren i eksperimentene. Disse mengdene er basert på tidligere arbeid i forskningsgruppen og kan derfor sammenlignes med tidligere resultater. Katalysatormengden utgjør 10 % av ligninmengden. Mengdene i forsøksserie 4 er også basert på de innledende forsøkene gitt i kapittel 5.4.2.

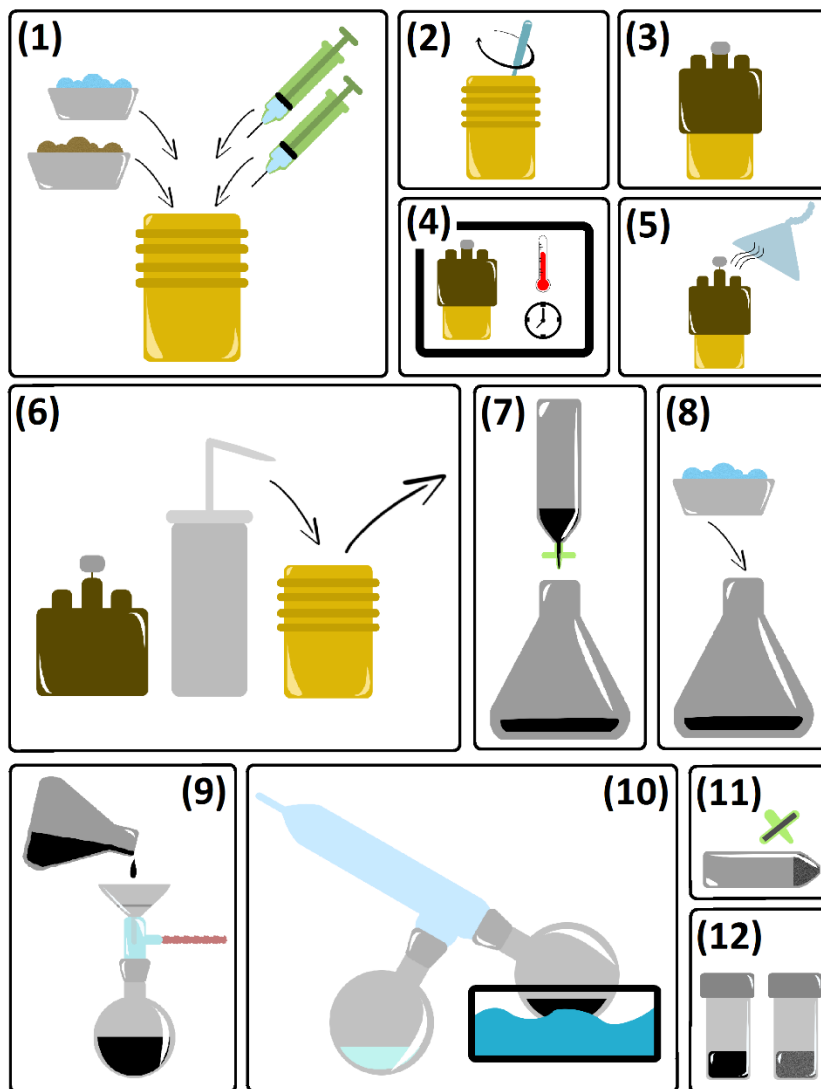
Tabell 4.2: Oversikt over mengden av de ulike reaktantene som ble brukt til eksperimentene i de ulike forsøksseriene.

Forsøksserie	Lignin [g]	Etanol [g]	Maursyre [g]	Katalysator [g]
1	2,0	5,0*	3,0	0,2
2	2,0	2,0	1,5	0,2
3	2,0	2,5	1,5	0,2
4	0,2143**	2,5	1,5	0,05

*) Vann ble brukt som løsemiddel i stedet for etanol

***) Modellforbindelse 1 ble brukt som råmateriale i stedet for lignin.

Prosedyre for opparbeiding av biooljer



Figur 4.3: Flyttdiagram for opparbeiding av biooljer og koks.

Katalysator og pulverisert lignin ble veid og tilført reaktoren. Deretter ble etanol og maursyre veid inn i plastsprøyter og tilsatt reaktoren (1). Det ble rørt om i reaksjonsblandingen med en spatel, mens de siste dråpene fra sprøyta ble brukt til å få rester på spatelen ned i reaktoren (2). Reaktoren ble lukket, veid og satt inn i en forvarmet ovn (3,4).

Etter reaksjonen ble reaktoren plassert på en steinplate for å kjøles ned. Deretter ble den veid for å kontrollere at det ikke hadde vært gasslekkasje, før den produserte gassen ble ventileret ut av reaktoren i et avtrekksskap (5). En siste veiing av reaktoren ble gjort for å bestemme mengden av produsert gass fra LtL-omdanningen.

Den gjenværende produktet i reaktoren var en blanding av olje, tjære og koks. Dette ble ekstrahert med en løsning av 90:10 EtAc:THF (6) gjennom en forhåndsveid glassprøyte med tilhørende stempel og nylonfilter (Whatman Puradisc 25, 0.45 μm) (7). Koksen samlet seg i sprøyten og filtrene, og ble

vasket flere ganger med løsemiddel før det ble satt til avdamping. Sprøyten og filtrene ble veid for å bestemme mengden koks fra LtL-omdanningen (11).

Oljekolben ble tilsatt natriumsulfat (Na_2SO_4) for tørking under omrøring i omtrent én time (8). Tørkesaltet ble filtrert via en filtertrakt med glassfilter (Whatman glass mikrofiber filter, GF/F 25 mm) under vakuumsug (9). Deretter ble løsemiddelet fjernet ved hjelp av en rotavapor ved 40 °C og 200 mbar, mens rester av etanol ble fordampet ved 40 °C og 160 mbar (10). Det endelige oljeproduktet ble plassert under nitrogengass for ytterligere fordamping i 48 timer for å oppnå tilnærmet konstant vekt. Til slutt ble både koks- og oljeprodukt veid og lagret ved 4 °C før videre analysering (12).

Prosedyre for opparbeiding av eksperimenter med modellforbindelse 1

En kvartsinnsats ble rengjort med etanol før modellforbindelse 1 og katalysator ble veid direkte inn i innsatsen. Etanol og maursyre ble veid og tilsatt innsatsen ved hjelp av plastsprøyter. Det ble blandet med en spatel til modellforbindelsen var fullstendig løst opp. Reaktoren ble lukket, veid og satt inn i en forvarmet ovn.

Etter reaksjonen ble reaktoren kjølt ned på en steinplate før den ble veid for å kontrollere at det ikke hadde vært gasslekkasje. Deretter ble gassen ventilet ut i et avtrekksskap, og reaktoren ble veid på nytt for å bestemme mengden produsert gass under reaksjonen.

Reaksjonsblandingens pH ble målt med enkelt pH-papir. Deretter ble produktløsningen filtrert gjennom et nylonfilter (Whatman Puradisc 25, 0.45 μm) ved hjelp av plastsprøyter. Prøver til GC-MS ble umiddelbart tillaget og analysert.

Definisjon av begreper

For eksperimentene ble produktutbyttene veid og det ble gjort en del vurderinger av ulike sammenhenger og begreper som må defineres.

Begrepet koks brukes i denne oppgaven om den faste fasen som gjenvinnes etter reaksjonene. Koksen vil derfor inneholde både produsert koks, ikke-konvertert lignin, katalysatorrester, en viss andel aske og rester fra filteret etter opparbeidingen. Koks er egentlig et reaksjonsresidual som er rikt på karbon, og fattig på oksygen og hydrogen. Ettersom reaksjonsresiduallet også vil inneholde rester av lignin, blir både oksygen- og hydrogeninnholdet noe høyere på grunn av de polyfenoliske strukturene i lignin. Når det snakkes om koksutbyttet fra en reaksjon, er dette mengden fast materiale som har blitt samlet og veid etter hvert eksperiment som prosent av lignin. Mengden katalysator som ble tilsatt reaksjonen ved start har blitt trukket fra i beregningen av koksutbyttet.

Oljeutbyttet er mengden produsert olje som prosent av mengden tilsatt lignin. Dette indikerer derfor hvor mye av ligninet som konverteres til olje, uten å ta hensyn til at maursyre og vann har blitt inkorporert i produktet

Massegjenvinning blir her definert som summen av olje- og koksutbyttet og forteller derfor noe om hvor mye av det tilsatte ligninet som gjenvinnes i form av olje og koks. Verdien er gitt i prosent.

Gassdannelsen er mengden produsert gass i reaktoren uttrykt som prosent av totalmengden tilsatte reaktanter. Den forteller derfor hvor mye av reaktantene lignin, etanol/vann, maursyre og katalysator som omgjøres til gass i løpet av reaksjonen.

Massebalansen er den totale mengden av de veide produktene (gass, koks, organisk fase og eventuelt vannfase) uttrykt som prosent av den totale mengden tilsatte reaktanter (lignin, katalysator, maursyre og etanol/vann). Den uttrykker derfor hvor stor andel av reaktantene som gjenvinnes i form av produkter.

Dersom det antas at etanol ikke inngår i reaksjonene kan det beregnes en ny massebalanse som utelukker etanol fra beregningene. Det defineres derfor en restprosent som beregnes ved å subtrahere den nye massebalansen fra 100 %.

4.3 Kromatografi

4.3.1 Prinsipp

Kromatografi er en viktig metode for separasjon av analytter. De fleste separasjonsmetoder benytter seg av to faser, hvor analyttene fordeler seg mellom fasene. I kromatografi kalles disse fasene for mobilfase og stasjonærfase. Kromatografi deles gjerne inn i gass- og væskekromatografi, avhengig av om mobilfasen er gass eller væske. Det finnes flere underkategorier for disse to kromatografiske metodene, men begge har et felles formål om å separere forbindelser i en prøve.⁵¹

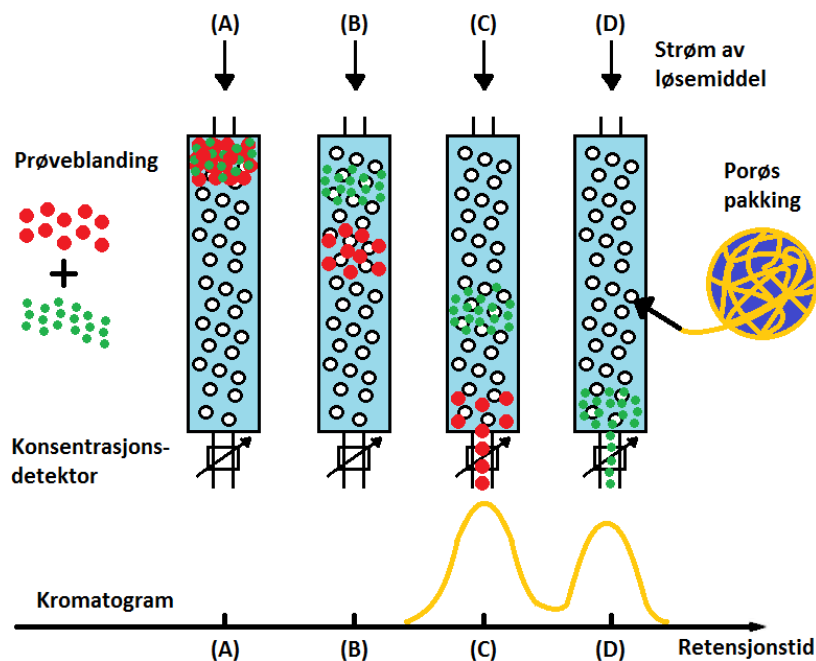
En analytt fraktes med mobilfasen fra et injeksjonssted mot en detektor. På veien går de gjennom en kolonne av stasjonærfase. Hvor lang tid analytten bruker på å eluere fra kolonnen avhenger av graden den vil interagere med stasjonærfasen. Dersom analytten interagerer i stor grad med stasjonærfasen, vil den retarderes i kolonnen og bruker lengre tid på å eluere ut. Dermed får den en lang retensjonstid, mens en annen analytt kanskje interagerer i mindre grad med stasjonærfasen og vil derfor eluere ut raskere. Denne får en kort retensjonstid.⁵¹

For å kunne presentere dataene i form av et kromatogram er det nødvendig med en detektor. Valget av detektor varierer for de ulike kromatografiske metodene og avhenger av hvilke egenskaper som skal undersøkes. Signalet fra detektoren plottes mot retensjonstiden og gir dermed et kromatogram.⁵¹

4.3.1 GPC

Vanlige væskekromatografiske metoder baserer seg på å separere forbindelser grunnet kjemiske attraksjoner og interaksjoner med stasjonærfase og mobilfase. Størrelseskromatografi (Gel Permeation Chromatography, GPC) skiller seg derimot fra de vanlige metodene fordi separasjonen baseres på å eluere forbindelser kun etter fysisk størrelse.⁵¹

Stasjonærfasen består av et inert materiale med porer av nøyaktig kontrollert størrelse. De største molekylene vil ikke kunne gå inn i porene og vil derfor eluere sammen med mobilfasen uten å retarderes. Molekyler som er noe mindre vil kunne gå inn i de største porene, og blir derfor retardert i en viss grad. De minste molekylene går inn i flere porer og bruker lang tid på å eluere fra kolonnen. På denne måten gir GPC et kromatogram som rangerer analyttene i en prøve fra størst til minst.⁵¹



Figur 4.4: Prinsippskisse for GPC.⁵²

Det er vanlig å bruke en detektor som måler konsentrasjonen av analytten i mobilfasen. Et spektrofotometer med en fotodioderekke detektor kan registrere et helt spekter på mindre enn et sekund. Dette skjer ved at et bestemt lys sendes gjennom en prøve, hvor bestemte bølgelengder vil absorberes av forbindelser og bare en fraksjon av lyset vil slippe gjennom prøven. Lyset går deretter videre til en polykromator som bryter lyset til hver enkelt bølgelengde. Disse bølgelengdene registreres i hver sin diode. Alle bølgelengdene måles samtidig og gir dermed et spekter av absorbans mot bølgelengde med godt forhold mellom signal og støy.⁵³ Fra dette spekteret velges absorpsjonsmaksimumet som indikator for analyttsignal i prøven. Absorbansen (A) er nemlig proporsjonal med konsentrasjonen (c) i prøven i henhold til Beer-Lamberts lov:

$$A = \epsilon bc$$

Likning 4.1

der ϵ er molar absorptivitet som er karakteristisk for ulike forbindelser og b er veilengden som lyset må gå.⁵³ Kromatogrammet viser dermed ved hvilken retensjonstid det befinner seg størst konsentrasjon av forbindelser.

GPC kan brukes til å bestemme molekylvekten til ukjente forbindelser. Da må det først etableres en standardkurve ved å analysere standarder med kjent molekylvekt. Harris⁵³ anbefaler at det benyttes minst 6 kjente standarder. Retensjonstiden har nemlig et lineært forhold til logaritmen av molekylvolumet, som igjen er tilnærmet proporsjonal med molekylvekten. Standardkurven er derfor et plott av logaritmen til molekylvekten mot retensjonstiden.⁵⁴

4.3.1.1 Eksperimentell GPC

Instrumentelt og prøvepreparering

Det ble laget til oljeprøver på 1 mg/mL THF.

Analysene ble utført på et UltiMate 3000 LC system fra Dionex sammen med programvaren Chromeleon v7.2 fra Thermo Scientific. Kolonnen var en 250 x 4,6 mm PLgel 3 μ m MiniMIX-E fra Agilent Technologies. Det injiseres 20 μ L prøve på systemet. Metoden «MedDAD2_7_2» var et 30 minutters program med 0,5 mL/min strømningshastighet. Det ble benyttet isokratisk eluering med romtemperert THF som løsemiddel. Absorpsjonsmålingene ble gjort ved 255 og 272 nm med 600 nm som nullreferanse.

Etablering av standardkurve for bestemmelse av molekylvekt

Det ble valgt 4 polystyrenstandarder på 162, 580, 1060 og 1480 g/mol levert av Agilent Technologies. Standardene ble preparert på samme måte som oljeprøvene, og ble analysert både i forkant av og midt i prøveserien.

Logaritmen til molekylvekten av standardene ble plottet mot retensjonstidene, og ved hjelp av minste kvadraters metode ble en passende linje gjennom punktene etablert. Denne standardkurven brukes til å undersøke retensjonstiden for oljeprøvene og gir svar på hvilken molekylvekt som dominerer i prøvene.

4.3.2 GC-MS

GC-MS er et analyseinstrument som kombinerer gaskromatografi og massespektroskopi. Miller⁵¹ hevder at kromatografi alene ikke er ideelt for kvalitative analyser. For å kunne identifisere ukjente forbindelser i en prøve er det nødvendig med spektrale metoder, og den mest vanlige er nettopp massespektroskopi. Fordelen med å kombinere GC og MS er at gaskromatografen separerer komponentene i en prøve slik at det kan bestemmes et individuelt massespekter for hver komponent.⁵⁵

I gasskromatografi er det en bæregass som utgjør den mobile fasen. Det er vanlig å bruke inerte gasser som nitrogen, helium eller hydrogen. De ulike gassene har ulik effektivitet ved forskjellige strømningsrater. Oppgaven deres er å frakte flyktige forbindelser gjennom kolonnen uten å interagere med forbindelsene eller med den stasjonære fasen i kolonnen. Derfor er det viktig at bæregassen har høy renhet.⁵¹

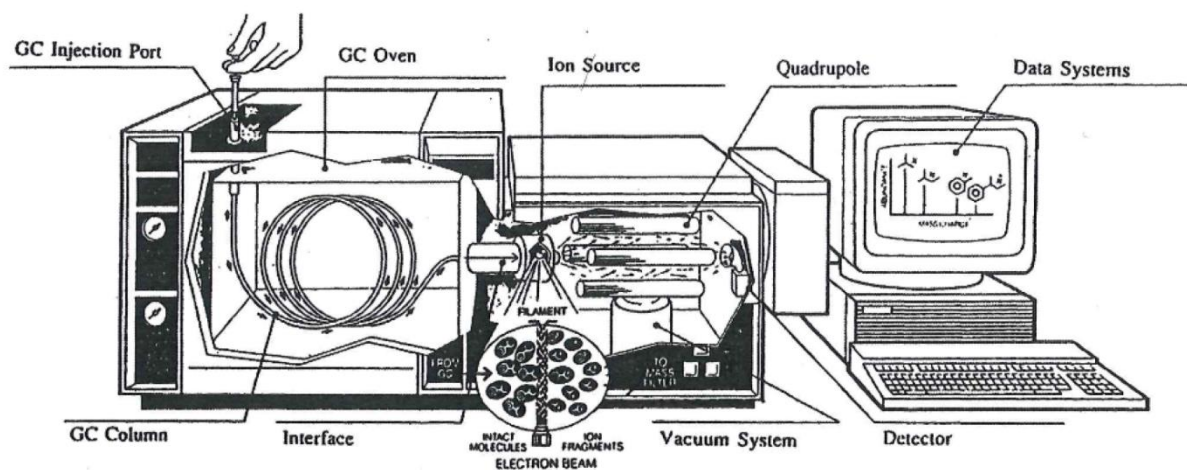
Et lite prøvevolum injiseres raskt ved hjelp av en mikrosprøyte gjennom et gummiseptum. Prøven ankommer et forvarmet prøvekammer som fordamper forbindelsene. Bæregassen tar med seg de flyktige forbindelsene gjennom en innsats og inn på kolonnen.⁵¹

Injeksjonsporten har ofte en split-ventil som enten er åpen eller lukket. En åpen split-ventil sørger for at kun en liten andel av prøven (0,1 – 10 %) introduseres til kolonnen, mens resten skilles ut av systemet. Dette tillater en svært høy strømningsrate i forkant av kolonnen, og bidrar til at prøven introduseres på samme tidspunkt til kolonnen, som igjen sørger for separasjoner med høy oppløsning. En annen fordel med åpen split-ventil er at du slipper å fortynne prøvene dine i like stor grad som kreves ved en stengt split-ventil, såkalt «splitless»-injeksjon. Det kan derimot være utfordrende å detektere sporstoffer ved bruk av åpen splittventil, i tillegg til at analytter med høy molekylvekt kan diskrimineres, slik at prøven som introduseres til kolonnen ikke blir representativ. I slike tilfeller er det mer aktuelt å gjøre splitless-injeksjoner som har mye bedre sensitivitet. Denne injeksjonsformen krever at kolonnen er kald ved start og at den gjennomgår et temperaturprogram, derfor er metoden noe mer tidkrevende.⁵¹

Det finnes flere kolonnetyper for gasskromatografi, men i denne oppgaven benyttes det bare kapillærkolonner. Denne typen kolonne er ikke «pakket», men hul med liten indre diameter. Derfor kalles de ofte for «open tubular» (OT) kolonner.⁵¹ Stasjonærfasen i disse kolonnene kan enten være «wall-coated» (WCOT), «support-coated» (SCOT) eller «porous layer» (PLOT).⁵¹

Til å detektere forbindelsene fra kromatografen brukes et massespektrometer. En av utfordringene med dette oppsettet er at massespektrometeret krever høyt vakuum, mens kromatografen vanligvis benytter seg av atmosfærisk trykk. Ved bruk av OT-kolonner unngås dette problemet på grunn av den lave strømningshastigheten i kolonnen, typisk 1 – 2 mL/min, som gjør det mulig å opprette vakuum relativt enkelt uten noen ekstra instrumentelle mellomledd. Kolonnen forlenges bare fra gasskromatografen og introduseres direkte til ionekilden i massespektrometeret.⁵¹

Først ioniseres forbindelsene før de går inn i masseanalysatoren som separerer ionene etter masse/ladningsratioen, m/z . Ionestrømmen som dannes plottes mot m/z -ratioene og gir et massespektrum. Vanligvis er ladningen til ionene +1 og derfor utgjør m/z -ratioen det samme som massen til ionet.⁵¹



Figur 4.5: Skjematisk oppsett av GC-MS.⁵¹

Første del av massespektrometeret er ioniseringskilden. Den vanligste metoden er å bestråle gassforbindelsene med høyenergetiske elektroner (EI). EI betegnes som en hard ioniseringsmetode, som fragmenterer forbindelsene til mindre komponenter. Fragmentene blir enten ioniserte eller frie radikaler. Alle ioniserte forbindelser og fragmenter akselereres videre til masseanalysatoren.⁵¹

En kvadropol analysator er en av flere vanlige typer masseanalysatorer, der felles for alle er at de skal separere ionene. Kvadropolen består av fire sylindriske staver som genererer et oscillerende elektrostatiske felt mellom hverandre. Egenskapene til feltet endres ved å justere spenningen og frekvensen til stavene. På denne måten selekteres det hvilke ioner som slipper gjennom masseanalysatoren. En utfordring for GC-MS oppsettet er at det kreves rask skanning for å kunne bestemme massespekteret til en komponent før neste komponent kommer ut av kromatografen. Instrumentet bør klare å skanne minst en gang per sekund i et område på 10 – 300 m/z.⁵⁵ Kvadropoler egner seg godt med kromatografer nettopp på grunn av muligheten for svært rask skanning.⁵¹

Det er svært få ioner som når fram til detektoren sammenlignet med den mengden som injiseres på GC-MS instrumentet. Den åpne split-ventilen skiller ut meste parten av prøven, og det er kanskje bare en promille som blir ionisert. Videre vil svært mange ioner skilles ut under skanningen i masseanalysatoren og dermed er det svært få ioner som når fram til detektoren. Derfor er det nødvendig å amplifisere strømmen som genereres av ionet i detektoren. Et eksempel på en slik type detektor er en elektronmultiplikator. Når et ion treffer detektoren produseres en strøm som amplifiseres til et signal som er mellom 10^5 – 10^6 ganger større enn utgangspunktet. Signalet plottes mot m/z og danner et massespekter.⁵⁵

4.3.2.1 Eksperimentell GC-MS

Instrumentelt oppsett

Til oljeprøvene og mekanismeforsøkene ble det brukt et 5977A GC/MSD system fra Agilent Technologies sammen med den tilhørende programvaren GC/MSD ChemStation. Prøveinnløpet holdt 280 °C og 0,5 bar. Bæregassen var helium og det ble brukt splitless-injeksjon med 1 mL/min strømningshastighet inn på kolonnen. Kolonnen i gasskromatografen var en 30 meter (5%-fenyl)-metylpolysiloksan HP-5MS-kolonne med indre diameter på 0,250 mm og filmtykkelse på 0,25 µm. Ioniseringskilden i massespektrometeret var EI med 250 °C og 70 eV fixed electron energy. Det ble gjort to skanninger for positive ioner fra 45 til 400 m/z med en hastighet på 1,562 skanninger per sekund.

Bearbeiding av kromatogrammer ble gjort i Chrombox Q kjørt via Matlab R2012b som støttes av Windows 8. Programmet er utviklet av Svein Are Mjøs og benytter NIST MS Search 2.0 biblioteket for identifisering av forbindelser.

Til synteseproduktene ble det brukt et Trace GC Ultra DSQ II instrument fra Thermo Scientific med tilhørende Xcalibur programvare. Kolonnen var en 25 meter (5%-fenyl)-metylpolysiloksan HP-Ultra2-kolonne med indre diameter på 0,200 mm og filmtykkelse på 0,11 µm. Prøveinnløpet holdt 250 °C og 0,03 bar. Bæregassen var helium og det ble brukt splitinjeksjon med splitratio på 10. Ioniseringskilden i massespektrometeret var EI som holdt 220 °C. Det ble gjort en skanning fra 50 – 500 m/z med en hastighet på 3,0581 skanninger per sekund. Kvadropolen var stilt inn for positive ioner.

Prøver med produserte biooljer

Først ble det laget til en stamløsning med den interne standarden heksadekan (C₁₆H₃₄) i en konsentrasjon på 4 µg/L i løsemiddelet 90:10 EtAc:THF. Denne løsningen ble fortynnet ytterligere til 1 µg/L og ble brukt til å lage oljeprøver med konsentrasjon på 1 mg olje/mL løsemiddel. Før prøvene ble satt på analyseinstrumentet ble de filtrerte gjennom et nylonfilter (Whatman Puradisc 25, 0.45 µm) ved hjelp av en plastsprøyte og sprøytespiss. Det ble analysert parallellt av prøvene i tilfeldig rekkefølge.

Starttemperaturen i kolonnen var på 40 °C i 5 min. Deretter økte temperaturen med 6 °C/min fram til 280 °C. Til slutt økte temperaturen med 40 °C/min fram til 300 °C og holdt denne temperaturen i 5 minutter. Metodens navn var «TANJA2».

Metanol og *iso*-oktan ble brukt som vaskeløsninger.

Prøver med syntetiserte modellforbindelser

Det ble laget prøver av de syntetiserte modellforbindelsene med konsentrasjon på 1 mg/mL løst i dietyleter.

Starttemperaturen i kolonnen var på 40 °C i 1 min før temperaturen økte med 12 °C/min til 150 °C og holdt denne temperaturen i 1 min. Deretter økte temperaturen med 20 °C/min til 300 °C og holdt denne temperaturen i 5 min. Metodens navn var «New Method Step 1_Center».

Metanol og heksan ble brukt som vaskeløsninger.

Prøver fra mekanismeforsøk med modellforbindelser

Først ble det laget til en stamløsning med den interne standarden 2-naftol i en konsentrasjon på 1 mg/mL i løsemiddelet DCM. Fra denne ble det laget en ny fortynnet løsning med konsentrasjonen 2,68 µg/mL (lagerløsning DCM+IS). Dette er den samme konsentrasjonen av intern standard som modellforbindelse 1 hadde før reaksjonen. Denne løsningen ble brukt til å lage prøvene til GC-MS.

10 µL av det filtrerte reaksjonsproduktet ble fortynnet i 4,99 mL DCM. Fra denne fortynningen ble 350 µL pipetert over til 1,05 mL lagerløsning DCM+IS. Prøven var dermed klar for analysering.

Det skulle også lages en blankprøve av modellforbindelse 1 (MC1) løst i DCM med intern standard. Først ble stamløsningen av MC1 i en konsentrasjon på 1 mg/mL DCM laget til. Fra denne ble det laget en ny fortynning med konsentrasjonen 0,075 µg/mL (lagerløsning DCM+MC1). 7,5 µL av denne lagerløsningen ble løst i 1,5 mL lagerløsning DCM+IS. Blankprøven var dermed klar for analysering.

Prøvene ble analysert omtrent 3 timer etter reaksjonen, og analyserekkefølgen er vist i tabell 4.3.

Tabell 4.3: Prøveoppsett på GC-MS-instrument for mekanismeforsøkene.

Kjøring	Prøve
1	DCM
2	DCM+IS
3	DCM+IS+MC1
4	DCM
5	Prøve 1 parallell 1
6	DCM
7	Prøve 1 parallell 2
8	DCM
9	Prøve 1 parallell 3
10	DCM
11	Prøve 2 parallell 1
12	DCM
13	Prøve 2 parallell 2
14	DCM
15	Prøve 2 parallell 3

Starttemperaturen i kolonnen var på 40 °C i 5 min. Første temperaturstige var på 6 °C/min fram til 150 °C. Deretter økte temperaturen med 4 °C/min fram til 200 °C. Til slutt økte temperaturen med 12 °C/min fram til 300 °C og holdt denne temperaturen i 5 minutter. Metodens navn var «TANJAMech».

Metanol og DCM ble brukt som vaskeløsninger.

4.4 FT-IR

Det infrarøde området av det elektromagnetiske spekteret har lengre bølgelengde enn synlig lys. Det strekker seg fra 0,78 til 1000 μm .⁵³ Nesten alle forbindelser som har kovalente bindinger kan absorbere ulike frekvenser av stråling i dette området. Men det er spesielt stråling innenfor 2,5 til 15 μm som er interessant for kjemisk analyse. Denne strålingen forårsaker nemlig vibrasjoner i de kovalente bindingene.⁵⁵

Bindingene i molekyler har naturlige vibrasjoner i form av utstrekking, sammentrekking og bøyning på ulike måter. Dersom molekylet absorberer infrarød stråling med en bestemt frekvens, kan disse vibrasjonene amplifiseres. Dette skjer fordi vibrasjonstilstandene eksiteres fra grunntilstand til den eksiterte tilstanden med lavest energi. Ulike molekyler har ulike dipolmomenter i sine kovalente bindinger, og vil derfor absorbere ulike frekvenser av den infrarøde strålingen. Derfor kan et infrarødt spekter fungere som et fingermerke for det aktuelle molekylet. Men den mest verdifulle informasjonen som kan trekkes fra et slikt spekter er hvilke funksjonelle grupper som finnes i prøven. Det kan blant annet være C-H, O-H, C=O, C-O, C-C og C=C.⁵⁵

Det er vanlig å omtale det infrarøde vibrasjonsområdet i bølgetall (cm^{-1}) framfor bølgelengde (cm). Bølgetallet kalkuleres ved å ta den inverse til bølgelengden. Dermed befinner dette området seg mellom bølgetall 4000 og 400 cm^{-1} .⁵⁵ Tabell 4.4 viser vanlige bølgetall for ulike kjemiske grupper.

Fouriertransformasjon (FT) instrumenter er blant de vanligste typene spektrofotometre. Dette instrumentet benytter seg av et interferometer som genererer et interferogram. Interferogrammet er en bearbeidet og kompleks stråle som føres gjennom prøven. Prøven absorberer bestemte bølgelengder, mens resten av interferogrammet går videre til en detektor. En datamaskin sammenligner signalet med et referansesignal. Instrumentet samler mange slike interferogrammer, både av prøven og bakgrunnen, før det utføres en matematisk fouriertransformasjon på all dataen. Dermed framstilles et spekter med et godt signal/støy-forhold.⁵⁵

Tabell 4.4: Oversikt over bølgetall for ulike kjemiske grupper.⁵⁵

TABLE 2.3 A SIMPLIFIED CORRELATION CHART		Frequency (cm ⁻¹)	Intensity	Page Reference
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	s	31
	-CH ₃ (bend)	1450 and 1375	m	
	-CH ₂ - (bend)	1465	m	
	Alkenes (stretch)	3100-3000	m	33
	(out-of-plane bend)	1000-650	s	
	Aromatics (stretch)	3150-3050	s	43
	(out-of-plane bend)	900-690	s	
	Alkyne (stretch)	ca. 3300	s	35
Aldehyde		2900-2800	w	56
		2800-2700	w	
C-C	Alkane	Not interpretatively useful		
C=C	Alkene	1680-1600	m-w	33
	Aromatic	1600 and 1475	m-w	43
C≡C	Alkyne	2250-2100	m-w	35
C=O	Aldehyde	1740-1720	s	56
	Ketone	1725-1705	s	58
	Carboxylic acid	1725-1700	s	62
	Ester	1750-1730	s	64
	Amide	1680-1630	s	70
	Anhydride	1810 and 1760	s	73
	Acid chloride	1800	s	72
	Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides	1300-1000	s	47, 50, 62, 64, and 73
O-H	Alcohols, phenols			
	Free	3650-3600	m	47
	H-bonded	3400-3200	m	47
Carboxylic acids	3400-2400	m	62	
N-H	Primary and secondary amines and amides			
	(stretch)	3500-3100	m	74
	(bend)	1640-1550	m-s	74
C-N	Amines	1350-1000	m-s	74
C=N	Imines and oximes	1690-1640	w-s	77
C≡N	Nitriles	2260-2240	m	77
X=C=Y	Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates	2270-1940	m-s	77
N-O	Nitro (R-NO ₂)	1550 and 1350	s	79
S-H	Mercaptans	2550	w	81
S=O	Sulfoxides	1050	s	81
	Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides	1375-1300 and 1350-1140	s	82
C-X	Fluoride	1400-1000	s	85
	Chloride	785-540	s	85
	Bromide, iodide	< 667	s	85

4.4.1 Eksperimentell FT-IR

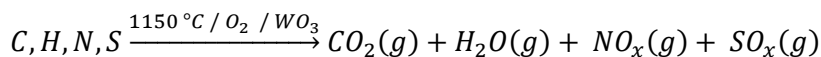
For FT-IR analyse ble det brukt et Nicolet 380 FT-IR spektrofotometer med ATR målecelle fra Thermo Scientific med dataprogrammet OMNIC v7.3.

Før det ble tatt IR-spekter av prøvene ble det tatt opp et bakgrunnsspekter som ble kontrollert i henhold til en referanse.

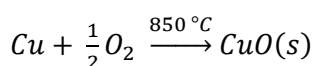
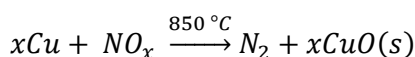
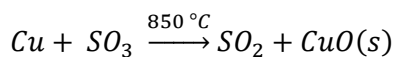
Oljeprøvene ble plassert direkte på linsen uten forbehandling. Det ble tatt opp et gjennomsnittsspekter av 16 skanninger fra 4000 – 600 cm^{-1} med oppløsning på 4 cm^{-1} . Mellom hver prøve ble det vasket med etanol. Koksprøvene ble klemt flate før det ble tatt opp IR-spekter.

4.5 Elementanalyse

Elementanalyse er en forbrenningsmetode som bestemmer vektprosenten av ulike atomtyper i en prøve.⁵³ En prøve pakkes inn i en kapsel av tinn som slippes ned i et forvarmet keramisk digel med CO_2 -atmosfære. Her smelter tinnkapselen og prøven fordampes. Så snart oksygen tilføres systemet vil tinn umiddelbart oksideres til SnO_2 , og prøven forbrenner fullstendig. Hydrogen, karbon, nitrogen og svovel oksideres til sine produkter ved hjelp av en katalysator:



Metallisk kobber benyttes for å redusere SO_3 til SO_2 , NO_x til N_2 og fjerner overskuddet av O_2 som CuO .



Prøven fraktes videre med bæregassen helium til spesifikke adsorpsjonskolonner for CO_2 , H_2O og SO_2 . N_2 passerer rett forbi disse kolonnene og når først fram til detektoren. De andre gassene holdes igjen og slippes fri når temperaturen i den spesifikke kolonnen senkes til under desorpsjonspunktet. Gassene detekteres ved hjelp av en varmeledningsdetektor (Thermal Conductivity Detector, TCD).

Detektoren består av et målekammer for prøven, og et referansemålekammer hvor det kun strømmer ren bæregass. I disse kamrene måles den termiske konduktiviteten eller evnen en forbindelse har til å transportere varme fra et varmt punkt til et kaldt punkt.⁵³ Helium er den vanligste bæregassen og har nest størst varmeledningsevne (etter hydrogen), derfor vil alle analytter senke konduktiviteten til gassen. Gassen som strømmer ut av kolonnen og inn i detektoren må passere et varmt wolframrhenium filament. Når analytter i gassblandingen reduserer varmeledningsevnen vil temperaturen i

filamentet øke. Dette fører til at den elektriske motstanden i filamentet øker, og dermed endres også spenningen. Detektoren måler nettopp denne endringen i spenning, og sammenligner den med spenningen fra referansekammeret. Vektprosenten av hvert element kalkuleres basert på prøvevekten og signalet fra detektoren.

4.5.1 Eksperimentell elementanalyse

Det veies inn mellom 4 – 10 mg prøve i tinnkapsler. Ettersom instrumentet kun måler innholdet av nitrogen, karbon, hydrogen og svovel blir det gjort en antakelse om at den resterende vekten av prøven er oksygen.

Det benyttes et instrument av typen Elementar Vario EL III CHNOS med tilhørende dataprogramvare. Oksidasjonsrøret holder 1150 °C med WO_3 som katalysator for oksideringen. Denne katalysatoren binder også forurensinger som alkali og jordalkalier. Reduksjonsrøret holder 850 °C og inneholder kobber som reduserer NO_x til N_2 og SO_x til SO_2 . En sølvtråd i enden av reduksjonsrøret fjerner halogener. Trykket i systemet var på 1,24 bar med en strømningshastighet på 193 mL/min.

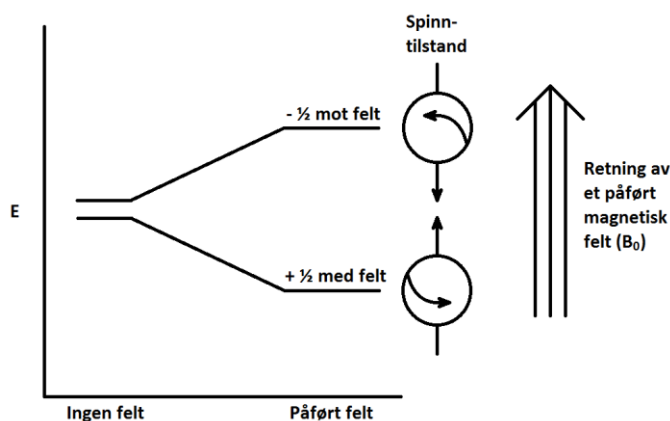
Ved hjelp av standarden acetanilid bestemmes det en faktor som brukes til å beregne elementmengden i prøvene. Den teoretiske prosentkomposisjonen for acetanilid er 10,36 % N, 71,06 % C, 12,76 % H, og 0 % S.

N_2 gass kommer først til detektoren, og når denne er ferdig analysert vil en og en gass desorberes og analyseres i tur og rekkefølge. Desorpsjonstemperaturene for CO_2 , SO_2 og H_2O -kolonnene er henholdsvis 110 °C, 210 °C og 150 °C.

4.6 NMR

Kjernemagnetisk resonans (NMR) er en spektroskopisk metode som benyttes for å studere kjernene i molekyler. Det er vanlig å studere hydrogen- og karbonkjerner og derfor er NMR svært relevant for organisk kjemi. Når hydrogenatomer undersøkes (^1H -NMR) kan det bestemmes hvor mange ulike hydrogenkjernestrukturer som finnes i en prøve. Metoden gir også informasjon om nærmiljøet til hver av disse kjernetyper. Lignende informasjon kan bestemmes for karbonatomer ved bruk av ^{13}C -NMR. Metoden til god hjelp når en skal bestemme den fullstendige strukturen til et ukjent molekyl.⁵⁵

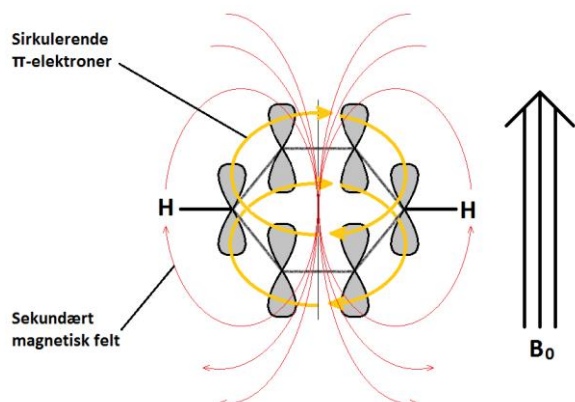
Spinneegenskapene til atomkjerner utgjør grunnlaget for NMR. ^1H og ^{13}C har to kvantifiserte spintilstander ($+\frac{1}{2}$ og $-\frac{1}{2}$), og når det påføres et ytre magnetisk felt vil atomkjernene tilpasse seg ved å innta en av spintilstandene (figur 4.6). Å legge seg med feltet er mindre energikrevende enn å legge seg mot feltet. Dersom atomkjernene induseres til å absorbere energi med en bestemt frekvens, vil de tvinges til å endre spinnorienteringen til å gå mot det magnetiske feltet. Atomkjernen har dermed resonans med den elektromagnetiske bølgen, og denne frekvensen kan måles.⁵⁵



Figur 4.6: En hydrogen- eller karbonkjerne har to tillatte spinn-tilstander. Når det påføres et ytre magnetisk felt (B_0) vil kjernen legge seg med feltet fordi det krever minst energi.⁵⁵

I et molekyl vil de ulike atomkjernene befinne seg i ulike kjemiske miljøer avhengig av hvilke andre atomkjerner som er i «nabolaget». Elektrontettheten vil dermed variere omkring de ulike atomkjernene, og dette gjør at ulike kjernene har resonans ved ulike frekvenser. Disse frekvensene måles i forhold til en referanseforbindelse, typisk TMS ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$) fordi hydrogenkjernene i dette molekylet har lavere resonansfrekvens enn de fleste andre kjente forbindelser. Det er vanlig å omtale NMR-signaler som avstanden (i hertz) fra TMS, og dette kalles kjemiske skift (δ). Dette kalkuleres ved å dividere hertzavstanden med frekvensen til det ytre påførte magnetiske feltet i megahertz, og dermed blir benevnningen for kjemiske skift ppm.⁵⁵

Verdien for de kjemiske skiftene påvirkes av atomkjerner i nærmiljøet, og spesielt vil de påvirkes av elektronegative elementer som tiltrekker seg elektroner. Dette vil føre til at kjernen opplever det ytre påførte magnetfeltet i større grad og får dermed en høyere resonansfrekvens og høyere kjemisk skift. Aromatiske ringer vil også gi høyere kjemiske skift fordi π -elektronene vil sirkulere når det påføres et ytre magnetisk felt. Denne sirkuleringen genererer et magnetisk felt (figur 4.7) som derfor endrer det magnetiske miljøet rundt protonene, og dermed vil resonansfrekvensen og det kjemiske skiftet øke.⁵⁵



Figur 4.7: Det ytre påførte magnetiske feltet (B_0) får π -elektronene i benzen til å sirkulere. Denne sirkulasjonen genererer et sekundært magnetisk felt, som øker resonansfrekvensen for hydrogenatomene.⁵⁵

4.6.1 Eksperimentell NMR

Det ble benyttet et Bruker DPX400 400 MHz Fourier Transform pulsinstrument med tilhørende IconNMR Topspin programvare fra Bruker Biospin. Magnetten i pulsinstrumentet har en stor spole som er viklet av superledende NbSn₃-tråd. Spolen står loddrett i en tank med flytende helium (4,2 K) og leder 68,0 A strøm motstandsritt. Heliumtanken er omfavnet av flytende nitrogen for å sikre god kjøling av magneten. Magnetens nordpol vender opp, og fra undersiden er det satt inn en probe som gjør opptak av spekter. Locking, shimming og tuning er forhåndsinnstilt.

Deuterert kloroform (CDCl₃) benyttes som løsemiddel, og forventes å gi en singlett omkring 7,24 ppm i protonspekteret og en triplett omkring 77,23 ppm i karbonspekteret med en koblingskonstant på 32,0 Hz.⁵⁶

Omtrent 10 µg prøve ble løst i 0,8 – 1,0 mL CDCl₃. Det ble tatt et standard protonspekter og et karbon-spekter med 1024 skanninger.

5.0 Resultater

5.1 Resultater fra forsøksserie 1 – Vann som løsemiddel for LtL-prosessen

Fire av de planlagte forsøkene i forsøksserie 1 ble utført og resultatet fra disse er presentert i tabell 5.1, mens de fullstendige eksperimentresultatene er gitt i vedlegg A. Det ble også utført en del flere eksperimenter som enten hadde gasslekkasje underveis eller av andre årsaker ble forkastet under opparbeidingen på labben. Resultatene av disse blir derfor ikke presentert.

En forklaring av utbyttene og de andre verdiene fra tabell 5.1 er gitt under «Definisjon av begreper» i kapittel 4.2.

pH-verdien i vannfasene ble målt til å være 4 med enkelt pH-papir.

Tabell 5.1: Oversikt over resultatene fra forsøksserie 1 med 5,0 g vann som løsemiddel.

Eksp. eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Mengde vann [g]	%* Olje-utbytte	%* Koks-utbytte	%* Gass-dannelse	%* Masse-gjenvunnet	% Masse-balanse
sAL	6	340	3,61	71,8	29,8	28,1	100,0	84,7
NiMoAL	6	340	1,93**	51,6	32,7	29,8	84,3	67,0
NiMoAA	2	300	2,53	29,5	116,8	26,1	146,3	80,8
H-NiMoAA	6	340	1,22	56,7	25,8	28,4	82,5	58,5

*) %vekt av lignin.

***) Vannfasen er bare veid før den ble ekstrahert for oljerester.

5.2 Resultater fra forsøksserie 2 – Innledende forsøk med etanol som løsemiddel

I denne forsøksserien ble det utført eksperimenter med 2,0 g lignin, 2,0 g etanol, 1,5 g maursyre og 0,2 g katalysator. For samtlige eksperimenter er det utført paralleller ved de angitte betingelsene. Utvalgte resultater er presentert i tabell 5.2, mens de fullstendige resultatene finnes i vedlegg B. En forklaring av begrepene som er brukt i tabell 5.2 er gitt under «Definisjon av begreper» i kapittel 4.2.

Utvalgte olje- og koksutbytter fra forsøksserie 2 (tabell 5.2) kan sammenlignes med resultatene fra forsøksserie 3 (tabell 5.3). Dette er presentert i figur 5.1, som også viser forskjellen i massebalanse mellom de to forsøksseriene.

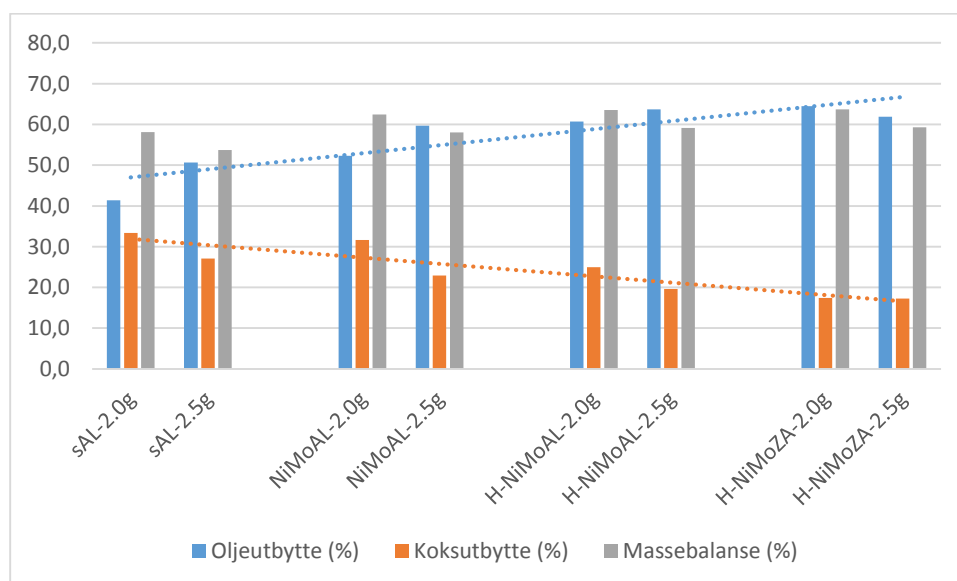
Tabell 5.2: Oversikt over resultatene fra forsøksserie 2 med 2,0 g EtOH som løsemiddel.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	%* Oljeutbytte	%* Koksutbytte	%* Gassdannelse	%* Masse gjenvunnet	% Massebalanse
sAL-1	6	340	42,7	35,7	29,2	78,4	60,1
sAL-2	6	340	40,1	31,0	27,7	71,1	56,1
NiMoAL-1	6	340	52,5	38,9	31,1	91,4	66,5
NiMoAL-2	6	340	52,1	24,3	27,7	76,4	58,5
H-NiMoAL-1	6	340	57,6	26,7	29,7	84,3	62,9
H-NiMoAL-2	6	340	63,8	23,2	30,6	87,1	64,2
H-NiMoAL-1 10/300	10	300	27,4	48,5	26,1	75,9	55,8
H-NiMoAL-2 10/300	10	300	23,5	50,9	26,2	74,4	55,9
H-NiMoZA-1	6	340	66,6	16,1	31,4	82,8	64,2
H-NiMoZA-2	6	340	62,3**	18,7	31,2	81,0	63,1
H-NiMoZR	6	340	49,7	46,0	29,8	95,7	66,4
H-NiMoCA	6	340	72,5	27,6	29,6	100,0	68,0
H-NiMoZR***	6	340	65,8	22,0	26,1	87,8	54,7
H-NiMoCA***	6	340	64,5	19,9	28,8	83,4	55,9

*) %vekt av lignin.

**) Litt av oljeproduktet forsvant under opparbeiding, og derfor er verdien til en viss grad falsk for lav.

***) Forsøkene er utført av Audun Kronstad og Mikel Oregui Bengoechea og er gjengitt med tillatelse. Forsøkene brukte 2,5 g EtOH.



Figur 5.1: En sammenligning av forsøksserie 2 og 3 som har benyttet henholdsvis 2,0 og 2,5 g EtOH i eksperimentene.

5.3 Resultater fra forsøksserie 3 – Etanol som løsemiddel for LtL-prosessen

I forsøksserie 3 ble det utført parallelle eksperimenter i senterpunktet (6t/340°C) av det eksperimentelle designet, samt i et av ytterpunktene (10t/300°C). Det ble benyttet 2,0 g lignin, 2,5 g EtOH, 1,5 g HCOOH og 0,2 g katalysator.

5.3.1 Olje, koks og gassutbytte

Gjennomsnittsverdiene for de parallelle eksperimentene er brukt til å representere de forskjellige produktene. Resultatene for olje- og koksutbyttene er presentert i tabell 5.3, mens de fullstendige resultatene for hver enkelt eksperimentparallel finnes i vedlegg C.1.1. En forklaring av produktutbyttene, massegjenvinning, massebalanse og restprosent er gitt under «Definisjon av begreper» i kapittel 4.2.

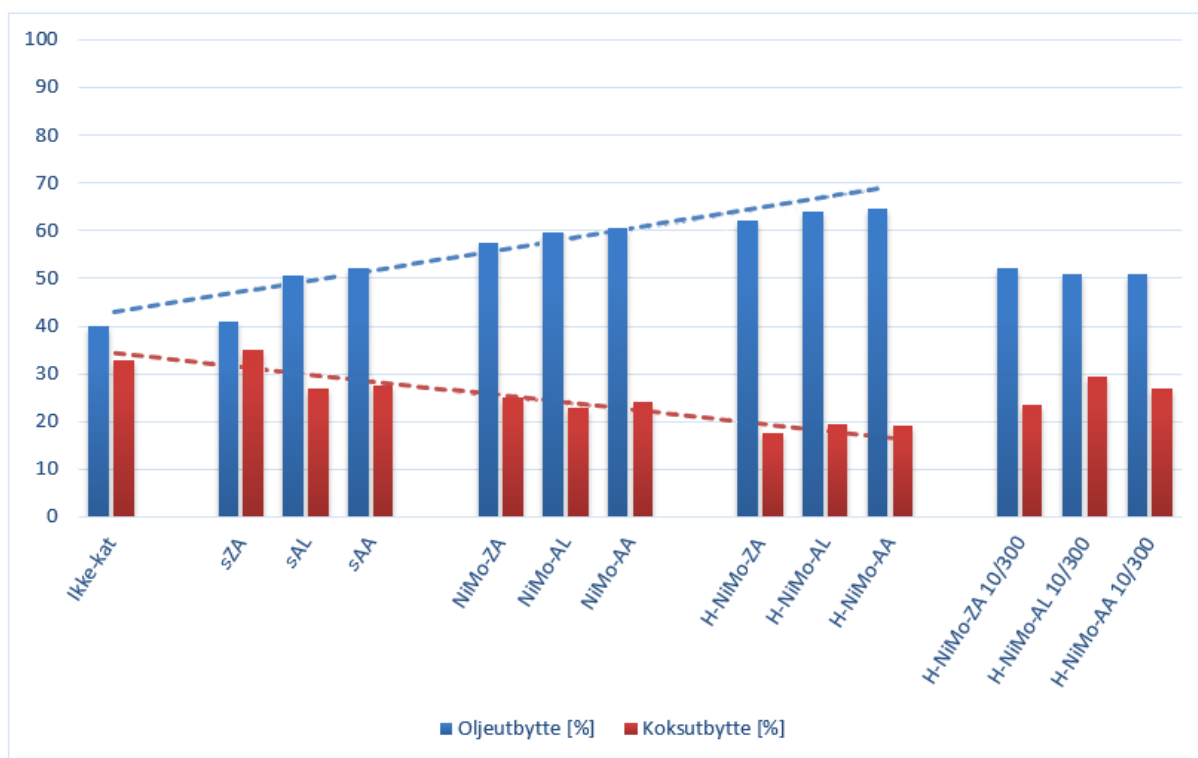
Tabell 5.3: Oversikt over olje- og koksutbytter fra forsøksserie 3 med 2,5 g EtOH som løsemiddel.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	%* Oljeutbytte	%* Koksutbytte	%* Masse gjenvunnet	% Massebalanse	% Rest
Ikke-kat	6	340	40,0	33,0	73,0	49,5	9,0
sAL	6	340	50,5	27,0	79,5	50,5	9,5
NiMoAL	6	340	59,5	23,0	82,5	54,5	5,1
H-NiMoAL	6	340	64,0	19,5	83,5	56,0	4,0
sAA	6	340	52,0	27,5	79,5	51,5	1,8
NiMoAA	6	340	60,5	24,0	84,0	54,0	5,7
H-NiMoAA	6	340	64,5	19,0	83,5	56,0	3,8
sZA	6	340	41,0	35,0	76,0	49,5	10,3
NiMoZA	6	340	57,5	25,0	82,5	55,5	4,0
H-NiMoZA	6	340	62,0	17,5	79,0	56,0	4,2
H-NiMoAL 10/300	10	300	51,0	29,5	80,5	50,0	9,5
H-NiMoAA 10/300	10	300	51,0	27,0	78,0	49,5	1,1
H-NiMoZA 10/300	10	300	52,0	23,5	76,0	50,0	9,6

*) % av vekt av lignin.

**) Gjennomsnittlig standardavvik for olje- og koksutbyttet var på henholdsvis 1,6 og 1,1 % av vekt.

Resultatene for olje- og koksutbyttet ved bruk av ulike katalysatorer er illustrert i figur 5.2, som tar for seg forskjellen mellom de ulike aktive overflatene på katalysatorene.



Figur 5.2: Forskjeller for olje- og koksutbyttet som vekt% av mengde lignin representert etter hvilken aktiv overflate som er gjeldende for katalysatoren. Produktene er fremstilt ved 6 timer og 340 °C foruten om de tre siste søylene i figuren som er fremstilt ved 10 timer og 300 °C.

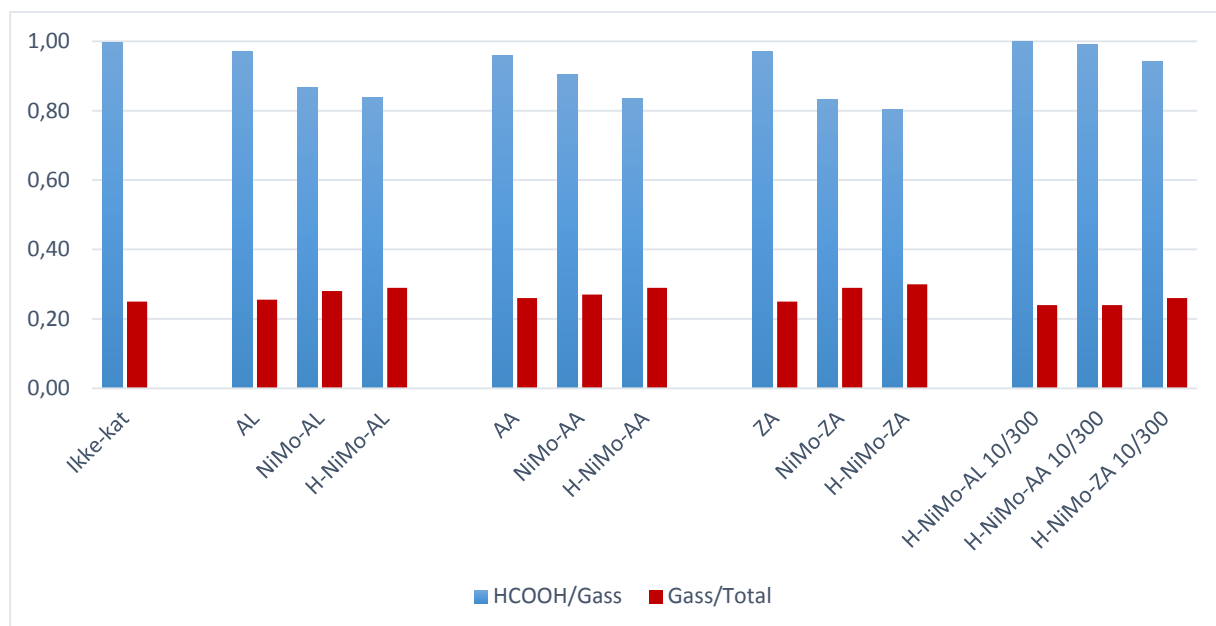
I tabell 5.4 er gassdannelsen gitt både i antall gram og som prosent av totalmengden tilsatte reaktanter (lignin, EtOH, HCOOH og katalysator). Denne prosenten forteller derfor hvor mye av reaktantene som omgjøres til gass i løpet av reaksjonen.

Tabell 5.4: Oversikt over gassutbytter fra forsøksserie 3 med 2,5 g EtOH som løsemiddel.

Eksperiment	Tilsatt HCOOH [g]	Gassdannelse [g]	Tilsatt totalt [g]	%* gassdannelse	HCOOH/Gass
Ikke-kat	1,496	1,50	6,020	25,0	1,00
sAL	1,551	1,60	6,255	25,5	0,97
NiMo-AL	1,517	1,75	6,235	28,0	0,87
H-NiMo-AL	1,506	1,80	6,250	29,0	0,84
sAA	1,537	1,60	6,245	26,0	0,96
NiMo-AA	1,538	1,70	6,260	27,0	0,90
H-NiMo-AA	1,503	1,80	6,215	29,0	0,83
sZA	1,506	1,55	6,210	25,0	0,97
NiMo-ZA	1,498	1,80	6,210	29,0	0,83
H-NiMo-ZA	1,527	1,90	6,275	30,0	0,80
H-NiMoAL 10/300	1,502	1,50	6,215	24,0	1,00
H-NiMoAA 10/300	1,487	1,50	6,200	24,0	0,99
H-NiMoZA 10/300	1,506	1,60	6,245	26,0	0,94

*) vekt% av totalt tilsatt reaktanter.

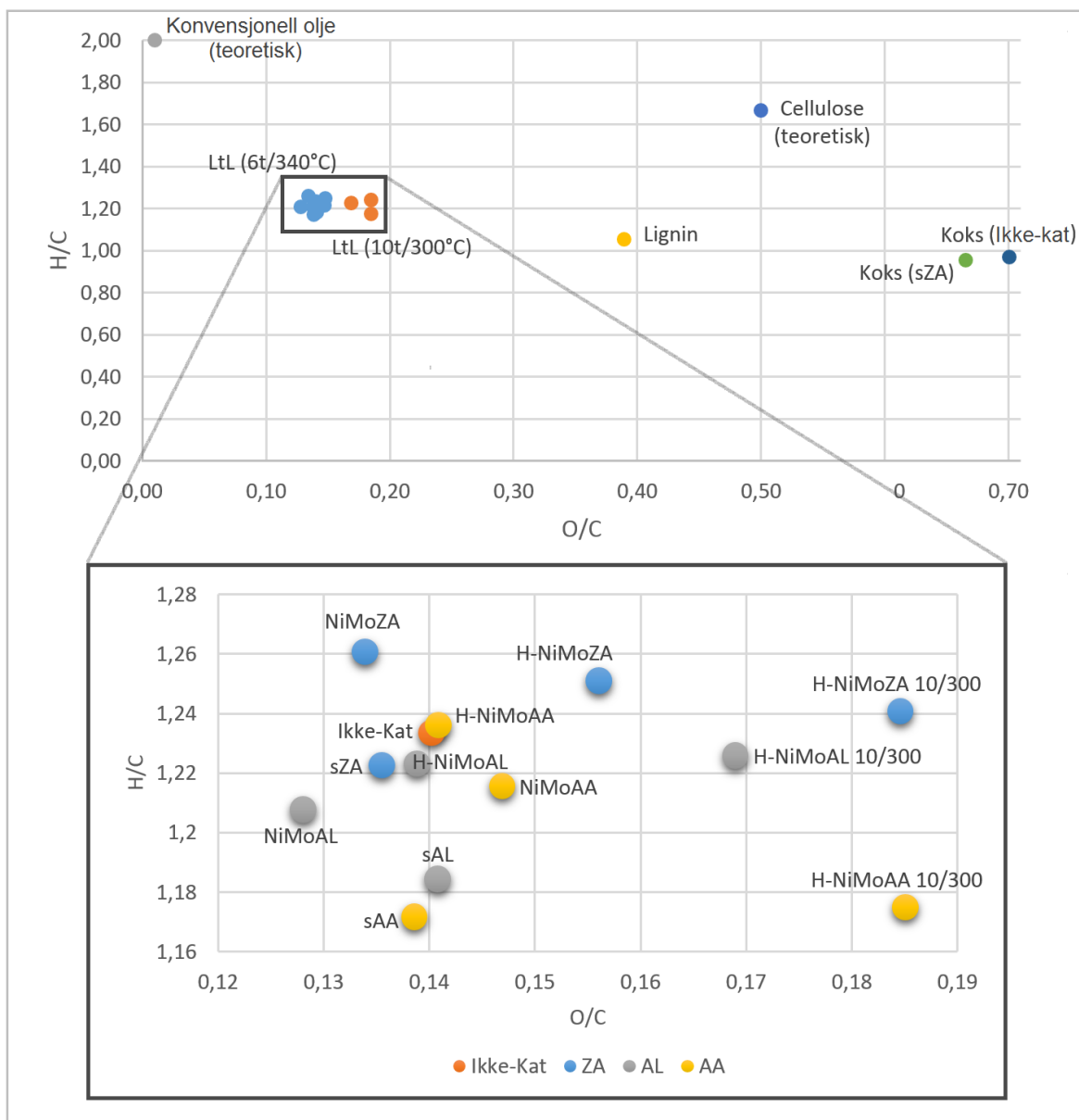
Figur 5.3 tar for seg hvilke eksperimenter som produserer mest gass, samt forholdet mellom tilsatt maursyre og mengden produsert gass.



Figur 5.3: Masseforholdet mellom gassdannelse og tilsatt maursyre. Resultatene gjelder for eksperimentene utført ved 6 timer og 340 °C foruten om de tre siste søyleparene i figuren som er fremstilt ved 10 timer og 300 °C.

5.3.2 Elementanalyse

Alle eksperimentene ble gjort i paralleller, og for hver oljeparallell ble det gjort parallelle elementanalyser (vedlegg C.2.1). Det samme ble gjort for et utvalg av koksprøvene (vedlegg C.2.3). Dermed var det totalt fire analyser for hver olje og utvalgte kokser. Gjennomsnittet for disse analysene ble brukt for å beregne antall mol av hydrogen, karbon og oksygen (vedlegg C.2.2 – C.2.4). I tillegg har det blitt gjort elementanalyse av råmaterialet lignin fra rishalm. Denne analysen er utført av Mikel Oregui Bengoechea og er gjengitt med tillatelse i tabell 4.1. Resultatene er presentert i et van Krevelen diagram i figur 5.4.



Figur 5.4: Van Krevelen diagram av oljeprøvene og koksprøvene fra LtL-prosessen med ulike betingelser. Elementforholdene er beregnet fra antall mol av de respektive elementene. Plottet inkluderer også elementanalysen av råmateriale lignin fra rishalm, samt en teoretisk verdi av konvensjonell olje ($\text{CH}_2\text{O}_{0.1}$) og teoretisk cellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n. Nederst er et forstørret utsnitt av LtL-oljene sortert etter hvilket støttemateriale som er brukt for katalysatoren.

Instrumentet bestemmer masseprosent for N, C, S og H, mens den resterende masseprosenten antas å være O. Ligninet hadde et askeinnhold på 15 vekt% som fordeler seg mellom olje og koks i ukjente mengder, men et instrumentelt oksidasjonsrør skal fange alkalie- og jordalkaliemetaller i forkant av analyseringen. Det blir ikke målt hvor mye aske som fanges i denne prosessen, og det blir heller ikke tatt hensyn til i beregningene av masseprosentene. Dermed er beregningene for H, C og O i både ligninet, oljen og koksen falskt forhøyet til en viss grad, men fordi det er likt for alle oljene vil resultatene likevel kunne brukes til å vurdere trender for HDO i LtL-prosessen.

Oljene produsert ved 6 timer og 340 °C hadde noe lavere O/C-ratio enn oljene produsert ved 10 timer og 300 °C, med gjennomsnittsverdier på henholdsvis 0,14 og 0,18. For H/C-ratioen var det tilnærmet

helt like verdier for oljene produsert ved de ulike betingelsene, med gjennomsnittsverdier på henholdsvis 1,22 og 1,21.

Katalysatorrestene fra eksperimentene samlet seg i koksen, og må derfor tas hensyn til ved beregning av oksygeninnholdet. Det var varierende mengder koks som var mulig å samle for hvert eksperiment, og den inneholdt i flere tilfeller rester fra filteret som var laget av borsilikat. Dette ga store utslag på elementanalysen, og det var derfor kun mulig å få en troverdig elementanalyse av eksperimentene med sZA. Det var mistanke om at den ene analyseparallellen var en uteligger, og det ble derfor laget til en ekstra prøve for analysering fra dette eksperimentet. Det ble gjort en Dixon test på parallellene som indikerte at ingen av dem var uteliggere (vedlegg C.2.3).

Eksperimentene uten katalysator og med sZA som katalysator brukte i gjennomsnitt 0,2004 g katalysator og produserte 0,6999 g koks. Dermed utgjør katalysatoren 23,10 %vekt av koksen. Når dette tas med i beregningen reduseres oksygeninnholdet og ZA får O/C- og H/C-ratio på henholdsvis 0,65 og 0,94. Til sammenligning har koksen for de ikke-katalyserte eksperimentene en O/C- og H/C-ratio på henholdsvis 0,70 og 0,97.

Det ble også beregnet karbonmengden i olje- og koksutbyttet som kan sammenlignes med karboninnholdet i råmaterialet lignin. Disse verdiene er gitt i tabell 5.5 og viser at karboninnholdet er større i lignin enn i olje- og koksutbyttene sammenlagt. Det har ikke blitt tatt hensyn til at det også inkorporeres karbon fra etanol, som derfor betyr at den faktiske karbongjenvinningen fra lignin er lavere enn det som blir presentert.

Tabell 5.5: Beregning av karboninnhold i lignin, olje- og koksutbyttet.

Eksperiment	Tilsatt lignin [g]	Lignin %C	Karbon i lignin [g]
Ikke-kat sZA	2,01	62,03	1,25
	2,01	62,03	1,25
	Oljeutbytte [g]	Olje %C	Karbon i olje [g]
Ikke-kat sZA	0,80	76,42	0,61
	0,83	76,86	0,64
	Koksutbytte [g]	Koks %C	Karbon i koks [g]
Ikke-kat sZA	0,67	49,39	0,33
	0,70	39,35	0,28
	Totalt karbon i olje og koks [g]		% Karbongjenvinning
Ikke-kat sZA	0,94		75,2
	0,91		73,4

5.3.3 Molekylvekter i oljene (GPC)

Etablering av standardkurve

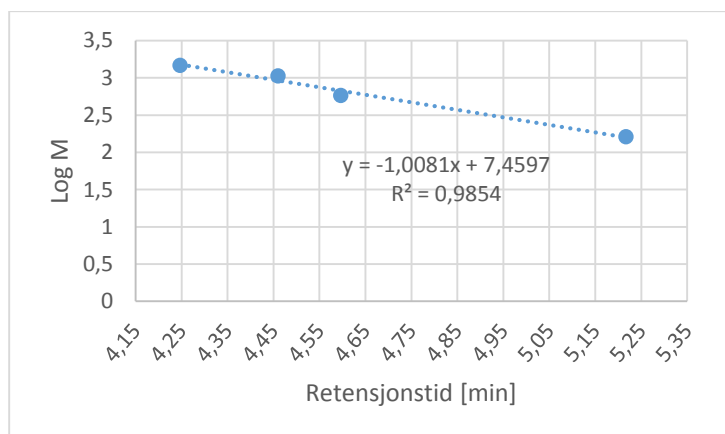
Fra kromatogrammet til standardene ble retensjonstiden lest av i kurvens toppunkt, og det ble antatt at den gjennomsnittlige molekylvekten i standarden var ved dette punktet. Det ble laget parallelle standardprøver og derfor ble den gjennomsnittlige retensjonstiden (r) brukt som verdi for standardkurven (tabell 5.6). Logaritmen av molekylvekten (M) ble plottet mot retensjonstidene (figur 5.5), og minste kvadraters metode ga følgende sammenheng:

$$\log M = 7,460 - 1,008r \quad \text{Likning 5.1}$$

Standardkurven er kun gjeldende for dette analyseoppsettet, og kan bare brukes til å beregne molekylvekter for prøver som har absorpsjonsmaksimum innenfor retensjonstidene 4,25 og 5,22 min.

Tabell 5.6: Data for etablering av standardkurve.

Prøve	Molekylvekt [g/mol]	Log M	Retensjonstid [min]	Gjennomsnittlig retensjonstid [min]
Standard 1a	162	2,2095	5,337	5,217
Standard 1b			5,097	
Standard 2a	580	2,7634	4,630	4,597
Standard 2b			4,563	
Standard 3a	1060	3,0253	4,407	4,460
Standard 3b			4,513	
Standard 4a	1480	3,1703	4,217	4,247
Standard 4b			4,277	



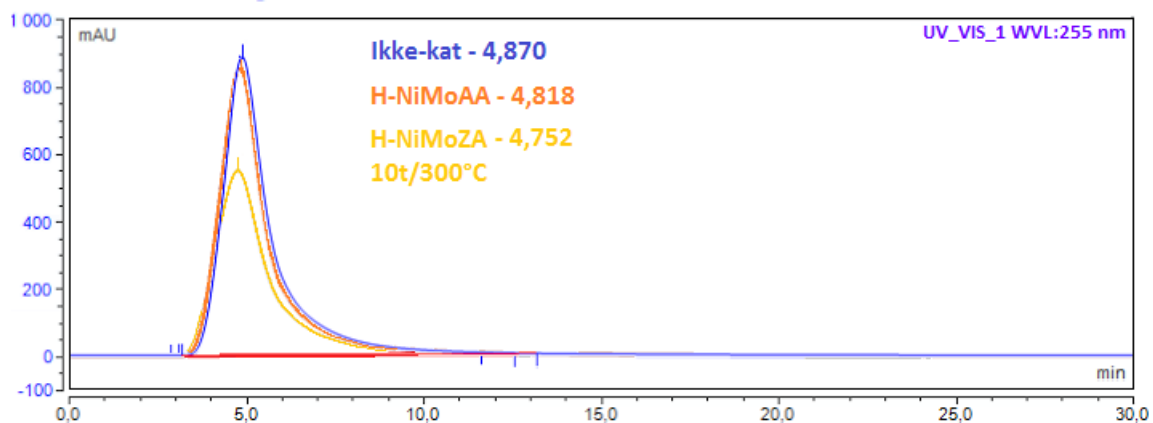
Figur 5.5: Standardkurve for GPC til bestemmelse av molekylvekt i oljeprøver.

Den ene ikke-katalyserte oljen ble analysert i et annet analyseoppsett og molekylvekten ble derfor beregnet med en annen standardkurve. Etableringen av denne standardkurven og beregningen av molekylvekten for denne oljeprøven er gitt i vedlegg C.3.2.

Oljeprøver

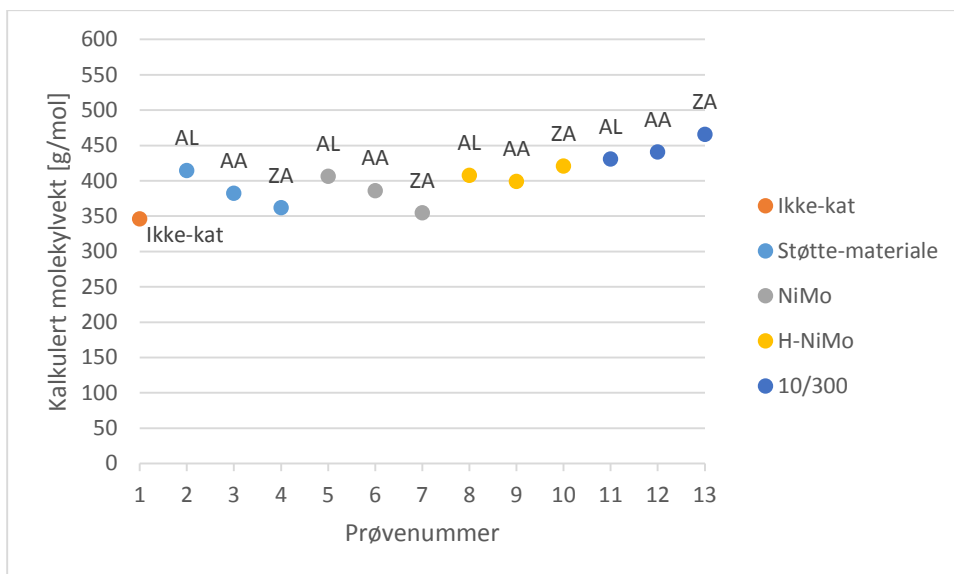
I samsvar med standardkurven skulle gjennomsnittet for molekylvekt i oljeprøvene leses av i toppunktet av hvert kromatogram. Kromatogrammene fra GPC var uniforme med veldig små forskjeller mellom oljene. Retensjonstidene i toppunktet var mellom 4,75 og 4,87 min og derfor innenfor standardkurvens gyldighetsområde. Forskjellen i retensjonstid fra den raskeste til den tregeste var altså bare 7 sekunder. Resultatene fra de parallelle analyseringene av oljeprøvene er gitt i vedlegg C.3.1.

Gjennomsnittet for oljene produsert ved 10 timer og 300 °C var på 446 g/mol, mens for oljene produsert ved 6 timer og 340 °C var det bare på 388 g/mol. H-NiMoZA 10t/300°C var den oljen med høyest gjennomsnittlig molekylvekt på 467 g/mol, mens den ikke-katalyserte oljen (6t/340°C) var den oljen med lavest gjennomsnittlig molekylvekt på 346 g/mol. H-NiMoAA produsert ved 6 timer og 340 °C representerer gjennomsnittet for alle oljene på 399 g/mol, mens det absolutte gjennomsnittet er på 401 g/mol.



Figur 5.6: GPC-kromatogram av tre oljer. H-NiMoZA er representert i gult med den korteste retensjonstiden på 4,752 min, H-NiMoAA er representert i rødt med gjennomsnittlig retensjonstid på 4,818 min, mens den ikke katalyserte oljen er representert i blått med nest lengst retensjonstid på 4,870 (parallel 1).

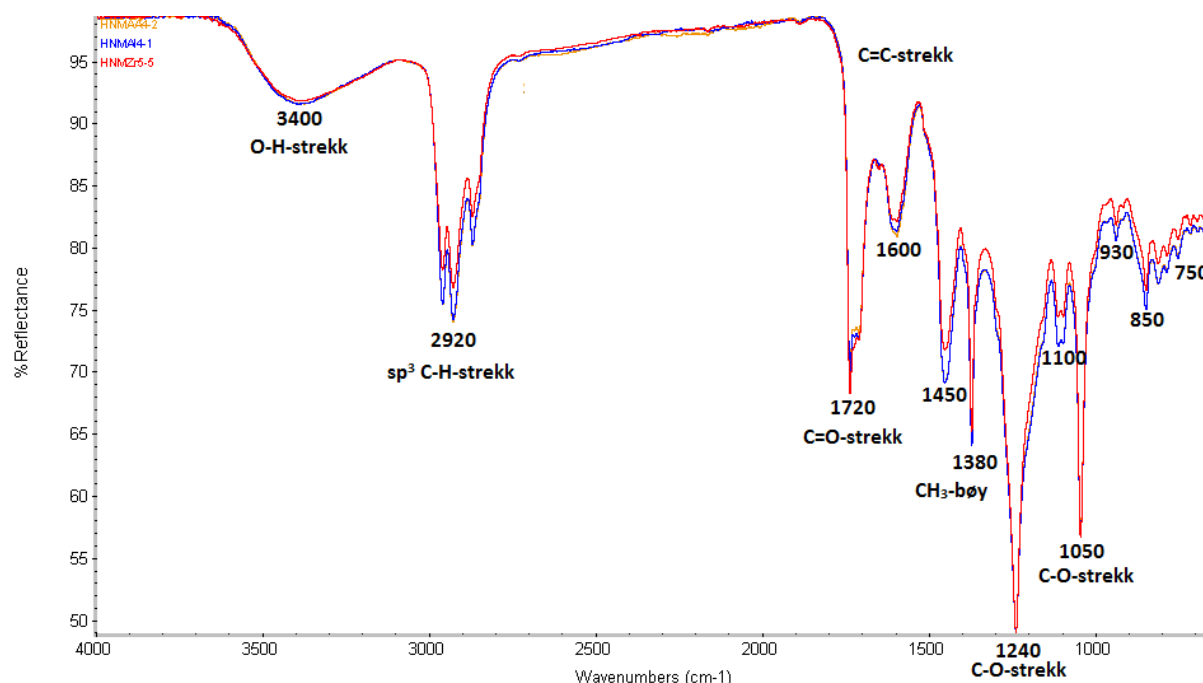
Det ble analysert parallelle prøver av alle oljene (vedlegg C.3.1) og gjennomsnittet av disse er presentert i figur 5.7.



Figur 5.7: Oversikt over gjennomsnittlig molekylvekt for de ulike oljene. Oljene er gruppert i ulike farger basert på hvilken aktiv fase det er på støttematerialet.

5.3.4 Funksjonelle grupper (FT-IR)

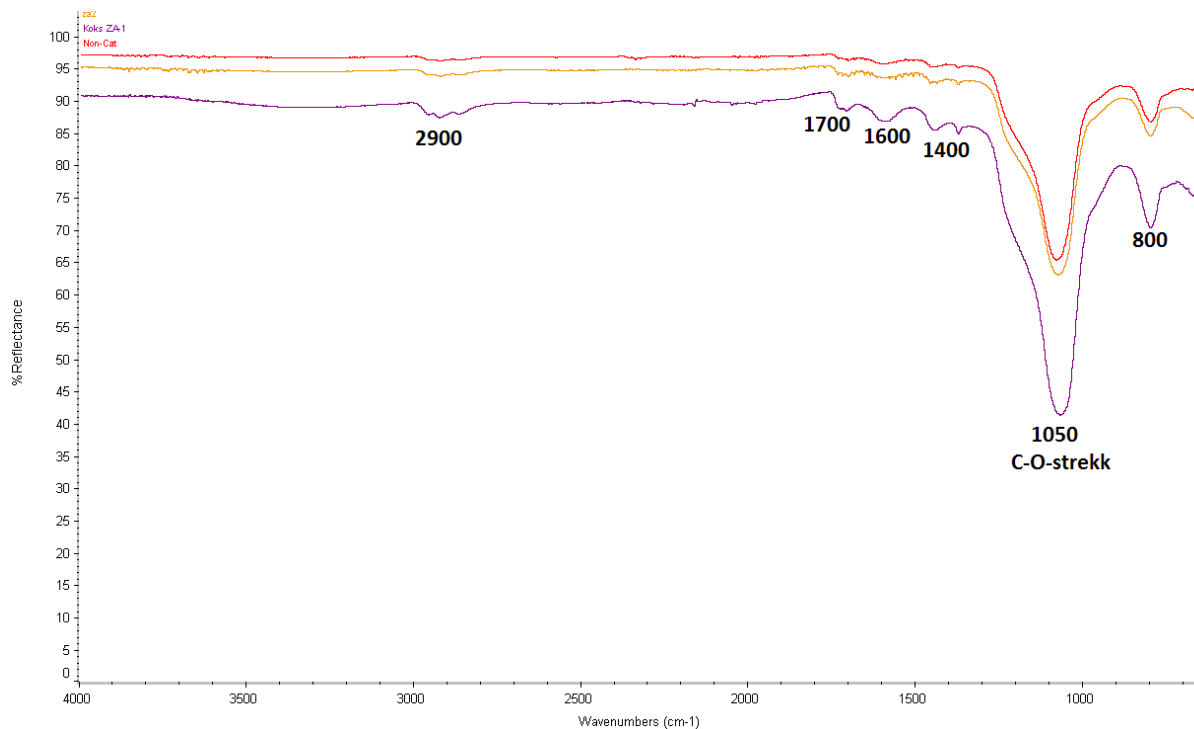
IR-spektrene av oljene var mer eller mindre helt like med de samme absorpsjonsmønstrene. Det gjelder både 6t/340°C oljene og 10t/300°C, og det er derfor ikke mulig å finne forskjeller mellom oljene ved hjelp av IR. Dette er illustrert i figur 5.8. som viser at alle H-NiMo-oljene har tilnærmet identiske spektre. IR-spekter for de andre oljene finnes i vedlegg C.4.1 – C.4.6.



Figur 5.8: IR-spekter av oljene H-NiMoAL, H-NiMoAA og H-NiMoZA produsert ved 6 timer og 340 °C.

Spektrene viser utslag for C=O-grupper typisk mellom 1740 – 1680 cm^{-1} . I tillegg finnes det signal for O-H som strekker seg fra 3600 – 3100 cm^{-1} uten å overlape med C-H-absorpsjonen.

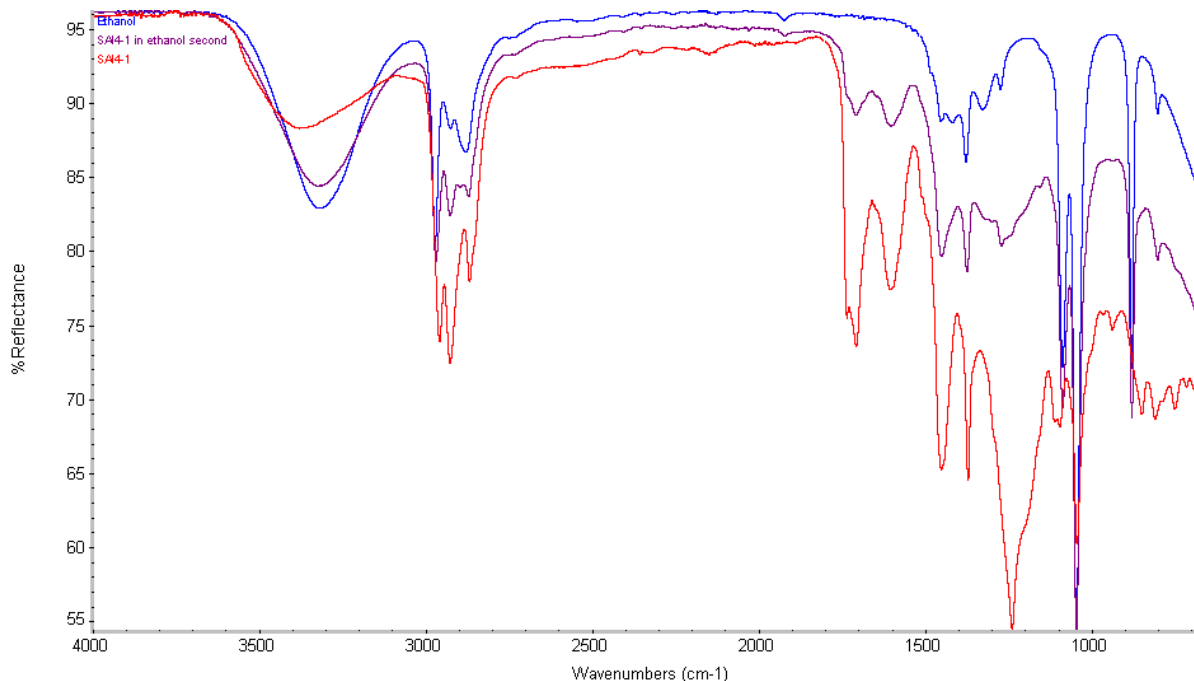
Den mest dominerende båndet i samtlige spekter er C-O-strekket ved 1240 cm^{-1} . Sammen med dette båndet står det alltid et svakt bånd ved 1100 cm^{-1} og et sterkt bånd ved 1050 cm^{-1} .



Figur 5.9: IR-spekter av koksen fra et av de ikke-katalyserte eksperimentene, samt parallellene fra sZA produsert ved 6 timer og $340\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fra elementanalysen kom det frem at koksprøvene ofte var forurenset, og at det bare var sZA og den ikke-katalyserte koksen som kunne være representative. Derfor er det bare vist IR-spekter av disse koksprøvene i figur 5.9. IR-spektrene viser det samme dominerende båndet ved 1050 cm^{-1} og et lite bånd ved 800 cm^{-1} . Det er også noen veldig små absorpsjonssignal like under 3000 cm^{-1} , ved 1600 cm^{-1} og ved 1400 cm^{-1} .

Figur 5.10 viser et IR-spekter som sammenligner en tilfeldig olje (sAL) med ren etanol. Fra $4000 - 1800\text{ cm}^{-1}$ har spektrene tilnærmet identisk signalmønster. Spekteret av etanol mangler naturligvis C=O-strekk omkring 1700 cm^{-1} og C=C-strekk omkring 1600 cm^{-1} .



Figur 5.10: IR-spekter av ren etanol (blå), sAL produsert ved 6 timer og 340 °C (rød) og sAL løst i etanol (lilla). Oljen har generelt et sterkere signalmønster enn rent etanol foruten om selve O-H-strekket ved 3300 cm^{-1} og C-O-strekket ved 1050 cm^{-1} .

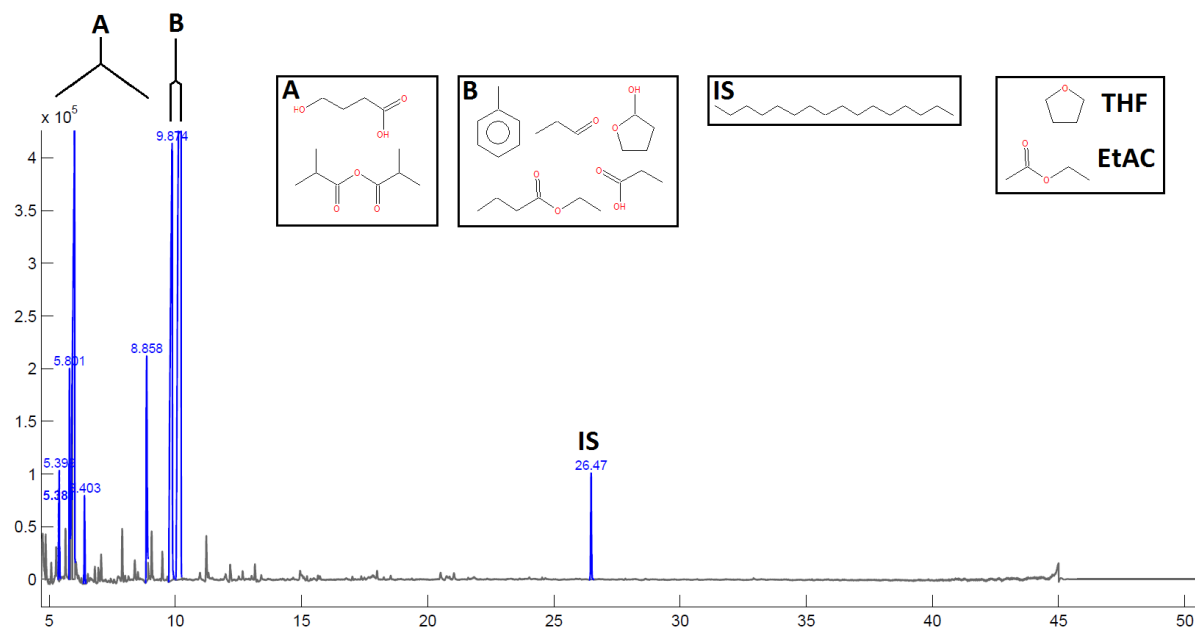
5.3.5 Kvalitativ analyse (GC-MS)

Alle kromatogrammene er presentert med samme skalering.

Løsemiddel og intern standard

Konsentrasjonen av den interne standarden (IS = heksadekan) ble testet i ulike konsentrasjoner på 2 $\mu\text{g/L}$, 1 $\mu\text{g/L}$ og 0,2 $\mu\text{g/L}$ i en tilfeldig oljeprøve. I disse prøvene var arealet av IS mellom 4 – 6 % i forhold til arealet av den største toppen kromatogrammet, som viste seg å være en løsemiddeltopp. Når IS ble sammenlignet med den største toppen som ikke var løsemiddeltopp, var den mellom 13 – 38 % av arealet. Det ble bestemt at oljeprøvene skulle analyseres med 1 $\mu\text{g/L}$ intern standard.

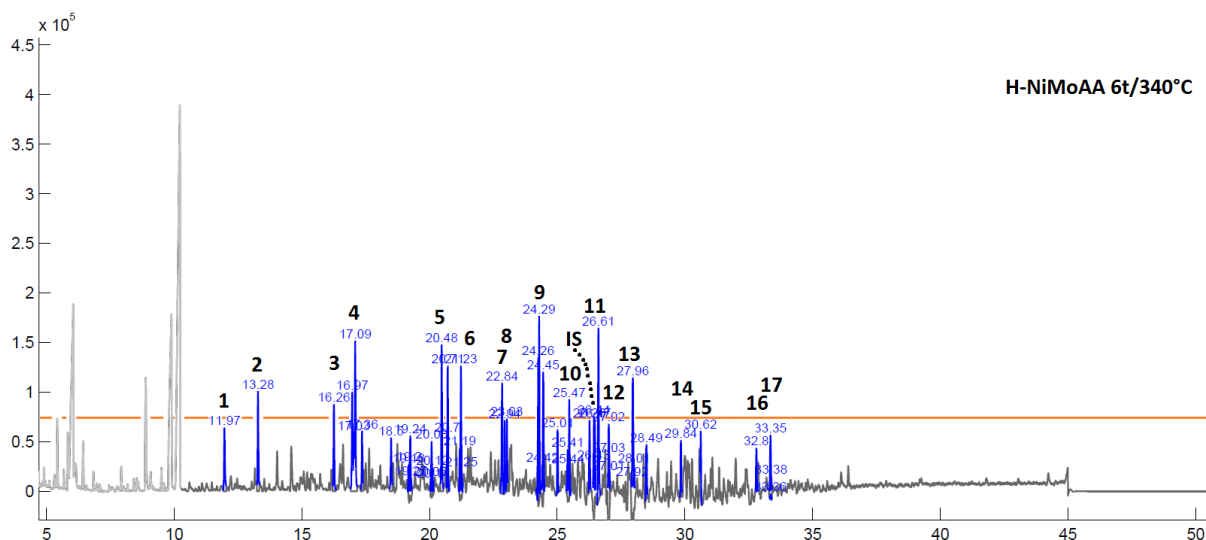
Det ble dermed laget til en prøve med 1 $\mu\text{g/L}$ IS løst i 90:10 EtAC:THF. Retensjonstiden for IS var 26,47 min, som vist i figur 5.11. Løsemiddelet inneholdt en del forbindelser som eluerte innen 10,22 min. Flere av forbindelsene ser ut til å være beslektet til både THF og EtAC.



Figur 5.11: GC-MS-kromatogram av den interne standarden heksadekan løst i 90:10 EtAC:THF.

Oljeprøver

Det ble ansett som nødvendig å sette en grense for hvor grundig hvert kromatogram skulle undersøkes. Derfor ble det bestemt at området før 10,22 minutter i GC-MS-kromatogrammene ikke skulle vurderes i særlig stor grad, da et stort sett vil være løsemiddeltopper. Det ble også bestemt at forbindelser som hadde lavere relativt areal enn den interne standarden skulle oversees (figur 5.12). I enkelte tilfeller ble det gjort unntak på grunn av varierende intensiteter av toppene i kromatogrammene. Totalt vil omkring 15 – 20 toppene i hvert kromatogram vurderes, og disse er trolig de mest dominerende reaksjonsproduktene. Som følge av disse forutsetningene er det naturligvis en stor andel av komponentene i oljene som ikke vil identifiseres, men det betyr ikke at disse komponentene er mindre viktige. Det vil likevel være mulig å få en omtrentlig oversikt hvilke reaksjonsprodukter som er mest framtrepende for de ulike oljene.



Figur 5.12: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med H-NiMoAA som katalysator. Det er lagt inn en omtrentlig «cut-off»-linje som gir en indikasjon for hvilke toppene som blir vurdert i hvert kromatogram.

GC-MS-kromatogrammene av oljeprøvene er vist i Vedlegg C.5.1 – C.5.13, hvor de mest dominerende forbindelsene i hver prøve er satt direkte inn i kromatogrammet. Det ser ut til at produkt-sammensetningen er omtrent lik i samtlige oljeprøver. Den eneste forskjellen er at intensiteten av toppene varierer fra prøve til prøve.

Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene for de ulike oljene

Oljen som var produsert med H-NiMoAA som katalysator ved 6 timer og 340 °C ble også vurdert opp mot et utvalg av andre oljer. Disse kromatogrammene er listet i vedlegg C.5.14 – C.5.19. I tillegg ble H-NiMoAA 10t/300°C sammenlignet med H-NiMoZA 10t/300°C (vedlegg C.5.20), sAA 6t/340°C ble sammenlignet med sZA 6t/340°C (vedlegg C.5.21), og sZA 6t/340°C ble sammenlignet med et ikke-katalysert eksperiment (vedlegg C.5.22).

5.4 Resultater fra forsøksserie 4 – Mekanistiske studier av LTL-prosessen

5.4.1 Identifisering av de syntetiserte ligninmodellforbindelsene

Syntese av 1-benzyloksy-2-metoksybenzen (MC1)

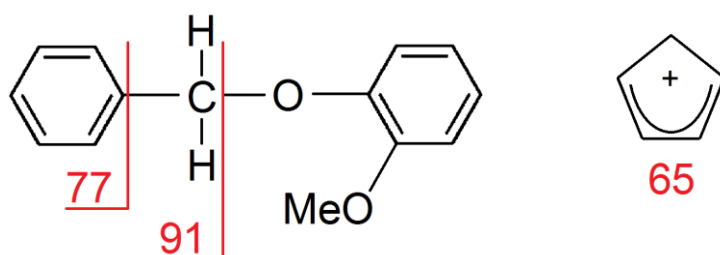
Det ble laget to batcher av den første modellforbindelsen (figur 4.1), disse omtales som MC1a og MC1b.

De to batchene ble kjørt med to ulike GC-MS-program, men begge kromatogrammene viste kun én topp, gitt at det var lagt inn et «solvent-delay» på 4,5 – 5,0 min. MC1a hadde retensjonstid 12,97 min (vedlegg D.1.1), mens MC1b hadde retensjonstid 24,89 min (vedlegg D.1.2). I vedleggene finnes også MS-spektrene av forbindelsen. Tabell 5.7 oppsummerer resultatene fra MS-spektrene og et forventet MS-spekter, mens figur 5.13 viser noen av fragmentene.

Tabell 5.7: Forventet MS-spekter sammenlignet med resultatene for MC1a og MC1b.

Fragmentering	Forventet m/z (RF%)	MC1a m/z (RF%)	MC1b m/z (RF%)
Molekylærion	214 (20)	214 (13)	214 (15)
		95 (2)	95 (2)
		92 (7)	92 (7)
Tropyliumion	91 (100)	91 (100)	91 (100)
Fenylion	77 (10)	77 (3)	77 (3)
C ₅ H ₅ ⁺	65 (20)	65 (10)	65 (10)
C ₄ H ₄ ⁺	52 (15)	52 (2)	52 (2)

*) Relativ forekomst i prosent (RF%) er gitt i parentes.



Figur 5.13: MS-fragmenter fra modellforbindelse 1 (1-benzyloxy-2-metoksybenzen).

Det ble også gjort NMR-analyser for å bekrefte at synteseproduktet faktisk var det ønskede produktet. Prøvene var løst i CDCl₃ som hadde en forventet singlett omkring 7,24 ppm i protonspekteret, og en triplett (T) ved 77 ppm i karbonspekteret. Spektrene er oppsummert i tabell 5.8 og 5.9 og gitt fullstendig i vedlegg D.1.3 – D.1.6.

Tabell 5.8: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) av MC1a og MC1b.

Forventet kjemisk skift [ppm]	Forventet signaltipe	Forventet tilordning	Eksperimentelt kjemisk skift [ppm]		Eksperimentell signaltipe	
			MC1a	MC1b	MC1a	MC1b
			2,7 – 0*	2,1 – 0*		
3,89	S	3H	3,9	3,9	S	S
5,15	S	2H	5,15	5,15	S	S
6,93 – 6,81	M	4H	6,9 – 6,8	6,9 – 6,8	M	M
7,24	S	CDCl ₃	7,24	7,24	S	S
7,46 – 7,25	M	5H	7,45 – 7,25	7,45 – 7,25	M	M

*) flere mindre topper i dette området med betydelig lavere integrasjonsverdi.

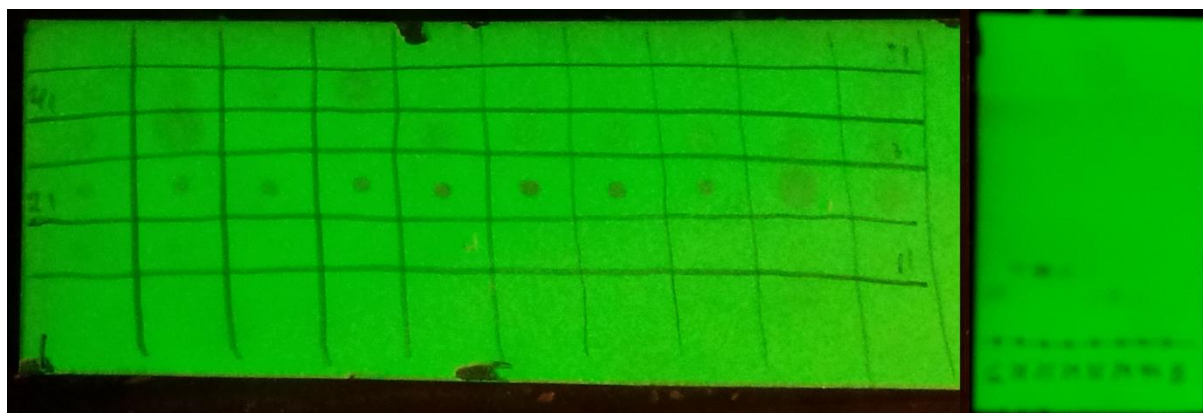
Tabell 5.9: ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) av MC1a og MC1b.

Forventet kjemisk skift [ppm]	Eksperimentelt kjemisk skift [ppm]	
	MC1a	MC1b
56,5	55,96	55,96
70,9	70,99	70,99
77,23 (T)	77,08 (T)	77,05 (T)
111,4	111,88	111,87
114,5	114,15	114,16
120,4	120,78	120,78
121,8	121,44	121,44
127,0	127,26	127,26
127,8	127,80	127,80
128,5	128,55	128,55
137,2	137,26	137,26
148,1	148,17	148,18
149,7	149,69	149,71

Syntese av 1-metoksy-2-fenetoksybenzen (MC2)

Det ble også syntetisert en batch av MC2 (figur 4.1), men den blir ikke brukt i noen eksperimentelle forsøksserier.

Reaksjonsproduktet var ikke rent og ble derfor først rensert ved hjelp av flash kromatografi. Væsken som eluerte fra kolonnen ble samlet i 60 reagensrør og en kapillærdråpe fra hvert rør ble plassert på en TLC-plate. UV-lys avslørte hvilke rør som inneholdt forbindelser (venstre i figur 5.14). For å undersøke om forbindelsene var det ønskede produktet ble det satt opp tynnsjikt-kromatografi med referansen guaiakol (G) (høyre i figur 5.14). Produktet befant seg i rørene fra 21 – 32, men fordi metoden sannsynligvis ikke klarte å separere forbindelsene fullstendig ble produktet samlet fra rør 21 – 29.



Figur 5.14: Forbindelser som absorberer UV-lys er synlige som mørke flekker på TLC-platen. Til venstre har alle reagensrørene blitt testet for UV-absorpsjon. Til høyre har det blitt utført TLC med guaiakol (G) som referanse.

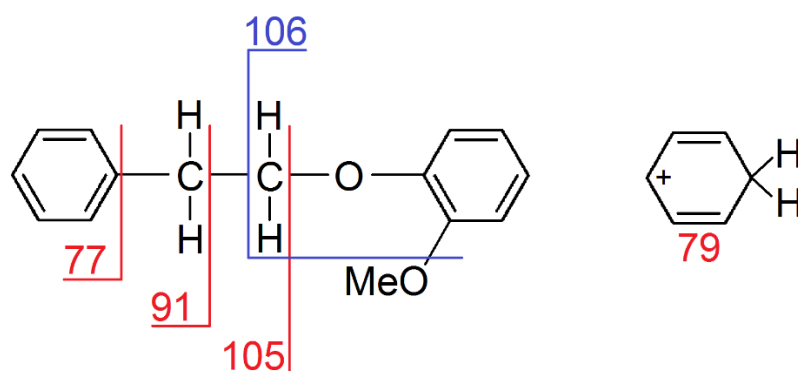
På grunn av uklare bildekvalitet er det litt vanskelig å se at guaiakol klatrer lavest, like lavt som rørene etter nummer 36. Rør nummer 24, 26 og 28 klatrer høyere og inneholder derfor produktet.

GC-MS-kromatogrammet for MC2 viste en stor og dominerende topp med retensjonstid 13,78 min, men det var også en veldig liten topp tilstede ved 13,24 min. GC-kromatogram og MS-spekter av modellforbindelsen finnes i vedlegg D.1.7. Oppsummerte resultater fra MS-spekteret er gitt i tabell 5.10, og fragmenteringsmønsteret er vist i figur 5.15.

Tabell 5.10: MS-resultater for MC2.

Fragmentering	Forventet m/z (RF%)	MC2 m/z (RF%)
Molekylærion	228 (25)	228 (12)
	124 (12)	124 (10)
		109 (7)
		106 (8)
	105 (100)	105 (100)
		103 (9)
Tropyliumion	91 (30)	91 (2)
	79 (22)	79 (8)
Fenylion	77 (10)	77 (12)

*) Relativ forekomst i prosent (RF%) er gitt i parentes.



Figur 5.15: Fragmenteringsmønster for MC2 (1-metoksy-2-fenetoksybenzen).

Spektrene fra NMR er oppsummert i tabell 5.11 og 5.12. og gitt fullstendig i vedlegg D.1.8 og D.1.9.

Tabell 5.11: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) av MC2.

Forventet kjemisk skift [ppm]	Forventet signaltipe	Forventet tilordning	Eksperimentelt kjemisk skift [ppm]	Eksperimentell signaltipe
3,06	T	2H	3,2	T
3,83	S	3H	3,9	S
4,20	T	2H	4,22	T
6,94 – 6,80	M	4H	7,0 – 6,9	M
7,24	S	CDCl_3	7,24	S
7,3 – 7,2	M	5H	7,40 – 7,25	M

Tabell 5.12: ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) av MC2.

Forventet kjemisk skift [ppm]	Ekperimentelt kjemisk skift [ppm]
35,7	35,83
56,0	56,01
70,1	69,79
77,23 (T)	77,06 (T)
111,8	111,97
113,3	113,29
120,9	120,90
121,2	121,20
126,4	126,54
127,9	128,54
128,3	129,10
138,0	138,02
148,5	148,28
149,8	149,49

5.4.2 Innledende forsøk for etablering av prosedyre

Prosedyren for mekanistiske studier av LtL-prosessen er etablert av Mikel Oregui Bengoechea fra en rekke innledende eksperimenter. Eksperimentene ble utført med samme mengde etanol (2,5 g) og maursyre (1,5 g) som for de tradisjonelle eksperimentene med lignin. Mengden modellforbindelse ble satt til 0,001 mol som tilsvarer 0,2143 g. Det ble testet om mengden katalysator påvirket reaksjonsproduktet og det ble konkludert at det ikke var nødvendig å bruke mer enn 0,05 g katalysator som utgjør omtrent 23 %vekt i forhold til mengden modellforbindelse. Det er vanlig å bruke omtrent 10 % katalysator i forhold til reaktanten.

De første innledende forsøkene ble gjort ved senterpunkttemperaturen (340 °C) fra det eksperimentelle designet. Det viste seg at allerede etter 2 timer var modellforbindelsen fullstendig konvertert, derfor ble temperaturen for de neste eksperimentene satt ned til 300 °C for å enklere kunne studere reaksjonsforløpet. Modellforbindelsen var fortsatt til stede i små mengder etter 6 timer uten bruk av katalysator, men var fullstendig konvertert ved bruk av katalysator. Etter 2 timer med katalysator var det fortsatt små mengder igjen av modellforbindelsen.

I de katalyserte eksperimentene var maursyren fullstendig konvertert etter 6 timer, mens for de ikke-katalyserte eksperimentene var det fortsatt maursyre igjen i reaksjonsproduktet. Dette ble kontrollert ved måling av pH og gassproduksjon, ettersom maursyre dekomponerer i henhold til figur 1.13. På bakgrunn av dette ble det bestemt at reaksjonstider på 1, 2, 6, 24 og 48 timer var tilstrekkelig for å vurdere tidlige og sene reaksjonsprodukter.

Eksperimentene ble utført i et kvartsinnsats for å unngå potensiell katalytisk effekt av reaktoroverflaten. Reaksjonsproduktet fordelte seg både på innsiden og utsiden av dette kvartsglasset, men det var ingen forskjeller i produktsammensetningen.

2-naftol ble valgt som intern standard fordi den har aromatisk karakter og vil retarderes i likhet med komponentene i prøven. Den endelige konsentrasjonen av denne ble bestemt ved hjelp av flere fortyninger. Konsentrasjonen av prøvene ble vurdert fra tidligere erfaring.

Det ble påvist forurensinger i løsemiddelet (DCM) av toluen (RT = 4,70 min), etylbenzen (RT = 7,81 min), *p*-xylen (RT= 8,09 min) og *o*-xylen (RT = 8,88 min). Forbindelsene var ikke tilstede i forsøksserie 3 ved bruk av EtAC og THF som løsemiddel, og det var derfor en mistanke om at selve flasken med DCM var forurenset. Det ble forsøkt å åpne en ny flaske med DCM, men forbindelsene var fortsatt til stede. Derfor kan det være at flasken faktisk inneholder disse forbindelsene, eller at det stammer fra forurensinger av laboratorieutstyr som begerglass og pipettespisser. Forbindelsene var likevel i så små konsentrasjoner at de ikke var påvisbare i eksperimentprøvene. Det ble derfor ikke gjort videre arbeid for å finne kilden til forurensingen.

GC-MS programmet ble justert til å analysere fra og med 4 minutter, fordi løsemiddelet eluerer i store mengder i forkant av dette. MS-scan ble satt helt ned til 30 m/z og opp til 400 m/z.

Til slutt ble reproduserbarheten for prosedyren testet på forskjellige områder. Parallelle eksperimenter med ulike reaksjonstider viste nesten identisk produktsammensetning. Parallelle GC-MS prøver viste ingen forskjell, kun fenol hadde over 3 % forskjell i areal mellom paralleller. Parallelle analyseringer på instrumentet viste ingen forskjeller. Prosedyren ble vurdert til å ha god reproduserbarhet.

Det ble også gjort undersøkelser på holdbarheten til filtrerte prøver etter 72 timer. Produktsammensetningen var den samme, men fargen på løsningen hadde svartnet. Derfor ble det bestemt at reaksjonsproduktet burde analyseres så raskt som mulig etter fullført reaksjon.

5.4.3 Eksperimenter med modellforbindelse 1

Rådata

Det ble gjort eksperimenter med 1 mmol modellforbindelse og 0,05 g katalysator. Mengden løsemiddel og hydrogenonor var den samme som for eksperimentene med lignin. Eksperimentene varte i enten 1, 2, 8, 24 eller 48 timer. Det katalyserte 8 timers eksperimentet ble reprodusert en uke etter første parallell, mens 1 times eksperimentet uten katalysator ble reprodusert samme dag som første parallell. De parallelle eksperimentene produserte like store mengder gass og hadde samme pH etter

reaksjonene, og i tillegg var GC-MS-kromatogrammene tilsynelatende helt like, men disse ble bare sammenlignet ved en rask visuell observasjon.

Tabell 5.13: Reaksjonsbetingelser og utvalgte resultater fra eksperimentene med MC1.

Tid [timer]	Temp [°C]	MC1 [g]	EtOH [g]	HCOOH [g]	Katalysator [g]	Gass [g]	pH
1	300	0,2138	2,499	1,530	0,0517	0,7	1,5
2	300	0,2140	2,506	1,510	0,0504	1,3	3
8	300	0,2157	2,497	1,536	0,0537	1,5	4
8	300	0,2139	2,493	1,526	0,0498	1,5	4
24	300	0,2126	2,517	1,546	0,0528	1,7	4
48	300	0,2156	2,517	1,505	0,0503	1,8	4
1	300	0,2140	2,505	1,524	0	0,3	1
1	300	0,2147	2,518	1,506	0	0,3	1
2	300	0,2136	2,493	1,511	0	0,4	1,5
8	300	0,2145	2,537	1,500	0	1,0	4
24	300	0,2147	2,502	1,522	0	1,3	4
48	300	0,2140	2,533	1,538	0	1,6	4

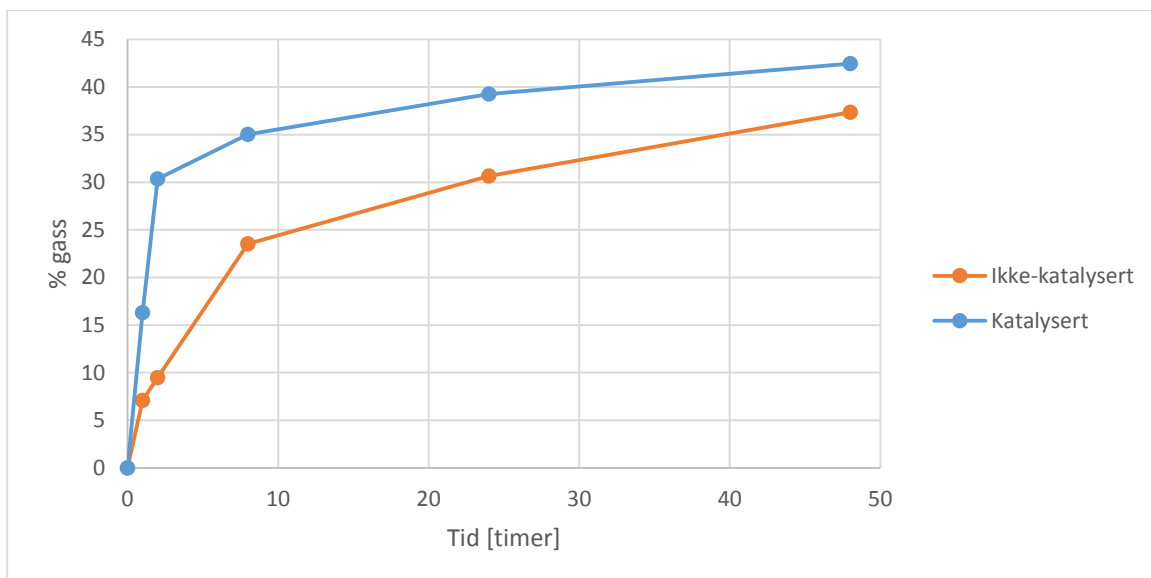
Det ble beregnet prosentmengder av reaktanter og produsert gass for hvert eksperiment. I tillegg ble det beregnet en restprosent ved å trekke mengden gass, etanol og katalysator fra 100 %. Denne restprosenten gir en indikasjon på hvor stor mengde produkter som er igjen i reaksjonsblandingen, som ikke har konvertert til gass i løpet av reaksjonen. Denne beregningen forutsetter at etanol kun fungerer som løsemiddel og ikke inngår i reaksjonen selv. Resultatene er oppsummert i tabell 5.14.

Tabell 5.14: Prosentmengden av reaktantene og produsert gass.

Tid [timer]	Total input [g]	% Gass	% MC1	% HCOOH	% Kat	% EtOH	% Rest
1	4,2945	16,3	5,0	35,6	1,2	58,2	24,3
2	4,2804	30,4	5,0	35,3	1,2	58,6	9,9
8	4,3024	34,9	5,0	35,7	1,3	58,0	5,9
8	4,2827	35,0	5,0	35,6	1,2	58,2	5,6
24	4,3284	39,3	4,9	35,7	1,2	58,2	1,4
48	4,2376	42,5	5,1	35,5	1,2	59,4	0*
1	4,2430	7,1	5,0	35,9		59,0	33,9
1	4,2387	7,1	5,1	35,5		59,4	33,5
2	4,2176	9,5	5,1	35,8		59,1	31,4
8	4,2515	23,5	5,0	35,3		59,7	16,8
24	4,2387	30,7	5,1	35,9		59,0	10,3
48	4,2850	37,3	5,0	35,9		59,1	3,6

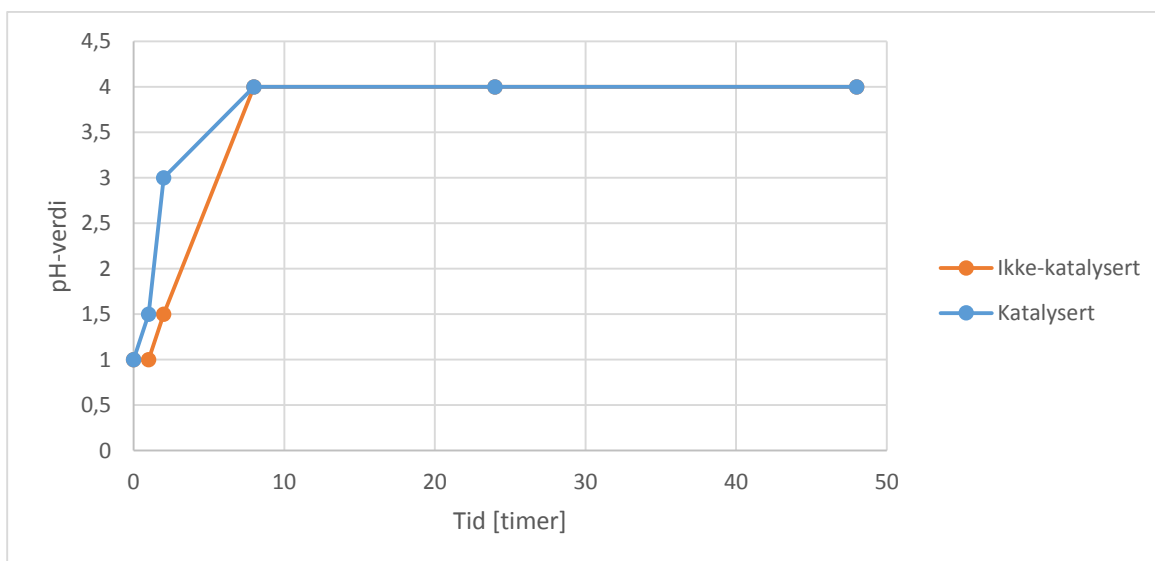
*) Gassdannelsen er så stor at beregningen av % rest blir lavere enn 0.

I eksperimentene ble det produsert gass som følge av tiden. Denne sammenhengen er illustrert i figur 5.16.



Figur 5.16: Den produserte gasmengden uttrykt i prosent mot reaksjonstid.

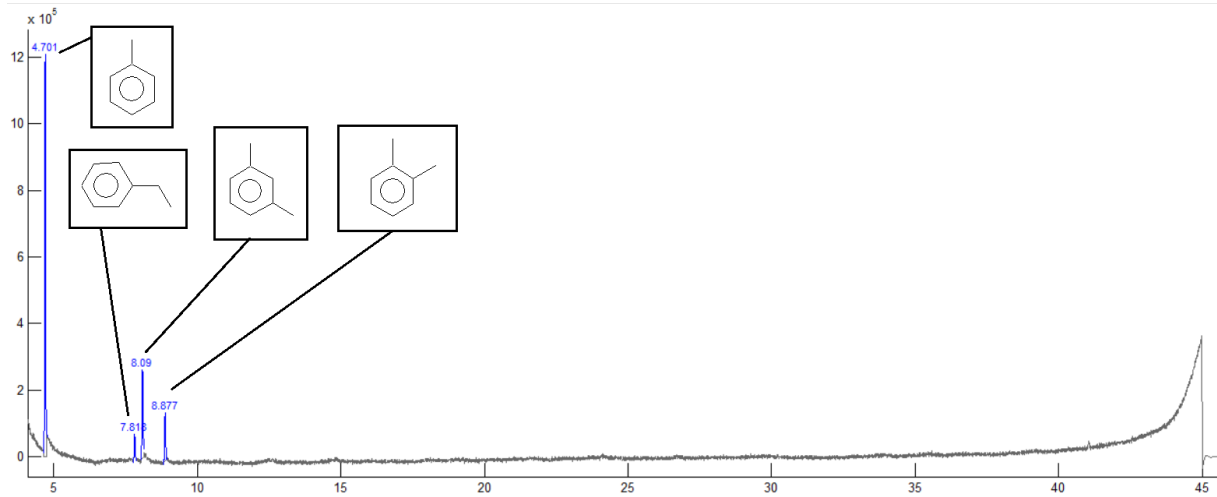
Maursyren senker pH-verdien i reaksjonsblandingen men vil etter hvert dekomponere og avgi hydrogen. På grunn av dette ble pH-verdien kontrollert underveis i reaksjonsforløpet. Dette er vist i figur 5.17.



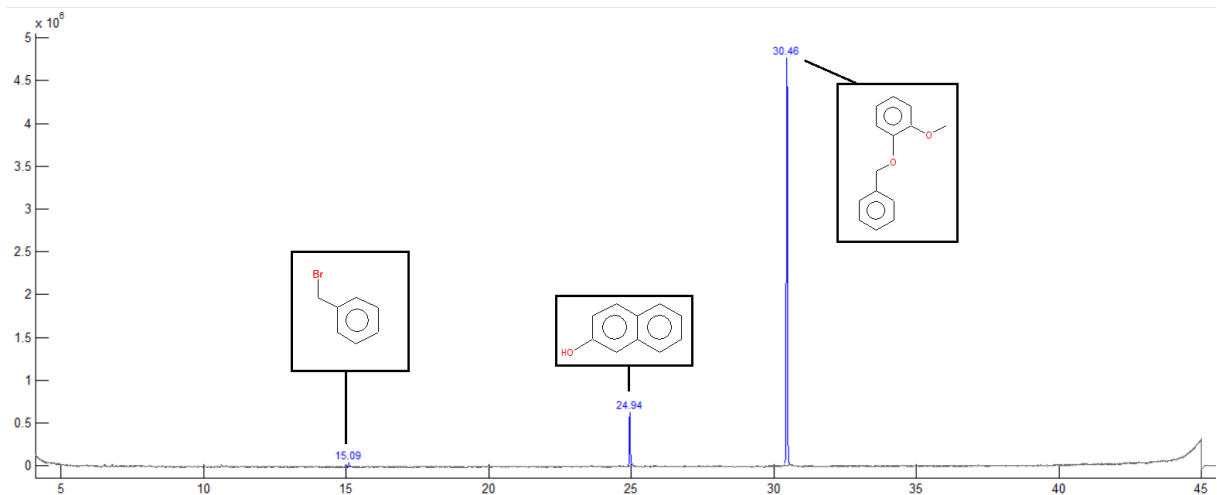
Figur 5.17: Den målte pH-verdien i eksperimentene plottet mot reaksjonstiden.

Løsemiddel, intern standard og nullprøve

Løsemiddelet DCM inneholdt en forurensing av toluen, etylbenzen, *para*- og *orto*-xylen (figur 5.18). Forurensingen var ikke målbar i prøven med intern standard og modellforbindelse (figur 5.19).



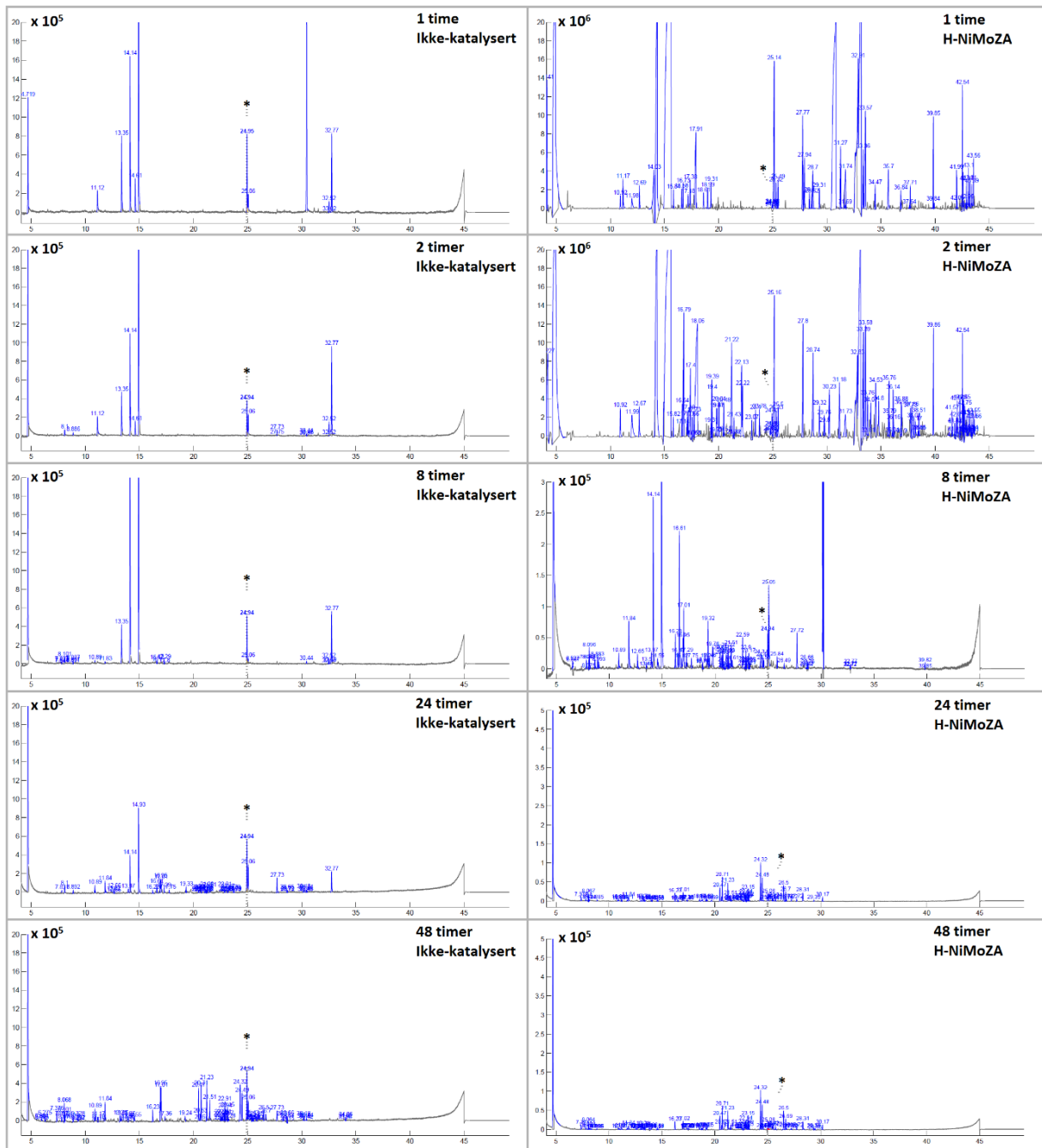
Figur 5.18: GC-MS-kromatogram av løsemiddelet DCM som viser at det inneholder forurensing av toluen (4,701 min), etylbenzen (7,818 min), *p*-xylen (8,090 min) og *o*-xylen (8,877 min).



Figur 5.19: GC-MS-kromatogram av modellforbindelse 1 (30,46 min) og den interne standarden 2-naftol (24,94 min). Prøven inneholdt også litt benzylbromid (15,09 min) som var en av reaktantene fra syntesen.

Reaksjonsprodukter

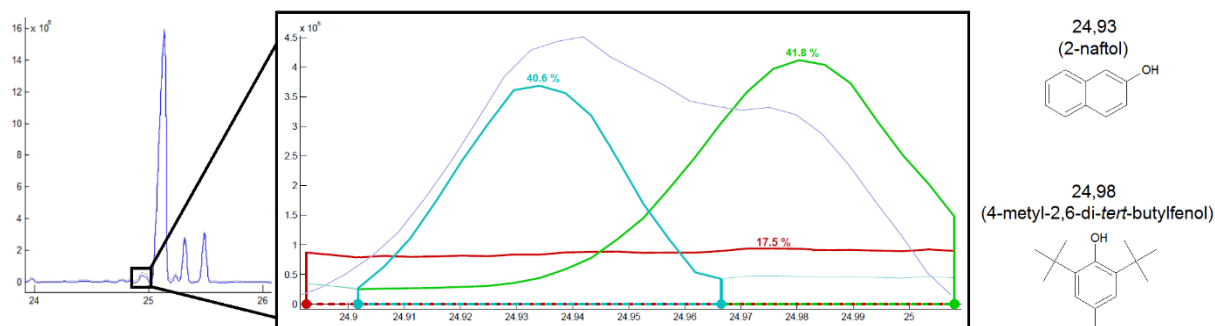
GC-MS-kromatogrammene for eksperimentene med nummerering av de identifiserte forbindelsene finnes i vedlegg D.2.1 – D.2.8. Kromatogrammene er satt ved siden av hverandre i figur 5.20 der de ikke-katalyserte eksperimentene har samme skalering, mens de katalyserte eksperimentene har to ulike skaleringer. For hver prøve ble det satt en identifiseringsgrense der toppene over denne grensen har fått blå markering. I alle eksperimentene med katalysator, samt 24 og 48 timers eksperimentene uten katalysator var det flere topper som ikke nådde opp til denne identifiseringsgrensen.



Figur 5.20: Til venstre er GC-MS-kromatogrammene for de ikke-katalyserte eksperimentene med samme skalering av y-akse. Til høyre er de katalyserte eksperimentene med samme skalering for 1 og 2 timers eksperimentene, men ulik skalering for 8, 24 og 48 timers eksperimentene. Den interne standarden er markert med stjerne (*).

Den interne standarden hadde litt lav konsentrasjon i samtlige prøver, og var under identifiseringsgrensen i utvalgte prøver. I eksperimentet på 1 time med katalysator overlappet den med en butylert hydroksytoluen (BHT) som hadde omtrent samme retensjonstid (figur 5.21). For 24 og 48 timers

eksperimentene med katalysator eluerte den i front av bibenzyl (19'), men under den definerte identifikasjonsgrensen.



Figur 5.21: Utdrag av GC-MS-kromatogrammet fra eksperimentet på 1 time med katalysator. Den interne standarden var under identifikasjonsgrensen og overlappet med BHT.

Ikke-katalyserte eksperimenter

Produktsammensetningen i de ikke-katalyserte eksperimentene er presentert i tabell 5.15 og 5.16 på neste side. Det er 11 reaksjonsprodukter etter 1 time, der det fortsatt finnes mye av modellforbindelsen (21') og isomeren 2-benzyl-4-metoksyfenol (24') i reaksjonsblandingen, men det største produktet er guaiakol (9'). Andre tidlige produkter er toluen (2'), benzylaldehyd (4'), benzylalkohol (7'), benzyletyleter (8'), fenylmetylester (95') og bibenzyl (19').

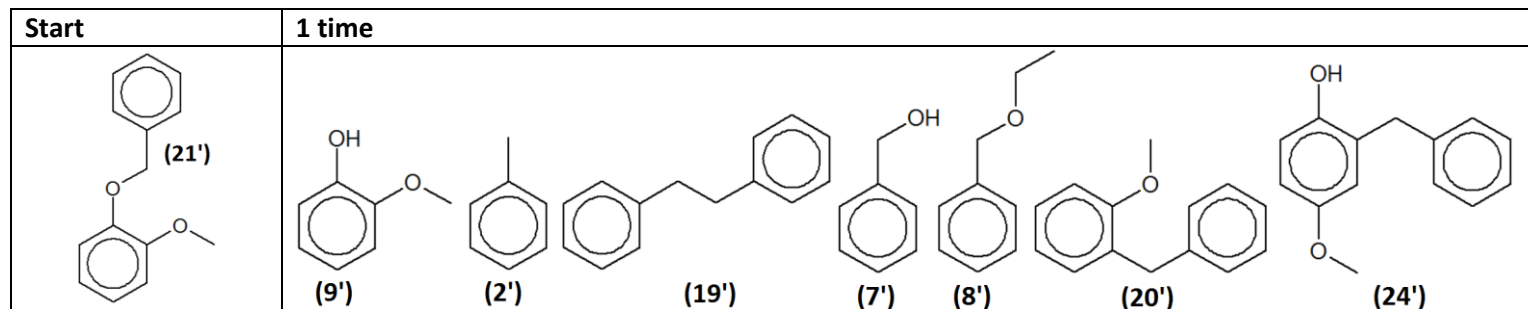
Etter to timer er det fortsatt guaiakol (9') som dominerer kromatogrammet, mens mengden modellforbindelse er veldig redusert. I tillegg til de samme forbindelsene som fantes etter en time, har det blitt dannet *p*- og *o*-xylene og 2-metoksy-difenylmetan (20').

Etter 8 timer dannes det flere enkle forbindelser som for eksempel etylbenzen (96'), propylbenzen (3') og fenol (5'). I tillegg har det blitt dannet metylerte utgaver av guaiakol, som for eksempel cresol (14').

Etter 24 timer er det fortsatt mulig å detektere modellforbindelsen, men det er toluen (2') og guaiakol (9') som dominerer reaksjonsblandingen. Det har blitt dannet noen dimere aromater, samt en del etyl- og metylsubstituerte fenoler.

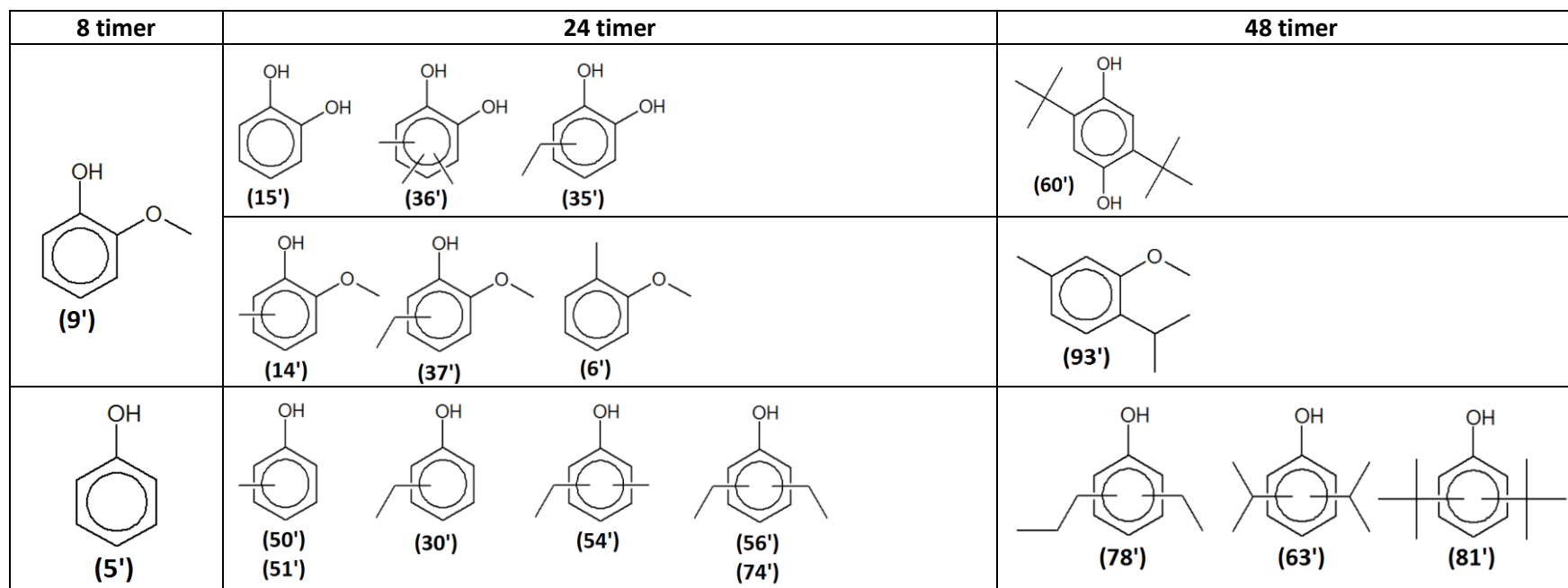
Når det har gått 48 timer er det ikke lengre mulig å detektere guaiakol (9'), men modellforbindelsen lar seg fortsatt detektere. Toluen er det produktet det er dannet mest av, etterfulgt av propofol (63') og liknende strukturer, samt dietylphenol (74') og etylphenol (30'). Det dannes noen nye forbindelser som er mer hydrogenert enn tidligere forbindelser, som for eksempel forgrenede alkener (98') og sykloalkener (46'). Disse dannes trolig fra polymerisering av etanol eller Fischer-Tropsch-syntese av CO og H₂, dersom det fortsatt finnes H₂ i gassfasen etter 48 timer.

Tabell 5.15: Fremstilling av produktene som dannes fra modellforbindelsen (21') i ikke-katalyserte forsøk. 2-metoksy-difenylnetan observeres først etter 2 timer.



*) 2-metoksy-difenylnetan (20') observeres først etter 2 timer.

Tabell 5.16: Fremstilling av produkter fra guaiakol (9') og fenol (5') etter 24 og 48 timer i ikke-katalyserte forsøk. Det dannes en rekke ulikt substituerte forbindelser.



*) Kresol (50') observeres også etter 8 timer.

Katalyserte eksperimenter

For de katalyserte eksperimentene er det 50 reaksjonsprodukter etter en time, og det er guaiakol (9') som dominerer. Denne er tett fulgt av toluen (2'), etoksymetylbenzen (8'), MC1 (21') og isomeren 2-benzyl-4-metoksyfenol (24'). Ellers detekteres det flere ulike aromatiske dimere med en eller flere grupper av etere, ketoner og alkoholer. Det detekteres også en del ulike fenoler som ofte er metoksy- eller etoksysubstituert. Generelt er det aromatisk karakter med høyt innhold av oksygen og funksjonelle grupper som dominerer produksammensetningen.

Etter to timer har modellforbindelsen konvertert fullstendig og er ikke lenger målbar. Det største produktet er fortsatt guaiakol (9') etterfulgt av de samme dominerende produktene som ble observert etter en time. Generelt har produksammensetningen blitt noe mer komplisert og det detekteres en rekke ulikt substituerte aromater, men nå med større grad av metylering. Forbindelser som hadde store forgreininger etter en time blir ikke detektert etter to timer. De fleste forbindelsene har fortsatt et høyt innhold av oksygen og funksjonelle grupper, og det har blitt dannet flere dimere aromater.

Tabell 5.17: Fremstilling av de ulike produktgrupper på ulike tidspunkt i reaksjonsforløpet ved bruk av katalysator.

1 time	2 timer	8 timer	24 og 48 timer
<p>(2')(3') (5')</p>	<p>(30')(39')</p>	<p>(47')</p>	<p>(63')</p>
<p>(15')(18') (9')(14') (25')</p>	<p>(5')(15')(25') (32')(35')</p>	<p>(48')(49')</p>	<p>(81')</p>
<p>(19')</p>	<p>(34')</p>	<p>(54')(56')(63')</p>	
<p>(20')</p>	<p>(36')</p>		

*) R = metyl, etyl, propyl, iso-propyl eller tert-butyl

Etter 8 timer detekteres det nesten ingen dimere forbindelser, som tidligere har eluert etter 25 min. Toluen (2') har gått forbi guaiakol (9') og er nå det mest dominerende reaksjonsproduktet. Til og med de få dimere aromaterne (20') som observeres utgjør en større andel av reaksjonsblandingen enn guaiakol. Det detekteres en del ringstrukturer som er mer mettet enn tidligere, men de inneholder fortsatt alkohol-, keton- og metoksygrupper. I tillegg detekteres det nye substitusjoner på de aromatiske forbindelsene. Det finnes mange varianter av metyl og etyl, samt metyletyl og dimetyletyl som for eksempel propofol (63').

Etter 24 timer er det toluen (2') som er det største produktet. Det detekteres nesten ingen dimere aromater, og guaiakol (9') er fullstendig konvertert. Propofol og andre alkylerte fenoler dominerer produktsammensetningen. Det har også blitt dannet ringstrukturer som er mer hydrogenerte, samt alkener som sannsynligvis stammer fra polymerisering av etanol. Det detekteres nesten ingen eter-, ester-, dihydrokso- eller karbonylgrupper ringstrukturer, kun substituerte fenoler.

Det har skjedd få endringer fra 24 til 48 timer.

6.0 Diskusjon

De første eksperimentene som ble utført i denne oppgaven var såkalte testforsøk for å etablere metoden. Her ble enkelte problemstillinger undersøkt for å bli bedre rustet til å takle disse situasjonene i tilfelle de ville oppstå underveis i forsøksseriene. Et problem som sørget for at mange eksperimenter måtte forkastes var betydelige gasslekkasjer fra reaktoren. Dette skyldtes trolig at reaktoren manglet tilstrekkelig smøring og at stenging av reaktoren ikke var gjort ordentlig, men etter hvert ble det oppdaget at det var den samme reaktoren som hadde hyppige gasslekkasjer. Det ble forsøkt å skifte grafittpakning, slipe metallsporet mellom reaktor og reaktorlokket, samt øke kraften for stenging av mutterne, men reaktoren ble ikke tett. Det ble altså brukt mye tid på feilsøking av denne reaktoren, som etter hvert ble satt til sides. De to andre reaktorene som var til rådighet var også i bruk av andre personer, og derfor ble det nødvendig å gå til innkjøp av en ekstra reaktor.

6.1 Forsøksserie 1 – Vann som løsemiddel for LTL-prosessen

Det har ikke blitt utført nok eksperimenter med vann som løsemiddel til å vurdere trendforskjeller mellom de ulike katalysatorene eller reaksjonsbetingelsene. Det ble heller ikke gjort parallelle eksperimenter som dermed svekker troverdigheten for de resultatene som har blitt presentert.

Gassproduksjon

Eksperimentene utført i senterpunktet av det eksperimentelle designet (6t/340°C) produserte noe varierende mengder gass. Vektprosenten varierte fra 28,1 % for sAL til 29,8 % for NiMoAL (tabell 5.1). I perioden når denne forsøksserien ble utført var det nemlig en reaktor som ofte hadde større gasslekkasjer. Det er ikke sikkert hvilken reaktor som ble brukt til hvert enkelt eksperiment, og det kan derfor være at denne forskjellen i vektprosent skyldes en liten gasslekkasje. På grunn av denne usikkerheten er det vanskelig å si at den økte gassproduksjonen skyldes økt katalysatoraktivitet, selv om dette kanskje kunne være forventet.

Eksperimentet utført i ytterpunktet av det eksperimentelle designet (2t/300°C) produserte bare 26,1 %vekt gass. Det er forventet at det produseres mindre gass når reaksjonsblandingen eksponeres for lavere temperatur over et kortere tidsintervall, og dette resultatet stemmer godt overens med denne forventningen.

Maursyren har sannsynligvis dekomponert fullstendig både i eksperimentene ved 6 timer og 340 °C, samt 2 timer og 300 °C. Dette kan begrunnes med at pH-verdien i vannfasene ikke var lavere enn omtrent 4, og derfor finnes det antakeligvis ikke rester av maursyre i denne løsningen. Grunnen til at vannfasen ikke er nøytral kan være fordi den inneholder svakt sure alkoholer.

En annen faktor som tyder på at maursyren har dekomponert fullstendig er at det ble produsert mellom 2,7 – 3,1 g gass (vedlegg A) når det ble tilsatt 3 g maursyre til reaksjonsblandingen. Sammenhengen mellom gassdannelse og mengde maursyre diskuteres nærmere i forsøksserie 3 (kapittel 6.3.1).

Gjenvinning av vann

Eksperimentene viste store variasjoner i massegjenvinning og gjenvinning av vann, og det er derfor tydelig at det også var stor variasjon i gjennomføringen av denne forsøksserien. I forkant av og parallelt med denne forsøksserien ble det utført en rekke andre forsøk med vann som reaksjonsmedium av Lene Renate Dyhring Rossebø og Mikel Oregui Bengoechea. I disse eksperimentene var det også indikasjoner om at det var for stor variasjon i gjennomføringen av metoden, og det som pekte seg ut var den dårlige gjenvinningen av vann.

For hvert eksperiment ble vannfasen og oljefasen separert fra hverandre, og vannfasen ble deretter ekstrahert i tre omganger for at ikke deler av oljeproduktet skulle bli værende i denne fasen. Det vannet som ble samlet i denne prosessen var betraktelig lavere enn den mengden vann som ble tilsatt reaksjonsblandingen før reaksjonen. Derfor er det sannsynlig at ikke alt vannet ble separert fra oljefasen.

Vannmolekyler kan oppholde seg i såkalte polare «lommer» som dannes av oksygenholdige forbindelser i oljen. Det ble derfor tilsatt omtrent 4 teskjeer med tørkesaltet Na_2SO_4 for å fjerne dette vannet fra oljen (trinn (7) i figur 4.3). I flere tilfeller ble tilsynelatende alt saltet omgjort til en hard klump, som betyr at det fortsatt kan være rester av vann i oljen som tørkesaltet ikke har klart å binde. Det vannet som faktisk bandt seg til tørkesaltet ble ikke veid, og det er derfor vanskelig å estimere mengden vann som forsvant i denne prosessen. På grunn av dette er det naturlig at den beregnede gjenvinningsprosenten for vann er lavere enn 100 %. I tillegg vil vann som fortsatt befinner seg i oljen bidra til å gi et falskt for høyt oljeutbytte.

Oljeutbyttet for de ulike eksperimentene ved 6 timer og 340 °C varierer fra 51,6 %vekt for NiMoAL (se tabell 5.1) til 71,8 %vekt for sAL, mens H-NiMoAA produserte 56,7 %vekt olje. Det var antatt at NiMoAL skulle ha bedre HDO-effekt enn støttematerialet AL alene, og derfor var det ikke forventet å se et høyere oljeutbytte i sAL. Massegjenvinningen for sAL var på 100 % og indikerer dermed at det har blitt produsert like mye lignin og koks som det ble tilsatt lignin fra starten. Dette er høyst usannsynlig blant annet fordi noe av ligninet også vil omgjøres til gass. I tillegg var det bare mulig å samle 3,61 g vannfase for dette eksperimentet, når det i utgangspunktet ble tilsatt 5,0 g vann til reaksjonsblandingen. Dette kan tyde på at noe av vannet har lagt seg i oljen, og som tidligere nevnt ble det ikke tilsatt nok tørkesalt til å fjerne alt vannet. Dette forårsaker derfor et falskt for høyt oljeutbytte for sAL.

Innad i forskningsgruppen ble det undersøkt om det også kunne være vann i koksfasen. Dette ble gjort ved å veie en mengde koks før og etter at den ble tørket ved 100 °C. I og med at det ikke er forventet å finne særlig flyktige organiske forbindelser i denne fasen, vil det hovedsakelig være vann som fordampes under denne prosessen. Resultatet fra disse undersøkelsene viste at vekten ble lavere etter tørkeprosessen og det ble derfor konkludert med at det fantes vann også i koksfasen.

Tidligere studier for testing av HDO-aktiviteten til NiMoAL viste at tilsats av vann reduserte katalysatoraktiviteten.³² Dette ble begrunnet med at vann konkurrerte om de aktive setene og blokkerte derfor for hydrokarboner. Denne effekten påvirket Mo i større grad enn Ni. Det er også kjent at vann hemmer syreegenskapene til alumina og dermed reduserer katalyseaktiviteten. Det er derfor ikke helt optimalt å benytte vann som løsemiddel for HDO av lignin ved bruk av katalysatorer som baserer seg på Ni, Mo og alumina.

Vann som løsemiddel skal likevel ikke utelukkes som et alternativ for å gjøre LtL-prosessen grønnere og billigere. Det kan godt være at det finnes katalysatorer som viser høy HDO-aktivitet også i nærvær av vann. Denne forsøksserien har tross alt ikke sammenlignet HDO-aktivitet med et ikke-katalysert eksperiment, og har heller ikke gitt nok informasjon til å konkludere med at vannet forgifter katalysatoren fullstendig. Metoden må derimot optimaliseres med tanke på å gjenvinne vannet etter reaksjonen, før eventuelle forsøk med vann som løsemiddel blir gjenopptatt.

På grunn av dette ble det bestemt at det ville være mer gunstig å bytte ut vannet med et alkoholbasert løsemiddel, som tidligere har vist seg å fungere godt i LtL-prosessen. Det vil sannsynligvis bli enklere å vurdere effekten av de ulike katalysatorene i et alkoholbasert reaksjonsmedium, samtidig som alkoholen trolig eliminerer problemene som vannet byr på. Dette ble derfor grunnlaget for forsøksserie 2, 3 og 4.

Vurdering av ytterpunktet i det eksperimentelle designet

I eksperimentet med NiMoAA utført ved 2 timer og 300 °C ble det bare produsert 29,5 %vekt olje (tabell 5.1), sammenlignet med 56,7 % ved 6 timer og 340 °C. I og med at ligninet eksponeres for lavere temperatur over et kortere tidsintervall, var det forventet at en mindre andel av råmaterialet skulle konverteres til produkter. Restene av ligninet som ikke ble konvertert vil naturligvis samle seg i den faste fasen som omtales som koks, og derfor var det problematisk å beregne koksmengden.

En viktig observasjon fra dette resultatet er at det sannsynligvis ikke er tilstrekkelig å utføre eksperimenter ved 2 timer og 300 °C, selv om en ønskelig effekt av katalysatoren er at reaksjonstid og temperatur kan reduseres. Det vil nok være mulig å vurdere om katalysatorene øker oljeutbyttet, men koksutbyttet vil fortsatt inneholde visse mengder lignin, og derfor er det vanskelig å gjøre en fullstendig

evaluering av katalysatorens effekt ved den gitte temperaturen. Ut i fra dette ble det vurdert om det kanskje var mer gunstig å øke reaksjonstiden til 10 timer, som dermed utgjør det andre ytterpunktet ved 300 °C i det eksperimentelle designet.

6.2 Forsøksserie 2 – Innledende forsøk med etanol som løsemiddel

Vurdering av mengde etanol som løsemiddel

I forsøksserie 2 var løsemiddelet endret fra vann til etanol, samtidig som mengden reaksjonsmedium ble redusert i forhold til mengden lignin. Det er ønskelig å gjøre LtL-prosessen billigere og gjerne «grønnere», derfor kan det være gunstig å begrense bruken av løsemiddel og reaktanter dersom det lar seg gjøre. Derfor ble det bare benyttet 2,0 g etanol og 1,5 g maursyre sammen med 2,0 g lignin og 0,2 g katalysator. Resultatene fra disse eksperimentene er gitt i tabell 5.2.

Parallelt med disse forsøkene ble det utført eksperimenter med 2,5 g etanol av Mikel Oregui Bengoechea og Audun Kronstad, som skulle brukes til å gjøre en rask evaluering av hvilken mengde etanol som egnet seg best for eksperimentene. Det ble konkludert med at 2,5 g etanol var det beste alternativet til å vurdere katalysatorens effekt i reaksjonene. På grunn av dette har samtlige eksperimenter blitt gjentatt slik at variasjonene fra person til person som utfører eksperimentene elimineres, og resultatene innad i forsøksseriene blir mer sammenlignbare.

De eneste forsøkene som ikke ble gjentatt var de som brukte H-NiMoZr og H-NiMoCA som katalysator. Derfor er resultatet fra disse hentet fra henholdsvis Audun Kronstad og Mikel Oregui Bengoechea, og de viser ganske stor variasjon i produktutbytter og massebalanse ved bruk av 2,0 g eller 2,5 g etanol (tabell 5.2). Disse variasjonene kan for det første skyldes at de ble utført først i forsøksserien, og derfor kan det ha vært noen usikkerheter i henhold til bearbeidingen på labben, men hovedårsaken til variasjonen er nok likevel at eksperimentene er utført av forskjellige personer. Dette kan ha ført til at de har blitt behandlet på litt ulik måte, og på grunn av dette ble disse utelatt fra de videre sammenligningene.

Fra figur 5.1 observeres det at oljeutbyttene er større ved bruk av 2,5 g etanol, samtidig som koksutbyttene er lavere. Eneste unntak fra denne trenden er eksperimentene med H-NiMoZA, hvor oljeutbyttet faktisk er høyere ved bruk av 2,0 g etanol, mens koksutbyttet er likt. Oljeutbyttet forteller til en viss grad hvor stor andel av ligninet som har blitt omgjort til olje, og figuren indikerer derfor at en større andel av ligninet blir konvertert til olje ved bruk av 2,5 g etanol.

Akkurat som for eksperimentene i forsøksserie 1 der vann løste seg i oljen, må det også her tas i betraktning at en del etanol kan løse seg i oljeproduktet. På grunn av dette kan det virke naturlig at det målte oljeutbyttet øker når mengden etanol i systemet øker.

Det observeres derimot at massebalansen blir lavere ved bruk av 2,5 g etanol i forhold til 2,0 g, og det betyr at oljeutbyttet faktisk har økt. Dette kan begrunnes med at dersom etanol hadde løst seg i oljen ville det vært enkelt å gjenvinne den, og den ville blitt tatt med i beregningen for massebalanse som dermed hadde fått en høyere verdi. Ettersom massebalansen er lavere for eksperimentene med 2,5 g etanol må dette bety at etanol fjernes av rotovapor (trinn (7) i figur 4.3), og derfor ikke blir tatt med i beregningen av massebalanse. Dette diskuteres også i kapittel 6.3.1

Det ble også observert at koksutbyttet blir lavere ved bruk av mer etanol i reaksjonsblandingen. Dette resultatet indikerer at etanol ikke befinner seg i koksen i særlig stor grad, ettersom mengden koks ikke øker når mengden etanol i systemet øker. Det indikerer også at en større del av ligninet konverteres til olje og gass i stedet for koks.

Til slutt ble det observert at forskjellene i oljeutbyttet fra 2,5 g til 2,0 g etanol ser ut til å være mindre for H-NiMoAL og H-NiMoZA, enn for sAL og NiMoAL. Dette kan indikere at de katalysatorene med mest aktiv overflate påvirkes i mindre grad av mengden løsemiddel som benyttes. Det betyr at etanolforbruket kan begrenses uten å gå særlig utover produktutbyttene, som er et gunstig resultat med tanke på å gjøre prosessen «grønnere» og spare kostnader.

Vurdering av reaksjonstid ved 300 °C

Parallelt med forsøksserie 2 ble det gjort noen innledende forsøk av Mikel Oregui Bengoechea, som undersøkte om en reaksjonstid på 10 timer faktisk var et bedre alternativ enn bare 2 timer ved 300 °C. Resultatene indikerte at en større andel av ligninet var blitt konvertert til produkter etter 10 timer. Dette reduserer risikoen for å sitte igjen med ikke-konvertert lignin i koksen etter hvert eksperiment. Det ble derfor konkludert med at det ville være enklere å undersøke forskjeller mellom katalysatorene ved 10t/300°C enn ved 2t/300°C. Derfor skulle kartleggingen av katalysatorene foregå ved ytterpunktet 10t/300°C sammen med senterpunktet 6t/340°C i det eksperimentelle designet for forsøksserie 3.

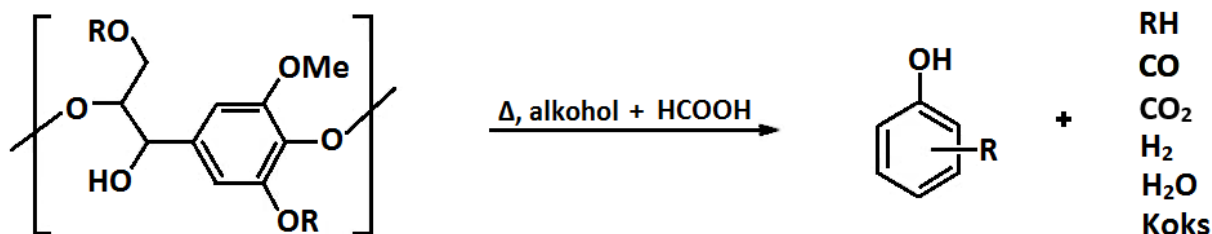
6.3 Forsøksserie 3 – Kartlegging av katalysatorer i LtL-prosessen

Før produktene fra LtL-konverteringen vurderes må det minnes om hvilke produkttegenskaper som er ønskelige og hva som anses som god katalytisk effekt. Et resultat som klart skiller seg fra et ikke-katalysert eksperiment ved tilsvarende betingelser, defineres som katalytisk aktivitet. Dersom disse resultatene samsvarer med det ønskede resultatet om høyere oljeutbytte, gunstig element-sammensetning og distribusjon av forbindelsenes kokepunkt, samt klar fase-separasjon fra vann og god løselighet i organiske væsker, omtales det gjerne som god katalytisk aktivitet.

6.3.1 Olje, koks og gassutbytte

Diskusjon av massegjenvinning

Prosedyren som benyttes i forsøksserie 3 klarer ikke å gjenvinne alt ligninet som tilsettes reaktoren i form av produktene koks, olje og gass etter reaksjonene. Massegjenvinningen er definert som massen av produsert olje og koks som prosent av massen tilsatt lignin. Denne verdien varierer fra 73 % i de ikke-katalyserte eksperimentene til 84 % i eksperimentet med NiMoAA (tabell 5.3). Dette skyldes i hovedsak at en del av karbonet i lignin frigjøres i form av gass (CO og CO₂), som indikerer at det foregår en viss grad av deoksygenering i reaksjonen. Dette bekreftes av elementanalysen som avslører at det totale karboninnholdet i oljen og koksen er lavere enn det totale innholdet som tilsettes i form av lignin (tabell 5.5). Det var bare omtrent 74 % av det tilsatte karbonet fra lignin som lot seg gjenvinne i form av olje og koks. Derfor er det naturlig at verdien for massegjenvinning er lavere enn 100 %, når det ikke blir tatt hensyn til hvor stor mengde lignin som omgjøres til gass.



Figur 6.1: I LtL-prosessen omgjøres ligninpolymerene i stor grad om til fenolforbindelser, gass og koks.

Det dannes sannsynligvis en del flyktige hydrokarboner i reaksjonen i tillegg til CO og CO₂, som følge av dekomponering av ligninstrukturene og produktene. I figur 5.3 observeres det at ved bruk av NiMo- eller H-NiMo-katalysatorer blir det dannet mer gass enn den tilsatte mengden maursyre (forholdet mellom tilsatt maursyre og gassdannelse diskuteres senere). Det betyr at HCOOH/gass-forholdet reduseres, og det kan indikere at det produseres mer gass fra lignin som følge av katalytisk aktivitet. Dette kan forklare en del av den manglende prosentverdien for massegjenvinning i disse eksperimentene, men det forklarer derimot ikke at det observeres lavere massegjenvinning i eksperimentene der det er lavere gassproduksjon. Økt gassproduksjon burde gitt lavere prosentverdi for massegjenvinning ettersom det ikke blir tatt hensyn til gass i beregningene, men det er det motsatte som observeres i resultatene. Derfor må det være andre faktorer som påvirker prosentverdien for massegjenvinningen.

En annen forklaring på hvorfor prosentverdien for massegjenvinning er lavere enn 100 % er at det setter seg igjen en del koksrester i reaktoren som ikke lar seg ekstrahere fra reaktoren. Etter hvert eksperiment blir disse restene vasket bort ved hjelp av aceton og tørkepapir, og det er relativt store mengder koks som blir vasket ut.

Senere i metoden for opparbeiding av oljene tilsettes det et tørkesalt for å fjerne vann fra oljen. I denne prosessen går ofte tørkesaltet fra å være helt hvitt til å få en mer sotet farge, og dette indikerer at det også blir fjernet noen forbindelser fra oljen. I tillegg observeres det at filteret som skal fjerne tørkesaltet fra oljen blir helt sort, og det er derfor tydelig at en del av produktet fjernes fra oljen i dette trinnet også.

Det kunne ha vært interessant å veie mengden koksrester som setter seg i tørkepapiret, tørkesaltet, filteret og alt annet utstyr som benyttes under opparbeidingen av produktene. Dette ville ha bidratt til å bedre gjenvinningsprosenten, selv om det ikke er realistisk å oppnå 100 % massegjenvinning.

Et annet bidrag til redusert massegjenvinning er under selve opparbeidingen av oljen, som tar omtrent fire timer og foregår i et åpent system. I løpet av denne prosessen vil sannsynligvis en del flyktige forbindelser fordampe og dermed redusere mengden produkt som gjenvinnes fra lignin. I tillegg plasseres det endelige oljeproduktet under nitrogenstrøm i to døgn for å fordampe siste rest av løsemiddel før det korkes og lagres. Under denne prosessen kan det også skje fordampning av flyktige komponenter i oljen.

Det har blitt gjort enkle forsøk for å bestemme hvor lang tid som var tilstrekkelig for å fordampe løsemiddelrester under nitrogenstrøm. Forsøkene viste at det skjer størst fordampning de første timene, etterfulgt av relativt lav fordampningsrate det påfølgende døgnet. Dersom oljeproduktet står i flere døgn og fordamper, vil viskositeten i oljen øke til den nesten ikke er flytende lengre. Dette kan for det første skyldes fordampning av forbindelser som bidrar til lavere viskositet i oljen og kanskje spesielt rester av etanol. Det kan også være at forbindelser i oljen repolymeriserer til tyngre og mer viskøse komponenter. For å standardisere oljeutbyttene ble det derfor bestemt at fordampingen under nitrogenstrøm skulle avsluttes etter 48 timer. Dette er et usikkerhetsmoment som man må være klar over når man vurderer gjenvinningsprosenten av lignin på vektbasis.

Diskusjon av gassdannelse

I tabell 5.4 finnes det verdier for hvor mye gass som dannes i løpet av reaksjonen. Det meste av gassen stammer sannsynligvis fra dekomponering av maursyre (figur 1.13), og hydrogengassen som frigjøres spiller trolig en viktig rolle i depolymeriseringen av lignin ved å hindre signifikant rekombinering av ligninfragmentene.³¹ De resterende gassene CO og CO₂ vil bli værende i gassfasen, og derfor vil mengden tilsatt maursyre utgjøre en stor andel av den produserte gassen.

Fra tabell 5.4 kommer det fram at bruken av katalysator produserer mer gass enn de ikke-katalyserte eksperimentene ved 6 timer og 340 °C, dette gjenspeiles også av de røde søylene i figur 5.3.

Maursyren konverterer sannsynligvis fullstendig innen eksperimentet er fullført, som dermed betyr at det faktisk er katalysatoren som bidrar til økt gassdannelse. Dette blir også bekreftet i forsøksserie 4. Fra den samme figuren er det en trend som indikerer at den produserte gassmengden øker for katalysatorene med mer aktive overflateegenskaper. Det er altså størst gassproduksjon for H-NiMo > NiMo > Støttemateriale > Ikke-katalysert.

HCOOH/Gass-forholdet (figur 5.3) gir en pekepinn på hvor stor andel av gassen som stammer fra maursyre. Den største fraksjonen er for de ikke-katalyserte eksperimentene sammen med kun bruk av støttemateriale som katalysator, og fraksjonen avtar når det benyttes katalysatorer med mer aktive overflateegenskaper. Denne trenden bekrefter altså at de mer aktive katalysatoroverflatene forårsaker større gassproduksjon. Den økte gassdannelsen skyldes sannsynligvis økt dekomponering av ligninstrukturer, samt noe dekomponering av løsemiddelet etanol.

Det ser ut til at H-NiMoZA er den katalysatoren som gir størst gassdannelse, samt at en lavere fraksjon av gassmengden ser ut til å stamme fra maursyren. Dette gjelder både ved 6 timer og 340 °C og ved 10 timer og 300 °C. Videre observeres det at H-NiMoAL og H-NiMoAA produserer like store mengder gass, som kan tyde på at det ikke er store forskjeller i den katalytiske aktiviteten for alumina og sulfidert alumina. Disse resultatene indikerer at det er en betydelig forskjell for hvilke reaksjoner som katalyseres ved bruk av zirkonia- eller aluminabaserte støttematerialer.

En ønsket effekt av katalysatorene er at den skal øke aktiviteten for hydrogenering i prosessen. Derfor kan det tenkes at dersom hydrogengassen forbrukes vil det føre til lavere total mengde gass etter reaksjonen. Det observeres derimot at totalmengden av gass er større ved bruk av katalysator, som bekrefter at det katalyserer reaksjoner som danner andre gassprodukter enn H₂.

Det ville vært interessant å analysere gassfasen for de ulike eksperimentene, først og fremst for å undersøke hvor mye av hydrogengassen som forbrukes i reaksjonen, men i tillegg kunne det blitt vurdert om de ulike katalysatorene forårsaker ulikt forbruk av hydrogengass. Dette kunne ha avslørt forskjeller i hydrogeneringsaktiviteten for katalysatorene.

Diskusjon av massebalanse og restprosent

Massebalansen beskriver forholdet mellom produktene (koks, olje og gass) og total input av reaktanter. Fra tabell 5.3 kommer det frem at bare 49,5 - 56,0 % av den totale inputen gjenvinnes i form av produkter. Hovedårsaken til at massebalansen er så lav er at den ikke tar hensyn til løsemiddelet etanol som fordampes ved hjelp av en rotovapor under opparbeidingen.

For å enklere kunne vurdere hvilke andre faktorer enn etanol som påvirker massebalansen, defineres det en restprosent. Denne restprosenten forutsetter at etanol får gå gjennom reaksjonen uberørt og

at 100 % av det kan gjenvinnes, som i realiteten ikke er tilfelle. Restprosenten beregnes ved å fjerne etanol fra regnestykket av masseprosent, og dermed uttrykke alle reaksjonsproduktene som prosent av tilsatt lignin, maursyre og katalysator.

Tabell 5.3 viser at det er mellom 1,1 – 10,3 % rest for eksperimentene, og det ser ut til å være uavhengig av hvilken katalysator som benyttes. Grunnen til at det er litt rest for hvert eksperiment er blant annet at etanol og maursyre får noen minutter i et åpent system før reaktoren lukkes, og fordi disse reaktantene er relativt flyktige vil de til en viss grad fordampe i denne tidsperioden. I tillegg er det en del koksrester som ikke blir tatt med i beregningen av massebalansen. Disse koksrestene ble omtalt ved diskusjonen av massegjenvinningen. Det er derfor naturlig at det er en liten restprosent ved vurdering av massebalansen i eksperimentene.

Funksjonen til etanol er å fungere som løsemiddel for reaktantene i reaksjonen, men i realiteten vil den også inngå i reaksjonene selv. På grunn av dette er ikke verdiene for den beregnede restprosenten presise, og kan derfor bare brukes som en grov indikator for hvor mye rest det er i reaksjonen.

Når oljeproduktet skal ferdigstilles blir løsemiddelet separert fra resten av oljen ved hjelp av en rotovapor. Komposisjonen til løsemiddelet er i hovedsak EtAc, THF og etanol, med mulighet for andre relativt flyktige forbindelser fra oljeproduktet. Det kunne ha vært interessant å destillere denne løsningen for å bestemme hvor mye etanol det er mulig å gjenvinne i metoden.

Tidligere har det blitt gjort blankforsøk med kun etanol og maursyre som har avslørt at det dannes en del alifatiske forbindelser.⁵⁹ Det ville også vært hjelpsomt å utføre blankforsøk som i tillegg inkluderte katalysator for å se hvordan dette påvirker produktene som dannes. Dette kunne ha bidratt til å gjøre mer presise beregninger av hvor mye etanol som kan gjenvinnes i metoden, og dermed gjøre en mer nøyaktig vurdering av massebalansen for eksperimentene.

Trender fra produktutbyttene

Oljeutbyttet er størst for oljene som er produsert med katalysator ettersom de ikke-katalyserte oljene gir oljeutbytte på 40 %, mens samtlige av de katalyserte oljene gir oljeutbytte på over 50 % (tabell 5.3). Det eneste unntaket fra denne trenden er eksperimentene som brukte sZA. Begge parallellene av dette eksperimentet ga et oljeutbytte på 41 % og produserte derfor like mye olje som de ikke-katalyserte eksperimentene. Gass- og koksproduksjonen for sZA var også i samme området som det ikke-katalyserte eksperimentet (tabell 5.4). Det tyder derfor på at sZA ikke er katalytisk aktiv ved 6 timer og 340 °C.

I utgangspunktet var det tenkt at sZA hadde syreegenskaper og derfor ville ha en viss katalytisk aktivitet for depolymerisering ved å kløve eterbindinger i de polymere ligninstrukturene. Den

manglende katalytiske effekten kunne kanskje ha vært på grunn av den høye molekylvekten til grunnkomponenten Zr i forhold til Al, og at det dermed tilsettes et betraktelig lavere antall mol av katalysatoren sZA i forhold til sAL og sAA. Samtidig kan det være at sZA ikke var like godt pulverisert som de andre støttematerialene, og derfor var overflatearealet for lavt til å påvise katalytisk effekt. Disse argumentene blir derimot for svake når NiMoZA og H-NiMoZA tas med i betraktningen av katalytisk effekt. Antall mol og overflateareal ville i så fall påvirket oljeutbyttet ved bruk av disse katalysatorene også, men disse katalysatorene gir heller et betydelig økt oljeutbytte (figur 5.2). En annen årsak til den manglende katalytiske aktiviteten for sZA kan selvsagt være for dårlig innblanding av katalysatoren i reaktoren, men dette er lite sannsynlig ettersom begge parallellene ga identiske resultater for oljeutbytte og metoden var både standardisert og innøvd. På grunn av dette er det trolig at sZA ikke er katalytisk aktiv ved 6 timer og 340 °C.

Den tydeligste trenden som observeres fra resultatene av produktutbyttet, er at oljeutbyttet øker ved bruk av katalysatorer som har mer aktiv overflate. Dette kan observeres i figur 5.2 ved at de blå søylene for oljeutbyttet ved 6t/340°C er størst for H-NiMo > NiMo > Støttemateriale > Ikke katalysert. Denne trenden gjelder for alle oljene uten unntak. Samtidig observeres det at koksutbyttet går ned ved bruk av katalysator med mer aktiv overflate. Det betyr at dersom mer lignin konverteres til olje, vil en mindre andel av ligninet konverteres til koks. Denne effekten er svært gunstig med tanke på å forbedre LtL-prosessen, og det tyder på at H-NiMo-katalysatorene har svært positiv effekt på å øke oljeutbyttet og redusere koksutbyttet.

I diskusjonen av gassdannelsen kom det frem at H-NiMoZA og NiMoZA produserte mer gass enn de tilsvarende katalysatorene med AA eller AL som støttemateriale. I figur 5.2 er det katalysatorene basert på ZA som har lavest oljeutbytte og høyest koksutbytte, foruten om H-NiMoZA som faktisk gir et lavere koksutbytte enn de andre H-NiMo katalysatorene både ved 6t/340°C og 10t/300°C. Det er ønskelig å få størst mulig oljeutbytte og dermed lavest mulig utbytte av gass og koks. Katalysatorene basert på ZA tilfredsstiller dette ønsket dårligst ved 6 timer og 340 °C da de gir et høyt gassutbytte og i noen tilfeller høyest koksutbytte ved de angitte betingelsene. Ved 10 timer og 300 °C er det små forskjeller som skiller de testede katalysatorene, men det kan faktisk se ut til at H-NiMoZA gir best katalytisk effekt ved disse betingelsene.

Det største oljeutbyttet observeres ved bruk av H-NiMoAA som gir 64,5 % olje, sammen med et relativt lavt koksutbytte på 19,0 % (tabell 5.3). Bruken av AA som støttemateriale kommer faktisk best ut med tanke på høyt oljeutbytte både for H-NiMo, NiMo og bare støttematerialet ved 6t/340°C. Dette indikerer at H-NiMoAA er den katalysatoren som har best katalytisk effekt av de testede katalysatorene for å øke oljeutbyttet i LtL-prosessen.

Forskjellen i produktutbyttene for de to aluminabaserte katalysatorene ser ut til å være at oljeutbyttet er mellom 0,8 – 3,0 % større for AA-katalysatorene sammenlignet med AL-katalysatorene. Ved 10 timer og 300 °C er oljeutbyttet for H-NiMoAA og H-NiMoAL helt like. Forskjellen på disse støttematerialene er at AA har gjennomgått en sulfideringsprosess som skal øke både katalysatoraktiviteten og trolig koks-dannelsen. Koks-dannelsen for AA- og AL-katalysatorene er ganske like hverandre, sammenlignet med ZA-katalysatorene, men det er likevel noen forskjeller mellom dem. For sAA og NiMoAA er koks-dannelsen 2 – 4 % større enn for de tilsvarende AL-katalysatorene, mens for H-NiMoAA er koks-dannelsen faktisk 3 % og 8 % lavere enn H-NiMoAL ved henholdsvis 6t/340°C og 10t/300°C.

Det ser ut til at AA gir et litt høyere oljeutbytte enn AL og at sulfideringsprosessen derfor har hatt positiv effekt. Dette gjenspeiles også for koks-dannelsen som er litt større for AA enn for AL, men for H-NiMoAA ser det faktisk ut til at koks-dannelsen er lavere enn H-NiMoAL. Effekten av å sulfidere α -alumina for å danne AA tilfredsstillende derfor ønsket om å høyere oljeutbytte og lavere koksutbytte ved 6 timer og 340 °C, men effekten neglisjeres når temperaturen senkes til 300 °C og reaksjonstiden er 10 timer.

6.3.2 Elementanalyse

Elementanalyse av koks

Innholdet av katalysator i koksen har blitt tatt hensyn til før beregningene av oksygeninnhold. I og med at det var varierende mengder av koks som var mulig å samle sammen fra hvert eksperiment, var det flere av koksanalysene som måtte forkastes. Årsaken til at koksen ikke lot seg samle var fordi det gikk hull på filteret som skulle samle koksen i sprøyta i trinn (7) under opparbeidingen (figur 4.3), og dermed samlet den seg i de påfølgende irreversible filtreringstrinnene. Den lille mengden koks som ble samlet inneholdt i noen tilfeller rester av borsilikatfilteret, og dette forårsaket dermed at masseprosenten av C, N, S og H ble redusert. Dette kom tydelig fram i enkelte analyser som viste et karboninnhold på 5 – 15 masseprosent og H/C-ratio på 14,0, sammenlignet med mer representative kokser som hadde karboninnhold på 40 – 50 masseprosent og følgende H/C-ratio på 0,7.

Det kan være utfordrende å vurdere hvor stor andel av den samlede koksen som egentlig er katalysatorrester. Derfor kan det være en fordel at mest mulig av den faste fasen samler seg i sprøyten, slik at det kan antas at tilnærmet alt av tilsatt katalysator også samler seg her. Da blir beregningene mer presise og elementanalysen mer troverdig. Dette var bare mulig for eksperimentene utført med sZA der over 96 % av den faste fasen samlet seg i sprøyten, i motsetning til for eksempel H-NiMoZA parallellene der bare 13 – 43 % samlet seg i sprøyten. Resultatet for koksen produsert med sZA var på 0,65 og 0,94 for henholdsvis O/C- og H/C-ratio.

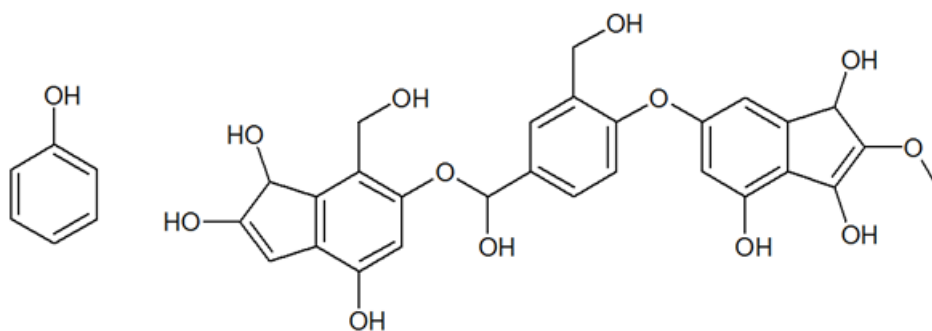
Elementanalysene av de ikke-katalyserte eksperimentene antas å være de mest representative ettersom det ikke er nødvendig å ta hensyn til innhold av katalysatorrester i koksen. I tillegg ble over 99 % av den faste fasen samlet i sprøyten i den ene parallellen, og dette reduserer risikoen for å finne rester av borsilikat ettersom det ikke var nødvendig å skrape filteret for å samle sammen nok koks til analysering. Resultatet for den ikke-katalyserte koksen var på 0,70 og 0,97 for henholdsvis O/C- og H/C-ratio.

Det må også nevnes at det ikke er sikkert at alt ligninet som tilsettes reaksjonen vil konverteres til produkter. Det resterende ligninet vil legge seg i den faste fasen og dermed bidra til et økt koksutbytte. Dette vil samtidig øke både oksygen- og hydrogeninnhold i koksen og dermed gi falsk for høy O/C- og H/C-ratio. Sannsynligheten for at det finnes ikke-konvertert lignin i koksen vil være større for eksperimentene utført ved 10 timer og 300 °C, ettersom koksutbytte er større mens olje- og gassutbyttet er lavere ved disse betingelsene. Bruken av katalysator produserer også mindre koks, som kan bekrefte at en større andel av ligninet faktisk konverteres til olje og gass.

Ut i fra disse resultatene kan det se ut som at bruken av katalysator reduserer både O/C- og H/C-ratioen i koksen, men i hvor stor grad det skjer er litt vanskelig å beregne helt presist. Det er trossalt større sannsynlighet for at det finnes ikke-konvertert lignin i koksen, som bidrar til økt O/C- og H/C-ratio i den ikke-katalyserte koksen. Tidligere har det også blitt drøftet om sZA manglet katalytisk aktivitet ved 6t/340°C, ettersom denne katalysatoren produserte like store produktutbytter som eksperimentene uten katalysator. Flere kokser burde ha blitt undersøkt for å kunne trekke konklusjoner om katalysatorens effekt på oksygen- og hydrogeninnhold i koksen, men det var dessverre ingen av koksprøvene som var representative.

Det viktigste som observeres fra elementanalysen av koks er at den klart skiller seg fra både oljeproduktet og råmaterialet lignin. O/C-ratioen for koksen har økt omtrent like mye som den har blitt redusert for oljene. Det ser derfor ut til at det meste av oksygenet som ikke blir omgjort til gass (CO og CO₂) sitter igjen i koksen som får molekylformel CH_{0.96}O_{0.67} per karbon.

Det høye innholdet av hydrogen og oksygen i koksen indikerer at det er et høyt innhold av polyfenoliske forbindelser, som sannsynligvis skyldes ufullstendig depolymerisering av ligninstrukturene. Til sammenligning har fenol molekylformel CHO_{0.4} per karbon, mens en tenkt polyfenolisk forbindelse har CH_{0.93}O_{0.43} per karbon (figur 6.2).



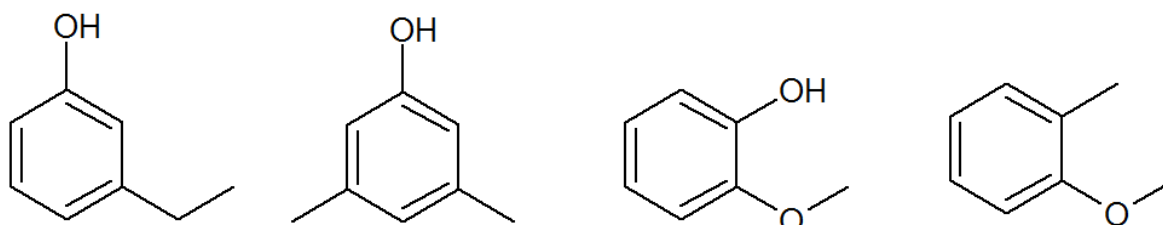
Figur 6.2: Molekylstruktur for fenol og en tenkt polyfenolisk forbindelse.

Elementanalyse av oljer

LtL-oljene har høyere H/C-ratio og lavere O/C-ratio enn råmaterialet lignin (figur 5.4). Dette bekrefter derfor at det har forekommet både hydrogenering og samtidig deoksygenering under LtL-konverteringen. Det meste av oksygen frigjøres sannsynligvis i form av gass (CO og CO₂) og vann, men noe oksygen befinner seg også i koksen som nevnt tidligere.

Oljene produsert ved 6 timer og 340 °C har lavere oksygeninnhold enn oljene produsert ved 10 timer og 300 °C, med gjennomsnittlig O/C-ratio på henholdsvis 0,14 og 0,18. Hydrogeninnholdet ser ut til å være det samme for de to klassene med gjennomsnittlig H/C-ratio på henholdsvis 1,22 og 1,21. Dette indikerer at det er høyere deoksygeneringsaktivitet ved 340 °C enn ved 300 °C, mens hydrogeneringsaktiviteten er noe begrenset. Fra tabell 5.4 ble det også observert at gassproduksjonen var større ved 6t/340°C enn ved 10t/300°C, og dette støtter derfor tanken om at det oksygen frigjøres i større grad ved 6t/340°C i form av gass (CO og CO₂).

Dersom LtL-oljene sammenlignes med konvensjonelle rask pyrolyseoljer som har H/C- og O/C-ratioer på henholdsvis 1,20 og 0,65 avsløres det at LtL-oljene har betydelig forbedret O/C-ratio. Den gjennomsnittlige molekylformelen for oljene produsert ved 6 timer og 340 °C blir CH_{1.22}O_{0.14}. Til orientering utgjør forbindelsene i figur 6.3 til sammen CH_{1.23}O_{0.16} per karbon, og det kan derfor tenkes at liknende strukturer finnes i de produserte oljene.



Figur 6.3: Molekylstrukturer som potensielt kan forekomme i oljene.

En viktig observasjon fra elementanalysen er at den ikke-katalyserte oljen faktisk ikke skiller seg ut fra de katalyserte oljene (figur 5.4). Det er kun H-NiMoZA og NiMoZA som gir høyere H/C-ratio enn den

ikke-katalyserte oljen, uten at det er store forskjeller. Basert på dette resultatet kan det virke som at katalysatorene ikke bidrar til å øke hydrogeninnholdet og samtidig redusere oksygeninnholdet i oljene, men fordi det tidligere ble avslørt at katalysatorene gir et høyere oljeutbytte må det bety at de har god HDO-aktivitet. Det kreves nemlig HDO-aktivitet for at ligninstrukturene skal kunne konverteres til oljeprodukter. Dette kan for eksempel foregå ved at eterbindinger mellom ligninmonomerene brytes opp og spaltes av vann (figur 1.12) og dermed dannes det deoksygenererte produkter. Ligninstrukturene kan også dekomponere i radikalreaksjoner, der hydrogengass kan inkorporeres og danne mer hydrogenerte produkter (figur 6.7). Selv om elementanalysen avslører at det gjennomsnittlige hydrogen- og oksygeninnholdet ikke forbedres, betyr det derfor ikke nødvendigvis at katalysatorene mangler HDO-aktivitet. Det dannes tross alt større mengder av de hydrodeoksygenererte produktene.

Til tross for at temperatur og reaksjonstid ser ut til å ha større innvirkning på graden av HDO i forhold til valget av katalysator, kan det likevel observeres noen små trendforskjeller ved bruk av de ulike katalysatorene. Disse trendene bør omtales med forsiktighet da forskjellene i H/C og O/C-ratioene ikke er spesielt store. O/C-ratioene strekker seg fra 0,13 til 0,16 med et gjennomsnittlig standardavvik på 0,02. H/C-ratioene strekker seg fra 1,17 – 1,26 med gjennomsnittlig standardavvik på 0,01 og er derfor en mer presis verdi enn O/C-ratioen.

Det kan se ut til at H-NiMo- og NiMo-katalysatorene gir høyere H/C-ratio enn kun støttematerialet alene (figur 5.4). Med unntak av NiMoZA er det H-NiMo-katalysatorene som gir høyest hydrogeninnhold i oljene. I tillegg ser det ut til at katalysatorene med ZA som støttemateriale gir høyere hydrogeninnhold, mens katalysatorene med AL som støttemateriale gir lavest hydrogeninnhold i oljene.

Når det gjelder O/C-ratio er det ingen tydelige trendforskjeller for de ulike katalysatorene. Det eneste som observeres er at NiMoAL og H-NiMoAL ser ut til å gi lavere O/C-ratio enn de tilsvarende sulfiderte katalysatorene, både ved 6 timer og 340 °C og ved 10 timer og 300 °C. Dette kan bety at AL-katalysatorene kanskje har noe høyere deoksygeneringsaktivitet enn AA- og ZA-katalysatorene, men på grunn av det høye standardavviket for O/C-ratioen kan det ikke sies med sikkerhet.

6.3.3 Molekylvekter i oljene (GPC)

Standardkurven har mange svakheter

Tidligere forsøk innad i forskningsgruppen har indikert at molekylvekten for ikke-katalyserte biooljer ligger mellom 100 og 1100 g/mol med et gjennomsnitt like under 300 g/mol.⁵⁷ Dette har blitt bekreftet ved flere anledninger, både ved hjelp av GPC og ved ESI-MS. Derfor var det forventet at biooljene fra forsøksserie 3 burde ligge i samme område, og det ble derfor valgt fire standarder fra 162 til 1480 g/mol for etablering av standardkurve.

De fire polystyrenstandardene som ble benyttet er lineære forbindelser, mens forbindelsene i oljene er mer kompakte og har derfor et lavere molekylvolum enn polystyrenstandardene. Det betyr at oljekomponenter med samme molekylvekt som polystyrenstandardene i større grad vil gå inn i porer i kolonnepakningen, og dermed bruke lengre tid på å eluere. Standardkurven som etableres vil derfor estimere at disse forbindelsene har en høyere molekylvekt enn realiteten. Det er vanskelig å si noe om hvor stor denne effekten er, men det vil bety mer og mer etter hvert som molekylvekten for standardene øker. Da vil det nemlig bli større og større forskjeller i molekylvolum mellom den lineære polymeren og de kompakte oljekomponentene.

Den standarden med lavest molekylvekt eluerte i gjennomsnitt etter 5 minutter og 13 sekunder med 14 sekunder forskjell mellom parallellene (vedlegg C.3.1). Den standarden med høyest molekylvekt eluerte etter 4 minutter og 14 sekunder med 4 sekunder forskjell mellom parallellene. Det er altså 59 sekunders forskjell mellom lavest og høyest molekylvekt, med gjennomsnittlig standardavvik på 5 sekunder for parallellene. Til sammenligning eluerte alle oljeprøvene med et 7 sekunders intervall fra 4,75 – 4,87 minutter. Det gjennomsnittlige standardavviket for prøveparallellene var på 2 sekunder.

Uten å utføre flere statistiske beregninger kan det konkluderes med at metoden har mange svakheter. En 2 sekunders forskjell i retensjonstid kan bli estimert til å være nærmere 20 g/mol i forskjell mellom oljeprøver. Dette utgjør en stor feilmargin når molekylvektene for de katalyserte oljene produsert ved 6 timer og 340 °C strekker seg fra 346 til 421 g/mol, og kan derfor være utslagsgivende når det skal drøftes trendforskjeller ved bruk av de ulike katalysatorene. Metoden må derfor brukes med forsiktighet, men kan ikke brukes til å trekke konklusjoner. Den fungerer derimot som en indikator for et omtrentlig område av molekylvekten for komponentene i prøven.

Det er begrensninger for hva som kan gjøres med kromatografioppsettet for å bedre metoden, ettersom metoden separerer forbindelser etter størrelse og ikke kjemisk interaksjon med kolonnen eller mobilfasen. Å forlenge eller koble til en ekstra kolonne ville nok separert forbindelsene i større grad, men usikkerheten vil øke proporsjonalt med separasjonen og derfor vil ikke dette bedre metoden. Et bedre alternativ er kanskje å bruke en kolonne som har mer gunstig fordeling av porestørrelser og dermed kanskje kan øke separasjonen av forbindelsene uten å øke usikkerheten.

Et annet tiltak som bør gjøres for å bedre presisjonen i estimatene av molekylvekt er å benytte flere standarder som eluerer i samme tidsperiode som oljeprøvene. Disse standardene ville bidratt til sikrere estimater i det aktuelle området, men fordi polystyren og oljekomponentene har ulike molekylvolum i forhold til molekylvekt vil ikke dette tiltaket kunne bedre nøyaktigheten av estimatene. Derfor hadde det vært lurt å bytte ut polystyren med en annen type standarder som har liknende struktur som

komponentene i oljene. Disse vil oppføre seg mer likt hverandre og dermed gi mer korrekte estimater av molekylvekter.

Det kan også se ut til at konsentrasjonen av prøven kan være utslagsgivende for hvor toppen i kromatogrammet blir. Alle prøvene er tillaget i konsentrasjonsområdet på 1 mg/mL, men det kan selvsagt være visse unøyaktigheter i avrundinger, veiing og pipettering. Prøvene med lav konsentrasjon vil naturligvis ha lavere absorpsjonsareal i kromatogrammet, men prøvene med høy konsentrasjon vil ha høyere absorpsjonsareal. I figur 5.6 ser det ut til at den laveste toppen har lavest retensjonstid, mens den høyeste toppen har høyest retensjonstid. Dersom dette faktisk er tilfellet, bør olje- og standardprøvene lages til med så stor nøyaktighet som mulig for å øke presisjonen for metoden.

Trender blant de ulike oljene

Den ikke-katalyserte oljen hadde lavest gjennomsnittlig molekylvekt på 346 g/mol. Dette resultatet er basert på to parallelle prøver av samme olje, men analysert på ulike tidspunkt og dermed beregnet fra ulike standardkurver. Tidligere studier i forskningsgruppen har vist en tendens for at ikke-katalyserte oljer gir forbindelser med lavere molekylvekt enn katalyserte oljer. Derfor stemmer dette resultatet med tidligere funn.

I forskningsgruppen har det også blitt utført analyse av råmaterialet lignin som viste at den gjennomsnittlige molekylvekten var omkring 800 g/mol. Det er knyttet stor usikkerhet også til denne verdien på grunn av tidligere nevnte argumentene, men denne verdien kan likevel bekrefte at det har forekommet betydelig depolymerisering av lignin som resulterer i lavere gjennomsnittlig molekylvekt i oljeproduktene.

I figur 5.7 ser det ut til at oljene produsert ved 6 timer og 340 °C gir lavere molekylvekt (346 – 421 g/mol) enn oljene produsert ved 10 timer og 300 °C (431 – 465 g/mol). Årsaken til dette er sannsynligvis at det ikke forekommer like mye dekomponering ved 300 °C som ved 340 °C. Dette gjenspeiles også i olje-, koks- og gassutbytte fra kapittel 6.3.1, der oljeutbyttet er størst ved 6t/340°C og derfor er det sannsynlig at det forekommer en større andel lette forbindelser i disse oljene. Koksutbyttet er størst ved 10t/300°C og skyldes sannsynligvis at det ikke har skjedd like mye depolymerisering og dekomponering av de tyngre forbindelsene.

Fra figur 5.7 ser det også ut til at gjennomsnittlig molekylvekt er lavere for sZA < sAA < sAL. Denne trenden støttes også av NiMo-katalysatorene, men ødelegges av H-NiMo-katalysatorene både ved 6t/340°C og 10t/300°C. Dette kan skyldes at det er noe feil med H-NiMoZA katalysatoren, men produsenten hevdet at selve produksjonsprosessen gikk fint for seg, og at det derfor ikke var noe mistanke om at det skulle være noe galt med denne katalysatoren. På grunn av dette kan det se ut til

at H-NiMoZA er den katalysatoren som gir høyest gjennomsnittlig molekylvekt av de testede katalysatorene.

Fra tabell 5.4 kom det også fram at H-NiMoZA produserte mest gass av alle katalysatorene. Dannelsen av gass skjer når forbindelser dekomponerer til mindre enheter og det frigjøres CO, CO₂ og lette alkaner. Derfor ville det kanskje være mer logisk at H-NiMoZA oljen også hadde en større andel av lettere komponenter og dermed lavere gjennomsnittlig molekylvekt. Det kan være flere grunner til at molekylvekten i denne oljen likevel hadde høyere gjennomsnittlig molekylvekt enn de andre oljene. For eksempel kan dekomponering av forbindelser selvsagt forekomme for de lettere forbindelsene i oljen også, slik at disse omgjøres til gass og dermed bidrar til å øke den gjennomsnittlige molekylvekten i oljen. Det kan også være at det skjer en større grad av repolymerisering og dermed dannelse av forbindelser med høyere molekylvekt.

Det kan likevel ikke konkluderes med at H-NiMoZA ga den høyeste gjennomsnittlige molekylvekten i oljene, ettersom metoden er svært usikker. Til tross for metodens svakheter og usikkerhet kan resultatene oppsummeres med at molekylvekten til forbindelsene i oljene befinner seg innenfor 162 – 1480 g/mol med et gjennomsnitt omkring 400 g/mol. I tillegg ser det ut til at oljene produsert ved 6 timer og 340 °C har lavere gjennomsnittlig molekylvekt enn oljene produsert ved 10 timer og 300 °C. Til å vurdere om katalysatorene påvirker den gjennomsnittlige molekylvekten i oljene bør metoden forbedres eller byttes ut.

6.3.4 Funksjonelle grupper (FT-IR)

Oljene som analyseres består av en kompleks blanding av aromatiske forbindelser med et høyt innhold av oksygen og funksjonelle grupper. Alle disse forbindelsene vil ha ulike absorpsjonsmønstre og derfor vil IR-spektrene av oljene illustrere et generelt bilde på hvilke funksjonelle grupper som kan forekomme.

C=O-strekk er ofte det mest dominerende båndet i et IR-spekter og absorberer omkring 1740 – 1680 cm⁻¹ (figur 5.8). I spektrene av oljene er C=O-gruppen omkring 1720 og 1700 cm⁻¹ som er vanlig for ketoner eller karboksylsyrer. Aldehyder, estere og sykliske ketoner har som regel litt høyere bølgetall. Arylsubstituerte karbonylgrupper har et typisk absorpsjonsområde mellom 1725 og 1720 cm⁻¹.

Spektrene inneholder også et O-H-strekk omkring 3500 cm⁻¹ som ikke ser ut til å inngå i en syregruppe. Ved tilstedeværelse av karboksylsyrer vil OH-båndet være så bredt at det overlapper med CH-båndene omkring 3000 cm⁻¹ og ikke flater ut før 2400 cm⁻¹. I spektrene av oljene er det et klart skille mellom OH- og CH-båndene, og OH-båndet har flatet greit ut før det når 3000 cm⁻¹. Aromatiske karboksylsyrer vil riktignok gi et flatere bånd med tydelige CH-signaler i overlappmønsteret, men det er fortsatt et klart skille mellom OH- og CH-båndene i oljespektrene. Derfor kan det konkluderes med at oljene

ikke inneholder syregrupper, samt at det ikke finnes rester av maursyre i oljeproduktet. Dette resultatet indikerer også at C=O-strekket tilhører ketongrupper.

Ved 1240 cm^{-1} finnes det C-O-strekk i samtlige oljeprøver som er det dominerende signalet i spektrene. Estere har ofte svært dominerende C-O-strekk, men signalet forventes også å være til stede dersom prøven inneholder alkoholer, syrer, etere og estere. Både alkoholer, estere og etere har blitt påvist av GC-MS-analysen. Fenoler har C-O-strekk ved 1220 og kan derfor relateres til dette båndet og i tillegg kan båndet som observeres ved 1040 cm^{-1} være en benzylalkohol som typisk vil ha et bånd mellom $1050\text{-}1017\text{ cm}^{-1}$. En fenylalkyleter vil også gi to sterke bånd akkurat i disse to regionene, og fordi denne strukturen ofte forekommer i lignin er det stor sannsynlighet for at den også forekommer i oljene.

C=C-strekk observeres ved 1600 cm^{-1} og kan tilhøre både aromatiske og alifatiske forbindelser. Aromatiske C=C-strekk opptrer ofte i par omkring $1600\text{-}1475$, men her observeres kun ett bånd som er typisk for alifatiske C=C-strekk. Det observeres heller ingen aromatiske C-H-strekk til venstre for 3000 cm^{-1} , bare enkle sp^3 C-H-strekk omkring 2920 cm^{-1} . IR-spektrene tyder derfor på at det ikke finnes aromatiske strukturer i oljen, selv om disse har blitt påvist ved hjelp av GC-MS.

I enkelte IR-spektre av oljene kan det være antydninger til absorpsjon ved 1900 cm^{-1} som kan fortelle noe om substitusjonsmønsteret på eventuelle aromatiske ringer, men signalene er for svake til at det er mulig å gjøre noen vurderinger. Substitusjonsmønsteret kan også undersøkes ved å vurdere ut-av-plan C-H-bøy i området $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. I denne regionen er det fire bånd fra $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, men mønsteret stemmer ikke overens med et karakteristisk substitusjonsmønster.

Det kan forekomme innslag av nitrogen i oljene, men disse er i så fall godt kamuflert av de andre absorpsjonssignalene i prøvene. Amider kan utelukkes fordi C=O-strekket er mer forenelig med vanlige ketoner, og eventuelle N-H-strekk mellom $3350\text{-}3180\text{ cm}^{-1}$ er overskygget av OH-strekk. Aminer kan også utelukkes fordi C-N-strekket og C-O-strekk absorberer i samme område, og de observerte signalene ved 1240 og 1050 cm^{-1} stemte godt overens med fenylalkyleter, fenoler og benzylalkoholer som alle er påvist i GC-MS analyse. Nitril skal gi et tydelig bånd ved 2250 cm^{-1} og dette observeres ikke i noen av oljene. Nitroforbindelser ($-\text{NO}_2$) kan gi asymmetrisk og symmetrisk N-O-strekk ved $1600\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ og $1390\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, som er forenelig med de observerte båndene ved 1600 cm^{-1} og et ved 1380 cm^{-1} . Dette er nok ikke sannsynlig fordi båndet ved 1600 cm^{-1} er mer forenelig med et C=C-strekk, og båndet ved 1380 cm^{-1} sannsynligvis tilhører en CH_3 -bøy sammen med båndet ved 1450 cm^{-1} . Nitrogeninnholdet i ligninet som ble brukt i reaksjonene var svært lavt, og det er derfor lite sannsynlig at det er nitrogenforbindelser i oljene.

Den faste fasen som omtales som koks består av både katalysatorrester og i noen tilfeller rester av borsilikatfilteret fra opparbeidingen. I tillegg avslørte elementanalysen at den hadde et relativt høyt

innhold av både oksygen og hydrogen, som indikerer at det kan være et høyt innhold av polyfenoliske forbindelser. På grunn av dette var det forventet å finne C-O-strekk i IR-spekteret av koksen. I figur 5.9 er det et bånd ved 1050 cm^{-1} som sannsynligvis tilhører et C-O-strekk. Det er også noen mindre absorpsjonssignaler like under 3000 cm^{-1} , samt omkring 1600 og 1450 cm^{-1} som indikerer C-H-strekk og -bøy.

IR-analysen klarer ikke å kartlegge forskjeller mellom de ulike oljene. Den avslører bare at alle oljene inneholder grupper av -O-H, -C=O, -C-O-, -C=C- og -C-H. Spektrene klarer ikke å bevise tilstedeværelsen av aromatiske C=C-strekk eller C-H-strekk, men de dominerende C-O-strekkene påviser sannsynligvis tilstedeværelsen av fenylalkyletere, fenoler og benzylalkoholer. Disse forbindelsene observeres også i GC-MS-analysen.

6.3.5 Kvalitativ analyse av oljene (GC-MS)

Før GC-MS-kromatogrammene vurderes må det nevnes at alle forbindelser er identifisert ved et biblioteksøk i NIST. Dette søket gir ulike treffprosjenter for de ulike forbindelsene, og blir lett preget av støy i MS-spekteret. Det har derfor blitt gjort en rask vurdering om MS-spekteret for de ukjente forbindelsene ser ut til å være passende med spekteret fra NIST-biblioteket. I flere tilfeller var det tilsynelatende feil forbindelse som ble identifisert, og disse har derfor blitt rettet opp underveis i analyseprosessen. Derfor må det tas forbehold om at de presenterte forbindelsene kan ha blitt identifisert feil av både NIST og ved den personlige vurderingen av MS-spektrene. De presenterte forbindelsene vil likevel kunne gi en indikasjon på hvilken struktur forbindelsene kan ligne på, ettersom fragmenteringsmønsteret for samtlige forbindelser var veldig like referanseforbindelsene. Til videre arbeid er det aktuelt å analysere standarder som kan avsløre de eksakte retensjonstidene og MS-spektrene som kan forventes fra metoden.

Løsemiddel, intern standard og butylert hydroksytoluen

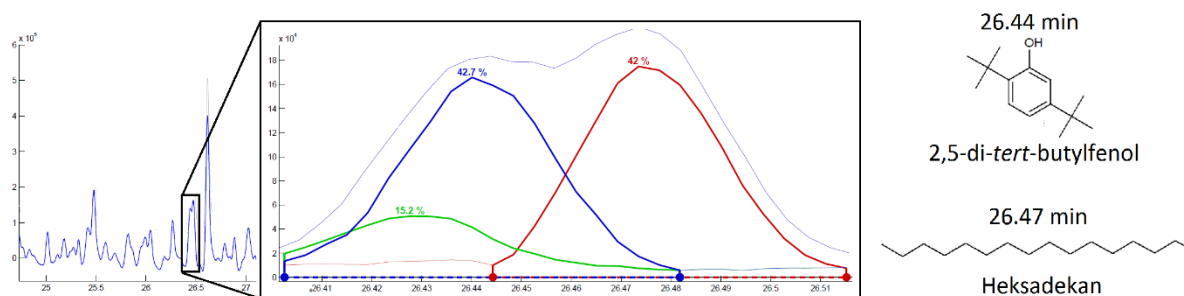
GC-MS-kromatogrammet av løsemiddelet med intern standard (figur 5.11) viste at det var mange forurensinger i løsemiddelet. Forbindelsene så ut til å være beslektet med både THF og EtAC, ettersom de inneholdt ester-, karboksylsyre- og etergrupper, og til og med en alkoholgruppe. På grunn av disse funnene i løsemiddelet ble det satt i gang arbeid innad i forskningsgruppen for å finne ut hva som forårsaket forurensingen. Det ble blant annet utelukket at det stammet fra instrumentet, ettersom forbindelsene ikke ble detektert ved bruk av løsemiddelet DCM. Det viste seg derimot at det ble brukt en THF-løsning uten stabilisator, som sannsynligvis har resultert i dekomponering av THF og videre reaksjoner for å danne flere av disse forbindelsene.

Disse løsemiddeltoppene fantes også i alle oljekromatogrammene og så ut til å være identiske for hver prøve og kan derfor betraktes som bakgrunnsstøy. En grov analyse av dette området klarte ikke å

avsløre forskjeller mellom oljeprøvene, og det ble ikke gjort grundigere inspeksjoner av kromatogrammene for å finne forskjeller.

Konsentrasjonen av den interne standarden burde kanskje ideelt være omtrent 50 % av den høyeste toppen som ikke var løsemiddel topp, mens den bare var 32 – 38 % for henholdsvis 2 µg/L og 1 µg/L. Det var ikke forventet å se et høyere relativt areal for 1 µg/L enn for 2 µg/L, og dette indikerte derfor at det var en viss variasjon mellom parallelle oljeprøver. På dette tidspunktet var det også uvisst om konsentrasjonen av forbindelsene i oljene var høyere eller lavere i andre prøver enn akkurat denne utvalgte oljen. I tillegg var det bare laget til en stamløsning med 2 µg/L intern standard, og det ble ikke ansett som nødvendig å gjøre flere testprøver med større konsentrasjon av intern standard. Det ble derfor vurdert som tilstrekkelig å bruke intern standard i konsentrasjon på 1 µg/L for de resterende oljeprøvene.

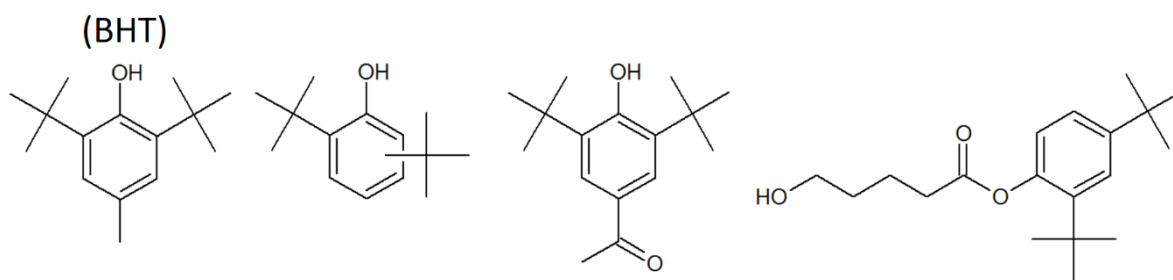
Det viste seg å ikke være et problem å identifisere den interne standarden i oljeprøvene, til tross for at den overlappet med en butylert fenol i flere av oljene (figur 6.4).



Figur 6.4: Den interne standarden overlapper med en butylert fenol i flere oljeprøver.

En forbindelse som var forventet å bli observert i oljene var butylert hydroksytoluen (BHT, figur 6.5). Løsemiddelet som ble brukt under opparbeidingen av oljen inneholdt 10 % THF, og THF inneholdt igjen 250 ppm BHT som stabilisator. THF, EtAc og EtOH har kokepunkter fra 66 – 78 °C og lot seg fordampe relativt enkelt ved hjelp av en rotovapor. BHT har derimot kokepunkt på 265 °C og vil derfor bli igjen i oljen under denne prosessen. Dermed vil konsentrasjonen av BHT øke, og sannsynligvis bli detekterbar i GC-MS-analyser av oljene.

BHT ble ikke observert i noen av oljene, men alle forbindelsene som finnes i GC-MS-kromatogrammene av oljene har heller ikke blitt vurdert. Det kan derfor ikke konkluderes med at forbindelsen ikke er til stede i prøvene, men det kan sies at BHT sannsynligvis ikke dominerer reaksjonsproduktet. Et produkt som derimot observeres i flere oljer er butylert fenol og forbindelser som kan ha sitt opphav fra BHT (figur 6.5).



Figur 6.5: Butylert hydroksytoluen (BHT) og liknende strukturer som observeres i oljene.

Kokepunktsfordeling og generell vurdering av oljeprøvene

Kolonnen som benyttes er ikke polar og har bare et lite innhold av fenyleneheter i stasjonærfasen. Det betyr at forbindelsene ikke vil retarderes i særlig stor grad, og blir derfor i stor grad separert etter økende kokepunkt.

GC-MS-kromatogrammene viser en jevn fordeling av forbindelser mellom 10 og 35 minutter, før antallet intense topper avtar etter 35 minutter. Ved 12,0 minutter eluerer fenol som har kokepunkt omkring 182 °C, mens ved 33,4 minutter eluerer etyl heksadekanat som har kokepunkt omkring 378 °C.

Hovedmengden av komponenter i oljen som lot seg analysere ved bruk av GC-MS, eluerte i forkant av den interne standarden som har kokepunkt på 287 °C og retensjonstid 26,5 min. Det betyr at oljen inneholder en stor fraksjon av forbindelser som har kokepunkter mellom 180 og 380 °C. Til sammenligning har bensin typisk kokepunktsfordeling mellom -1 – 216 °C, diesel mellom 126 – 287 °C, og fyringsolje mellom 216 – 421 °C.⁵⁸ Disse fraksjonene inneholder betraktelig mindre mengder oksygen, og dersom oksygeninnholdet i biooljene kan reduseres, vil det finnes mange komponenter som kan benyttes i de ulike petroleumsfraksjonene.

En svakhet med GC er at det kun er de mest flyktige forbindelsene i oljen som lar seg analysere, mens forbindelser med høye kokepunkter (typisk over 400 °C) vil utebli fra analysen. I tillegg vil flere av de mest flyktige forbindelsene som har lave kokepunkter eluere sammen med løsemiddelet. Det betyr at de ikke presenteres i kromatogrammet da det ble satt et «solvent-delay» på 4,7 min. Området før 10 minutter ble heller ikke studert nøye, da det i stor grad inneholdt løsemiddeltopper. På grunn av dette blir blant annet toluen ikke observert, som sannsynligvis er et av hovedproduktene i eksperimentene. Fra forsøksserie 4 eluerte toluen ved 4,7 min når det var løst i DCM.

Biooljeproduktene er en kompleks blanding av forbindelser som i hovedsak er ulikt substituerte fenoler og ulike varianter av metoksybenzen. Disse forbindelsene er et resultat av dekomponering av ligninpolymerene, samt ulike substitusjons- og radikalreaksjoner.

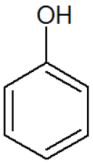
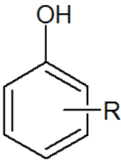
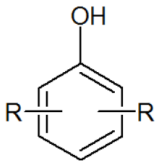
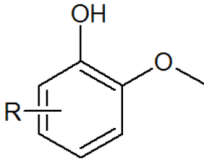
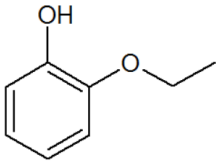
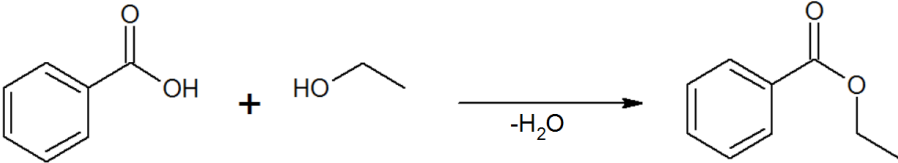
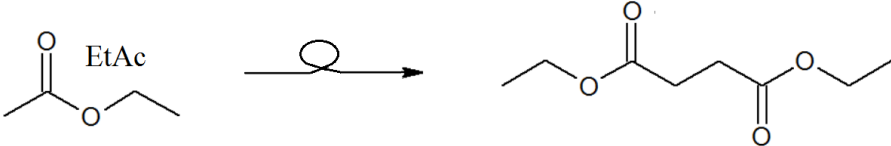
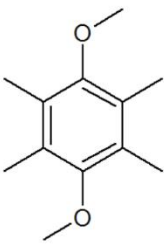
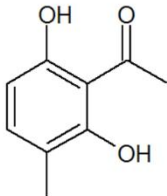
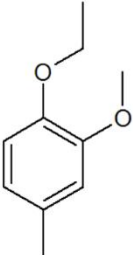
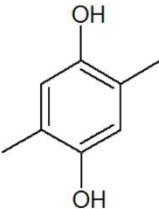
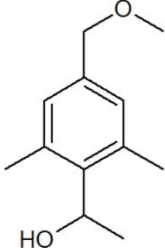
I den ikke-katalyserte oljen (vedlegg C.5.1) er produktsammensetningen preget av fenoler som vanligvis er substituert av metyl, etyl eller *iso*-propyl. Det observeres også metoksygrupper i form av metylguaiakol (kresol) og etylguaiakol (tabell 6.1). Disse forbindelsene kan tenkes å være de enkleste dekomponeringsproduktene fra ligninpolymerene da det ikke kreves noen katalysator for å danne disse forbindelsene.

Det finnes også forbindelser som består av både alifatiske og aromatiske estergrupper. Det er meget mulig at det finnes rester av løsemiddelet i oljen, og derfor kan det tenkes at enkelte av disse produktene er et resultat av reaksjoner med EtAc (tabell 6.1). Etylbenzoat kan for eksempel dannes fra esterifisering av etanol og benzylsyre som trolig er tilstede i reaksjonsblandingen på et tidspunkt i reaksjonen. Et av de vanligste produktene i samtlige oljer er faktisk etylbenzoat og varianter av fettsyreetylestere.

Det er også sannsynlig at etanol og maursyre esterifiserer til etylformat som er et relativt stabilt produkt. Dette produktet har kokepunkt ved 54 °C og vil eluere før grensen for «solvent delay», og derfor vil det ikke detekteres i GC-MS-kromatogrammene. Det er uvisst hvor store mengder av dette produktet som dannes, og hvordan det oppfører når det eksponeres for høy temperatur over tid. Det hadde vært interessant å studere dette nærmere ved å gjøre blankforsøk med kun etanol, maursyre og katalysator.

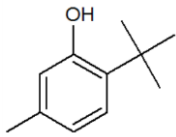
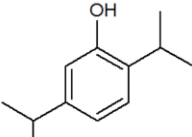
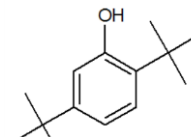
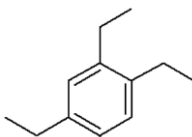
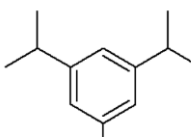
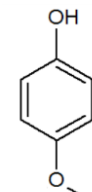
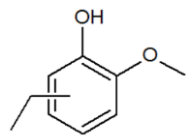
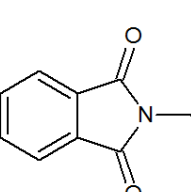
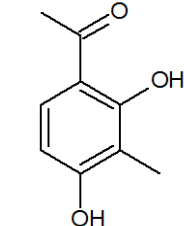
I de katalyserte oljene produsert ved 6 timer og 340 °C observeres det større grad av metylerte produkter og flere dimetoksy- og dihydroksoy-forbindelser (tabell 6.1). Enkelte av disse forbindelsene kan kanskje være nye monomere ligninforbindelser ettersom katalysatorene har syreegenskaper som skal bidra til å depolymerisere ligninstrukturene. Katalysatoren legger også til rette for enklere og raskere substitusjonsreaksjoner og derfor er nok flere av produktene et resultat av slike reaksjoner.

Tabell 6.1: Oppsummering av vanlige forbindelser i ikke-katalysert olje og 6t/340°C oljene, samt hvordan noen av de potensielt blir dannet.

Vanlige fenol- og guaiakolforbindelser i den ikke-katalyserte oljen:				
				
Benzosyre og etanol esterifiserer til etylbenzoat:				
				
Etylacetat kan polymeriseres til dietylsuksinat:				
				
Forbindelser som ofte forekommer i katalyserte oljer (6t/340°C):				
				

I vedlegg C.5.14 ble den ikke-katalyserte oljen sammenlignet med H-NiMoAA, og hovedforskjellen i produktsammensetningen mellom disse var at den ikke-katalyserte oljen inneholdt flere forbindelser med både to og tre oksygenatomer (tabell 6.2). Den katalyserte oljen inneholdt ulikt substituerte fenoler, samt en del aromatiske strukturer uten oksygen. Dette indikerer at katalysatoren bidrar til å produsere flere forbindelser med lavere oksygeninnhold og høyere oksygeninnhold, som dermed bekrefter at katalysatoren har HDO-aktivitet.

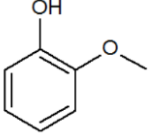
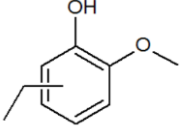
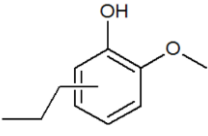
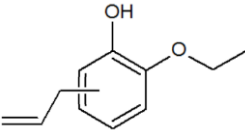
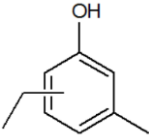
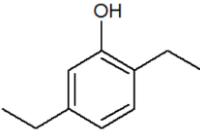
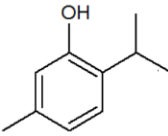
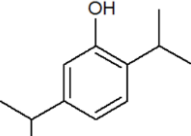
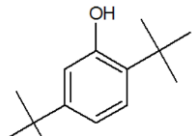
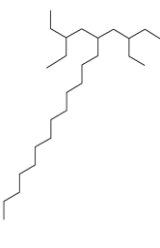

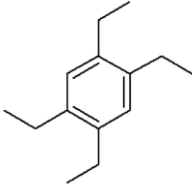
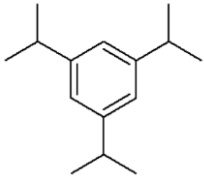
Tabell 6.2: Oversikt over forskjellene som observeres mellom den ikke-katalyserte oljen og H-NiMoAA 6t/340°C.

H-NiMoAA 6t/340°C				
				
H/C: 1,60 O/C: 0,10	H/C: 1,38 O/C: 0,08	H/C: 1,57 O/C: 0,07	H/C: 1,57	H/C: 1,60
Ikke-katalysert 6t/340°C				
				
H/C: 1,14 O/C: 0,29	H/C: 1,33 O/C: 0,22	H/C: 0,90 O/C: 0,20	H/C: 1,11 O/C: 0,33	

Forskjeller mellom ulik temperatur og reaksjonstider

Oljene som er produsert ved 10 timer og 300 °C gir liknende produktfordeling som 6t/340°C oljene, men det observeres likevel noen forskjeller (vedlegg C.5.17). For H-NiMoAA 10t/300°C observeres det blant annet guaiakol, etylguaiakol og *n*-propylguaiakol (tabell 6.3). Disse forbindelsene inneholder to oksygenatomer per molekyl og har derfor et høyt O/C-forhold. Til sammenligning har H-NiMoAA 6t/340°C større innhold av ulike fenolforbindelser som ikke detekteres i 10t/300°C oljene (tabell 6.3). Disse forbindelsene har kun ett oksygenatom per molekyl og derfor lavere O/C-forhold. Dette indikerer at det skjer større grad av deoksygenering ved 6 timer og 340 °C. Det observeres også en del molekyler uten innhold av oksygen i H-NiMoAA 6t/340°C oljen som ikke detekteres ved 10t/300°C (tabell 6.3). Alle disse forbindelsene bidrar til å øke den gjennomsnittlige H/C-ratioen i oljen, som ble bestemt til være 1,24 i elementanalysen av denne oljen.

Tabell 6.3: H-NiMoAA 10t/300 oljen inneholder noen guaiakolbaserte forbindelser, mens H-NiMoAA 6t/340°C inneholder flere fenolvarianter.

H-NiMoAA 10t/300°C				
				
H/C: 1,14 O/C: 0,29	H/C: 1,33 O/C: 0,22	H/C: 1,40 O/C: 0,20	H/C: 1,27 O/C: 0,18	
H-NiMoAA 6t/340°C				
				
H/C: 1,33 O/C: 0,11	H/C: 1,40 O/C: 0,10	H/C: 1,40 O/C: 0,10	H/C: 1,38 O/C: 0,08	H/C: 1,57 O/C: 0,07
				
H/C: 2,08	H/C: 2,08	H/C: 1,57	H/C: 1,60	

Forskjeller mellom de ulikt katalyserte oljene

Trenden som observeres for H-NiMoAA 10t/300°C i tabell 6.3 er også gjeldende for H-NiMoZA 6t/340°C. Altså observeres det at H-NiMoZA oljen inneholder noen forbindelser som har høyere oksygeninnhold, samt færre alkylsubstituerte fenolforbindelser enn H-NiMoAA (vedlegg C.5.18). Selv om produktsammensetningene ellers er ganske like, indikerer dette at H-NiMoAA har litt større HDO-aktivitet enn H-NiMoZA ved 6 timer og 340 °C.

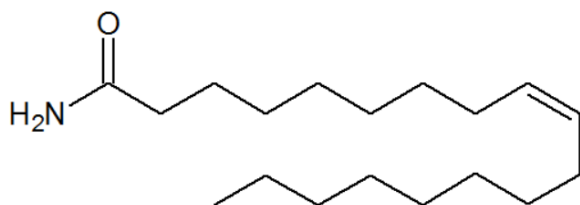
Sammenligningen av H-NiMoAA 6t/340°C mot H-NiMoAL 6t/340°C (vedlegg C.5.18) viste at disse oljene har den samme kvalitative produktsammensetningen, med bare små intensitetsforskjeller for enkelte forbindelser. Dette resultatet er spennende fordi det indikerer at de to katalysatorene katalyserer de samme reaksjonene og gir dermed de samme forbindelsene. Intensitetsforskjellene for toppene i kromatogrammet kan indikere at det er forskjellig mengde av de forskjellige forbindelsene, men dette kan ikke sies helt sikkert. Det ble også observert at disse katalysatorene produserte omtrent

like mye olje og koks (tabell 5.3), men at H-NiMoAA hadde omtrent 1 % høyere oljeutbytte og 3 % lavere koksutbytte.

Det at H-NiMoAA og H-NiMoAL oljene hadde like produktsammensetninger, men forskjellige fra H-NiMoZA indikerer også at valget av støttemateriale for katalysatoren har kvalitativ betydning for hvilke reaksjoner som katalyseres. Denne trenden stemmer derimot ikke når sAA sammenlignes med sZA, da produktsammensetningene i disse oljene er helt like, foruten om en ekstra etylguaiakol i sZA oljen (vedlegg C.5.21). Dette betyr at den aktive NiMo-fasen på katalysatoren får ulike egenskaper ved bruk av ulike støttematerialer, mens støttematerialene alene vil katalysere omtrent de samme reaksjonene.

Fra kapittel 6.3.1 ble det antydnet at sZA ikke hadde katalytisk effekt ved 6 timer og 340 °C. GC-MS-kromatogrammene for sZA og den ikke-katalyserte oljen viser helt lik produktsammensetning (vedlegg C.5.22), med svært like intensiteter på de ulike toppene. Dette støtter derfor indikasjonen om at sZA ikke har katalytisk effekt ved disse betingelsene.

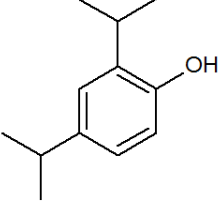
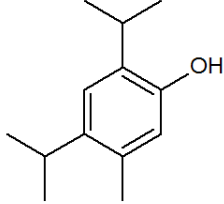
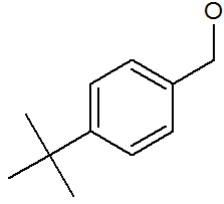
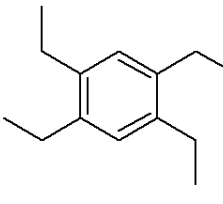
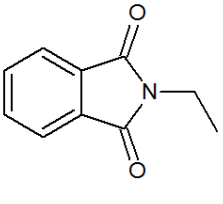
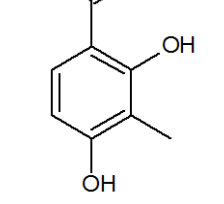
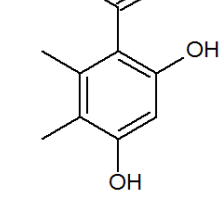
Videre observeres det bare små forskjeller mellom H-NiMoAA og NiMoAA (vedlegg C.5.16) der NiMoAA inneholdt to forbindelser som ikke var detekterbare i H-NiMoAA. Den ene forbindelsen kan tenkes å være i slekt med BHT (figur 6.5), og vil derfor ikke anses som et viktig produkt i denne diskusjonen. Det andre produktet identifiseres til å være oleamid ifølge biblioteksøket i NIST (figur 6.6), og dette amidet er kjent for å være en vanlig forurensing ved bruk av plastsprøyter. Derfor antas det at denne forbindelsen har blitt tilført oljen under tilsatsen av etanol og maursyre, hvor det benyttes plastsprøyter. På grunn av dette anses oljene produsert med H-NiMoAA og NiMoAA for ha tilnærmet helt lik produktsammensetning.



Figur 6.6: (Z)-9-oktadekenamid er en vanlig forbindelse i plastsprøyter som kan forårsake kontaminering.

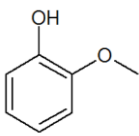
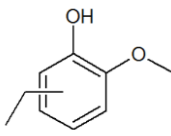
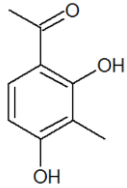
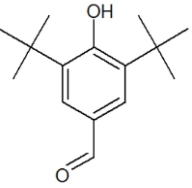
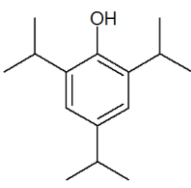
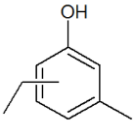
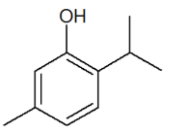
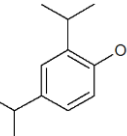
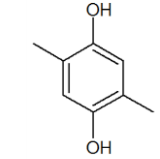
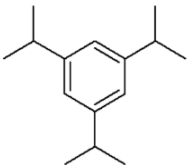
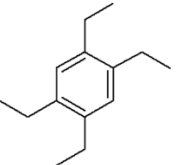
Det er heller ikke store forskjeller i produktsammensetningen fra sAA til H-NiMoAA oljen (vedlegg C.5.15), men det observeres enkelte forbindelser som har høyere oksygeninnhold i sAA oljen (tabell 6.4). Samtidig finnes det noen flere alkylsubstituerte fenoler i H-NiMoAA olje, som for eksempel propfol og metylert propofol. Disse resultatene indikerer at den aktive overflaten på katalysatoren har bedre HDO-aktivitet enn bare støttematerialet alene. Elementanalysen for disse oljene viste også at H-NiMo hadde høyere hydrogeninnhold enn sAA, med H/C-ratioer på henholdsvis 1,24 og 1,17 mens O/C-ratioen var 0,14 for begge oljene.

Tabell 6.4: Sammenligning av utvalgte forbindelser som kun forekommer i en av oljene produsert med H-NiMoAA eller sAA ved 6 timer og 340 °C.

H-NiMoAA 6t/340°C			
			
H/C: 1,50 O/C: 0,08	H/C: 1,54 O/C: 0,08	H/C: 1,60 O/C: 0,10	H/C: 1,57
sAA 6t/340°C			
			
H/C: 0,90 O/C: 0,20	H/C: 1,11 O/C: 0,33	H/C: 1,20 O/C: 0,30	

Det ser ikke ut til å være store forskjeller mellom H-NiMoAL 10t/300°C (vedlegg C.5.11) og H-NiMoAA 10t/300°C (vedlegg C.5.12). Det observeres derimot større forskjeller i produktsammensetningen når disse sammenlignes med H-NiMoZA 10t/300°. For det første observeres det guaiakolvarianter i H-NiMoAA sammen med BHT- og propofollignende forbindelser, mens i H-NiMoZA observeres det ulike alkylsubstituerte fenoler (tabell 6.5). Dette indikerer igjen at det det har vært høyere HDO-aktivitet ved bruk av H-NiMoZA ved 10 timer og 300 °C. Dette er altså den motsatte trenden av det som ble observert ved 6 timer og 340 °C. Disse resultatene bekreftes også av elementanalysen, som viste at H-NiMoZA har H/C- og O/C-ratio på 1,24 og 0,18, mens H-NiMoAA hadde henholdsvis 1,17 og 0,19. Dette bekreftes også av produktutbyttene fra tabell 5.3 som viste høyest olje- og lavest koksutbytte for H-NiMoZA ved 10 timer og 300 °C.

Tabell 6.5: Sammenligning av utvalgte forbindelser som kun forekommer i en av oljene produsert med H-NiMoZA eller H-NiMoAA ved 10 timer og 300 °C.

H-NiMoAA 10t/300°C					
					
H/C: 1,14 O/C: 0,29	H/C: 1,33 O/C: 0,22	H/C: 1,11 O/C: 0,33	H/C: 1,47 O/C: 0,13	H/C: 1,60 O/C: 0,07	
H-NiMoZA 10t/300°C					
					
H/C: 1,33 O/C: 0,11	H/C: 1,40 O/C: 0,10	H/C: 1,50 O/C: 0,08	H/C: 1,25 O/C: 0,25	H/C: 1,60	H/C: 1,57

6.4 Forsøksserie 4 – Mekanistiske studier av LTL-prosessen

6.4.1 Identifikasjon av de syntetiserte modellforbindelsene

Syntese av 1-benzyloksy-2-metoksybenzen (MC1)

GC-MS-kromatogrammene (vedlegg D.1.1 og D.1.2) hadde kun én topp der MS-spekteret viste samme fragmenteringsmønsteret som referansespekteret. Den svakeste bindingen i molekylet var antatt å være α -O-4-bindingen, og dette gjenspeiles i at det største fragmentet var tropyliumionet ved 91 m/z (tabell 5.7).

Både ^1H - og ^{13}C -NMR-spektrene viste signaler med samme kjemiske skift og multiplisitet som referansespektrene (tabell 5.8 og 5.9). Det var kun små avvik i skiftverdien som sannsynligvis kunne vært korrigert dersom det hadde blitt tilsatt Tetrametylsilan som intern standard i prøvene. CDCl_3 hadde tilsvarende avvik fra sin referanse, og derfor ble det ikke ansett som nødvendig å analysere prøvene om igjen med tilsatt intern standard.

Det ble også tatt opp DEPT-spektre (Distortionless Enhancement Polarization Transfer) av prøvene, men det ble konkludert med at modellforbindelsen var det ønskede synteseproduktet, og derfor var det ikke nødvendig å tolke disse spektrene.

Syntese av 1-metoksy-2-fenetoksybenzen (MC2)

Det var forventet at synteseproduktet ikke var rent og det måtte derfor renses ved hjelp av flash kromatografi. Produktet ble identifisert ved hjelp av TLC, og deretter ble produktet isolert.

GC-MS-kromatogrammet (vedlegg D.1.7) avslørte at produktet fortsatt ikke var rent, da det var to topper i kromatogrammet. MS-spekteret av det ønskede synteseproduktet hadde derimot samme fragmenteringsmønster som referansespekteret (tabell 5.10). Den svakeste bindingen i molekylet var antatt å være β -O-4-bindingen, og dette bekreftes av at det største fragmentet var på 105 m/z (tabell 5.10 og figur 5.15).

NMR-analysene viste samme kjemiske skift og multiplisitet som referansespektrene. Det ble derfor konkludert med at produktet inneholdt det ønskede produktet, men på grunn av en forurensing må det gjennomgå en ny renseprosess før det kan brukes. I denne oppgaven ble det ikke gjort eksperimenter med MC2.

6.4.2 Eksperimenter med modellforbindelse 1

Modellforbindelsen i forsøksserie 4 ble utsatt for ekstreme betingelser i forhold til ligninet i forsøksserie 3. Det ble bare benyttet 0,214 g modellforbindelse sammenlignet med 2,0 g lignin, mens mengden maursyre og etanol var den samme på henholdsvis 1,5 og 2,5 g. Maursyre og etanol var dermed i et stort overskudd i forsøksserie 4, og derfor kan ikke resultatene overføres direkte til forsøksserie 3. Forsøksserie 4 med modellforbindelse vil uansett gi et bilde på katalysatorens aktivitet sammenlignet med ikke-katalyserte eksperimenter.

De parallelle eksperimentene (1 time ikke-katalysert og 8 timer katalysert) ga nærmest identiske produktsammensetninger, og det er derfor nok å gjøre bare ett eksperiment for hver reaksjonstid. Parallelle analyser av samme prøve gir omtrent samme respons, og det er derfor bare nødvendig å vurdere ett kromatogram per prøve ettersom det bare blir gjort kvalitative observasjoner.

Den interne standarden var enkel å identifisere i kromatogrammene fra eksperimentene uten katalysator, men ved bruk av katalysator falt den i flere tilfeller under identifiseringsgrensen. I noen tilfeller overlappet den interne standarden med andre produkter (figur 5.21).

Signalintensiteten i GC-MS-kromatogrammene ble dårligere utover i analyseserien, og årsaken til den sviktende responsen i kan være at instrumentsystemet ikke er robust nok for den høye bruksaktiviteten i denne tidsperioden. Instrumentet ble også brukt hyppig av andre studenter, og dette kan gjøre ionekammeret skittent og dermed redusere effektiviteten av ioniseringen. I tillegg måtte de ulike reaksjonsproduktene analyseres med flere dagers mellomrom ettersom reaksjonstidene varierte og tilgangen på nødvendig utstyr var begrenset til tider. De katalyserte eksperimentene ble utført opptil

2 uker etter de ikke-katalyserte eksperimentene. Alle disse faktorene har betydning for hvordan responsen i GC-MS-kromatogrammene blir. Det er også mulig at detektorresponsen ikke har blitt justert opp, og har holdt samme nivå under hele perioden. Dette vil også føre til en lavere respons enn hva som anses som optimalt.

Maursyre og gassproduksjon

Reaksjonsblandingen har en pH verdi på 1 før reaksjonsstart på grunn av den tilsatte maursyren. Måling av pH brukes for å undersøke om maursyren forbrukes under reaksjonen. Fra figur 5.17 er det tydelig at pH stiger etter hvert i reaksjonsforløpet. Maursyren går over til gass ved dekomponering tidlig i forløpet, og hydrogengassen reagerer sannsynligvis med modellforbindelsen og andre reaksjonsprodukter. Dette fører til at pH stiger mot en pH verdi på 4 innen 8 timer. Fra de innledende forsøkene kom det fram at maursyren var fullstendig dekomponert etter 6 timer ved bruk av katalysator, men ikke fullstendig uten bruk av katalysator.

Forløpet til maursyren gjenspeiles også i gassproduksjonen (figur 5.16). Det er tydelig at det skjer en rask dekomponering ettersom prosentmengden gass øker mest i starten av reaksjonen, før den flater ut etter 2 timer. Maursyren utgjør 36 %vekt av reaksjonsblandingen, og etter 8 timer er det produsert mer %vekt gass enn hva som ble tilført i form av maursyre. Etter 24 timer produseres det omtrent 0,1 g gass i døgnet. Det dannes altså gassforbindelser fra dekomponering av modellforbindelsen eller etanolen, og ikke bare fra maursyren.

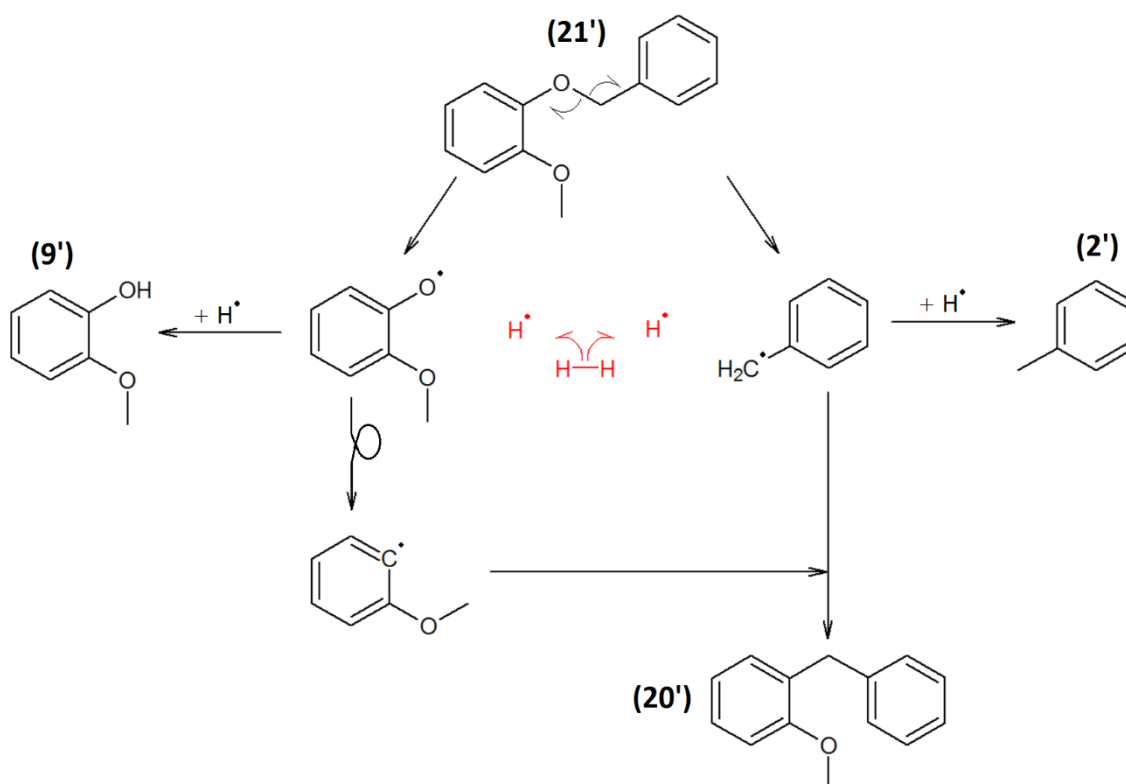
At maursyren fungerer som en hydrogen donor er synlig i produktsammensetningen fra de ulike prøvene. Tidlig i reaksjonsforløpet finnes det mange umettede og oksygenerte forbindelser, mens etter hvert reduseres antallet av disse, og det produseres flere forbindelser med økt H/C-forhold og redusert O/C-forhold. Dette indikerer at hydrogen tas opp av reaksjonsprodukter og samtidig frigjør oksygen. Etter 24 timer med katalysator observeres det nesten bare forbindelser med én alkohol-gruppe, og nesten ingen eter-, ester-, diol- eller karboksylgrupper.

Dersom det antas at etanol ikke dekomponerer eller reagerer under eksperimentene, kan det beregnes et restprodukt (tabell 5.14). Her kommer det fram at det blir mindre og mindre restprodukt i reaksjonsblandingen etter hvert som reaksjonstiden går. Dette indikerer at modellforbindelsen dekomponerer og reagerer til andre produkter, som etter hvert også vil dekomponere og det dannes mer og mer gass i reaksjonen. Dette skjer raskere for de katalyserte eksperimentene. Svakheten med dette restproduktet er at etanol ikke er inert, og vil derfor både delta i reaksjonene og dekomponere selv. Det hadde vært interessant å utføre blankeksperimenter med kun maursyre, etanol og eventuelt katalysator for å se hvordan reaksjonsblandingen oppfører seg uten modellforbindelse til stede. Da hadde det blitt enklere å vurdere resultatene fra eksperimentene med modellforbindelse.

Produktsammensetning

De katalyserte eksperimentene gir en mer komplisert produktsammensetning allerede etter en time. Det ble detektert 50 produkter ved bruk av katalysator etter en time, sammenlignet med bare 11 produkter uten bruk av katalysator. I begge tilfellene var det guaiakol (9') som var det største reaksjonsproduktet, ettersom dette er et direkte nedbrytningsprodukt fra modellforbindelsen (21'). Det ble også detektert større mengder av toluen (2') som også er et resultat av dekomponering av modellforbindelsen. Dekomponeringsreaksjonene krever opptak av hydrogen og har sannsynligvis fått dette fra dekomponert maursyre. Figur 6.6 viser hvordan modellforbindelsen kan dekomponere, og hvordan radikaler kan danne et nytt produkt (20').

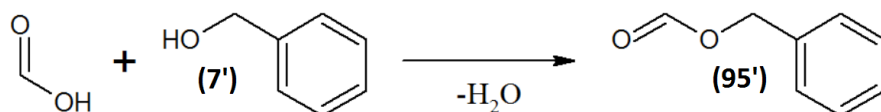
Modellforbindelsen brukte lengre tid på å konvertere uten bruk av katalysator, og var derfor detekterbar også etter 48 timer. Katalysatoren sørget for at modellforbindelsen konverterte fullstendig allerede etter to timer. Den samme trenden ble observert for guaiakol (9'), som var fullstendig konvertert innen 24 timer ved bruk av katalysator og innen 48 timer uten katalysator.



Figur 6.6: Dekomponering av modellforbindelsen (21').

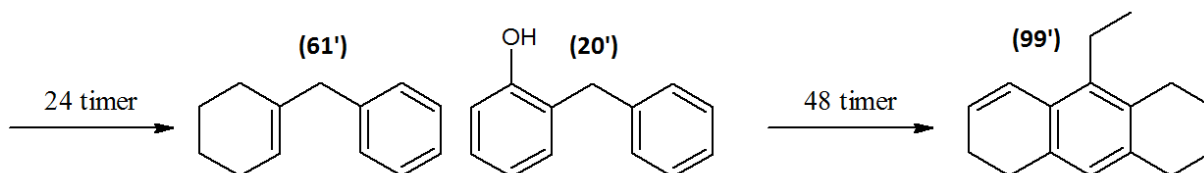
I eksperimentene uten bruk av katalysator ser det ut til at det er dekomponering som preger den tidlige produktsammensetningen. Etter en time er de fleste forbindelsene resultater av dekomponering og radikalpolymerisering. I tillegg observeres det for eksempel en fenylsubstituert maursyre (95') som

betyr at maursyre også inngår i reaksjonene uten å først dekomponere. Disse forbindelsene er til stede så lenge det fortsatt er maursyre i systemet, og vil derfor dekomponere innen 8 timer.



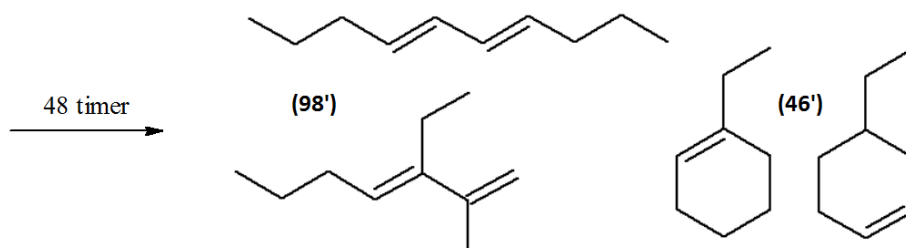
Figur 6.7: Benzylalkohol og maursyre gjennomgår en kondensasjonsreaksjon og danner fenylmetylester (95').

Etter to timer har toluen (2') repolymerisert med guaiakol (9') og dannet 2-metoksy-difenyl-metan (20') som vist i figur 6.6. Etter åtte timer observeres det noen få nye varianter av toluen og guaiakol som har blitt metylerte, som for eksempel kresol (14'). Etter 24 timer har produktsammensetningen blitt mer komplisert med et større mangfold av forbindelser (se for øvrig tabell 5.16). Det er i hovedsak aromatiske forbindelser som er substituert av metyl-, etyl-, hydrokso-, dihydrokso-, metokso-, etokso-, keton- og estergrupper. I tillegg ble det detektert noen nye dimere aromater som vist i figur 6.8.



Figur 6.8: Dimere aromater detekteres i de ikke-katalyserte forsøkene.

Etter 48 timer er det fortsatt toluen (2') som dominerer produktsammensetningen, sammen med flere etyl-, *iso*-propyl- og *tert*-butylsubstituerte aromater, som for eksempel propofol (63'). Det dannes også forbindelser som er mer hydrogenert i forhold til andre produkter, som for eksempel alkener og sykloalkener. Det skal ikke utelukkes at disse kan komme fra polymerisering av etanol eller Fischer-Tropsch-syntese, som tidligere har vist seg å være et reaksjonsprodukt i såkalte «blankforsøk». ⁵⁹ Det ble ikke tatt prøver av gassfasen i systemet, og derfor er det usikkert om det var hydrogen gass til stede etter 48 timer. Fischer-Tropsch-syntese krever hydrogen og dersom det ikke er mer hydrogen i systemet, vil disse produktene sannsynligvis stamme fra polymerisering av etanol.



Figur 6.9: Potensielle produkter fra Fischer-Tropsch-syntese eller polymerisering av etanol.

I eksperimentene med katalysator dannes det en rekke ulike produkter som resultat av substitusjoner av forskjellige kjemiske grupper tidlig i reaksjonsforløpet (tabell 5.17). Samtlige produkter har aromatisk karakter substituert av metyl-, etyl-, propyl-, hydroksy-, dihydroksy-, metoksy-, ester-, aldehyd- og ketongrupper. Det ser også ut til å ha skjedd ulike repolymeriseringsreaksjoner mellom toluen (2') og guaiakol (9'). Etter to timer observeres det flere varianter av katekol (15') som er både mono-, di- og trimetylert, mens forbindelsene som hadde lengre forgreininger ser ut til å være brutt ned.

Etter åtte timer detekteres det færre dimere aromater, samtidig som toluen har blitt det største reaksjonsproduktet. Det er det fortsatt hydroksy, metoksy, metyl, etyl og ketongrupper som er de dominerende sidegruppene, men det observeres innslag av *iso*-propyl- og *tert*-butylsubstitusjoner. Det har ikke blitt brukt THF som løsemiddel i opparbeidingen av disse prøvene, og derfor er BHT et reaksjonsprodukt i (se diskusjon om BHT i kapittel 6.3.5). Det dannes også flere sykloalkaner og sykloalkener, som er mer hydrogenert enn tidligere aromatiske forbindelser. Dette er et svært spennende funn som kan tyde på at katalysatoren har aktivitet for å hydrogenere de aromatiske ringstrukturene. Det er uvisst om det også kan være et resultat fra polymerisering av etanol eller Fischer-Tropsch-syntese, som potensielt skjer raskere ved bruk av katalysator en uten bruk av katalysator.

Etter 24 timer observeres det en økende trend av metyl-, etyl, *iso*-propyl- og *tert*-butylsubstitusjoner på fenolstrukturer. Det er nemlig propofol (63') og lignende forbindelser som er de dominerende reaksjonsproduktene etter toluen. Dette skjer samtidig som det observeres færre metoksy-substitusjoner. Den samme produktsammensetningen observeres etter 48 timer og med innslag av flere forbindelser i samme kategori.

Ut i fra forskjellene med og uten bruk av katalysator i eksperimentene, ser det ut til at det dannes et større mangfold av produkter ved bruk av katalysator som i hovedsak er forskjellig substituerte aromater. Flere av de samme produktene observeres uten bruk av katalysator, men det tar lengre tid før de forekommer i reaksjonsblandingen. Tidlig i reaksjonsforløpet er det dekomponering av modellforbindelsen, samt radikalpolymeriseringsreaksjoner som dominerer produktsammensetningen, før det etter hvert skjer en del substitueringer. Etter hvert dannes det mer hydrogenerte forbindelser og fenoler, samtidig som det detekteres færre funksjonelle grupper som ikke er alkoholer. Det ser også ut til at dimere aromater er mellomprodukter i reaksjonen ettersom de detekteres i økende grad fram til 2 timer, men etter 24 timer detekteres bare et fåtall.

Alle de nevnte reaksjonene skjer raskere ved bruk av katalysator, som indikerer at HDO-aktiviteten er høyere. I tillegg ser det ut til at katalysatoren legger bedre til rette for substitusjonsreaksjoner.

Oksygenet ender sannsynligvis opp i form av CO_2 og til dels H_2O . Vannet vil løse seg i etanol som også er en relativt polar forbindelse, og som finnes i svært store mengder (2,5 g ved start) i forhold til mengden vann som potensielt kan dannes fra 0,2 g modellforbindelse. Produktene har også en viss polaritet ettersom en stor del av forbindelsene inneholder oksygen og lar seg løse i etanol. På grunn av dette vil det ikke skje en utfasing av vannet.

7.0 Konklusjon

Tidlig i forsøksserie 1 viste det seg at vann som løsemiddel ikke var helt optimalt for å kartlegge forskjeller ved bruk av ulike katalysatorer i LtL-prosessen. Det var vanskelig å gjenvinne det tilsatte vannet etter hvert eksperiment, samtidig som det fantes indikasjoner på at vannet kunne forgifte katalysatorene. Derfor ble det bestemt at kartleggingen av katalysatorene burde foregå i et alkohol-basert reaksjonsmedium, som tidligere har gitt gode resultater i LtL-prosessen.

Fra de samme forsøkene ble det også evaluert at en reaksjonstid på 2 timer ved 300 °C ikke var tilstrekkelig til å gi et fullstendig bilde på katalysatorenes effekt, og parallelle eksperimenter til denne oppgaven indikerte at en reaksjonstid på 10 timer ved 300 °C ville fungere bedre.

I forsøksserie 2 ble det gjort en rekke innledende forsøk som blant annet tok for seg om mengden etanol som løsemiddel kunne reduseres fra 2,5 g til 2,0 g. Selv om det ikke så ut til å være noe i veien for å benytte 2,0 g etanol i eksperimentene, ble det likevel bestemt at kartleggingen av katalysatorer skulle utføres med 2,5 g etanol som løsemiddel. Dette så ut til å bidra til høyest katalysatoraktivitet, samtidig som det blir enklere å eventuelt sammenligne resultatene med tidligere utførte forsøk innad i forskningsgruppen.

Fra forsøksserie 3 kom det frem at resultatene ved 6 timer og 340 °C var mer gunstige enn resultatene ved 10 timer og 300 °C. Det ble dannet en større andel olje og mindre andel koks ved 6 timer og 340 °C, samtidig som oljeproduktet i større grad var deoksygenert. Den gjennomsnittlige molekylvekten ser ut til å være omkring 390 g/mol for oljene produsert ved 6 timer og 340 °C, mens ved 10 timer og 300 °C er den noe høyere på omkring 450 g/mol.

Katalysatorene bidrar til å øke oljeutbyttet ytterligere, samtidig som de øker mangfoldet av fenoliske forbindelser og reduserer mangfoldet av metoksyfenoler og andre oksygenrike forbindelser. Bruken av katalysator reduserer også koks-dannelsen, og omdanner derfor en større andel av ligninet til nettopp olje, samt en del gass.

De høyeste oljeutbyttene observeres for katalysatorene med mer aktiv overflate, mens de laveste oljeutbyttene var for støttematerialene alene. De mer aktive overflatene ser også ut til å gi høyere hydrogeninnhold i oljene, samtidig som de produserer mer gass enn støttematerialene alene.

Det høyeste oljeutbyttet ble observert for H-NiMoAA ved 6 timer og 340 °C og var på hele 64,5 %vekt av tilsatt lignin. Denne katalysatoren ga samtidig et relativt lavt koks- og gassutbytte. Til sammenligning produserte de ikke-katalyserte forsøkene bare 40 % olje, som betyr at H-NiMoAA gir 61 % økt oljeutbytte.

H-NiMoZA var den katalysatoren som produserte mest olje ved 10 timer og 300 °C med 52 % olje fra lignin. Samtidig hadde denne katalysatoren størst katalytisk aktivitet for gassdannelse uansett reaksjonsbetingelser. Den høye aktiviteten ved 300 °C er et interessant funn ettersom det er ønskelig å redusere reaksjonstemperaturen for å redusere kostandene ved LtL-prosessen, men oljeutbyttet var betydelig lavere enn ved 6 timer og 340 °C.

Videre observeres det bare små forskjeller mellom AL-katalysatorene og AA-katalysatorene, mens ZA-katalysatorene hovedsakelig skiller seg fra de andre ved at det observeres høyest katalytisk aktivitet ved 10t/300°C for H-NiMoZA. Det ble også observert at sZA ikke viste noen tegn til katalytisk aktivitet ved 6t/340°C og resulterte derfor i de samme produktutbyttene og produktsammensetningen som de ikke-katalyserte forsøkene.

Mekanismestudiene i forsøksserie 4 med H-NiMoZA som katalysator ved 300 °C viste at katalysatoren bidrar til raskere dekomponering av reaktantene, samt raskere dekomponering av primærproduktene. Produktsammensetningen endrer seg svært raskt ved bruk av katalysator, mens etter 24 timer vil den ikke-katalyserte produktsammensetningen ligne mer på den katalyserte. Dette indikerer at hydrodeoksygeneringsaktiviteten øker i stor grad ved bruk av katalysator. De vanligste reaksjonene som katalyseres ser ut til å være en rekke substitusjonsreaksjoner, som derfor gir et stort mangfold av ulikt substituerte forbindelser tidlig i reaksjonsforløpet. Uten bruk av katalysator er det dekomponeringsreaksjoner og videre radikalpolymeriseringsreaksjoner som ser ut til å prege den tidlige produktsammensetningen.

For å oppsummere noen av de viktigste observasjonene kan det sies at H-NiMoAA ser ut til å ha høyest katalytisk aktivitet ved 340 °C og 6 timer, mens H-NiMoZA har størst aktivitet ved 300 °C og 10 timer men betydelig lavere enn aktiviteten ved 340 °C. Det observeres større grad av lignindepolymerisering, samtidig som, koksproduksjonen er lavere ved bruk av katalysator. Katalysatoren legger til rette for raskere og flere substitusjonsreaksjoner, og produktsammensetningen er preget av ulikt substituerte fenolstrukturer.

8.0 Videre arbeid

I førsteomgang må de testede katalysatorene vurderes opp mot resultater ved bruk av andre katalysatorer som er undersøkt av andre i forskningsgruppen. Dersom en eller flere katalysatorer viser seg å tilfredsstillende krav og forventninger til ønsket effekt, vil det planlegges videre arbeid med den eller de aktuelle katalysatorene. Dette arbeidet innebærer blant annet å bearbeide det eksperimentelle designet for så å utføre eksperimenter i alle punkteter av designet. Resultatet fra dette arbeidet kan forhåpentligvis gi svar på hvilken temperatur og reaksjonstid som vil være optimale for LtL-konverteringen med bruk av denne katalysatoren.

Til bearbeidningen av det eksperimentelle designet må det vurderes om 2 timer og 300 °C er tilstrekkelig til å vurdere produktutbyttene. Det vil nemlig befinne seg en del lignin som ikke har blitt konvertert i den faste fasen, og det må i så fall bestemmes hvor mye av denne fasen som er lignin og koks. Det kan være at det er nødvendig å endre reaksjonstiden, eller eventuelt temperaturen for å oppnå bedre grunnlag for vurdering av produktene.

I tillegg ville det vært interessant å undersøke katalysatorens effekt ved andre reaksjonsbetingelser som for eksempel ulike mengder av etanol, maursyre og katalysator i forhold til mengden lignin. Ved nøye eksperimentell planlegging kan det settes opp et faktorielt forsøksdesign som tar for seg ulike reaktantmengder samtidig som reaksjonstid og temperatur undersøkes. Dette vil være en effektiv metode for å optimalisere prosessen, eller eventuelt finne et kompromiss for kostnadseffektivitet.

Mengden maursyre som bør tilsettes avhenger av hvor stort hydrogenoverskudd som er ønskelig i prosessen. Det har ikke blitt utført GC av gassfasen etter reaksjonen, og derfor er det uvisst om det fortsatt er hydrogengass til stede som en del av reaksjonsblandingen. Det kan være at mengden maursyre kan reduseres, men fortsatt gi et overskudd av hydrogen i reaksjonsblandingen. Dette vil i så fall bespare bruken av reaktanter, som vil bidra til at prosessen blir mindre kostbar. Derfor kan en enkel GC-FID-analyse av gassfasen gi en rask indikasjon på akkurat dette.

Det er også høyaktuelt å utvikle en metode for kvantifisering av bestemte komponenter i oljene ved hjelp av GC-FID. Dette arbeidet pågår og vil være til stor hjelp for å bestemme mengden av verdifulle forbindelser.

En begrensning for GC-analyser er at det ikke nødvendigvis gir et fullstendig bilde på alle komponentene i oljen. Det er bare de mest flyktige forbindelsene (kokepunkt < 400 °C) som lar seg analysere ved bruk av GC, og derfor kan det være aktuelt å benytte LC-MS til å identifisere forbindelser med høyere kokepunkt.

Det er trolig en del flyktige forbindelser som fordamper under opparbeidingen av oljene, og disse blir derfor ikke analysert ved GC-MS-analysen som blir gjort. For å identifisere disse komponentene, kan det være aktuelt å ta prøver av råoljen direkte fra reaktoren, før forbindelsene får mulighet til å fordampe. Dette er nyttig dersom en fullstendig distribusjon av de produserte forbindelsene skal presenteres.

Til slutt må det nevnes at det store målet med LtL-metoden er å nyttiggjøre restproduktet lignin, slik at det kan dannes verdifulle produkter også fra denne delen av det lignocellulosiske råmaterialet. Derfor vil det på sikt være nødvendig å estimere totale kostnader av prosessen med tanke på energiinvestering, samt energi- og verdiutbytte. I tillegg må det undersøkes om det er potensiale for oppskalering, integrering og industrialisering av metoden. En vurdering som må gjøres i denne prosessen er å vurdere om katalysatorer kan bidra til å redusere kostander, ettersom det også koster å produsere og resirkulere katalysatorer.

9.0 Litteraturliste

1. Grubb, A. Peak Oil Primer. <http://www.resilience.org/primer> (accessed 16.03.2015).
2. BP Statistical Review of World Energy June 2014. <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf> (accessed 11.03.2015).
3. EIA. *Annual Energy Outlook 2014 Early Release Overview*; Washington DC, USA, 2013.
4. NPC. *Facing the Hard Truths about Energy – A Comprehensive View to 2030 of Global Oil and Natural Gas*; Washington, DC, USA, 2007; p 255.
5. IPCC. IPCC Fifth Assessment Report Synthesis Report. <http://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/> (accessed 11.03.2015).
6. EPA. A students guide to global climate change. <http://www.epa.gov/climatestudents/index.html> (accessed 18.03.2015).
7. Tissot, B. P.; Welte, D. H., *Petroleum formation and occurrence*. Second Revised and Enlarged ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo: Tyskland, 1984; p 7-11.
8. IEA. *World Energy Investment Outlook*; Paris, Frankrike, 2014.
9. Miljøstatus. Globalt klimasamarbeid. <http://www.miljostatus.no/klimaforhandlinger> (accessed 12.03.2015).
10. Zidanšek, A.; Blinc, R.; Jeglič, A.; Kabashi, S.; Bekteshi, S.; Šlaus, I., Climate changes, biofuels and the sustainable future. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (16), 6980-6983.
11. Lie, Ø. Svensk solkraftverk hveder å være verdens mest effektive. http://www.tu.no/kraft/2015/05/19/svensk-solkraftverk-hevder-a-vare-verdens-mest-effektive?utm_source=newsletter-2015-05-19&utm_medium=email&utm_campaign=newsletter (accessed 19.05.2015).
12. Clark, J. H.; Deswarte, F. E. I., *Introduction to chemicals from biomass*. Wiley: Chichester, 2008.
13. Biofuels Association of Australia. What is Biomass? <http://www.biofuelsassociation.com.au/what-is-biomass> (accessed 20.04.2015).
14. Mohr, A.; Raman, S., Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. *Energy Policy* **2013**, *63* (0), 114-122.
15. Algieri, B., The influence of biofuels, economic and financial factors on daily returns of commodity futures prices. *Energy Policy* **2014**, *69* (0), 227-247.
16. Ajanovic, A., Biofuels versus food production: Does biofuels production increase food prices? *Energy* **2011**, *36* (4), 2070-2076.
17. Monteiro, N.; Altman, I.; Lahiri, S., The impact of ethanol production on food prices: The role of interplay between the U.S. and Brazil. *Energy Policy* **2012**, *41* (0), 193-199.
18. IPCC. *IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*; Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2011; p 1075.
19. Flacke, M., *Jatropha - Vidunderplante og problem*. Universitetet i Oslo, Oslo, 2009.
20. Chhetri, A. B.; Tango, M. S.; Budge, S. M.; Watts, K. C.; Islam, M. R., Non-Edible Plant Oils as New Sources for Biodiesel Production. *International Journal of Molecular Sciences* **2008**, *9* (2), 169-180.

21. Hakeem, K. R.; Rashid, U.; Jawaid, M., *Biomass and Bioenergy Applications*. Springer International Publishing (Online): Cham, Sveits, 2014; p 31-367.
22. Ritter, S. K., Lignocellulose: A Complex Biomaterial. *Chemical & Engineering News Archive* **2008**, *86* (49), 4.
23. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* **2006**, *20* (3), 848-889.
24. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S., *Organic chemistry*. 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 2012.
25. Brown, R. C.; Stevens, C., *Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2011.
26. Ochoa-Villarreal, M.; Aispuro-Hernández, E.; Martínez-Téllez, M. A.; Vargas-Arispuro, I. Plant Cell Wall Polymers: Function, Structure and Biological Activity of Their Derivatives. <http://www.intechopen.com/books/polymerization/plant-cell-wall-polymers-function-structure-and-biological-activity-of-their-derivatives> (accessed 22.04.2015).
27. The University of Waikato. Plant Structure & Function. <http://sci.waikato.ac.nz/farm/content/plantstructure.html> (accessed 22.04.2015).
28. Kleinert, M.; Barth, T., Phenols from Lignin. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, *31* (5), 736-745.
29. Jørgensen, H.; Kristensen, J. B.; Felby, C., Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2007**, *1* (2), 119-134.
30. Li, J.; Henriksson, G.; Gellerstedt, G., Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresource Technology* **2007**, *98* (16), 3061-3068.
31. Holmelid, B.; Kleinert, M.; Barth, T., Reactivity and reaction pathways in thermochemical treatment of selected lignin-like model compounds under hydrogen rich conditions. *Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *98*, 37-44.
32. Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M., The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (6), 3552-3599.
33. Speight, J. G., Chapter 10 - Refinery of the Future. In *The Refinery of the Future*, William Andrew Publishing: Boston, 2011; pp 315-340.
34. CRIP-Biorefinery. From the Process Engineering To the Biorefinery. http://www.groupe.polymtl.ca/crip/en/bio_3rdgen.php (accessed 22.04.2015).
35. U.S. Department of Energy. Biorefineries Overview. http://cta.ornl.gov/bedb/biorefineries/Biorefineries_Overview.shtml (accessed 27.04.2015).
36. Kleinert, M.; Barth, T., Towards a Lignocellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (2), 1371-1379.
37. Huang, Y.-B.; Fu, Y., Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. *Green Chemistry* **2013**, *15* (5), 1095-1111.
38. Yang, B. B.; Yang, Z. Z.; Dai, S. S.-Y.; Ding, C. E. C., Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass. *Biofuels* **2011**, *2* (4), 421-450.
39. Barth, T.; Kleinert, M., Motor Fuels From Biomass Pyrolysis. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, *31* (5), 773-781.

40. Kleinert, M.; Gasson, J. R.; Barth, T., Optimizing solvolysis conditions for integrated depolymerisation and hydrodeoxygenation of lignin to produce liquid biofuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *85* (1–2), 108-117.
41. Furimsky, E., Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *199* (2), 147-190.
42. Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Tyskland, 2007.
43. Rothenberg, G., Catalysis: The best of both worlds. *Nat Chem* **2010**, *2* (1), 9-10.
44. Grange, P.; Vanhaeren, X., Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catalysis Today* **1997**, *36* (4), 375-391.
45. Wang, H. M.; Male, J.; Wang, Y., Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds. *Acs Catal* **2013**, *3* (5), 1047-1070.
46. Gaylord Chemical Company, L. L. C. An Overview of Catalyst Sulfiding. <http://www.gaylordchemical.com/uploads/images/pdfs/literature/205B.pdf> (accessed 19.05.2015).
47. Nortvedt, R.; Brakstad, F.; Kvalheim, O. M.; Lundstedt, T., *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri*. Tidsskriftforlaget Kjemi: Oslo, 1996; p 53-106.
48. Feedipedia. Rice Straw. <http://www.feedipedia.org/node/11646> (accessed 13.04.2015).
49. Weyland. Technology. <http://weyland.no/technology/> (accessed 13.04.2015).
50. Parr Instrument Company. Series 4740-4742 High Pressure/High Temperature Pressure Vessels, 25-75 mL. <http://www.parrinst.com/products/non-stirred-pressure-vessels/series-4740-25-75-ml-hpht-vessels/specifications-15/> (accessed 23. februar 2015).
51. Miller, J. M., *Chromatography : concepts and contrasts*. 2nd ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2005.
52. The MTP Group of University Twente. AMM Project "Organic Materials": a "Hands-on" Laboratory Course. <http://www.mtpgroup.nl/amm-laboratory-course.aspx> (accessed 24.04.2015).
53. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*. 8th ed.; W. H. Freeman: NY, USA, 2010.
54. Agilent Technologies. Conventional GPC Polymers and Molecular Weight. http://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/1.Introducci%C3%B3n_a_las_t%C3%A9cnicas_convencionales_de_GPC.pdf (accessed 09.04.2015).
55. Lampman, G. M.; Pavia, D. L.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R., *Spectroscopy*. Fourth ed.; Mary Finch: USA, 2009.
56. Cambridge Isotope Laboratories, Inc. NMR Solvent Data Chart. http://www2.chem.umd.edu/nmr/reference/isotope_solvent.pdf (accessed 09.03.2015).
57. Gellerstedt, G.; Li, J. B.; Eide, I.; Kleinert, M.; Barth, T., Chemical Structures Present in Biofuel Obtained from Lignin. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (6), 4240-4244.
58. Speight, J. G., *The chemistry and technology of petroleum*. 4th ed.; CRC Press: Boca Raton, Fla., 2007; p 945 s.
59. Gasson, J., Exploring the potential of the Lignin-to-Liquid conversion process for production of motor fuels and chemicals. Universitetet i Bergen, Bergen, 2009.
60. Løhre, C., Effekten av reaksjonsbetingelser og reaksjonsmedium har på utbytte og sammensetning av biooljer fra lignin. Universitetet i Bergen, Bergen, 2012.

Vedlegg

Vedlegg A: Forsøksserie 1

Navn	Beskrivelse	Lignin [g]	Vann [g]	HCOOH [g]	Kat [g]	Total [g]
SAL1	sAL 6t/340°C	2,005	5,041	3,075	0,1940	10,315
NMAL2	NiMoAL 6t/340°C	2,072	5,042	3,092	0,1940	10,400
HNMAA-1	H-NiMoAA 2t/300°C	2,007	5,072	3,065	0,2080	10,352
HNMAA-2	H-NiMoAA 6t/340°C	1,999	4,957	3,047	0,2022	10,205

Navn	Gass [g]	Koks [g]	Olje [g]	Oljeutbytte %	Koksutbytte %	Gass %
SAL1	2,9	0,60	1,44	71,8	29,8	28,1
NMAL2	3,1	0,68	1,07	51,6	32,7	29,8
HNMAA-1	2,7	2,34	0,59	29,5	116,8	26,1
HNMAA-2	2,9	0,52	1,13	56,7	25,8	28,4

Navn	Massegjenvinning %	Massebalanse %	% Vanngjenvinning	Vannfase pH
SAL1	100	80	71,5	3-4
NMAL2	80	70	38,3	3-4
HNMAA-1	150	80	49,8	3-4
HNMAA-2	80	60	24,7	4

Vedlegg B: Forsøksserie 2

Navn	Lignin [g]	EtOH [g]	HCOOH [g]	Kat [g]	Total [g]	Gass [g]	Koks [g]	Olje [g]
HNMCA1	2,003	1,991	1,554	0,2040	5,752	1,7	0,55	1,45
HNMZr1	2,033	2,021	1,510	0,1481	5,712	1,7	0,93	1,01
NMAL4	2,016	2,005	1,560	0,1999	5,781	1,8	0,78	1,06
NMAL-4-2	2,052	2,003	1,509	0,2064	5,770	1,6	0,50	1,07
SAL4	2,036	2,018	1,560	0,1989	5,813	1,7	0,73	0,87
SAL4-2	2,025	2,027	1,523	0,1969	5,772	1,6	0,63	0,81
HNMAL4-1	2,019	2,018	1,494	0,2020	5,733	1,7	0,54	1,16
HNMAL4-2	2,041	2,050	1,592	0,2004	5,883	1,8	0,47	1,30
HNMAL4-3	1,988	2,014	1,543	0,1986	5,744	1,5	0,96	0,54
HNMAL4-4	2,008	2,017	1,489	0,2044	5,719	1,5	1,02	0,47
HNMZa5-1	2,031	2,012	1,492	0,2016	5,737	1,8	0,33	1,35
HNMZa5-2	2,026	2,018	1,523	0,2008	5,768	1,8	0,38	1,26

Navn	Oljeutbytte %	Koksutbytte %	Gass %	Massegjenvinning %	Massebalanse %
HNMCA1	72,51	27,64	29,6	100,1	68,0
HNMZr1	49,75	45,95	29,8	95,7	66,4
NMAL4	52,49	38,92	31,1	91,4	66,5
NMAL-4-2	52,06	24,31	27,7	76,4	58,5
SAL4	42,68	35,70	29,2	78,4	60,1
SAL4-2	40,12	30,96	27,7	71,1	56,1
HNMAL4-1	57,65	26,67	29,7	84,3	62,9
HNMAL4-2	63,81	23,25	30,6	87,1	64,2
HNMAL4-3	27,39	48,53	26,1	75,9	55,8
HNMAL4-4	23,52	50,92	26,2	74,4	55,9
HNMZa5-1	66,65	16,15	31,4	82,8	64,2
HNMZa5-2	62,27	18,72	31,2	81,0	63,1

Vedlegg C: Forsøksserie 3

C.1 Produktutbytter

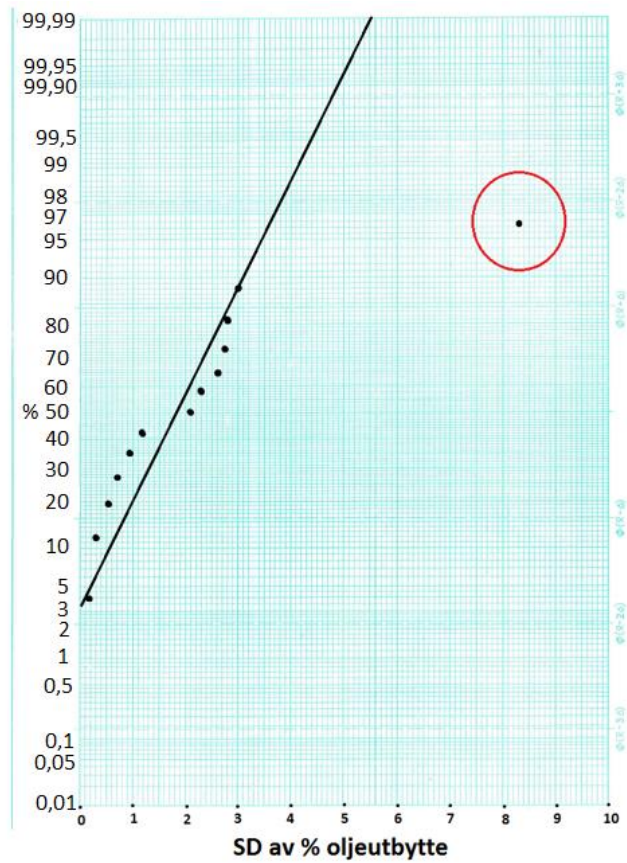
C.1.1: Eksperimentparalleller med utbytter:

Navn	Eksperiment	Lignin [g]	EtOH [g]	HCOOH [g]	Kat [g]	Total [g]	Gass [g]	Koks [g]	Olje [g]
SAL4-1	sAL	2,000	2,504	1,523	0,1994	6,226	1,6	0,53	0,98
SAL4-2	sAL	2,010	2,495	1,579	0,1992	6,283	1,6	0,55	1,05
NMAL3-1	NiMoAL	2,034	2,494	1,485	0,2006	6,214	1,7	0,46	1,21
NMAL3-2	NiMoAL	2,008	2,507	1,548	0,2003	6,263	1,8	0,46	1,20
HNMAL4-1	H-NiMoAL	2,045	2,513	1,507	0,2049	6,270	1,8	0,38	1,32
HNMAL4-2	H-NiMoAL	2,014	2,512	1,505	0,2038	6,235	1,8	0,42	1,27
HNMAL4-3	H-NiMoAL 10/300	2,002	2,520	1,501	0,1991	6,222	1,5	0,59	0,98
HNMAL4-4	H-NiMoAL 10/300	2,000	2,507	1,503	0,2024	6,212	1,5	0,59	1,06
ZA3-1	sZA	2,028	2,497	1,499	0,2004	6,224	1,6	0,70	0,84
ZA3-2	sZA	1,994	2,494	1,512	0,2003	6,200	1,5	0,70	0,82
NMZA5-3	NiMoZA	2,000	2,499	1,500	0,1995	6,199	1,8	0,52	1,16
NMZA5-4	NiMoZA	2,028	2,536	1,526	0,2012	6,291	2,7	0,52	1,17
NMZA5-5	NiMoZA	2,023	2,500	1,495	0,2013	6,219	1,8	0,49	1,15
HNMZA5-5	H-NiMoZA	2,065	2,500	1,520	0,1989	6,284	1,9	0,38	1,29
HNMZA5-6	H-NiMoZA	2,036	2,502	1,534	0,1989	6,271	1,9	0,32	1,25
HNMZA5-3	H-NiMoZA 10/300	2,015	2,502	1,497	0,2045	6,219	1,6	0,49	0,93
HNMZA5-4	H-NiMoZA 10/300	2,004	2,543	1,515	0,2037	6,266	1,6	0,46	1,16
SAA(3+4)-1	sAA	2,012	2,499	1,560	0,2014	6,272	1,6	0,55	1,09
SAA(3+4)-2	sAA	2,004	2,503	1,514	0,2002	6,221	1,6	0,56	1,00
NMAA4-1	NiMoAA	2,009	2,518	1,571	0,2002	6,298	1,7	0,47	1,24
NMAA4-2	NiMoAA	1,999	2,513	1,504	0,1991	6,215	1,7	0,48	1,17
HNMAA4-1	H-NiMoAA	2,022	2,507	1,496	0,2014	6,226	1,8	0,36	1,32
HNMAA4-2	H-NiMoAA	1,995	2,499	1,509	0,2001	6,203	1,8	0,39	1,28
HNMAA4-3	H-NiMoAA 10/300	2,018	2,497	1,494	0,1979	6,207	1,5	0,56	1,07
HNMAA4-4	H-NiMoAA 10/300	2,007	2,502	1,480	0,2015	6,191	1,5	0,52	0,99
Non-Cat	Ikke-katalysert	2,015	2,510	1,504		6,029	1,5	0,61	0,84
Non-Cat2	Ikke-katalysert	2,012	2,506	1,488		6,006	1,5	0,73	0,76

Navn	Oljeutbytte %	SD	Koksutbytte %	SD	Gass %	Massegjenvinning %	Massebalanse %
SAL4-1	49,2	2,1	26,7	0,5	25,7	75,9	53,3
SAL4-2	52,2		27,4		25,5	79,6	54,1
NMAL3-1	59,5	0,3	22,8	0,1	27,4	82,3	57,5
NMAL3-2	59,9		23,0		28,7	82,9	58,5
HNMAL4-1	64,5	1,2	18,5	1,6	28,7	83,0	59,1
HNMAL4-2	62,9		20,7		28,9	83,6	59,1
HNMAL4-3	49,0	2,8	29,3	0,3	24,1	78,4	52,5
HNMAL4-4	52,9		29,7		24,1	82,6	54,0
ZA3-1	41,2	0,2	34,7	0,2	25,7	75,9	53,7
ZA3-2	41,0		34,9		24,2	76,0	51,8
NMZA5-3	58,2	1,0	26,0	1,2	29,0	84,2	59,4
NMZA5-4	57,5		25,5		42,9	83,0	72,9
NMZA5-5	56,8		24,3		28,9	81,1	58,6
HNMZA5-5	62,3	0,5	18,6	1,9	30,2	80,9	60,0
HNMZA5-6	61,5		15,9		30,3	77,4	58,6
HNMZA5-3	46,2	8,3	24,4	1,1	25,7	70,6	51,9
HNMZA5-4	58,0		22,9		25,5	80,8	54,6
SAA(3+4)-1	54,0	2,8	27,1	0,7	25,5	81,1	54,7
SAA(3+4)-2	50,0		28,1		25,7	78,1	54,1
NMAA4-1	61,8	2,3	23,6	0,3	27,0	85,5	57,4
NMAA4-2	58,6		24,1		27,4	82,6	57,1
HNMAA4-1	65,3	0,7	17,7	1,4	28,9	83,0	59,1
HNMAA4-2	64,3		19,6		29,0	83,9	59,2
HNMAA4-3	53,0	2,6	27,9	1,3	24,2	80,9	53,7
HNMAA4-4	49,3		26,1		24,2	75,4	51,9
Non-Cat	41,9	3,0	30,4	4,1	24,9	72,3	49,0
Non-Cat2	37,6		36,1		25,0	73,8	49,7
Gjennomsnitt		1,6		1,1			

C.1.2: Normalplott av standardavvik for % oljeutbytte:

Ekspériment	Sortert SD for % oljeutbytte	Tildeling av prosent (100/13)
sZA	0,15517477	3,8
NiMoAL	0,284077331	11,5
H-NiMoZA	0,542934708	19,2
H-NiMoAA	0,711166533	26,9
NiMoZA	0,950081674	34,6
H-niMoAL	1,182902431	42,3
sAL	2,138364783	50,0
NiMoAA	2,306881179	57,7
H-NiMoAA 10/300	2,620040684	65,4
H-NiMoAL 10/300	2,753502768	73,1
sAA	2,793943453	80,8
Ikke-kat	3,009872018	88,5
H-NiMoZA 10/300	8,312527843	96,2
Totalt antall: 13		



C.2 Elementanalyse

C.2.1: Rådata fra elementanalysen av oljeprøvene:

Navn	Vekt	C/N	N (w%)	C (w%)	S (w%)	H (w%)	O (w%)
NonCat-1a	4,2020	55,650	1,369	76,190	0,040	7,864	14,537
NonCat-1b	4,9140	58,450	1,302	76,080	0,071	7,848	14,699
NonCat-2a	5,1790	59,130	1,298	76,770	0,084	7,891	13,957
NonCat-2b	4,4660	55,670	1,376	76,630	0,068	8,040	13,886
SAL4-1a	4,9320	64,230	1,211	77,760	0,044	7,621	13,364
SAL4-1b	5,0220	63,900	1,178	75,300	0,091	7,391	16,040
SAL4-2a	5,5720	70,470	1,094	77,070	0,077	7,777	13,982
SAL4-2b	4,9090	66,860	1,150	76,900	0,075	7,729	14,146
NMAL3-1A	5,0200	67,350	1,152	77,590	0,070	8,019	13,169
NMAL3-1c	7,0390	80,730	0,960	77,470	0,054	8,030	13,486
NMAL3-2A	4,7240	66,060	1,180	77,930	0,058	7,810	13,022
NMAL3-2b	6,1880	72,190	1,078	77,850	0,080	7,646	13,346
HNMAL4-1c	5,5980	73,800	1,038	76,590	0,030	8,129	14,213
HNMAL4-1b	5,1840	69,250	1,111	76,950	0,044	7,735	14,160
HNMAL4-2a	5,5680	71,210	1,078	76,760	0,066	7,815	14,281
HNMAL4-2b	4,6860	69,270	1,109	76,840	0,064	7,847	14,140
HNMAL4-3a3	6,0710	71,850	1,030	74,020	0,050	7,563	17,337
HNMAL4-3b3	9,3440	79,560	0,935	74,350	0,044	7,335	17,336
HNMAL4-4a3	4,9170	65,700	1,139	74,850	0,003	7,902	16,106
HNMAL4-4b3	4,5500	63,640	1,173	74,680	0,033	7,849	16,265
SAA-1a	4,0870	61,710	1,236	76,300	0,046	7,513	14,905
SAA-1b	5,3610	71,220	1,070	76,240	0,078	7,565	15,047
SAA-2a	5,9940	70,340	1,108	77,920	0,052	7,613	13,307
SAA-2b	7,6270	75,670	1,027	77,710	0,062	7,610	13,591
NMAA4-1a	6,0410	76,390	0,993	75,820	0,028	7,784	15,375
NMAA4-1b	5,6270	73,650	1,029	75,800	0,030	7,800	15,341
NMAA4-2a	5,3710	70,670	1,085	76,650	0,026	7,797	14,442
NMAA4-2b	5,4570	73,700	1,040	76,670	0,059	7,728	14,503
HNMAA4-1a	6,2690	74,420	1,027	76,390	0,167	7,847	14,569
HNMAA4-1b	5,5890	74,320	1,028	76,440	0,083	8,214	14,235
HNMAA4-1c	5,8230	73,000	1,047	76,450	0,050	8,040	14,413
HNMAA4-2a	4,7240	68,370	1,121	76,660	0,030	7,885	14,304
HNMAA4-2b	5,6820	69,760	1,096	76,440	0,550	7,681	14,233
HNMAA4-3a3	8,0070	83,680	0,873	73,020	0,030	7,074	19,003
HNMAA4-3b3	6,5020	79,550	0,917	72,980	0,030	7,171	18,902
HNMAA4-4a3	4,2190	62,250	1,185	73,770	0,022	7,292	17,731
HNMAA4-4b3	4,4970	61,800	1,202	74,290	0,057	7,416	17,035
ZA3-1a	4,5440	55,740	1,382	77,020	0,064	8,142	13,392
ZA3-1b	5,2930	61,270	1,257	76,990	0,062	7,566	14,125
ZA3-1c	4,1370	56,840	1,358	77,210	0,105	8,271	13,056
ZA3-2a	4,6860	59,840	1,278	76,490	0,058	7,771	14,403
ZA3-2b	5,1220	60,880	1,258	76,600	0,066	7,686	14,390
NMZA5-3a	5,0140	66,140	1,161	76,780	0,032	8,199	13,828
NMZA5-3b	4,9990	65,140	1,180	76,880	0,028	8,170	13,742
NMZA5-4a	4,6960	64,230	1,201	77,130	0,020	8,175	13,474
NMZA5-4b	8,0610	74,720	1,031	77,030	0,049	8,025	13,865
HNMZA-6a	5,831	64,5	1,191	76,79	0,02	7,824	14,175
HNMZA-6b	4,064	56,36	1,362	76,79	0,02	7,824	14,004
HNMZA-5a	6,9610	74,850	1,003	75,110	0,023	7,872	15,992
HNMZA-5b	4,4510	63,950	1,171	74,890	0,010	8,284	15,645
HNMZA-5c	5,2020	87,290	0,837	73,070	0,051	7,728	18,314
HNMZA5-4a3	6,6690	71,460	1,024	73,160	0,042	7,629	18,145
HNMZA5-4b3	8,8660	74,340	0,989	73,490	0,024	7,589	17,908
HNMZA5-3a3	5,1060	72,420	1,018	73,690	0,014	7,760	17,518
HNMZA5-3b3	5,3110	83,980	0,869	72,980	0,032	7,566	18,553
Gjennomsnitt				76,004		7,781	15,035

C.2.2: Beregninger av H/C- og O/C-ratioer for oljene:

Navn	H (mol)	C (mol)	O (mol)	H/C-ratio	O/C-ratio		avg O/C	avg H/C
NonCat-1a	0,328	0,267	0,038	1,22992653	0,14323246		non-cat	
NonCat-1b	0,383	0,311	0,045	1,22919881	0,14503804		0,14	1,23
NonCat-2a	0,405	0,331	0,045	1,22482528	0,13647879		StdAv	0,01
NonCat-2b	0,356	0,285	0,039	1,25023272	0,13603259			0,00
SAL4-1a	0,373	0,319	0,041	1,16785614	0,12901638		sAL	
SAL4-1b	0,368	0,315	0,050	1,16961213	0,15990941		0,14	1,18
SAL4-2a	0,430	0,358	0,049	1,20243159	0,13619105		StdAv	0,02
SAL4-2b	0,376	0,314	0,043	1,1976519	0,13809309			0,01
NMAL3-1A	0,399	0,324	0,041	1,2315388	0,12741239		NiMoAL	
NMAL3-1c	0,561	0,454	0,059	1,23513841	0,13068153		0,13	1,21
NMAL3-2A	0,366	0,307	0,038	1,19420806	0,12544046		StdAv	0,03
NMAL3-2b	0,469	0,401	0,052	1,17033264	0,12869365			0,00
HNMAL4-1c	0,451	0,357	0,050	1,26473254	0,13930872		H-NiMoAL	
HNMAL4-1b	0,398	0,332	0,046	1,19780282	0,13813994		0,14	1,22
HNMAL4-2a	0,432	0,356	0,050	1,21318674	0,13966522		StdAv	0,03
HNMAL4-2b	0,365	0,300	0,041	1,21688611	0,1381423			0,00
HNMAL4-3a3	0,456	0,374	0,066	1,21752716	0,17582859		H-NiMoAL 10/300	
HNMAL4-3b3	0,680	0,578	0,101	1,17558161	0,17503808		0,17	1,23
HNMAL4-4a3	0,385	0,306	0,049	1,25799484	0,16153272		StdAv	0,04
HNMAL4-4b3	0,354	0,283	0,046	1,25240173	0,16349873			0,01
SAA-1a	0,305	0,260	0,038	1,17333625	0,14664662		sAA	
SAA-1b	0,402	0,340	0,050	1,1823871	0,14816023		0,14	1,17
SAA-2a	0,453	0,389	0,050	1,16423466	0,12820231		StdAv	0,01
SAA-2b	0,576	0,493	0,065	1,16692082	0,13129226			0,01
NMAA4-1a	0,467	0,381	0,058	1,22335552	0,1522285		NiMoAA	
NMAA4-1b	0,435	0,355	0,054	1,22619357	0,15193194		0,15	1,22
NMAA4-2a	0,415	0,343	0,048	1,21212948	0,14144246		StdAv	0,01
NMAA4-2b	0,418	0,348	0,049	1,20108928	0,14200283			0,01
HNMAA4-1a	0,488	0,399	0,057	1,22405458	0,14317192		H-NiMoAA	
HNMAA4-1b	0,455	0,356	0,050	1,28046484	0,13979815		0,14	1,24
HNMAA4-1c	0,464	0,371	0,052	1,25317637	0,14152772		StdAv	0,04
HNMAA4-2a	0,370	0,302	0,042	1,22565015	0,14007264			0,00
HNMAA4-2b	0,433	0,362	0,051	1,19737649	0,13977851			
HNMAA4-3a3	0,562	0,487	0,095	1,15440146	0,19536419		H-NiMoAA 10/300	
HNMAA4-3b3	0,470	0,399	0,077	1,17787856	0,19235018		0,19	1,17
HNMAA4-4a3	0,305	0,259	0,047	1,17787856	0,18043387		StdAv	0,01
HNMAA4-4b3	0,331	0,278	0,048	1,18952343	0,17213786			0,01
ZA3-1a	0,367	0,291	0,038	1,25968287	0,13052886		sZA	
ZA3-1b	0,397	0,339	0,047	1,17102362	0,1377269		0,14	1,22
ZA3-1c	0,339	0,266	0,034	1,27649203	0,12694079		StdAv	0,05
ZA3-2a	0,361	0,298	0,042	1,21061454	0,14135557			0,01
ZA3-2b	0,391	0,327	0,046	1,19565325	0,14102518			
NMZA5-3a	0,408	0,321	0,043	1,27246668	0,13519975		NiMoZA	
NMZA5-3b	0,405	0,320	0,043	1,26631666	0,13418414		0,13	1,26
NMZA5-4a	0,381	0,302	0,040	1,26298464	0,1311408		StdAv	0,01
NMZA5-4b	0,642	0,517	0,070	1,24142013	0,13512154			0,00
HNMZA-6a	0,453	0,373	0,052	1,21410938	0,13857441		H-NiMoZA	
HNMZA-6b	0,315	0,260	0,036	1,21410938	0,13690271		0,16	1,25
HNMZA-5a	0,544	0,435	0,070	1,24888072	0,15983417		StdAv	0,05
HNMZA-5b	0,366	0,278	0,044	1,31810467	0,15682538			0,01
HNMZA-5c	0,399	0,316	0,060	1,26026433	0,18815195			
HNMZA5-4a3	0,505	0,406	0,076	1,24258915	0,18618638		H-NiMoZA 10/300	
HNMZA5-4b3	0,668	0,542	0,099	1,23052359	0,18292938		0,18	1,24
HNMZA5-3a3	0,393	0,313	0,056	1,25483552	0,17845988		StdAv	0,01
HNMZA5-3b3	0,399	0,323	0,062	1,23536734	0,19084242			0,01
		Gjennomsnit	Ikke-kat	1,23	0,14		Gjennomsnittlig standardavvik	
			6t/340°C	1,22	0,14		0,02	0,01
			10t/300°C	1,21	0,18			

C.2.3: Elementanalyse og beregninger av H/C- og O/C-ratioer for koksene uten å ta hensyn til katalysatorinnhold:

Navn	Vekt	C/N	N (w%)	C (w%)	S (w%)	H (w%)	O (w%)
Char-Non-cat-1a	8,325	75,5	0,625	47,2	0,035	3,829	48,311
Char-Non-cat-1b	5,345	75,85	0,677	51,35	0,014	4,06	43,899
Char-Non-cat-2a	4,142	74,03	0,701	51,91	0,045	4,266	43,078
Char-Non-cat-2b	5,169	72,62	0,649	47,1	0,094	3,946	48,211
Char-ZA-2a	4,741	75,21	0,528	39,67	0,015	3,196	56,591
Char-ZA-2b	5,992	74,17	0,53	39,35	0,073	2,867	57,18
Char-ZA-2c	6,284	75,89	0,493	37,39	0,025	2,965	59,127
Char-ZA-1a	7,531	75,49	0,563	42,51	0,074	3,391	53,462
Char-ZA-1b	8,071	74,5	0,508	37,85	0,039	3,091	58,512
Char-NMZA-3a	5,037	63,27	0,553	35	0,379	2,574	61,494
Char-NMZA-3b	6,524	63,64	0,537	34,2	0,451	2,726	62,086
Char-NMZA-4a	5,736	55,34	0,363	20,11	0,476	2,284	76,767
Char-NMZA-4b	5,411	50,79	0,326	16,57	0,625	2,38	80,099
Char-HNMZA-5a	4,416	52,64	0,306	16,11	0,376	3,057	80,151
Char-HNMZA-5b	7,291	53,43	0,313	16,71	0,464	1,771	80,742
Char-HNMZA-6a	6,987	33,45	0,153	5,103	0,813	1,851	92,08
Char-HNMZA-6b	7,958	34,66	0,142	4,935	0,747	1,697	92,479
Char-HNMZA300-3a	6,474	55,8	0,419	23,37	0,441	2,366	73,404
Char-HNMZA300-3b	8,635	60,04	0,409	24,58	0,441	2,145	72,425
Char-HNMZA300-4a	5,786	60,93	0,38	23,13	0,474	2,381	73,635
Char-HNMZA300-4b	7,428	59,56	0,386	23	0,463	2,008	74,143
Char-HNMAL-1a	6,505	23,53	0,46	10,82	0,288	1,986	86,446
Char-HNMAL-1b	5,789	22,66	0,469	10,62	0,269	2,215	86,427
Char-HNMAL-2a	7,388	33,22	0,504	16,74	0,304	1,764	80,688
Char-HNMAL-2b	7,156	34,97	0,483	16,89	0,298	1,81	80,519
Char-HNMAA-1a	6,508	22,06	0,451	9,938	0,314	1,994	87,303
Char-HNMAA-1b	7,627	22,66	0,454	10,28	0,342	1,745	87,179
Char-HNMAA-2a	6,399	28,79	0,432	12,44	0,322	2,051	84,755
Char-HNMAA-2b	7,657	30,13	0,431	12,99	0,323	1,761	84,495

Navn	H (mol)	C (mol)	O (mol)	H/C-ratio	O/C-ratio	avg O/C	avg H/C		
Char-Non-cat-1a	0,316	0,327	0,251	0,96666725	0,76836691	Ikke-katalysert koks			
Char-Non-cat-1b	0,215	0,229	0,147	0,9421482	0,6417691		0,97	0,70	
Char-Non-cat-2a	0,175	0,179	0,112	0,97927228	0,62297286		StdAv	0,08	0,02
Char-Non-cat-2b	0,202	0,203	0,156	0,99832009	0,76840442				
Char-ZA-2a	0,150	0,157	0,168	0,96001542	1,07090215	sZA koks			
Char-ZA-2b	0,170	0,196	0,214	0,86819363	1,09084749		0,94	1,09	
Char-ZA-2c	0,185	0,196	0,232	0,94493704	1,18712104		StdAv	0,09	0,04
Char-ZA-1a	0,253	0,267	0,252	0,95053984	0,94410157				
Char-ZA-1b	0,248	0,254	0,295	0,97312081	1,16049609				
Char-NMZA-3a	0,129	0,147	0,194	0,87634303	1,31895301	NiMoZA koks			
Char-NMZA-3b	0,176	0,186	0,253	0,94980267	1,36280023		1,22	2,29	
Char-NMZA-4a	0,130	0,096	0,275	1,3533735	2,86567623		StdAv	1,14	0,39
Char-NMZA-4b	0,128	0,075	0,271	1,71154408	3,6288516				
Char-HNMZA-5a	0,134	0,059	0,221	2,26117168	3,73489183	H-NiMoZA koks			
Char-HNMZA-5b	0,128	0,101	0,368	1,26291974	3,62733508		2,99	8,74	
Char-HNMZA-6a	0,128	0,030	0,402	4,32229584	13,5457908		StdAv	5,85	1,47
Char-HNMZA-6b	0,134	0,033	0,460	4,09758833	14,0676188				
Char-HNMZA300-3a	0,152	0,126	0,297	1,20639538	2,35790138	H-NiMoZA 10/300 koks			
Char-HNMZA300-3b	0,184	0,177	0,391	1,03987002	2,21192934		1,13	2,34	
Char-HNMZA300-4a	0,137	0,111	0,266	1,22664079	2,38986452		StdAv	0,09	0,10
Char-HNMZA300-4b	0,148	0,142	0,344	1,04032614	2,41995306				
Char-HNMAL-1a	0,128	0,059	0,351	2,18718552	5,99766583	H-NiMoAL koks			
Char-HNMAL-1b	0,127	0,051	0,313	2,48532308	6,10927317		1,80	4,83	
Char-HNMAL-2a	0,129	0,103	0,373	1,25567361	3,61841288		StdAv	1,42	0,63
Char-HNMAL-2b	0,129	0,101	0,360	1,2769755	3,57876636				
Char-HNMAA-1a	0,129	0,054	0,355	2,39089113	6,59469627	H-NiMoAA koks			
Char-HNMAA-1b	0,132	0,065	0,416	2,02272087	6,36624564		2,00	5,74	
Char-HNMAA-2a	0,130	0,066	0,339	1,96462162	5,11457523		StdAv	0,87	0,32
Char-HNMAA-2b	0,134	0,083	0,404	1,61541401	4,88299728				

Gjennomsnittlig standardavvik for sZA og Ikke-kat		
	0,09	0,03

C.2.4: Beregning av H/C- og O/C-ratio for sZA koksen med hensyn til katalysatorinnhold. Det ble også utført en Dixon test av analyseresultatene for sZA koksen:

Navn	Vekt	C/N	N (w%)	C (w%)	S (w%)	H (w%)	Kat (w%)	O (w%)	%N,C,S,H
Char-ZA-2a	4,7410	75,210	0,528	39,670	0,015	3,196	23,1	33,491	100,000
Char-ZA-2b	5,992	74,17	0,53	39,35	0,073	2,867	23,1	34,080	100,000
Char-ZA-2c	6,284	75,89	0,493	37,39	0,025	2,965	23,1	36,027	100,000
Char-ZA-1a	7,531	75,49	0,563	42,51	0,074	3,391	23,1	30,362	100,000
Char-ZA-1b	8,071	74,5	0,508	37,85	0,039	3,091	23,1	35,412	100,000

Navn	H (mol)	C (mol)	O (mol)	H/C-ratio	O/C-ratio
Char-ZA-2a	0,150	0,157	0,099	0,96	0,63
Char-ZA-2b	0,170	0,196	0,128	0,87	0,65
Char-ZA-2c	0,185	0,196	0,142	0,94	0,72
Char-ZA-1a	0,253	0,267	0,143	0,95	0,54
Char-ZA-1b	0,248	0,254	0,179	0,97	0,70
			Gjennomsnitt	0,94	0,65

O/C koks sZA	Sortert og *100	Dixon's Q-test for O/C	
0,63	54	Gap	9,000
0,65	63	Range	18,000
0,72	65	Q	0,5
0,54	70	Q-tabell 90%	0,642
0,70	72	Q < Q-tabell og er derfor ikke en uteligger	

C.3 GPC

C.3.1: Resultater fra GPC av standardene for analyseoppsett 1:

Analyseoppsett 1

Standard	Kjent Mw (g/mol)	Peak RT (min)	SD (min)	SD (sek)	CV %	Diff RT (min)	Diff RT (sek)
S1	162	5,337	0,17	10,18	4,60	0,24	14,4
S1	162	5,097					
S2	580	4,63	0,05	2,84	1,46	0,067	4,02
S2	580	4,563					
S3	1060	4,407	0,07	4,50	2,38	0,106	6,36
S3	1060	4,513					
S4	1480	4,217	0,04	2,55	1,41	0,06	3,6
S4	1480	4,277					
Gjennomsnitt SD				5,02		2,46	

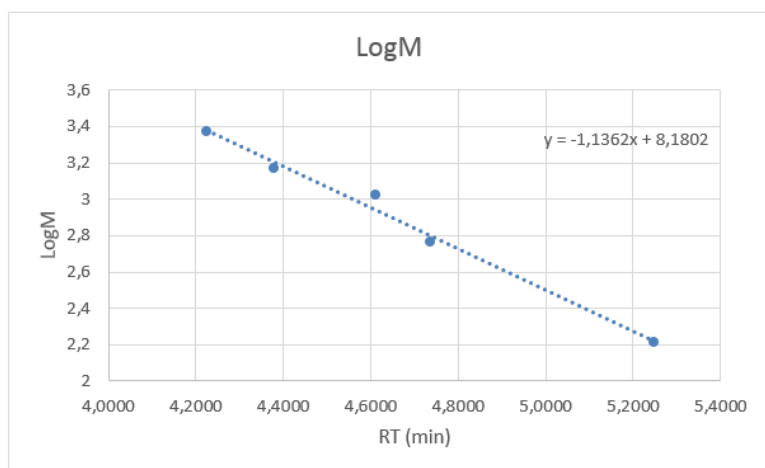
Standard	Kjent Mw (g/mol)	Snitt RT (min)	SD RT (min)	SD RT (sek)	Diff RT (min)	Diff RT (sek)
S1	162	5,217	0,17	10	0,24	14
S1	580	4,597	0,05	3	0,067	4
S2	1060	4,460	0,07	4	0,106	6
S2	1480	4,247	0,04	3	0,06	4
Gjennomsnitt				5	Gjennomsnitt	7

C.3.2: Resultater fra GPC av standardene for analyseoppsett 2:

Analyseoppsett 2

Prøve	Rt (min)	Kjent Mw
S1a	5,337	162
S1b	5,157	162
S2a	4,703	580
S2b	4,77	580
S3a	4,593	1060
S3b	4,63	1060
S4a	4,36	1480
S4b	4,397	1480
S5a	4,22	2360
S5b	4,233	2360

Prøve	Snitt RT (min)	SD (min)	SD (sek)	LogM
S1	5,2470	0,127	7,6	2,20951501
S2	4,7365	0,047	2,8	2,76342799
S3	4,6115	0,026	1,6	3,02530587
S4	4,3785	0,026	1,6	3,17026172
S5	4,2265	0,009	0,6	3,372912



Prøve	RT (min)	LogM	Mw (g/mol)
NON-CAT 1b	4,973	2,5298774	338,7

C.3.3: Resultater fra GPC av oljeprøvene:

Prøve	Retensjonstid	Kalk logM	Kalk Mw
NON-CAT 1a	4,870	2,548	353,552
NON-CAT 1b	4,973	2,530	338,749
SAL4-1	4,793	2,626	422,743
SAL4-2	4,810	2,609	406,386
NMAL3-1	4,767	2,652	449,042
NMAL3-2	4,853	2,566	367,782
HNMAL4-1	4,770	2,649	445,926
HNMAL4-2	4,847	2,572	372,940
HNMAL4-3	4,773	2,646	442,832
HNMAL4-4	4,797	2,622	418,836
SAA-1	4,830	2,589	387,951
SAA-2	4,843	2,576	376,419
NMAAA-1	4,857	2,562	364,383
NMAAA-2	4,807	2,612	409,226
HNMMAA-1	4,853	2,566	367,782
HNMMAA-2	4,783	2,636	432,671
HNMMAA-3	4,760	2,659	456,398
HNMMAA-4	4,790	2,629	425,697
ZA3-1	4,823	2,596	394,306
ZA3-2	4,897	2,521	332,074
NMZAS-3	4,847	2,572	372,940
NMZAS-4	4,890	2,528	337,513
HNMZAS-5	4,777	2,642	438,739
HNMZAS-6	4,813	2,606	403,566
COV HNMZAS-6	4,767	2,652	449,042
COV HNMZAS-5	4,853	2,566	367,782
HNMZAS-3	4,750	2,669	467,116
HNMZAS-4	4,753	2,666	463,875

*) Analysert i et annet eksperimentelt oppsett og derfor beregnet fra en annen standardkurve.

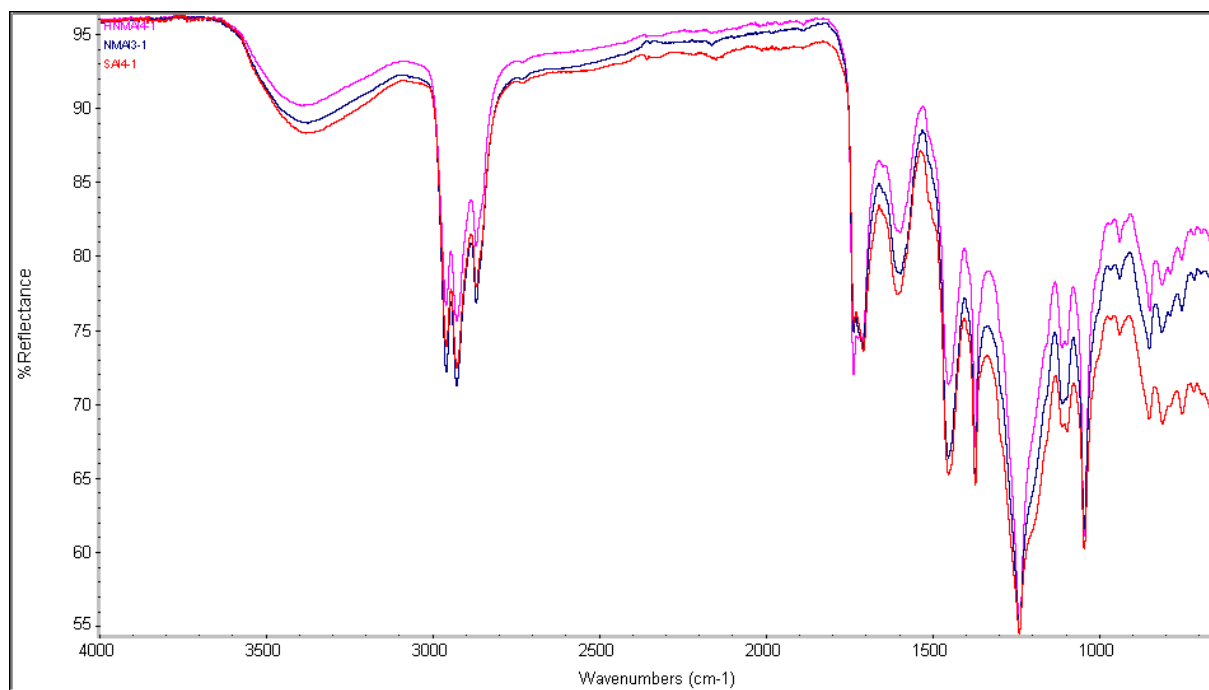
Prøve	Snitt RT (min)	Standardavvik	log M	Kalk Mw	Standardavvik Mw
Ikke-kat	4,92*	0,07*	-	346**	10
SAL	4,80	0,01	2,61751	414	12
SAA	4,84	0,01	2,58222	382	8
SZA	4,86	0,05	2,55853	362	44
NiMoAL	4,81	0,06	2,60894	406	57
NiMoAA	4,83	0,04	2,58676	386	32
NiMoZA	4,87	0,03	2,54997	355	25
H-NiMoAL	4,81	0,05	2,61045	408	52
H-NiMoAA	4,82	0,05	2,60087	399	46
H-NiMoZA	4,80	0,03	2,62406	421	25
H-NiMoAL 10/300	4,79	0,02	2,63414	431	17
H-NiMoAA 10/300	4,78	0,02	2,64422	441	22
H-NiMoZA 10/300	4,75	0,00	2,66791	465	2
Gjennomsnitt		0,03	Gjennomsnitt	401	27

*) Verdier beregnet fra et annet analyseoppsett enn de andre retensjonstidene. NON-CAT 1a har blitt utelatt fra beregningene.

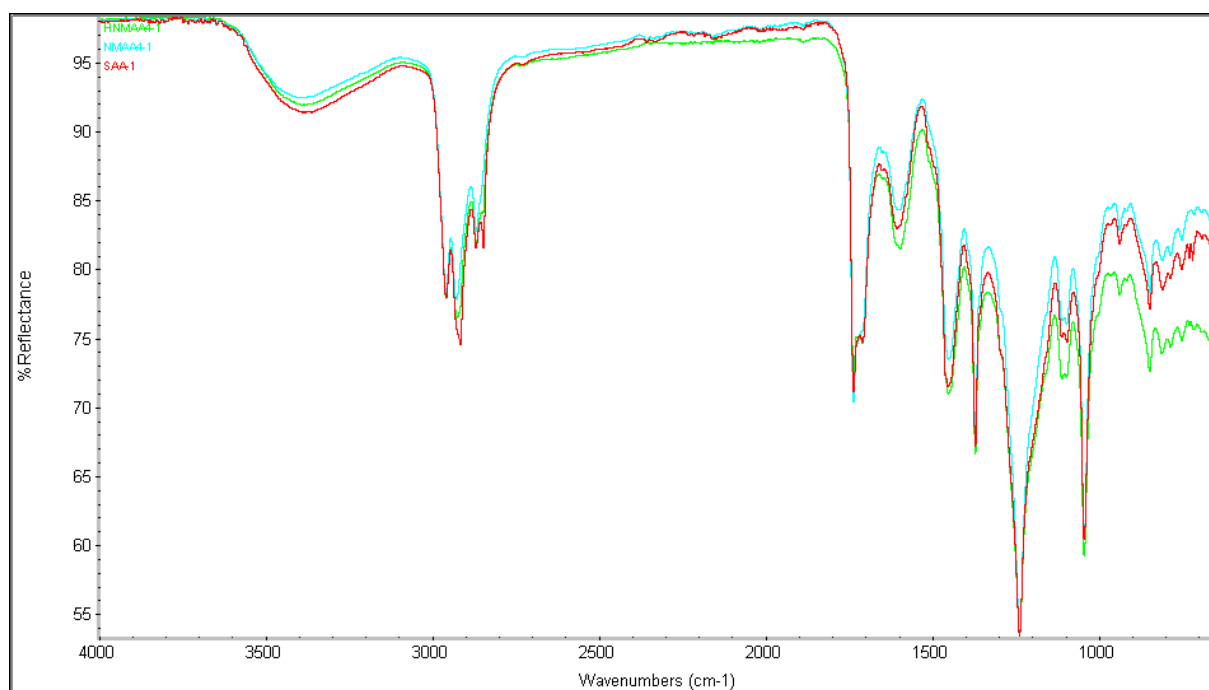
**) Beregningen er basert på Mw fra to ulike analyseoppsett og standardkurver.

C.4 IR

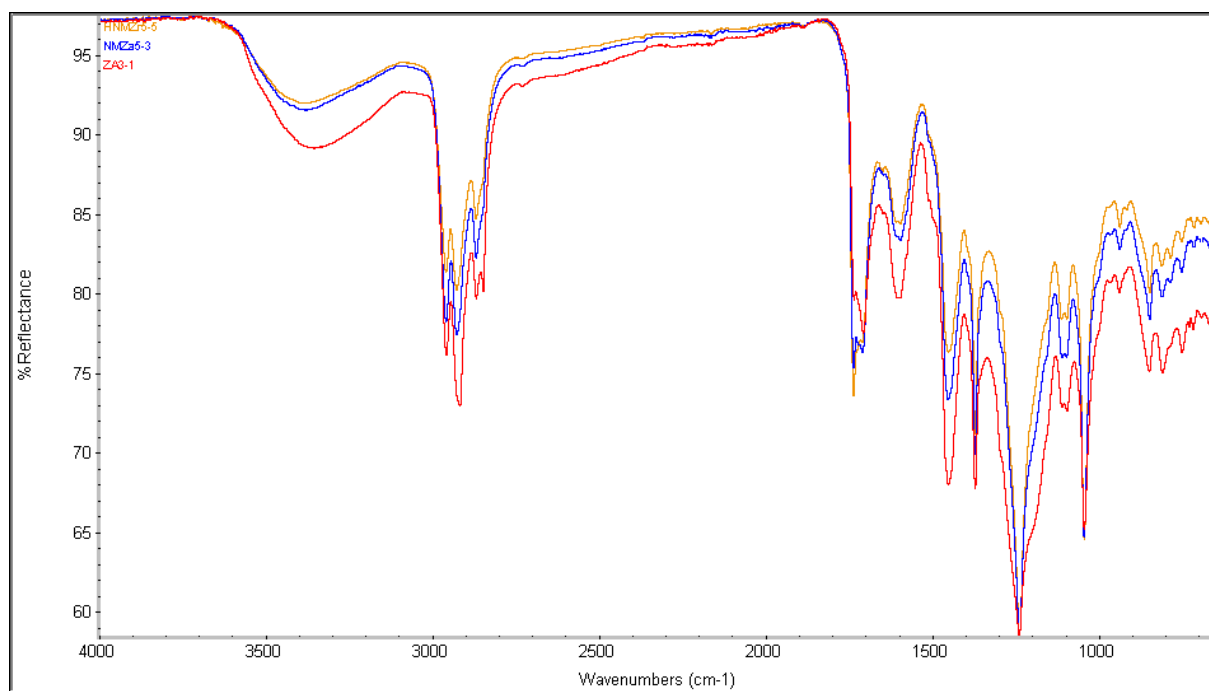
C.4.1: IR-spekter av oljene produsert med aluminabaserte katalysatorer ved 6 timer og 340 °C:



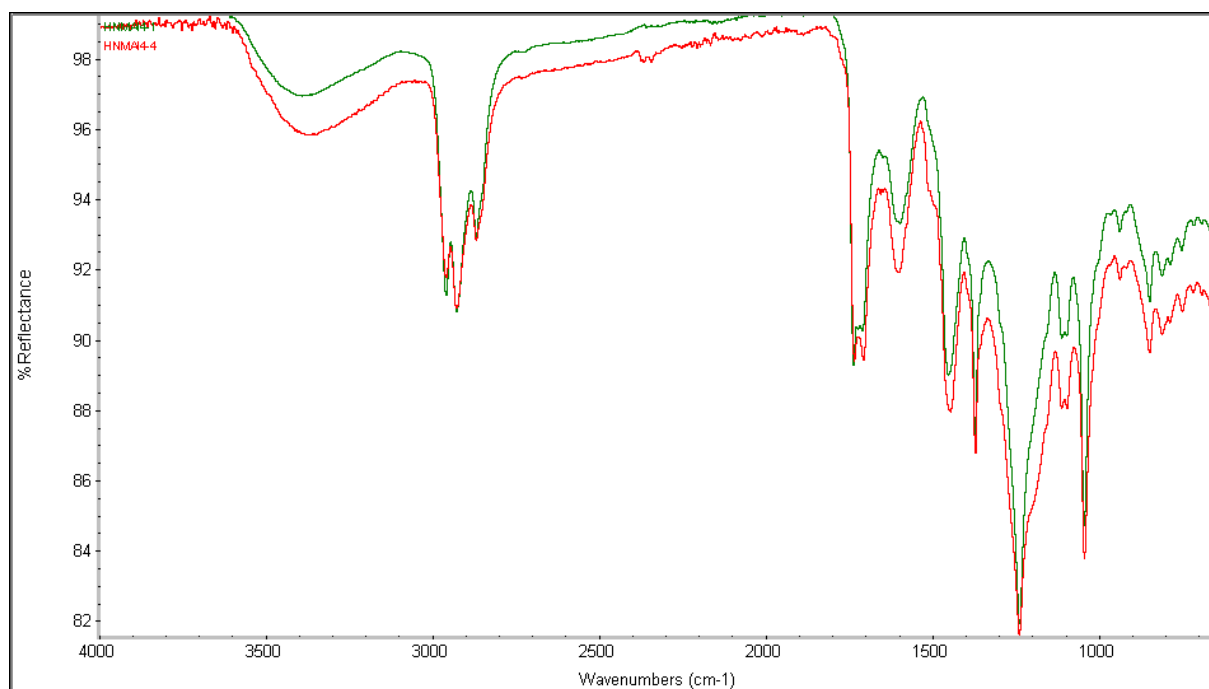
C.4.2: IR-spekter av oljene produsert med sulfidert aluminabaserte katalysatorer ved 6 timer og 340 °C:



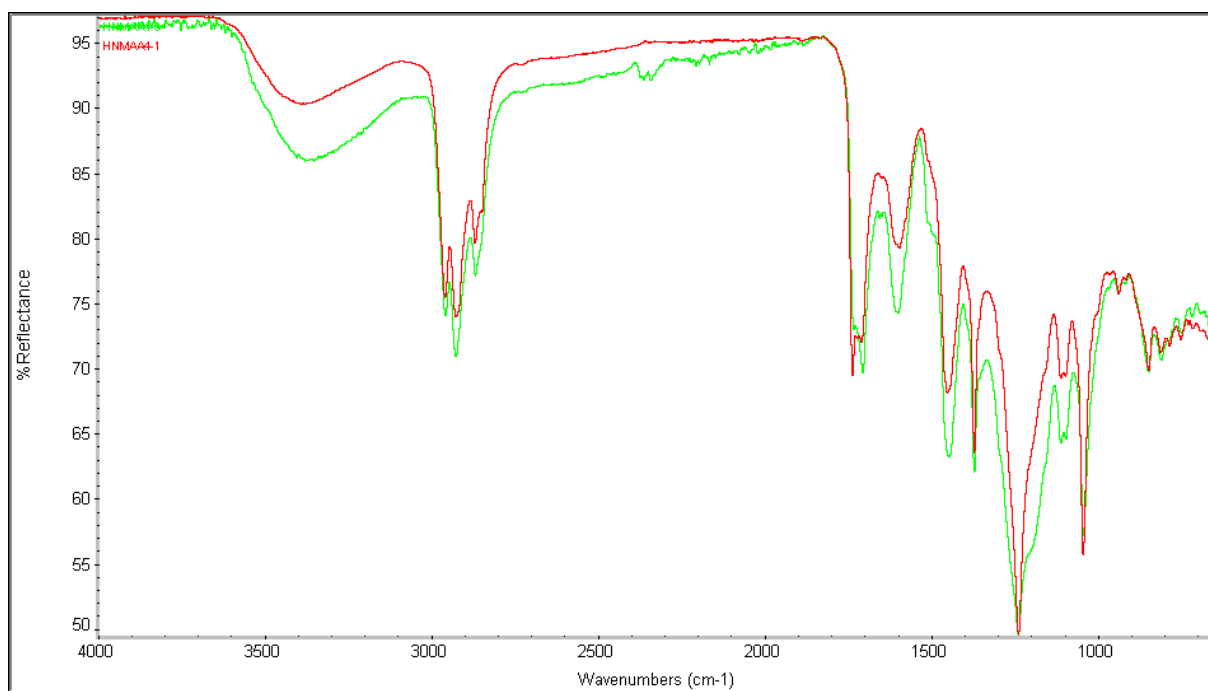
C.4.3: IR-spekter av oljene produsert med sulfidert zirkoniabaserte katalysatorer ved 6 timer og 340 °C:



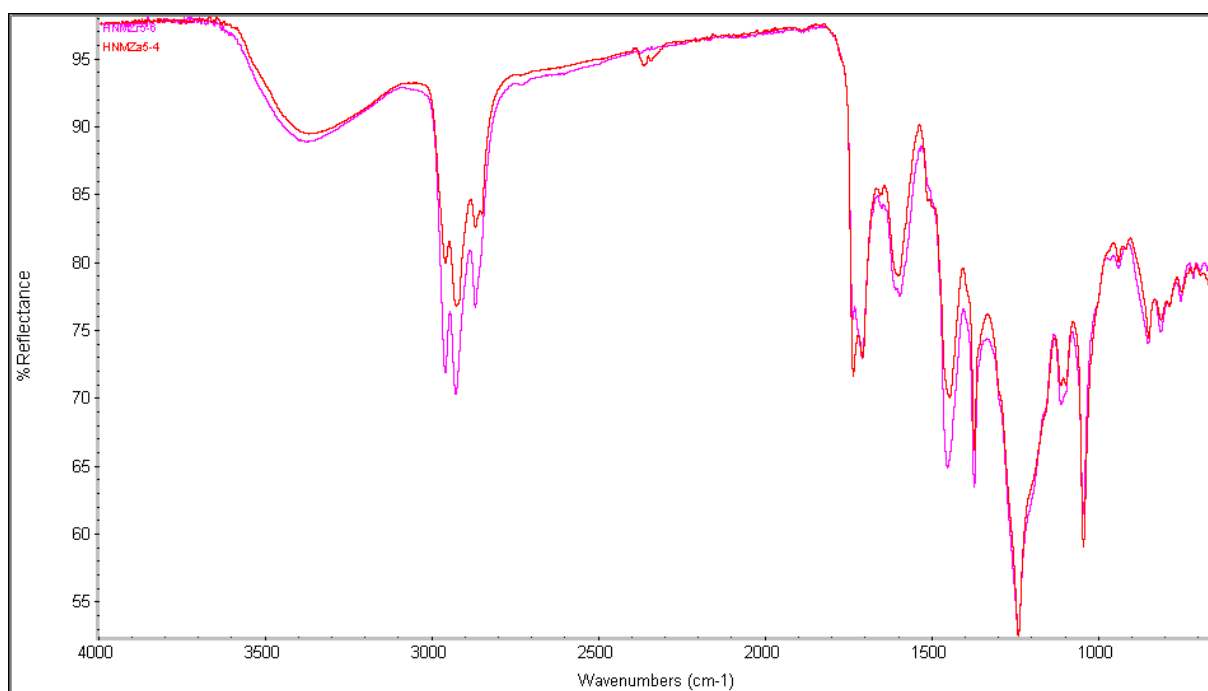
C.4.4: IR-spekter av H-NiMoAL oljene ved 6t/340°C og 10t/300°C:



C.4.5: IR-spekter av H-NiMoAA oljene ved 6t/340°C og 10t/300°C:

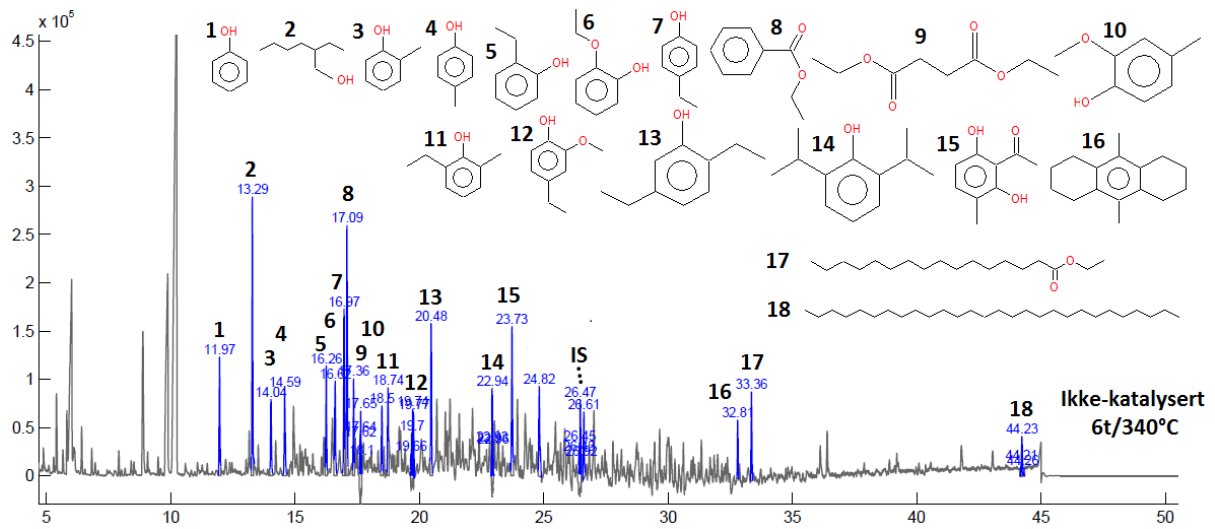


C.4.6: IR-spekter av H-NiMoZA oljene ved 6t/340°C og 10t/300°C:

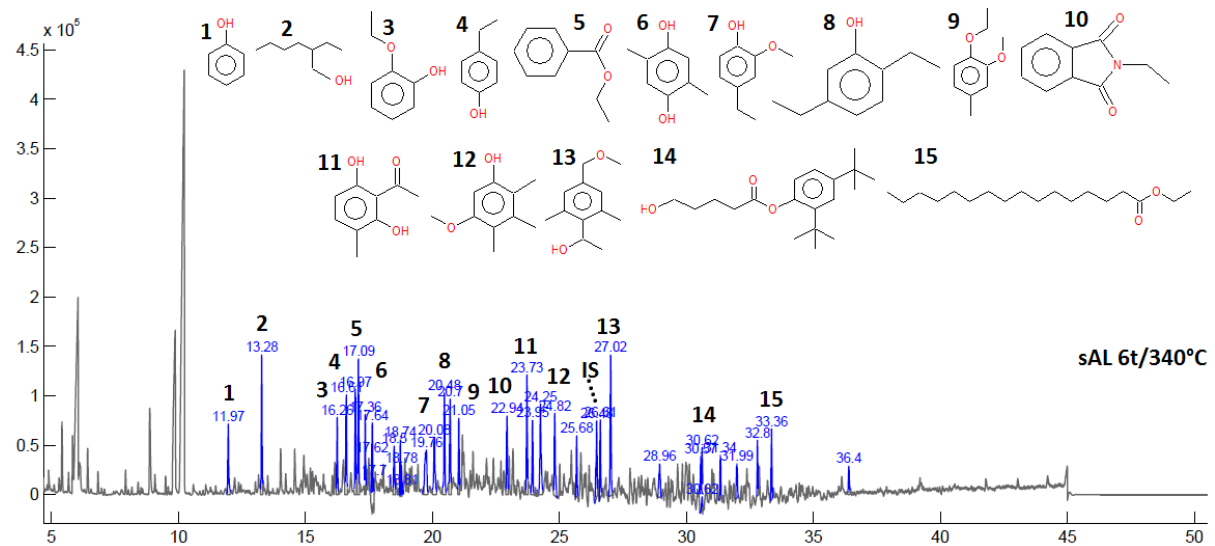


C.5 GC-MS-kromatogram av oljeprøver

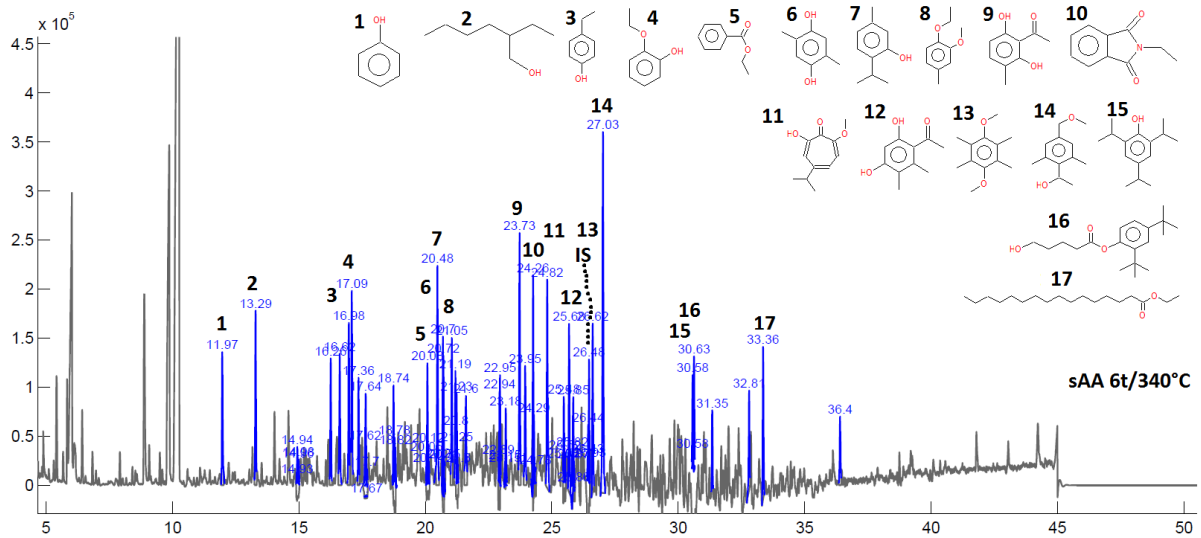
C.5.1: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C uten katalysator:



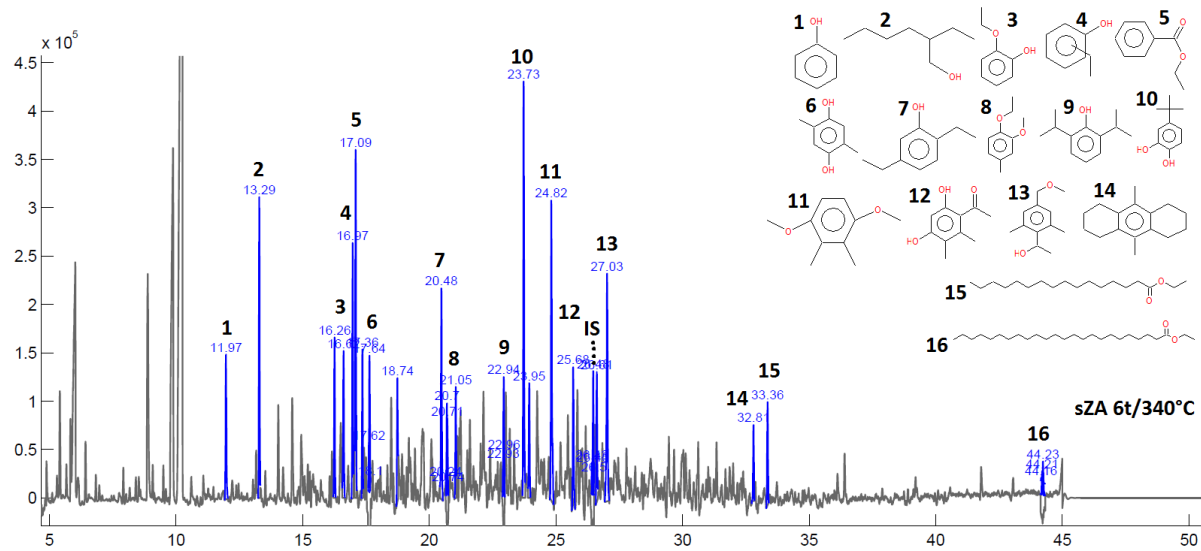
C.5.2: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med sAL som katalysator:



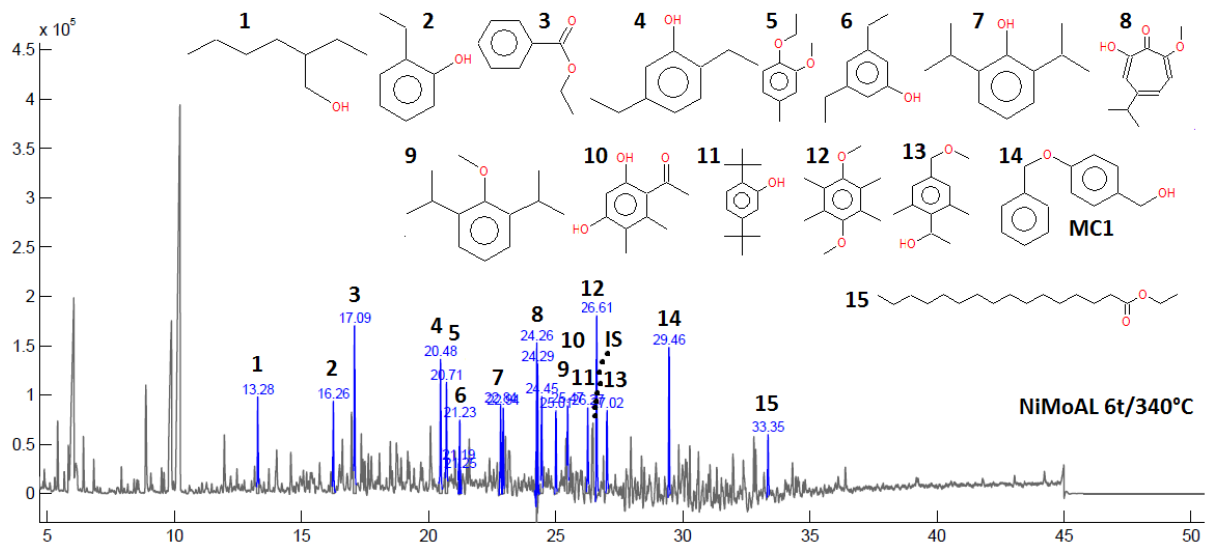
C.5.3: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med sAA som katalysator:



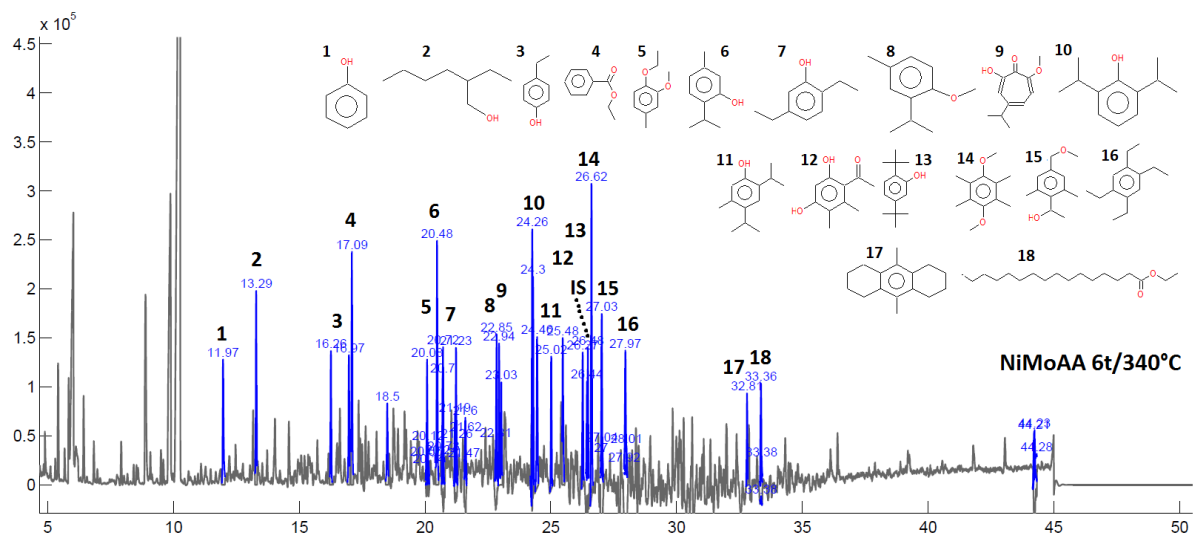
C.5.4: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med sZA som katalysator:



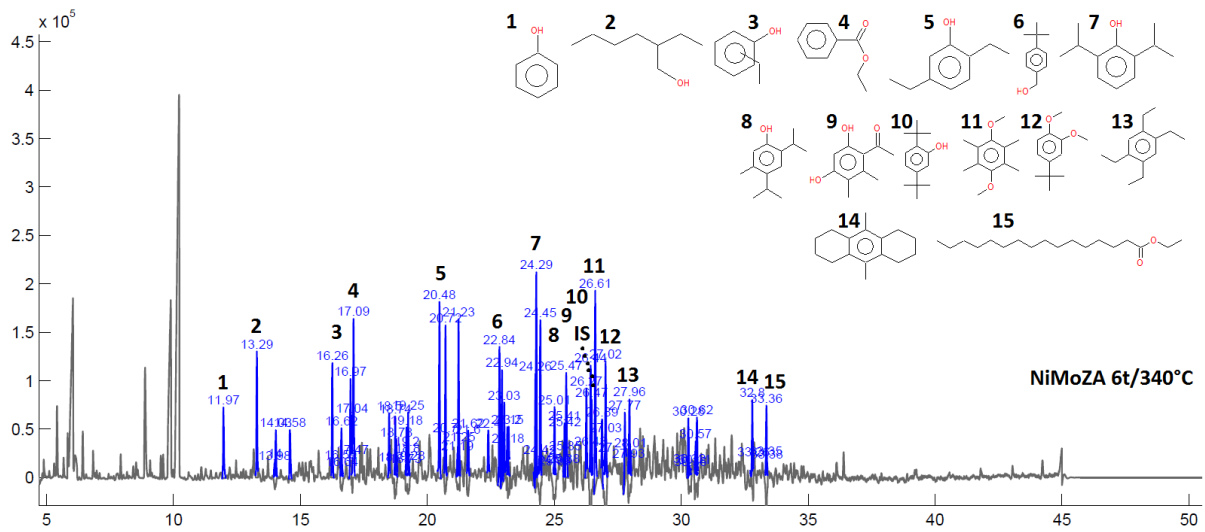
C.5.5: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med NiMoAL som katalysator:



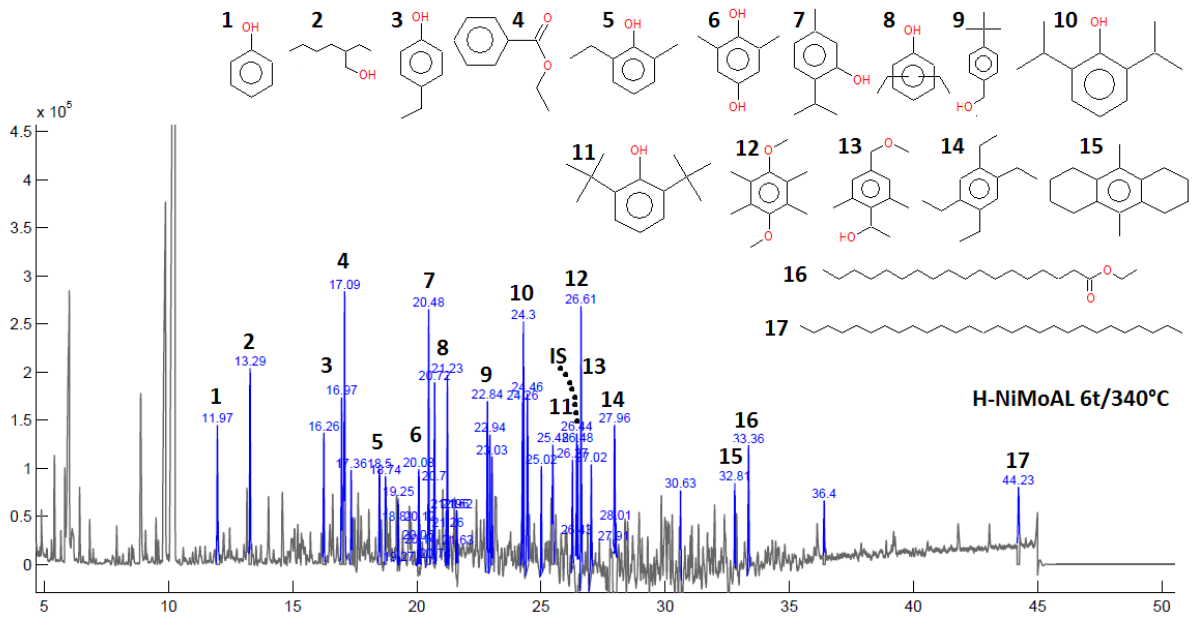
C.5.6: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med NiMoAA som katalysator:



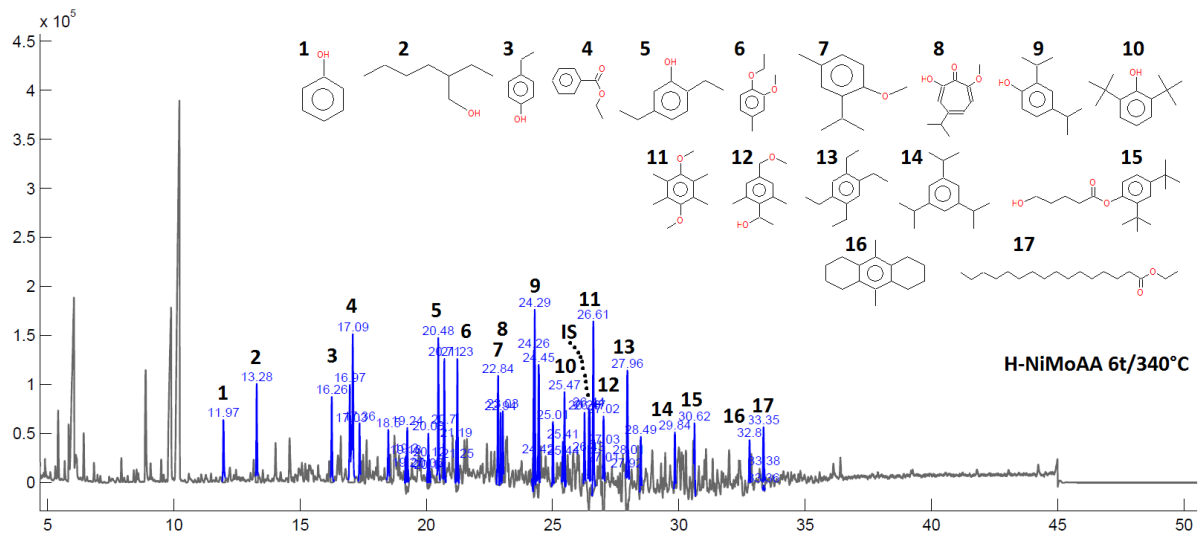
C.5.7: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med NiMoZA som katalysator:



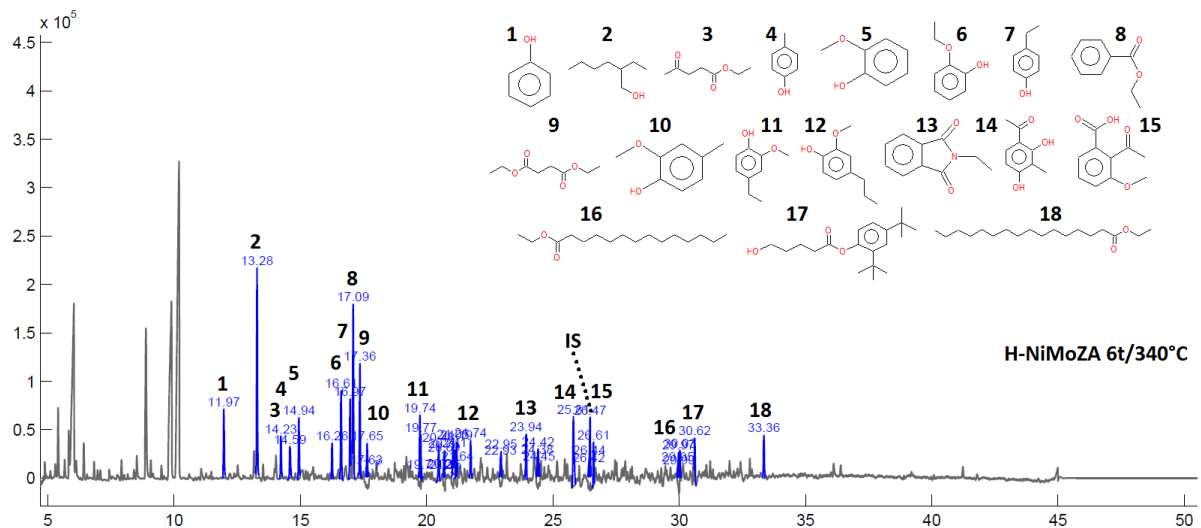
C.5.8: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med H-NiMoAL som katalysator:



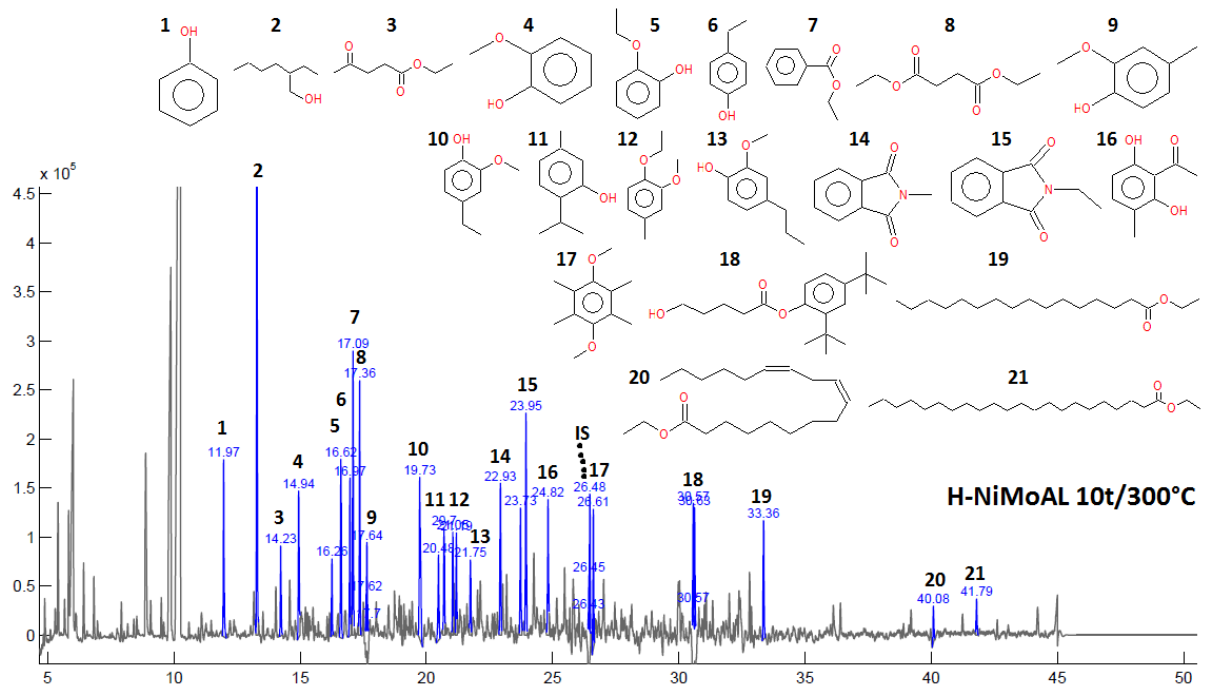
C.5.9: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med H-NiMoAA som katalysator:



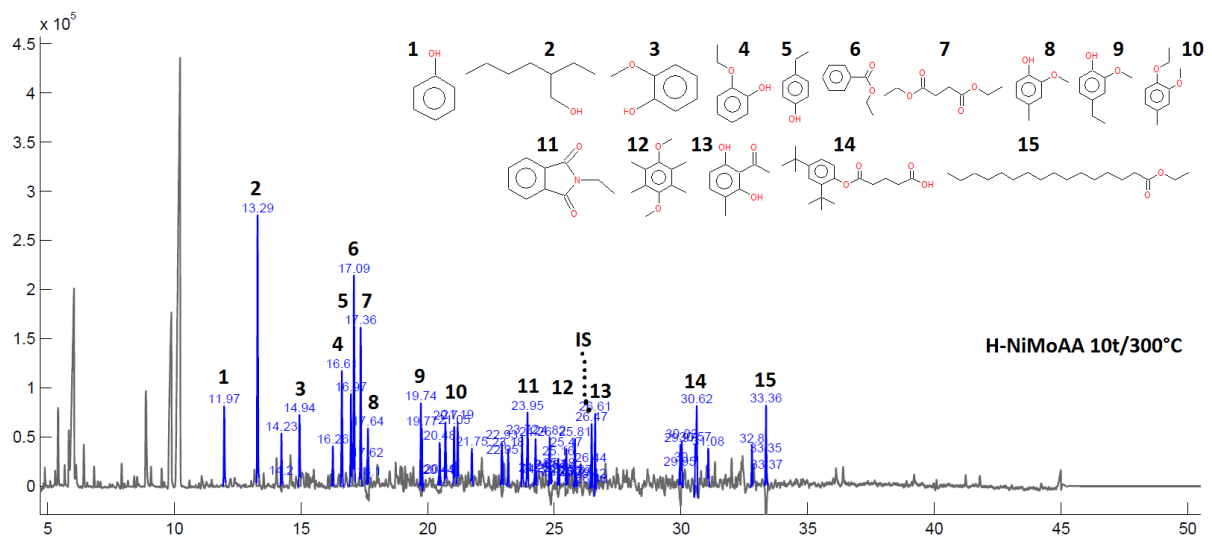
C.5.10: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 6 timer og 340 °C med H-NiMoZA som katalysator:



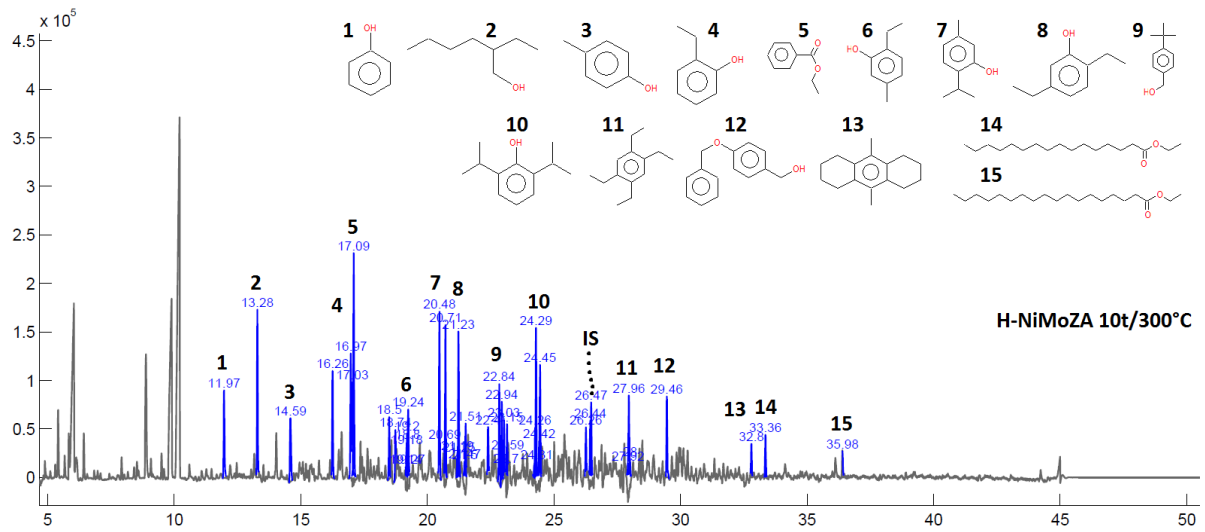
C.5.11: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 10 timer og 300 °C med H-NiMoAL som katalysator:



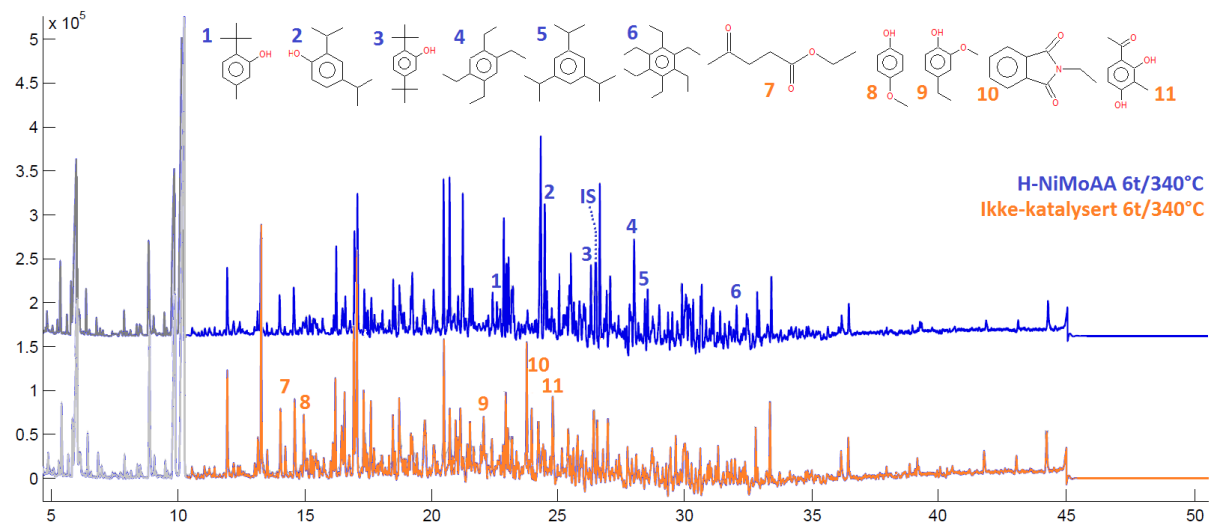
C.5.12: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 10 timer og 300 °C med H-NiMoAA som katalysator:



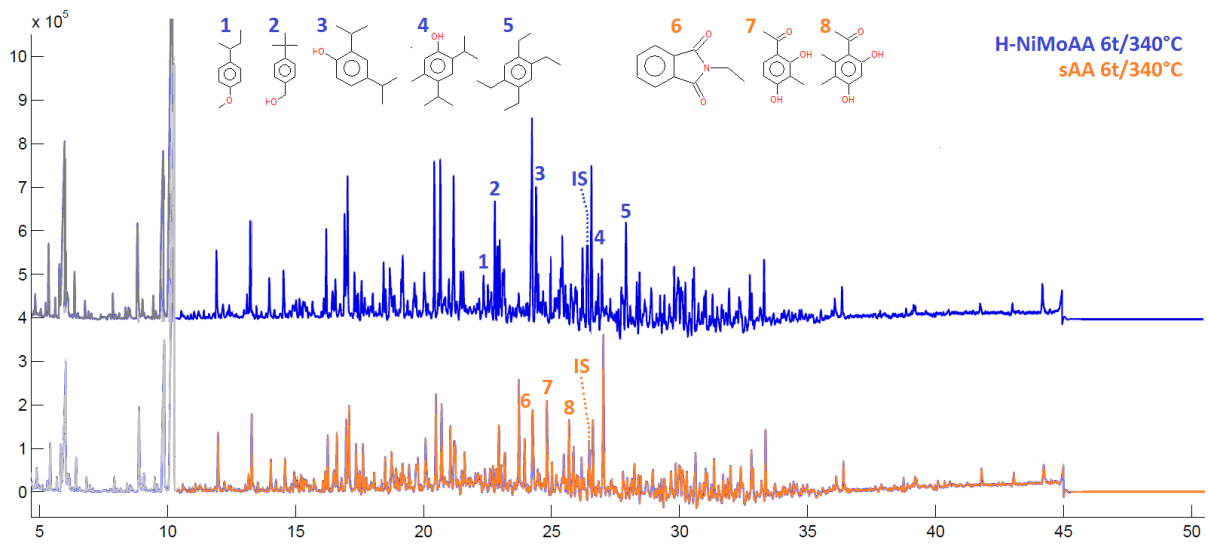
C.5.13: GC-MS-kromatogram av oljen produsert ved 10 timer og 300 °C med H-NiMoZA som katalysator:



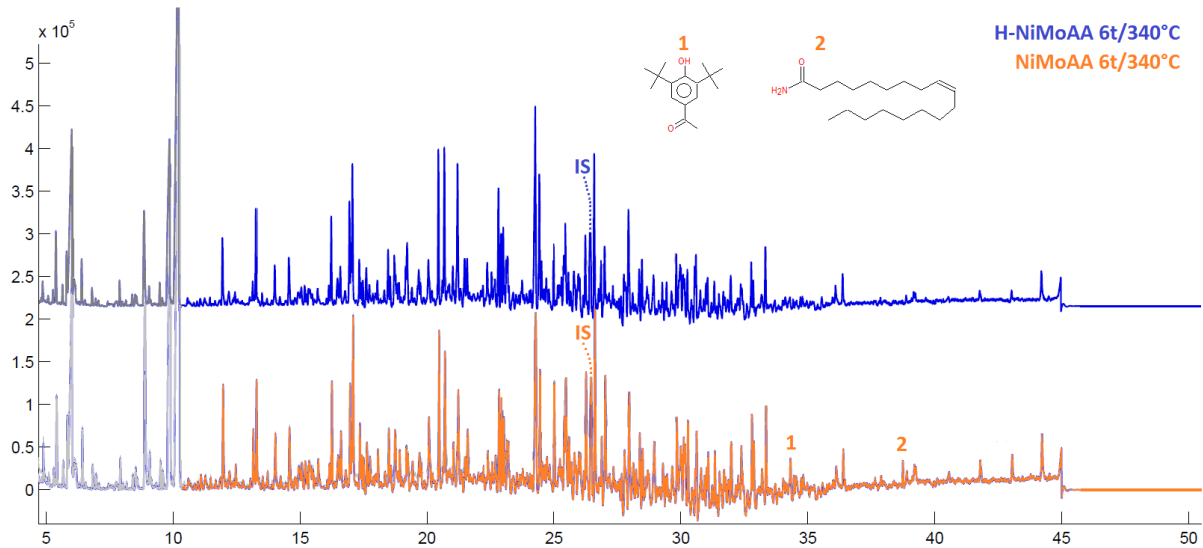
C.5.14: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til H-NiMoAA 6t/340°C og Ikke katalysert:



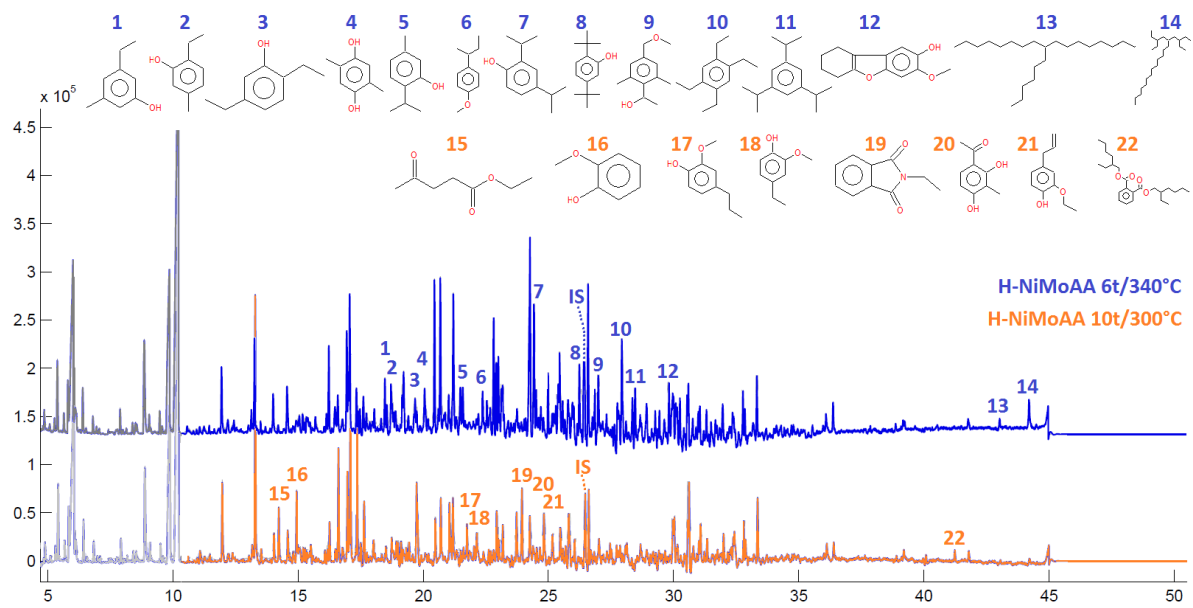
C.5.15: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til H-NiMoAA 6t/340°C og sAA 6t/340°C:



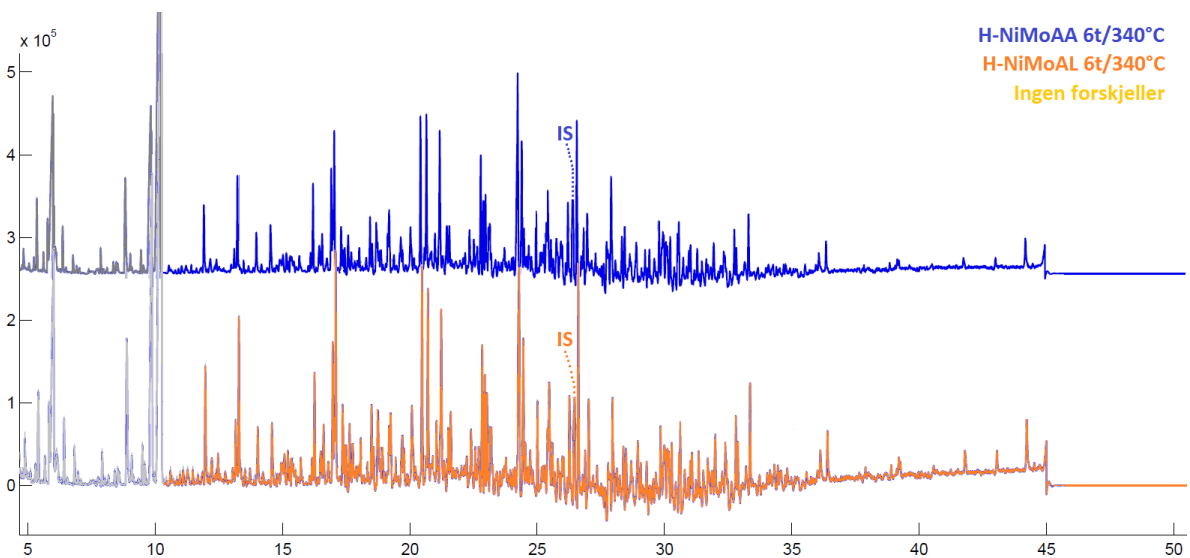
C.5.16: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til H-NiMoAA 6t/340°C og NiMoAA 6t/340°C:



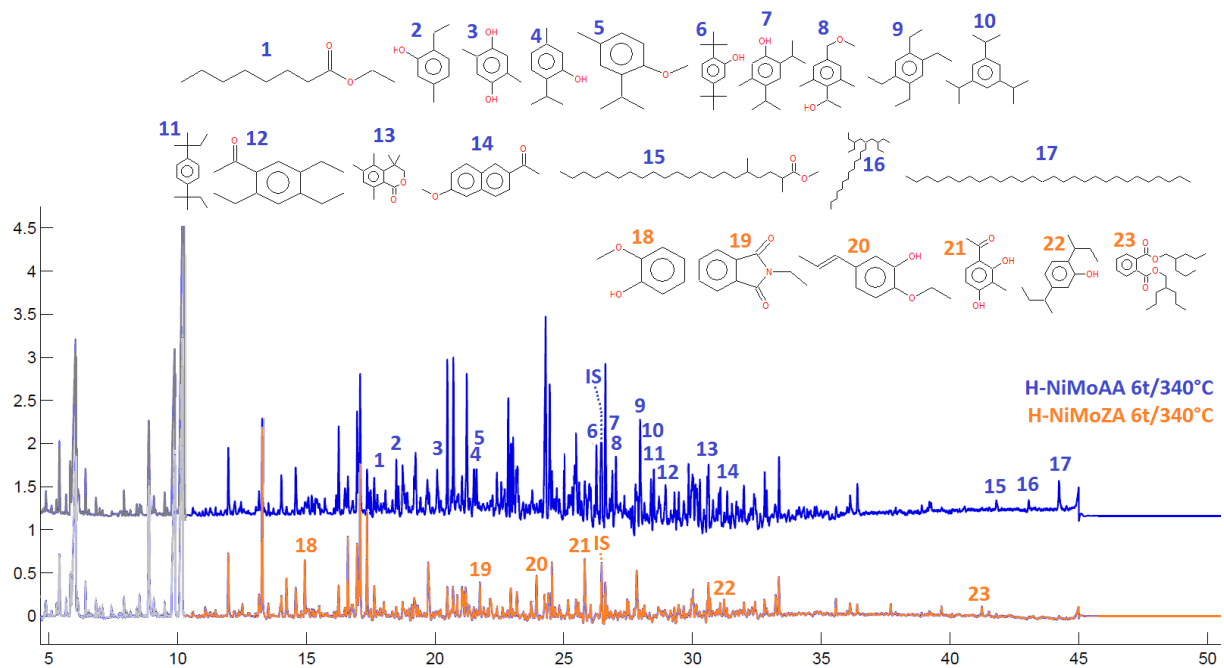
C.5.17: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til H-NiMoAA 6t/340°C og 10t/300°C:



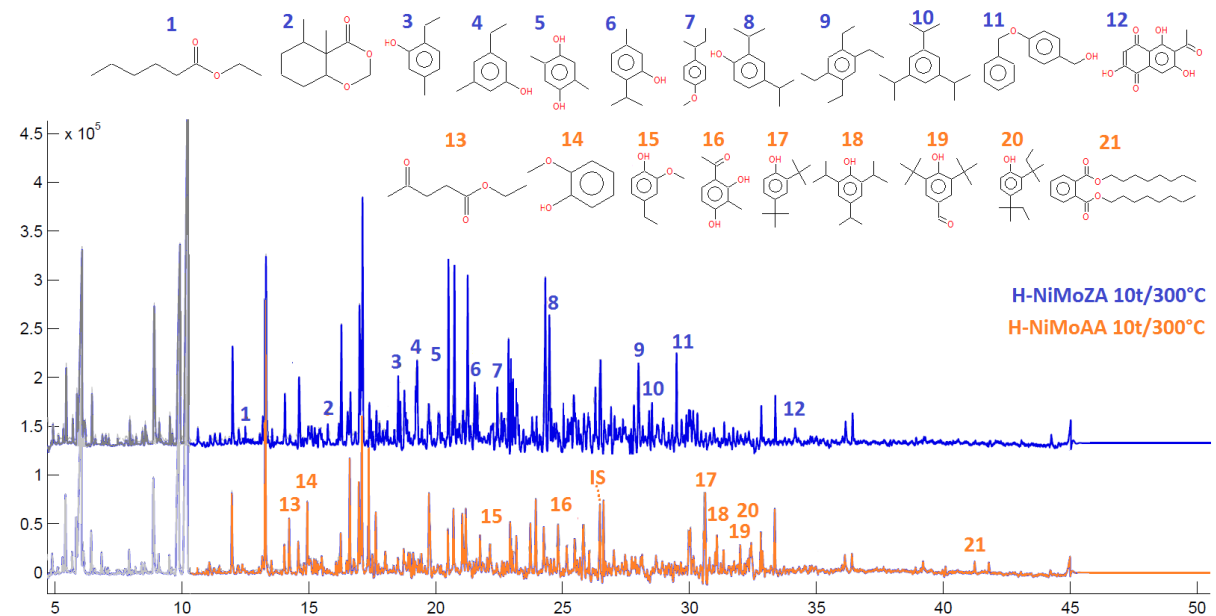
C.5.18: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til H-NiMoAA 6t/340°C og H-NiMoAL 6t/340°C:



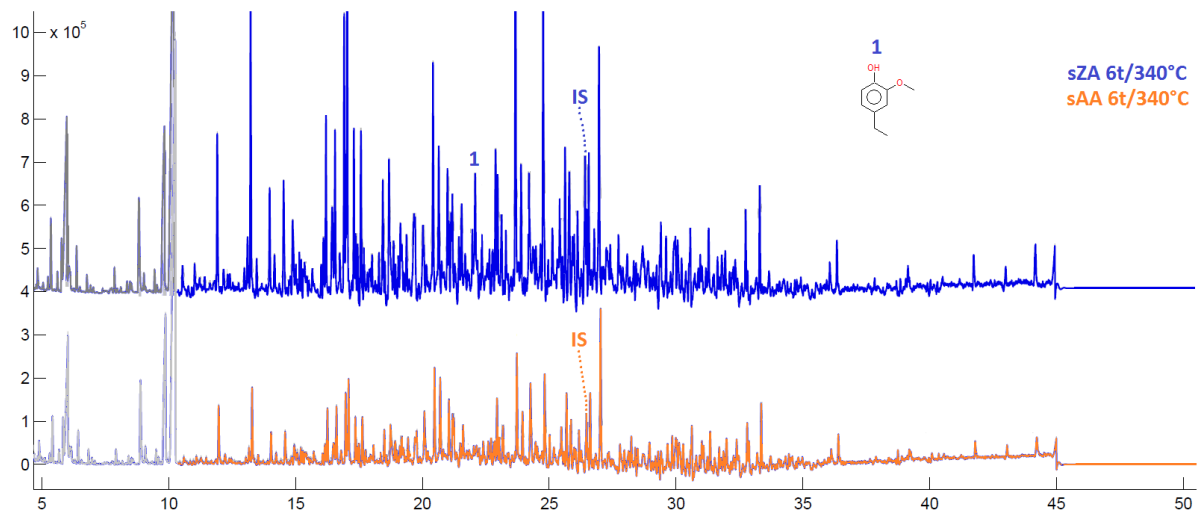
C.5.19: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til H-NiMoAA 6t/340°C og H-NiMoZA 6t/340°C:



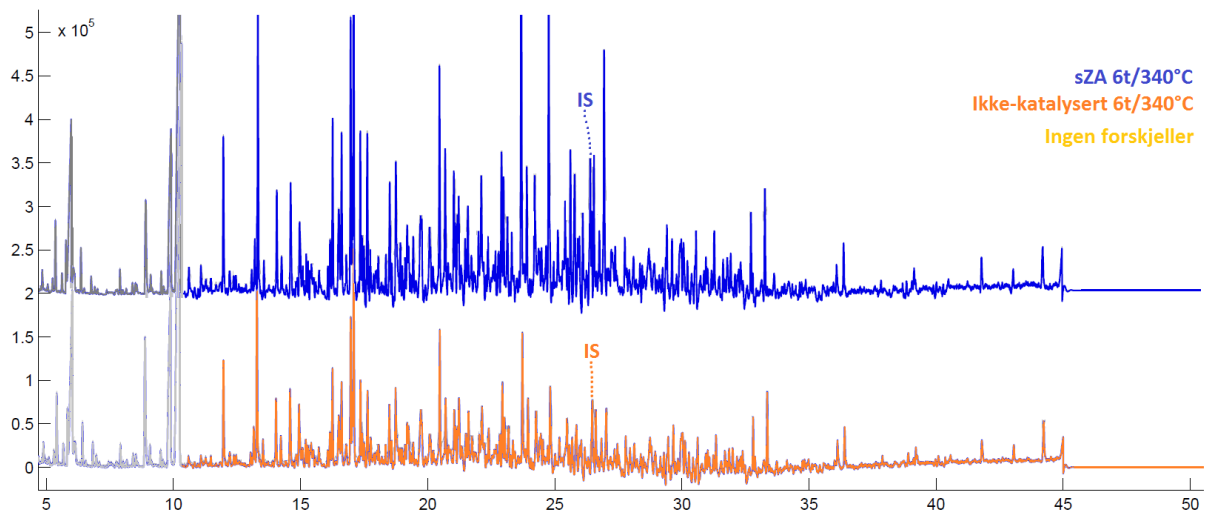
C.5.20: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til H-NiMoZA 10t/300°C og H-NiMoAA 10t/300°C:



C.5.21: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til sZA 6t/340°C og sAA 6t/340°C:



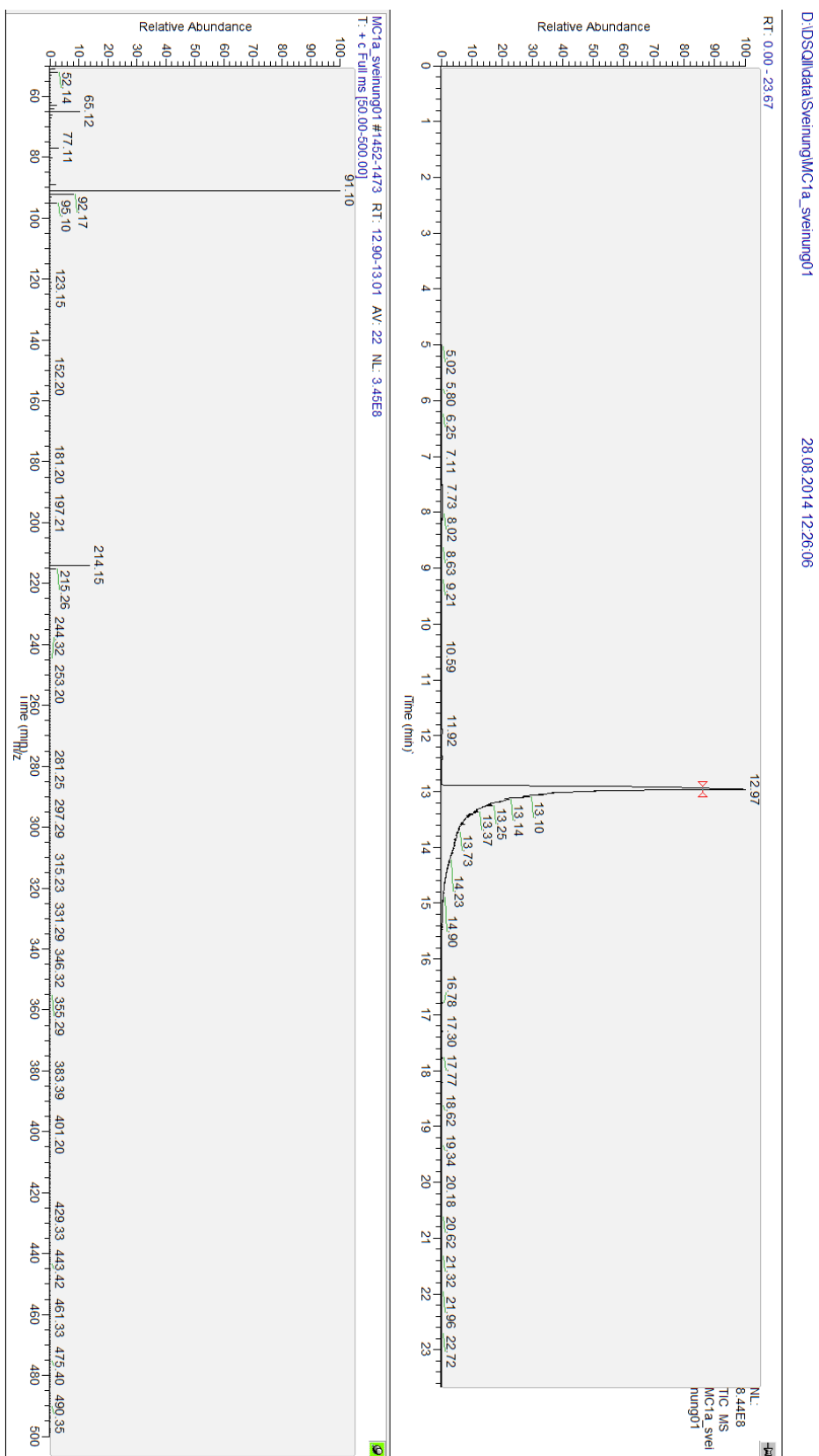
C.5.22: Sammenligning av GC-MS-kromatogrammene til sZA 6t/340°C og Ikke-katalysert 6t/340°C:



Vedlegg D: Forsøksserie 4

D.1 Syntese av ligninmodellforbindelser

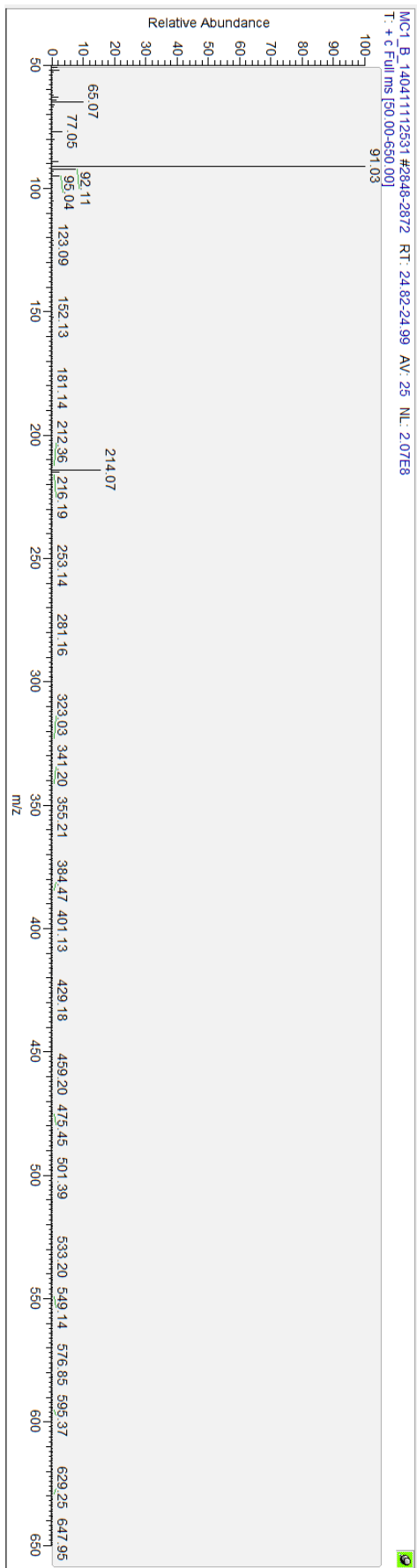
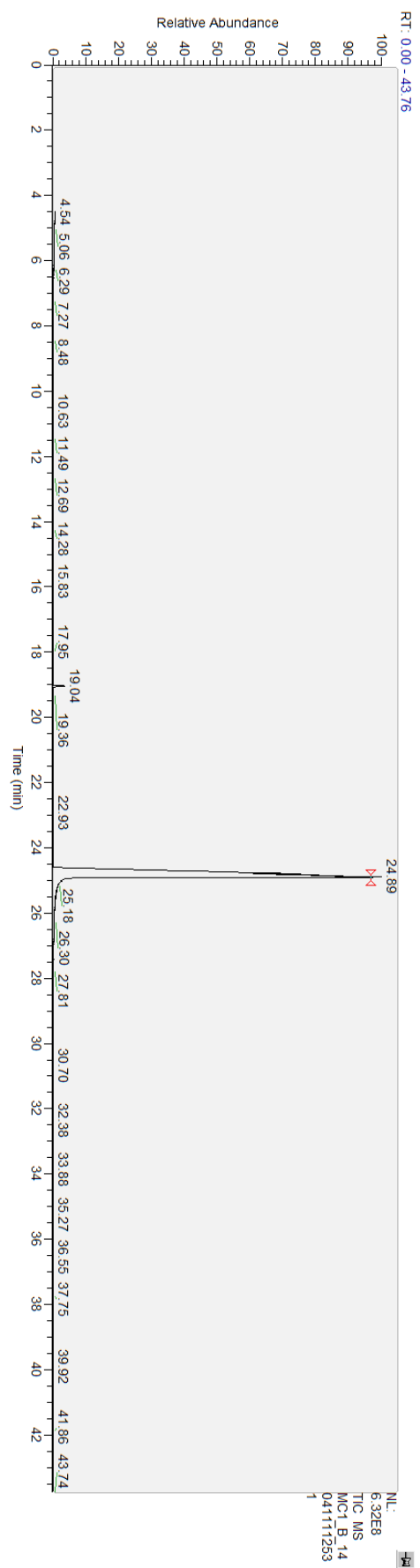
D.1.1: GC-MS-kromatogram og MS-spekter av MC1a:



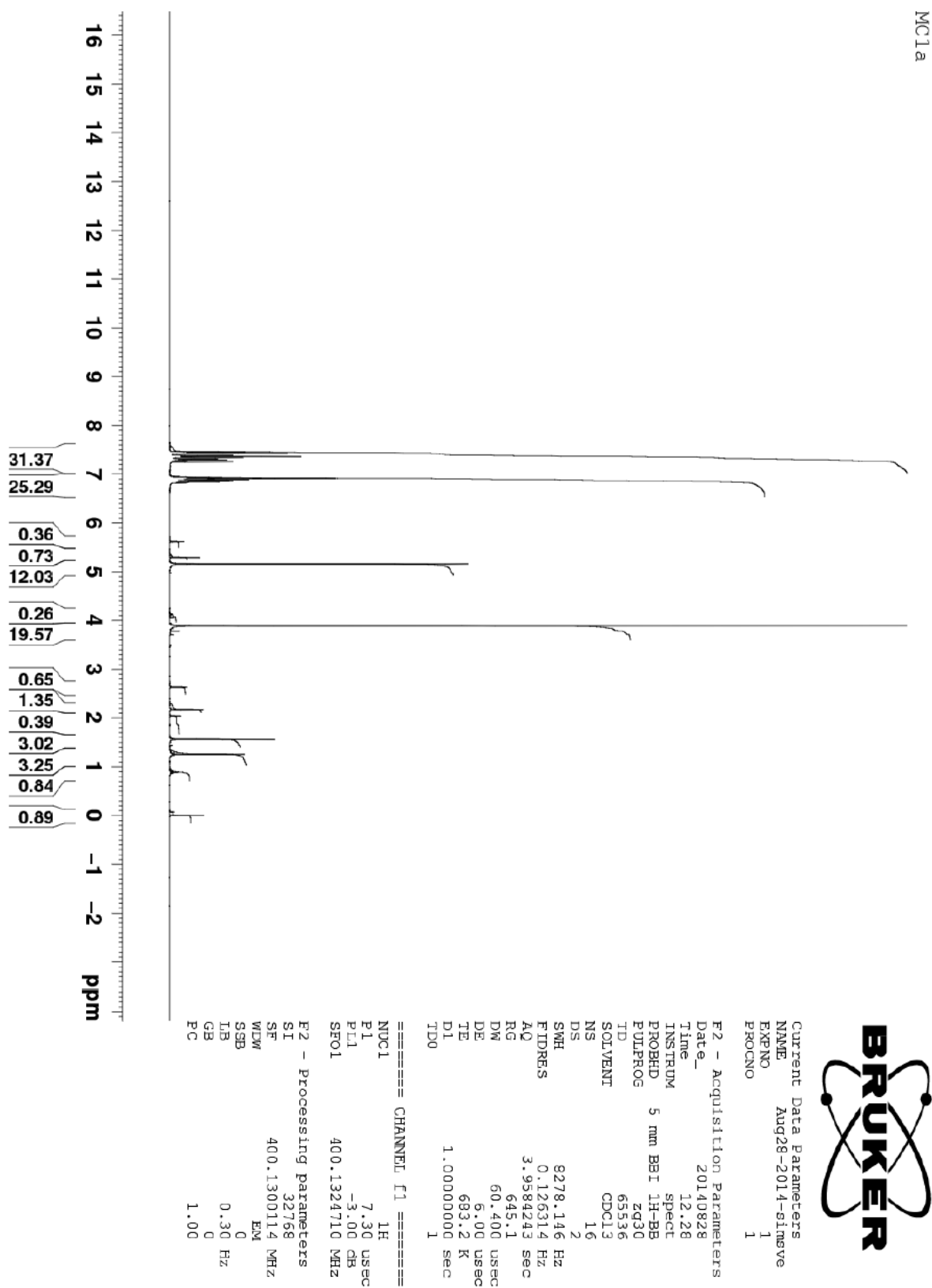
D.1.2: GC-MS-kromatogram og MS-spekter av MC1b:

D:\DSQLI...SveinungMC1_B_14041112531

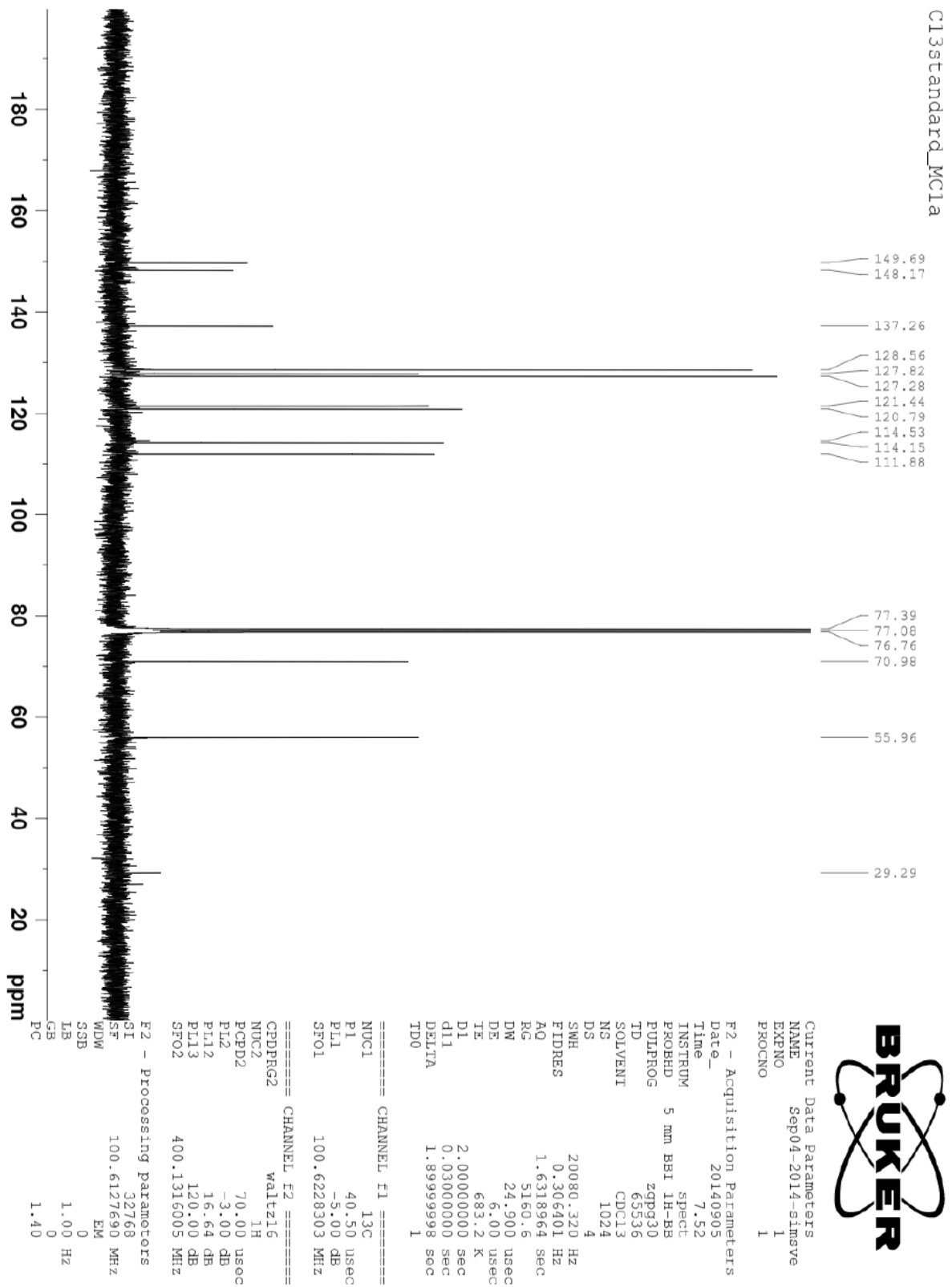
11.04.2014 11:25:31



D.1.3: Standard ¹H-NMR-spekter av MC1a:



D.1.4: Standard ¹³C-NMR-spekter av MC1a:



D.1.5: Standard ¹H-NMR-spekter av MC1b:

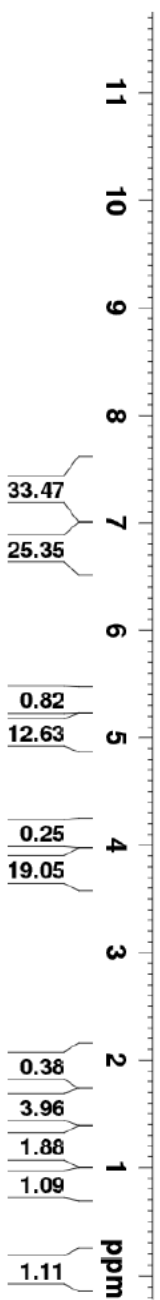
MC1b_Protonspekter



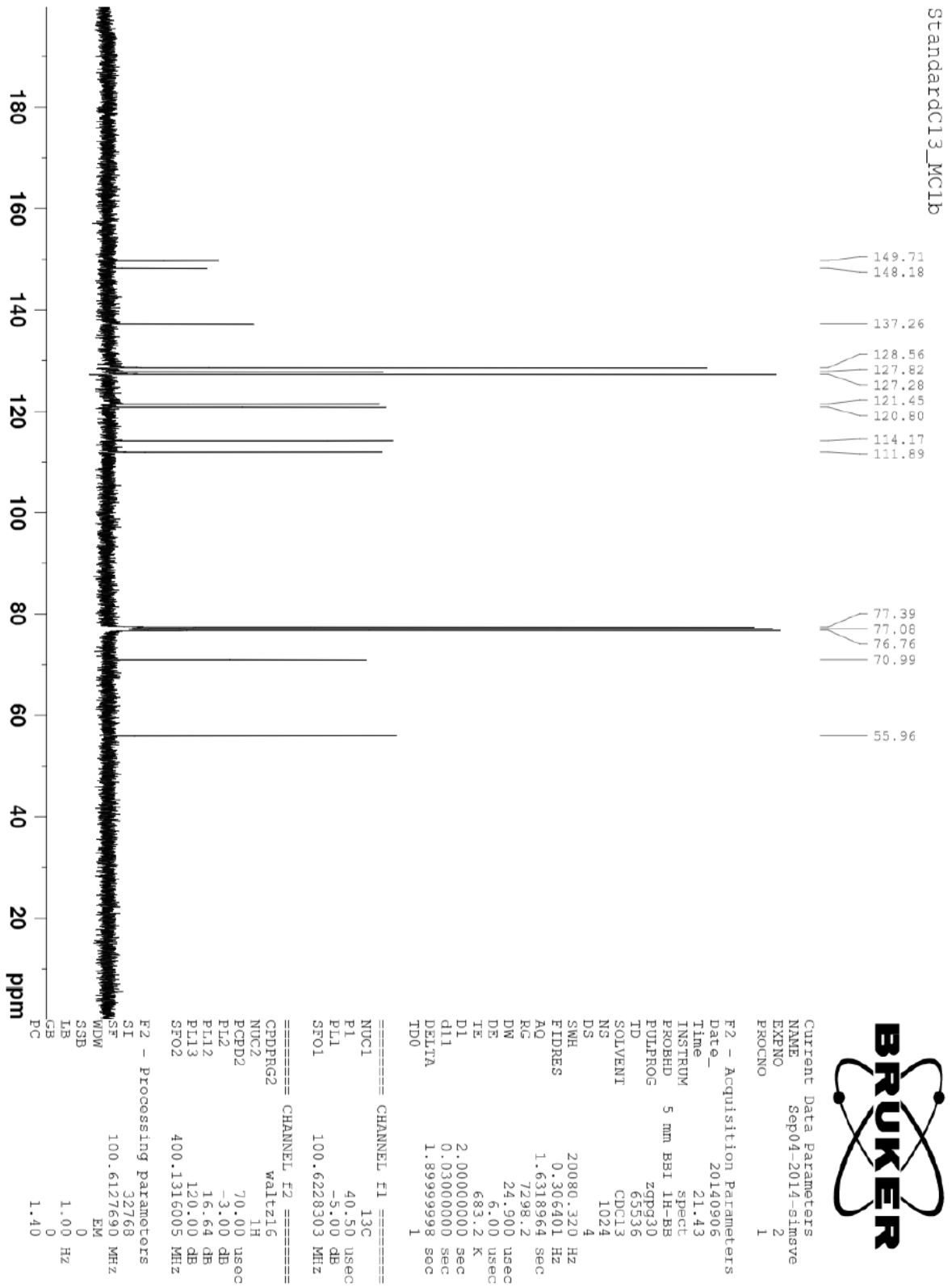
Current Data Parameters
 NAME Aug29-2014-simwve
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140829
 Time 14.01
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm BBI 1H-BB
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 4789.272 Hz
 FIDRES 0.073078 Hz
 AQ 6.8420086 sec
 RG 645.1
 DM 104.400 usec
 DE 6.00 usec
 TE 683.2 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

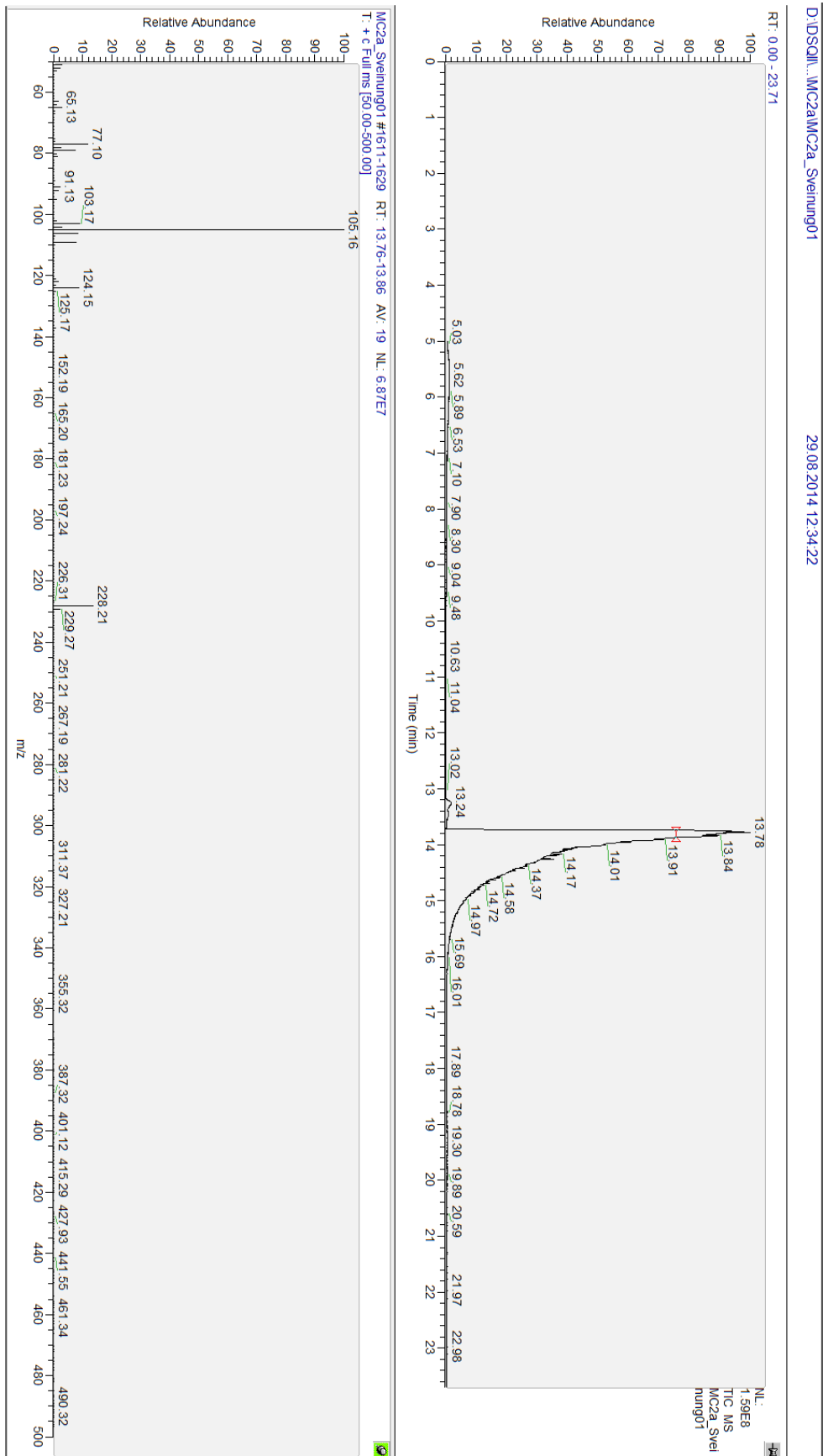
==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 7.30 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 400.1323208 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300111 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00



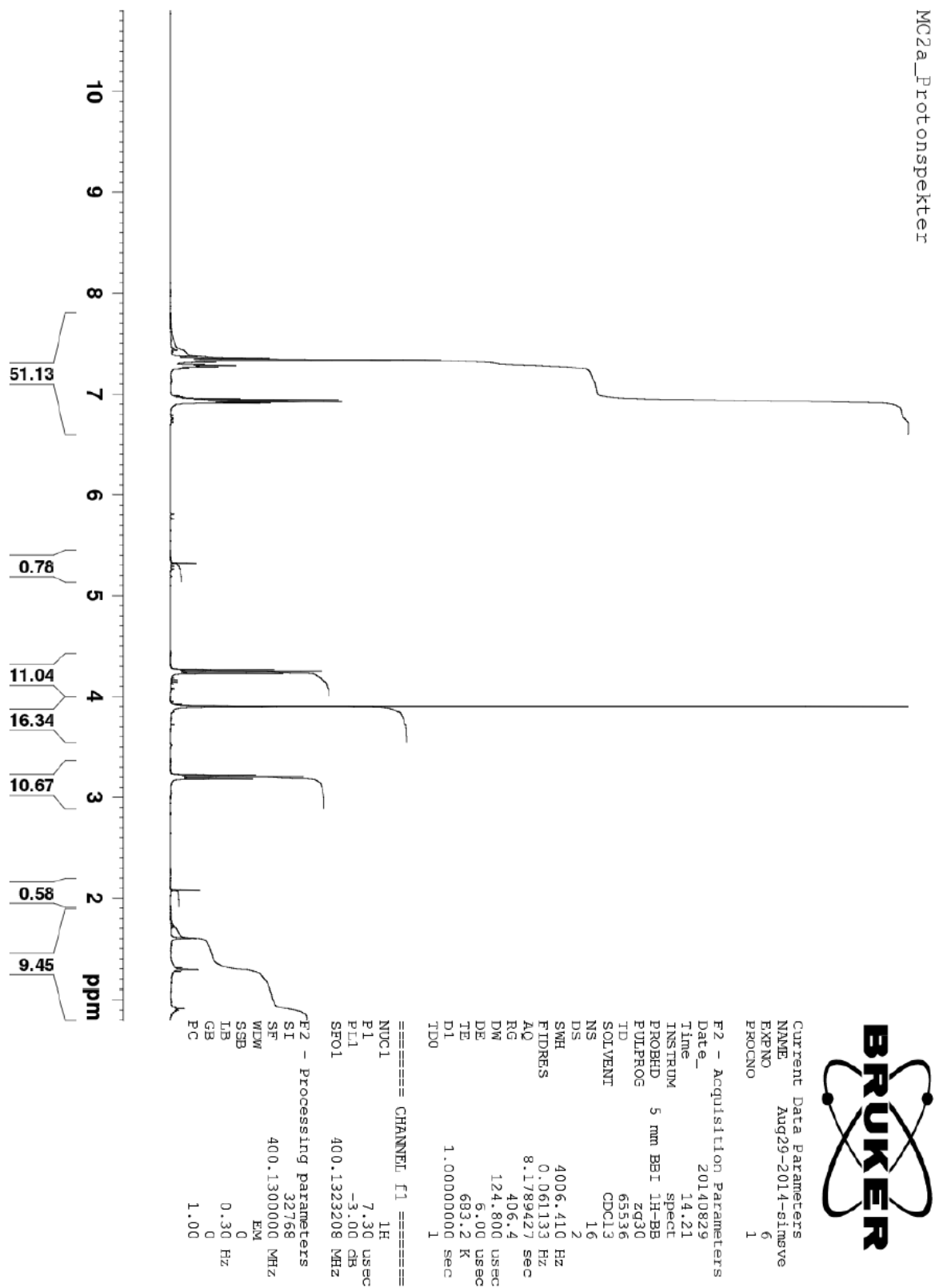
D.1.6: Standard ¹³C-NMR-spekter av MC1b:



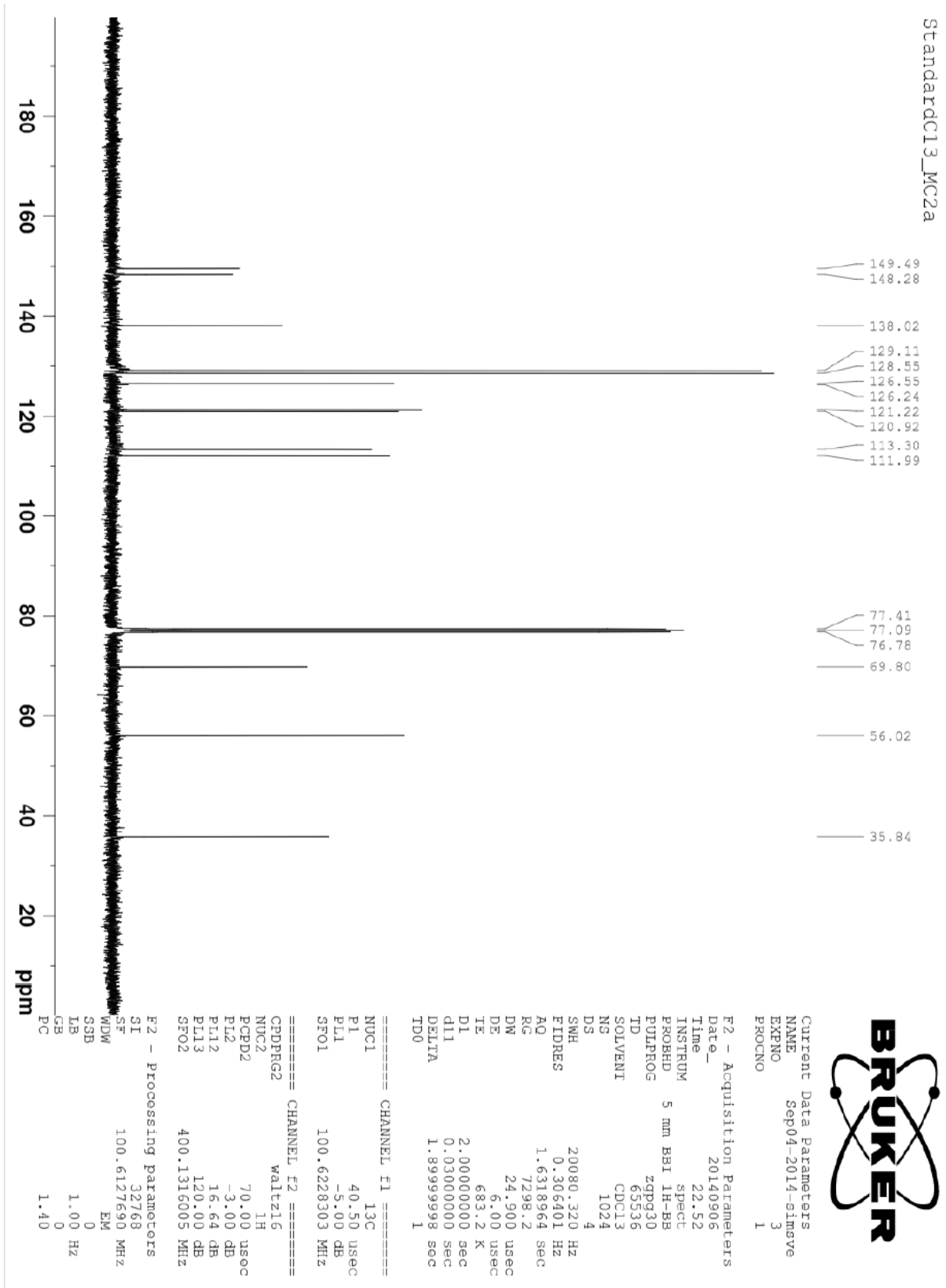
D.1.7: GC-MS-kromatogram og MS-spekter av MC2:



D.1.8: Standard 1H-NMR-spekter av MC2:

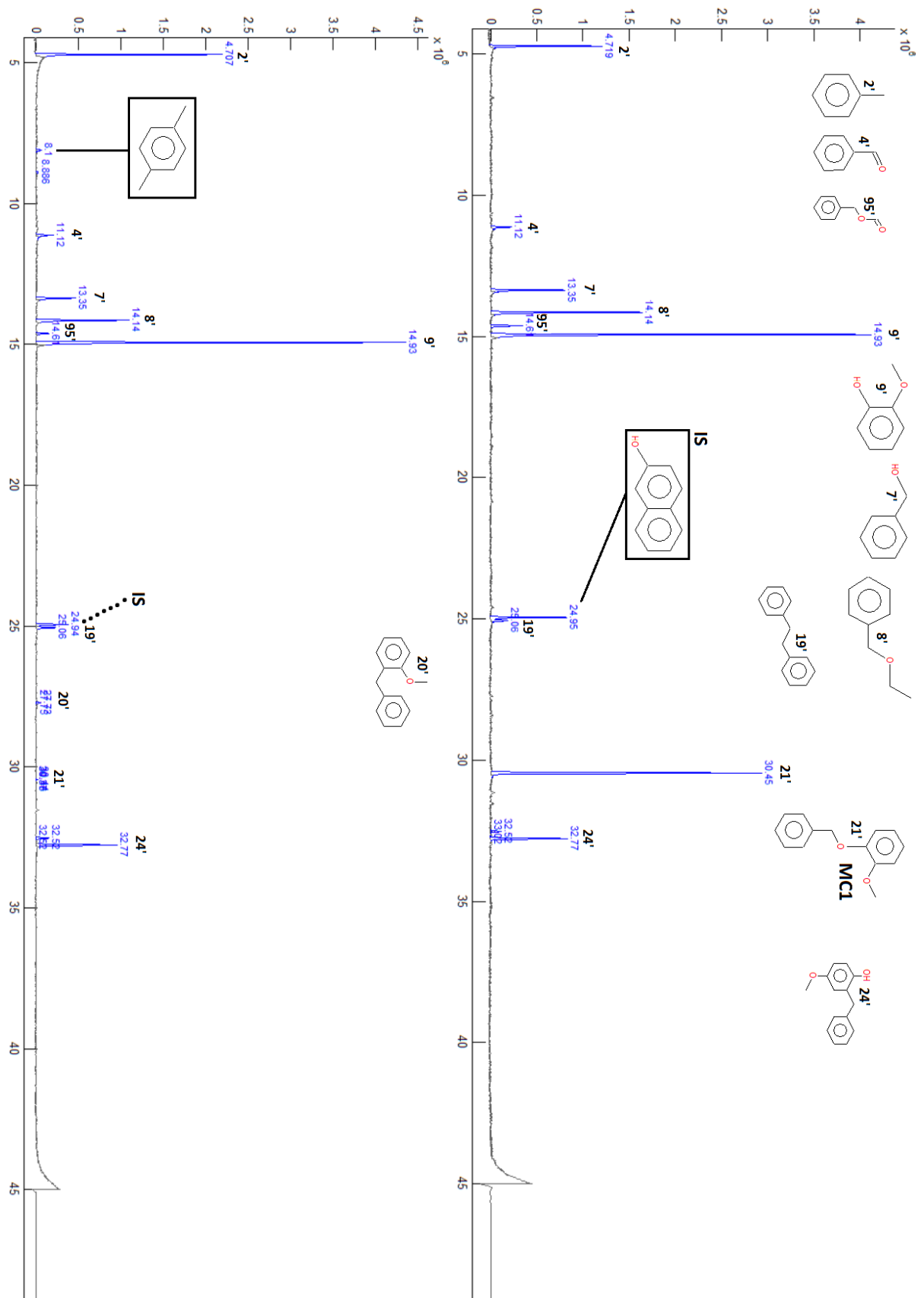


D.1.9: Standard ¹³C-NMR-spekter av MC2a:

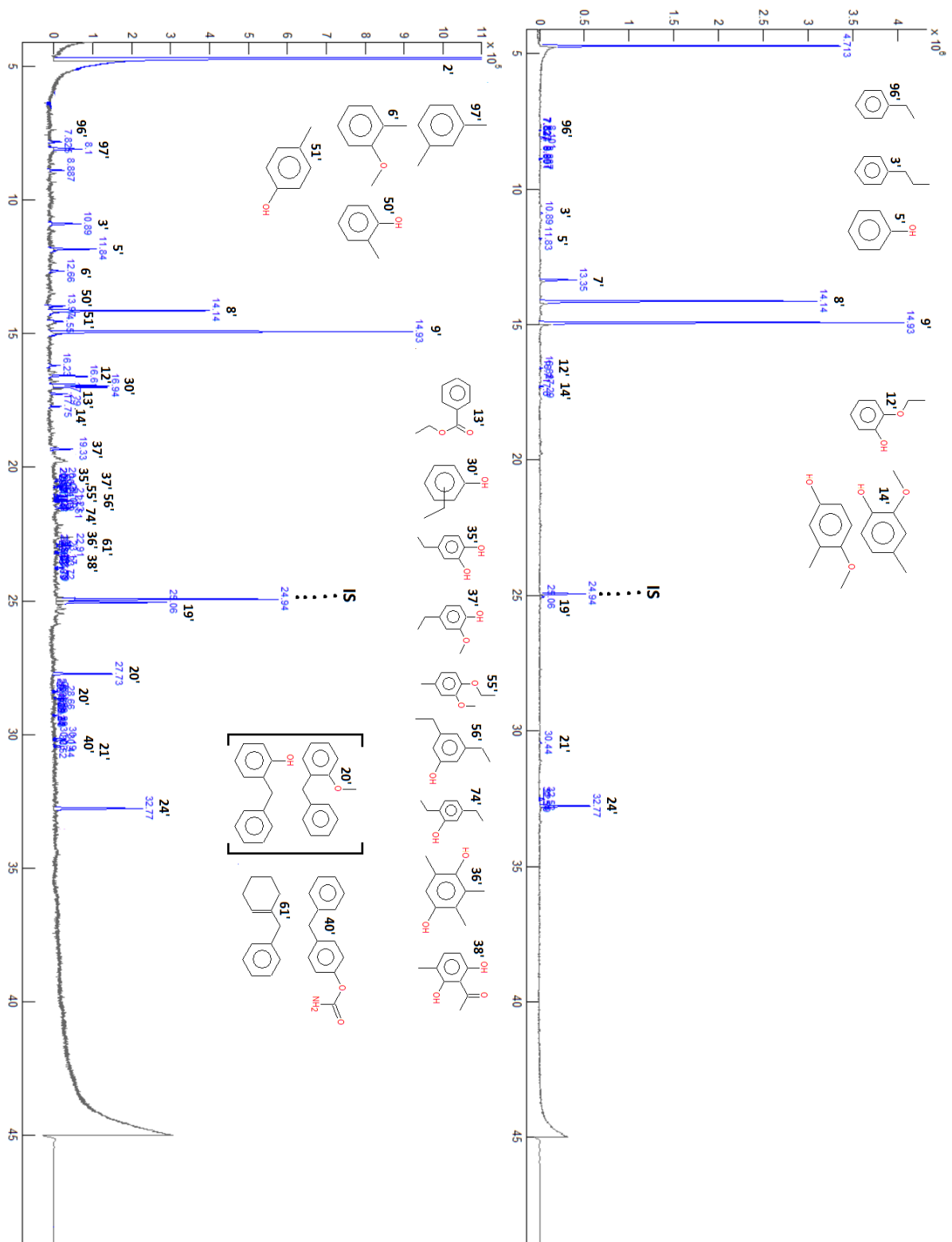


D.2 GC-MS-kromatogram fra eksperimentene med modellforbindelse

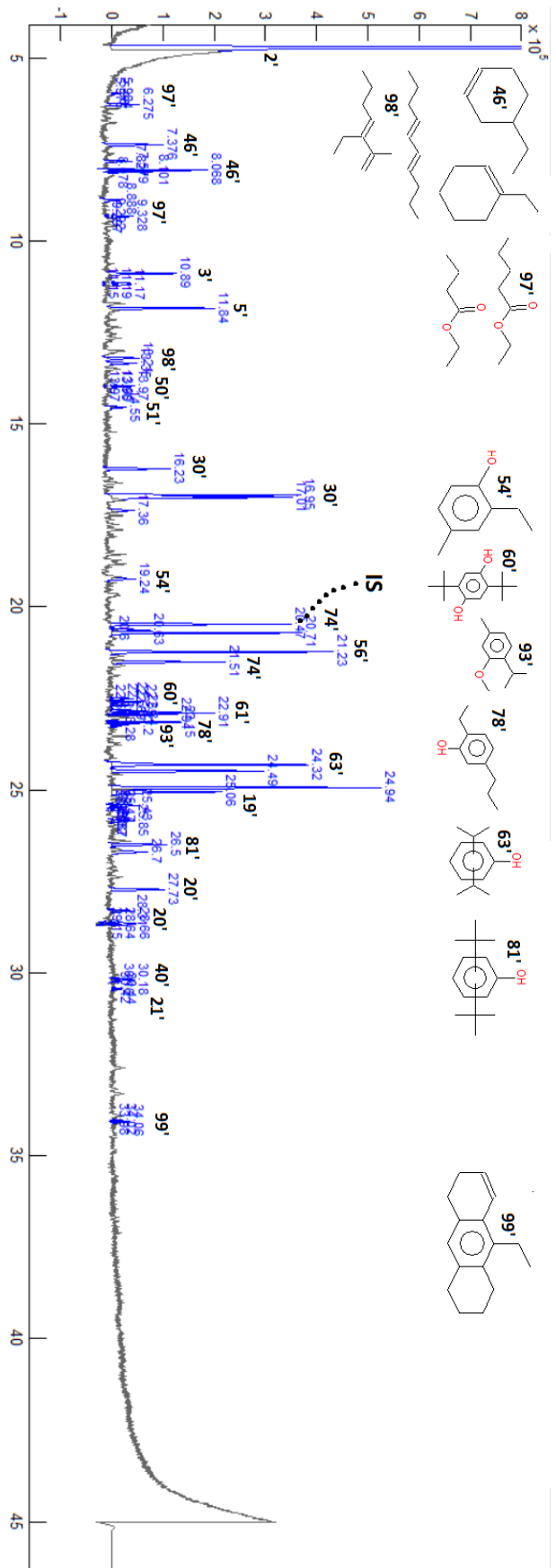
D.2.1: GC-MS-kromatogram av det ikke-katalyserte eksperimentet etter 1 og 2 timer:



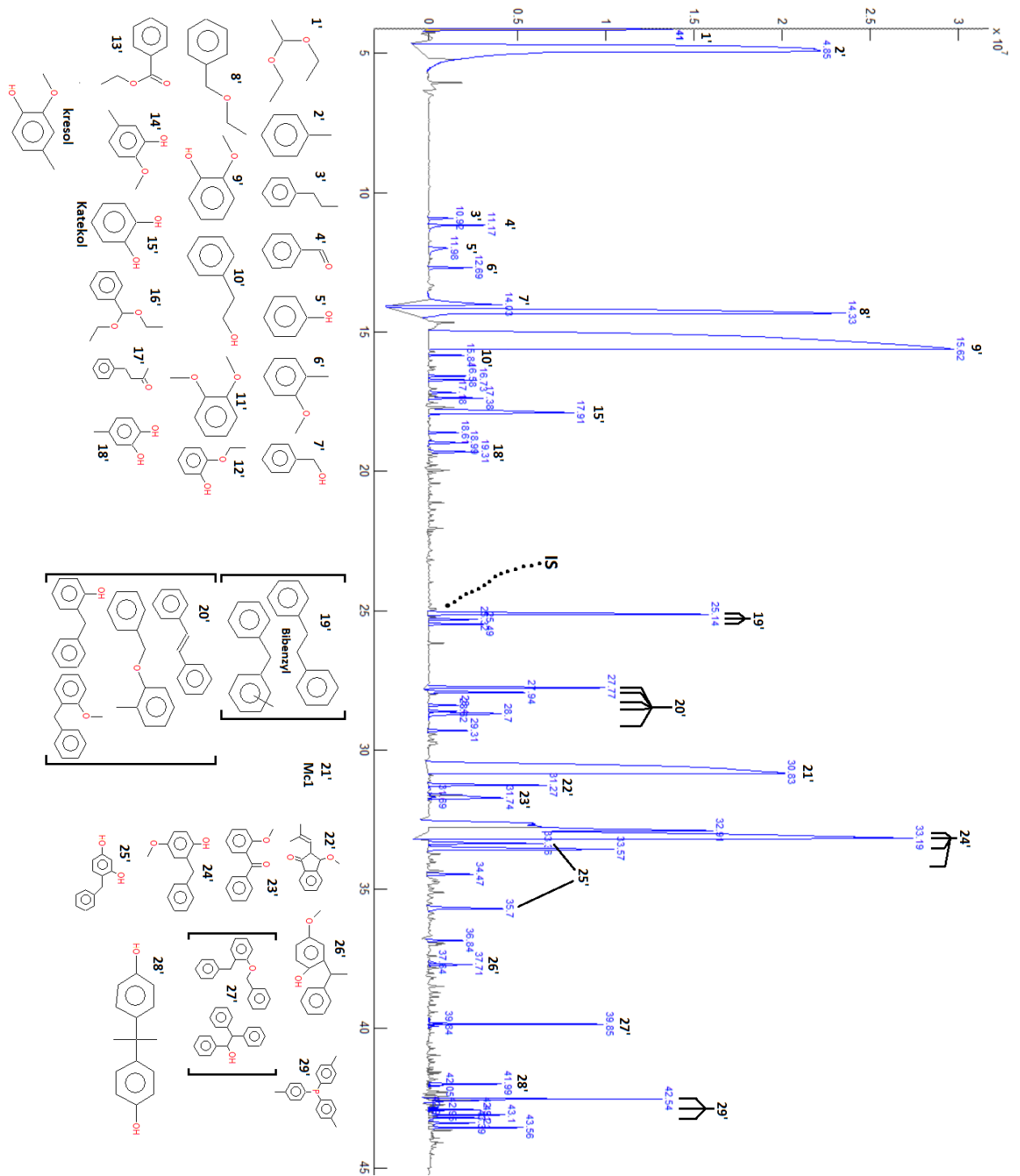
D.2.2: GC-MS-kromatogram av det ikke-katalyserte eksperimentet etter 8 og 24 timer:



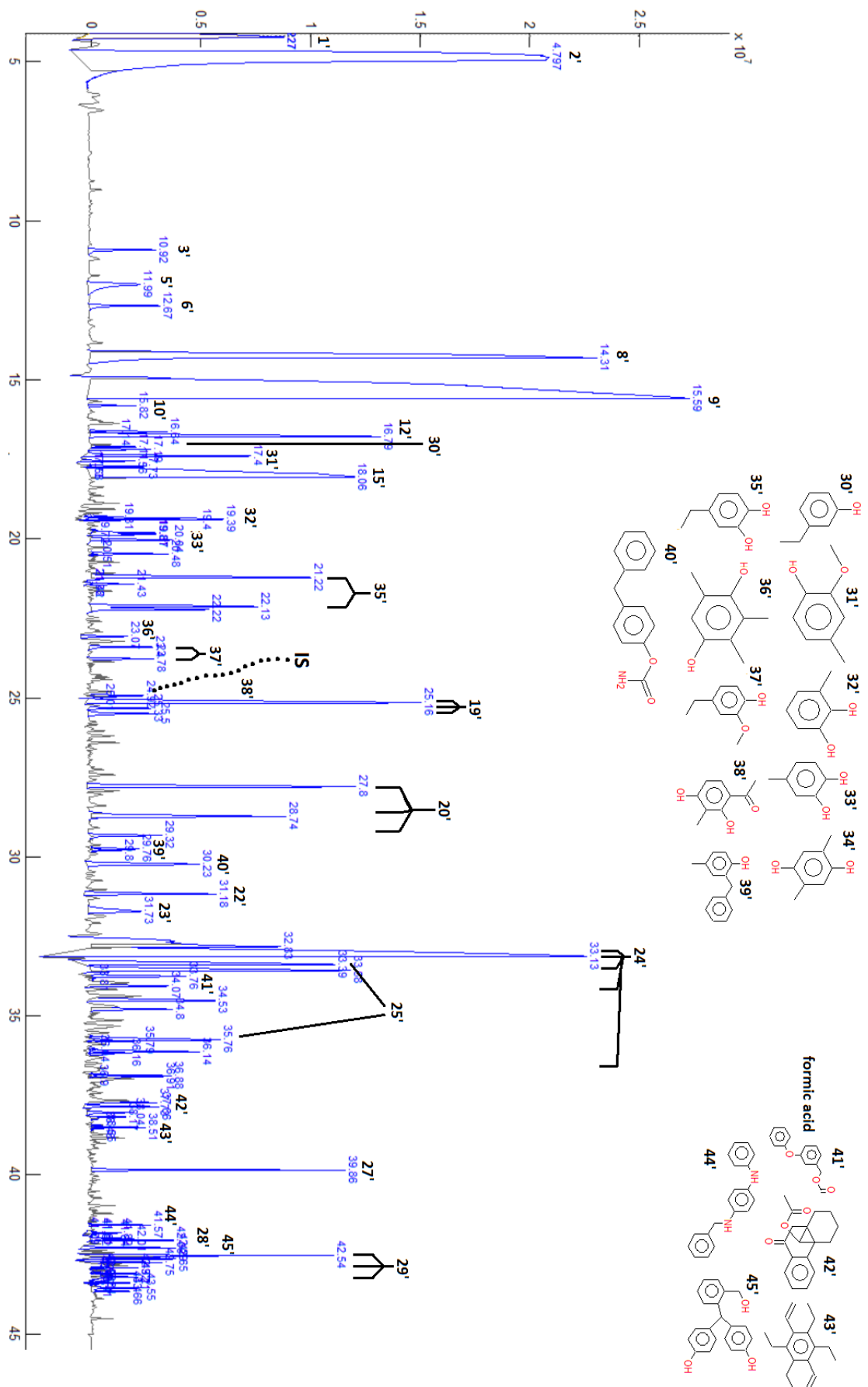
D.2.3: GC-MS-kromatogram av det ikke-katalyserte eksperimentet etter 48 timer:



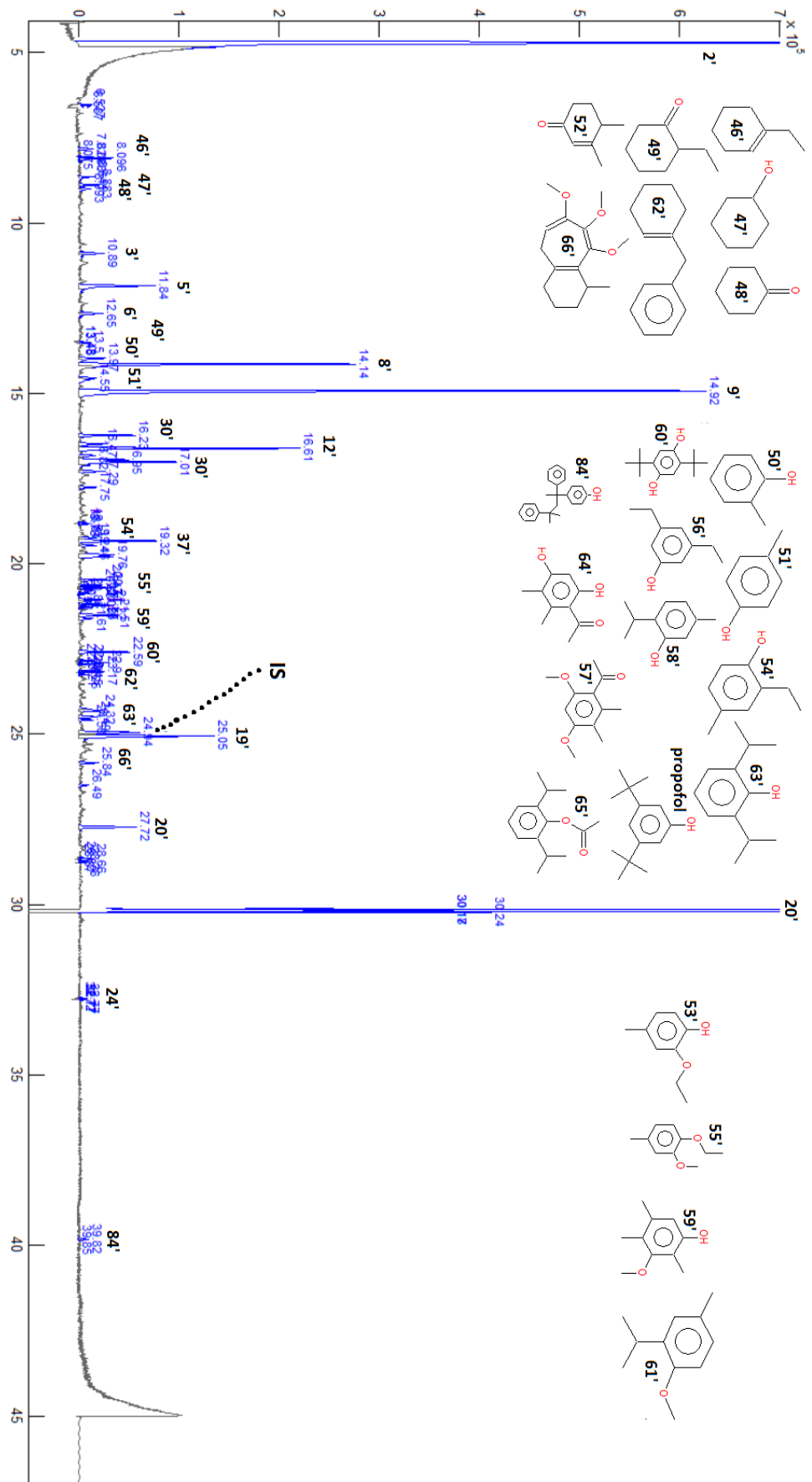
D.2.4: GC-MS-kromatogram av eksperimentet med H-NiMoZA som katalysator etter 1 time:



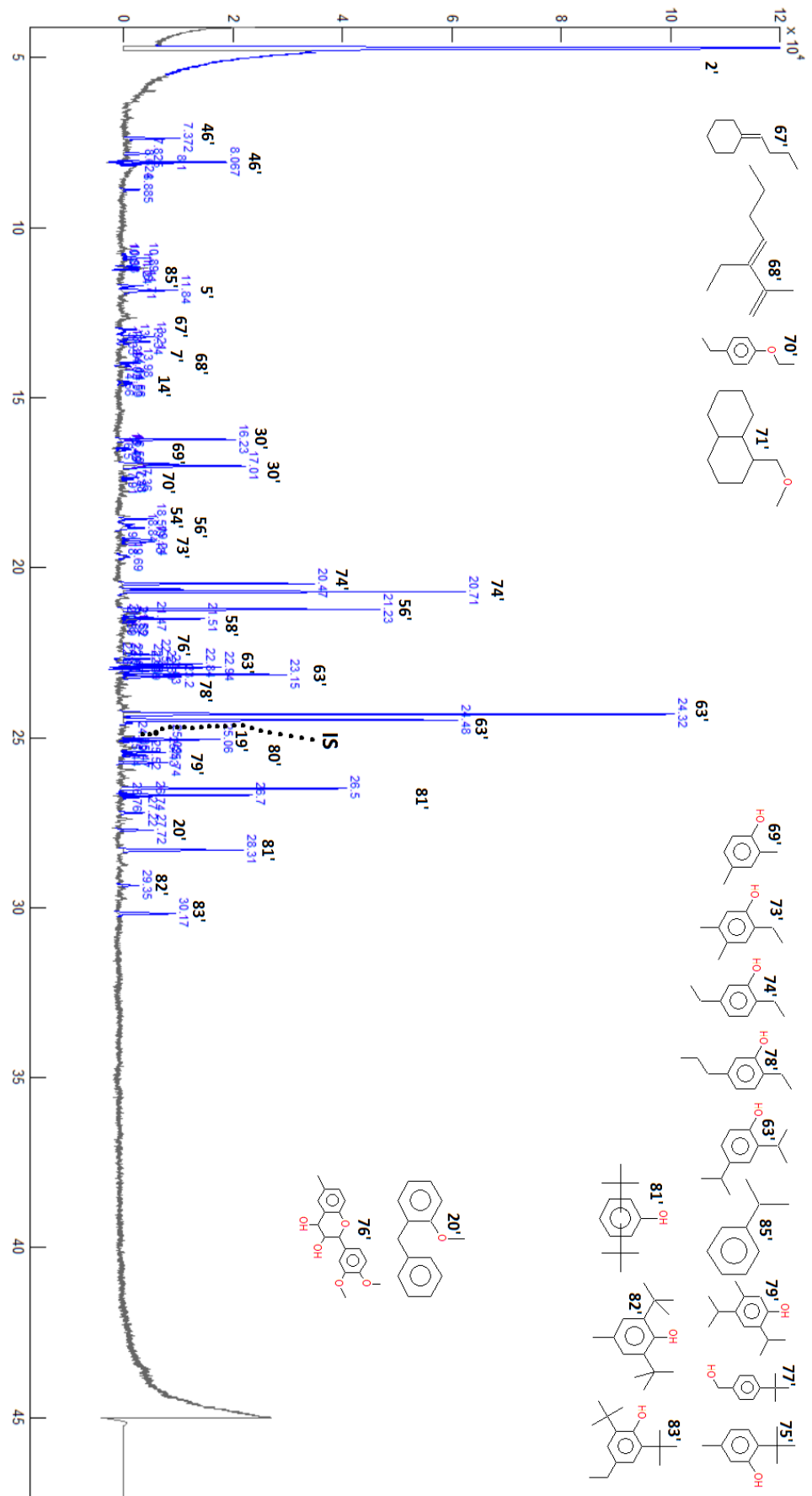
D.2.5: GC-MS-kromatogram av eksperimentet med H-NiMoZA som katalysator etter 2 timer:



D.2.6: GC-MS-kromatogram av eksperimentet med H-NiMoZA som katalysator etter 8 timer:



D.2.7: GC-MS-kromatogram av eksperimentet med H-NiMoZA som katalysator etter 24 timer:



D.2.8: GC-MS-kromatogram av eksperimentet med H-NiMoZA som katalysator etter 48 timer:

