

Masteroppgåve i kjemi
Kvalitativ analyse av biooljer og
gass fra LTL-prosessen ved bruk
av GC-MS og GC-FID

Av:

Håvard Haustveit

februar 2016



Kjemisk institutt
Universitetet i Bergen

Sammendrag

Biomasse kan brukast til direkte energi ved forbrenning, men ved å bruka termiske omdanningsmetoder går det å produsere organiske komponenter som kan brukast som ein erstatning for kjemikalie frå petroleiums industrien. Dette er ein stor fordel fordi mykje slik biomasse er avfallstoff frå industri, spesielt lignin frå papirindustri. Det går også ann å produsera kjemikalie til annen kjemisk industri.

I denne oppgåva blei det sett på kva kjemikalier som blir danna i eksperiment kjørt på stor reaktor når ein bruker LTL metoden (Kleinert og Barth, 2008). Eksperimenta blei kjørt ved 250 °C og 300 °C, og med og utan maursyre. Ved oppvarminga blir det også trykk i reaktoren som også vil bidra til reaksjonen.

Det blir brukt GC-FID for å finna innholdet i gassen produsert frå reaktoren. GC-MS blei brukt for å identifisera komponentane i olja og prosessvatnet frå reaktoren. Formålet er å finna ut kva nyttige kjemikalie som blir danna og om det er hydrokarbon som kan brukast som drivstoff.

Resultatet viser at gassen er mest CO₂, men det er også ein anna ukjent gass som oppstår i større mengder når det er maursyre i prosessen. Det er liten korrelasjon mellom kva kjemikalie som oppstår og kva prosessforholda er. Einaste kjemikalie funnen i alle prøvane er n-butyl acetat. Det er nokon kjemikalie berre funnen ved enkelte betingelsar. 2-hydroksypropan syre (3) blei berre funnen ved 250 °C og med maursyre, mens foreksempel kreosol blei funnen mest ved høg temperatur og utan maursyre.

Dei mest polare forbindelsane blir funne i prosessvatnet og dei upolare blir mest funnen i olja og i kokset.

Innholdsliste

Innleiing.....	4
Bakgrunn.....	4
Biomasse som råstoff.....	5
Lignin.....	5
Lignin to liquid metoden.....	8
Mål med oppgåva.....	8
Metodar og eksperimentelt.....	9
Eksperiment på stor reaktor.....	9
Gasskromatografi (GC-FID).....	12
Massespektrometri.....	14
Resultat.....	15
Eksperiment kjørt med Aidan sommaren 2015.....	15
Første gruppa prøvar.....	16
Andre gruppa prøvar.....	20
Resultat frå GC-FID kjørt på gassprøvar.....	24
Diskusjon:.....	26
Olje og prosessvatn, prøve 1.1 til 1.8.....	26
Socet extraction og prosessvatn ekstrakt, prøve 2.1 til 2.10.....	27
Gassprøvane:.....	28
Konklusjon:.....	29
Kjelder:.....	30
Vedlegg:.....	32

Innleiing

Bakgrunn

Det er store utfordringar i framtida for vårt moderne samfunn. For det første blir det ein aukande grad av alvorlege klimaendringar grunna utslepp av CO₂ frå transport og industrinæringa. For det andre er det begrensa olje ressursar tilgjengelig og det er eit stadig aukande forbruk. Når produksjonen begynner å minka vil det ikkje lenger vera mulig å møta samfunnets behov for energi (Greaker, 2011).

CO₂ er ein drivhusgass, det betyr at den absorberer ein del av den infraraude strålinga frå jordoverflata og sender noko av den tilbake til jorda. Dette fører til ein auke av temperaturen på jordoverflata på samme måte som glasset i drivhus fører til ein auke i temperaturen inni drivhuset. Gjennomsnitt temperaturen har økt med ca. 0,75 °C sidan slutten av 1800-tallet. Mesteparten av dette har skjedd etter 1950, og kan ved høg sannsynlighet knyttast til økt atmosfærisk innhold av drivhusgassar grunna menneskelig aktivitet (Klimaendringer, Store norske leksikon 2015). Utan drivhuseffekten hadde gjennomsnitt temperaturen på jorda vore omtrent 34 grader lågare enn den er i dag (Drivhuseffekten, Store Norske Leksikon, 2015).

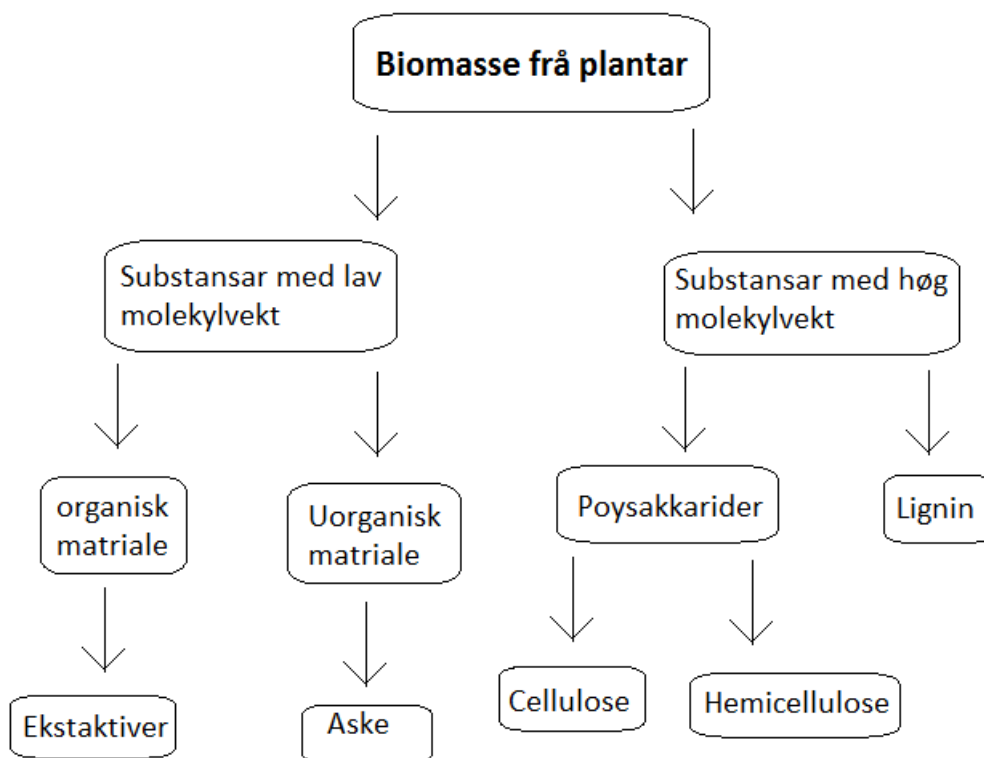
Det forventest at trenden til varmare vær og meir ekstremvær som er observert frå slutten av det 20 århundre fram til i dag vil fortsetta. Klimarapporten frå FN i 2013 predikterer ein auke i gjennomsnitt temperaturen på Jorda mellom 3,7 °C til 4,8 °C over dei neste hundre åra dersom det ikkje blir gjort ekstreme klimatiltak (IPCC, Climate Change 2014). Endringar i temperaturen kan føre til ein auke i vasstanden i havet. Det skjer fordi dei store innlands is på Grønland og Antarktis kan smelta. Dersom heile Grønlandsisen smelter vil det føra til ein auke i gjennomsnitts havnivå på omtrent 7 meter. Ein dramatisk auke i havnivå vil oversvømme enorme landområder og senda millionar av menneske ut frå heimlanda sine (IPCC, Climate Change 2014).

Det globale samfunnet i dag er avhengig av petroleum som drivstoff og som utgangspunkt for kjemikalie. Det er store politiske og økonomiske bekymringar for når oljeresursane tar slutt, med eit estimert årsforbruk på nivå med 2004 vil dei kjende reservane holda i vel 40 år. Gassreservane er estimert til å holda i bortimot 67 år (Petroleum, store norske leksikon, 2015). Alternativa framover

då er å redusera oljeforbruket og begynna å nytta alternative energikjelder. Eit slikt alternativ er biodrivstoff laga frå avfall frå industri (Biofuels: Turning trash into treasure, 16.10.2015).

Biomasse som råstoff

Biomasse er ulike typar biologisk materiale, f.eks. planteprodukt, gjødsel, skogsavfall og anna biologisk avfall. Biomasse er ei fornybar kjelde til karbonstrukturar til bruk i drivstoff og kjemisk industri. Biomasse frå plantar delast inn i substansar med lav molekylvekt og substansar med høg molekylvekt. Vidare kan dei lette molekyla delast inn i polare og upolare molekyl, og uorganisk materiale som i mange tilfeller kan bli sett på som akse. Dei tyngre forbindelsane kan delast inn i polysakkarid som cellulose og hemicellulose, og lignin (Bioenergi, store norske leksikon, 2015).



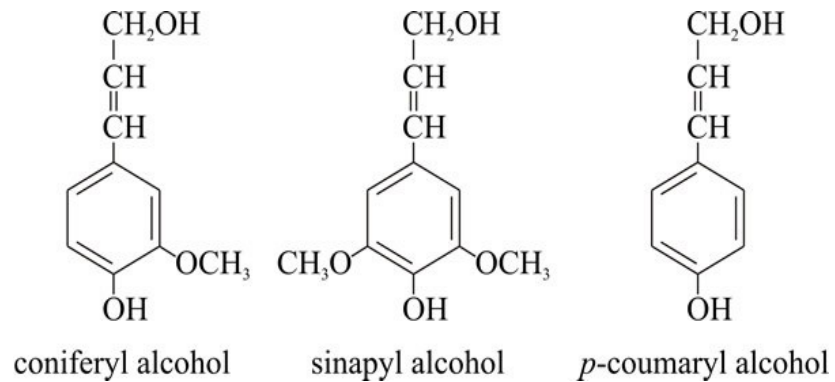
Figur 1.1 Flyttdiagram over dei ulike komponentane i biomasse (Hilmen, Ann-mari Ollila, 2010)

Lignin

Lignin er ein substans som finnest i celleveggar i planter bunden til cellulose. Lignin er det som gir treet styrke, det gjer at det blir ein vedstruktur (Lignin, SNL, 20.10.2015).

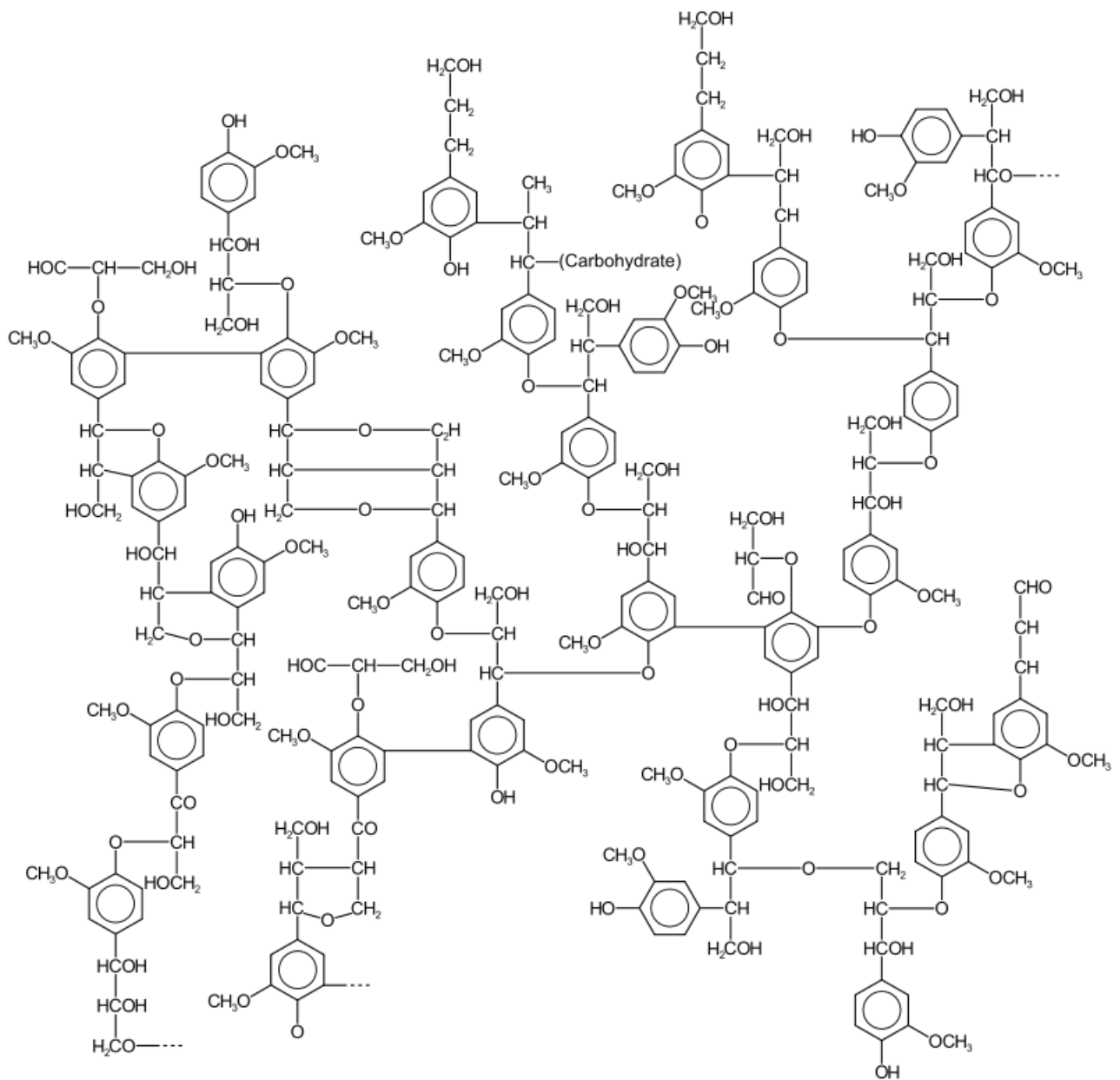
Lignin er ein fenolpolymer som er amorf, det betyr at den ikkje har ein bestemt struktur. Den består av eit utval av enheitar som er bundet i ein tredimensjonal struktur. Einheitane som er polymerisert

i lignin er koniferyl alkohol, sinapyl alkohol og *p*-coumaryl alkohol (sjå figur 1.2) (Lignin, Lignoworks 20.10.15).



Figur 1.2: Fenylpropan enheitar, byggeklossar for lignin.

Lignin ugjer 20-30 % av massen i tørt tre. Coniferyl alkohol eksisterer i alle typar tre og er den dominerande monomeren i mjuke tresortar . I harde tresortar er opp til 40 % sinapyl alkohol (Lignin, Lignoworks, 20.10.2015). Figur 1.3 viser ein delvis struktur av eit eksempel på lignin.



Figur 1.3: Eksempel på del av ein lignin struktur. (Lignin struktur, wikipedia.org)

Lignin to liquid metoden

Lignin to liquid (Ltl) er ein enkel og direkte måte å produsere biooljer frå biomasse (Kleinert og Barth, 2008). Oljene produsert er tenkt å kunne enkelt erstatte konvensjonelle drivstoff frå fossile kjelder. Metoden er å utsetta biomassen blanda med vatn for trykk og temperatur slik at den blir brutt ned den komplekse ligningstrukturen (sjå figur 1.3) til mindre enklare komponentar.

Vann/maursyre kan også bli brukt i staden for reint vatn. Då fungerer maursyra som hydrogendonor i prosessen. Eit av hovudformåla er å for å redusere oksygen per karbon (O/C), og auka hydrogen per karbon (H/C). Prosessen kallest alternativ pyrolyse. (Kleinert og Barth, 2008)

Mål med oppgåva

Skal undersøka kva komponentar som blir danna i lignin to liquid prosessen ved ulike prosess forhold. Sjå på kva komponentar som er mest vanlig i gassen og kva komponentar som er vanlige i olja ved ulike prosessforhold. Finna ut om det er nokon prosessforhold som er bedre enn andre for å få enkelte komponentar enn andre.

Metodar og eksperimentelt

Eksperiment på stor reaktor:

Det blei kjørt ei rekke eksperiment på stor reaktor i samarbeid med Solmaz Ghoreshi og Aidan Smith.

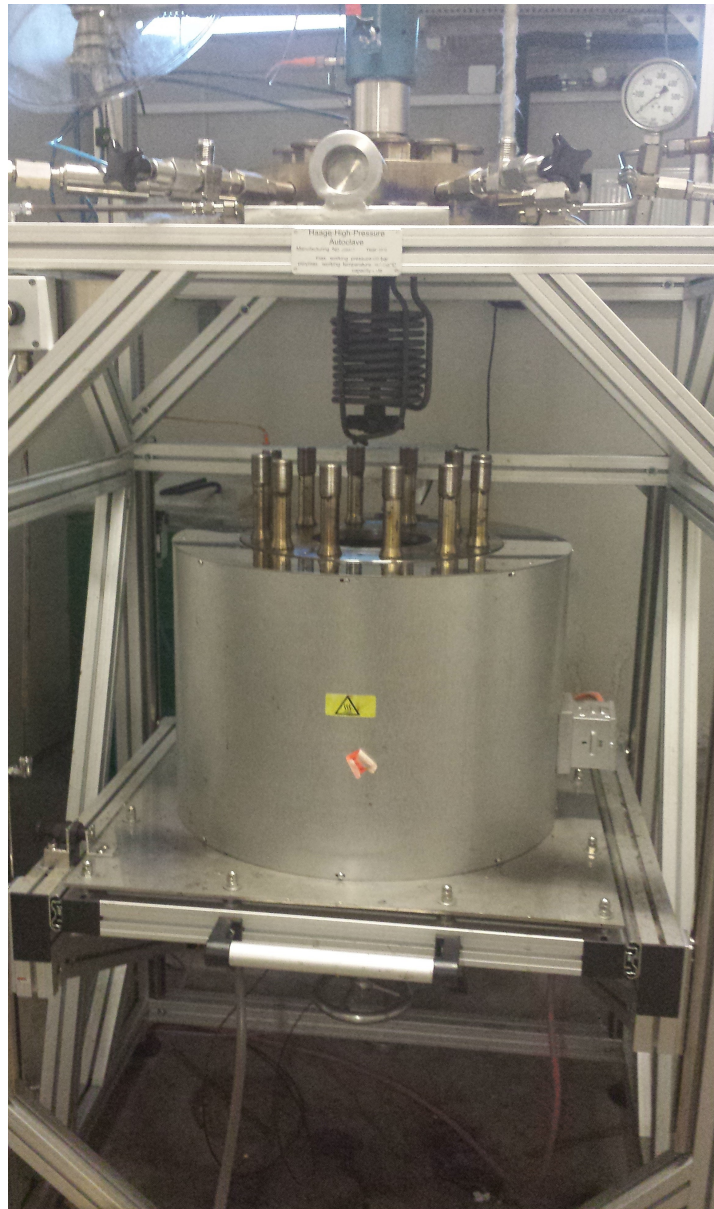
Biomassen i eksperimentet blei levert frå Weyland AS og er sagspon fra softwood som består ~90 % norsk grantre og små mengder furu (*Pinus sylvestris*). Tabell 1.1 viser biomasse samansetting gitt frå levrاندøren.

Tabell 1.1: Biomasse samansetting

Component g/100 g prøve							
Cellulose	Hemicellulose	Syre løselig lignin	Ikkje syre løselig lignin	Totalt ligning	Ekstrakt	Aske	sum
37,9	22,7	0,7	27,6	30,0	2,9	0,4	92,2
Hydrert sukker g/100g prøve							
Glucose	Galaktose	Mannose	Arabinose	Xylose	C6	C5	
45,6	2,3	12,1	1,4	5,2	59,9	6,6	

Prinsipp:

Reaktoren er ein trykktank som tåler trykk opp til 400 bar. Den fungerer ved at kjemikalie blir blanda inni tanken og det får reagere under regulert trykk og temperatur for å sjå kva korleis dei påverker reaksjonen.



Figur 2.1: Stor reaktor slik den ser ut når den er open.

Eksperimentelt:

I den store reaktoren blir trespon og lignin tømt inn på toppen i lag med vatn og marusyre. Reaktoren blir så forseгла ved at den blir heist opp til lokket med ein motor kontrollert frå panelet visst i figur #. Der blir reaktoren forseгла med tolv muttarar på toppen av lokket til reaktoren. Dei blir stramma i par på to og to slik at reaktoren blir forseгла jevnt rundt toppen. Mutterane blir stramma i tre rundar med aukande kraft i strammainga. Etter blir rørehastigheit og temperatur programmet starta på kontrollpanelet for reaktoren (sjå figur 2.2). Under oppvarming er reaktoren under konstant oppsyn i tilfelle det skal skje uhell eller trykket skal bli for høgt. Etter innstillt temperatur er oppnådd og reaktoren er stabil frå den gå i så lenge eksperimentet er tenkt å gå.

Reaktoren treng ikkje vera under oppsyn i denne perioden. Etter eksperimentet er ferdig kjørt blir reaktoren kjølt ned med vatn inn på spolen som ligg midt i reaktoren (sjå figur 2.1). Me opna reaktoren dagen etter eksperimentet blei kjørt. Først blir gassen tappa ut og gassprøvar blir tatt. Når det ikkje lenger er trykk blir den opna på samme måte som den blei lukka ved å opna ta mutterane i par slik at lokket blir jevnt opna.



Figur 2.2: Kontrollpanel for stor reaktor.

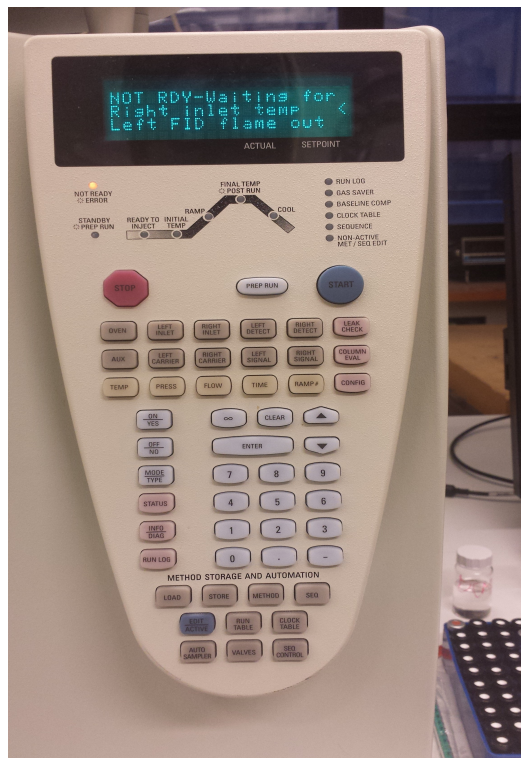
Gasskromatografi (GC-FID)

Prinsipp:

Gasskromatografi er ein kromatografisk teknikk der den mobile fasen er ein gass. For at det skal være mulig må forbindelsane som skal analyserast være flyktige ved dei temperaturar som skal nyttast. kolonnetype og temperatur som nyttast vil separera komponentane på grunnlag av polaritet og kokepunkt.

Det blei nytta ein HP 6890 gasskromatograf til analyse av gassfasen. For å kunna separera og analysera samtlige komponentar i gassfasen har gasskromatografen to kanaler der begge to har seriekoplade kolonner. Den eine kolonna er utstyrt med ein flammeionisasjonsdetektor (FID) som kan brukast til å analysere organiske stoffer. Metode 1 nyttast på instrumentet. Alle komponentar passerer gjennom ein nikkel katalysator som reduserer CO og CO₂ til CH₄ slik at dei kan analyserast ved bruk av FID. Den andre kolonna er utstyrt med ein varmetrådsdetektor (TCD) som kan brukast til både organiske og uorganiske stoffer. Denne kanalen brukest berre til H₂ og O₂.

Gassane blir identifisert ved hjelp av retensjonstid (Rt). Retensjonstid målest frå prøva blir injesert til maksimum av bandet forlater detektoren. Denne tida er karrakteristisk for alle komponenter i gassen ved dei betingelsane gitt for analysa.



Figur 2.3: Eksempel på kontrollpanel til GC-fid instrument.

Eksperimentelt:

Gassprøver blei overført til prøveposer via ein ventil lokalisert øverst på reaktoren. Prøvane blei tynna ut med nitrogen til forholdet 5 ml prøve og 55 ml nitorgen før dei blei innjesert i GC-FID for analyse. Programmet blei starta på GC-apparatet og på datamaskina. Data blei samla opp i programvaren.

Utstyr:

Gasskromatograf: HP6890 seies gas chromatograph plus

Kolonne 1: Hp plot Q-capillary

Detektor: FID (Flame Ionisation Detektor)

Instrumentelle betingelsar:

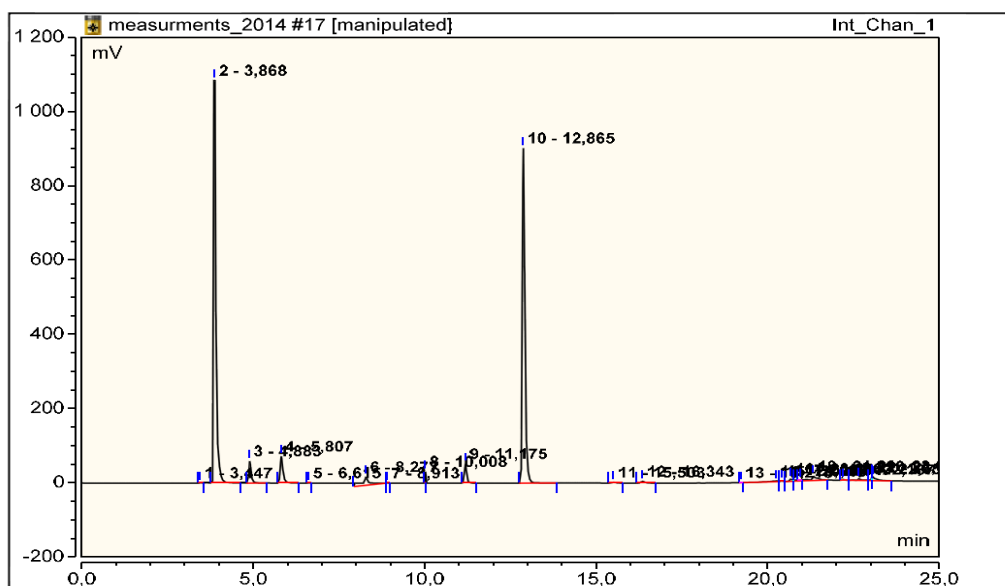
Injektor temperatur: 250°C

detektor temperatur: FID: 330°C

temperatur program: 40°C i 5min 10°/min --> 250°C

Bæregass: nitrogen

Injisert mengde: 60 cl



Figur 2.4: Eksempel på eit kromatogram av gassprøver frå forsøk i stor reaktor. (Eksperimentet er utført med maursyra.)

Massespektrometri

Prinsipp:

I gasskromatografi/massespektrometri (GC/MS) blir det brukte ein gasskromatograf med ein FID-detektor og ein MS-detektor. Prøva injiserest først i gasskromatografen og i kolonna blir prøven skilt etter kokepunkt og polaritet. Dette blei gjort for å sjå at prøva var klar for å bli analysert i massespektrometeret. Eit massespektrometer er ein detektor som skiljer forbindelsar basert på masse, og signalstyrke er avhengig av konsentrasjon, mobilfasehastigheit og splittforhold i det kromatografiske systemet (The mass spectrometer, 20.10.2015). Ein MS-detektor bryter opp komponentane i fragmenter og gir eit spekter som er karakteristisk for kvar forbindelse. Dette er ein veldig god måte for å identifisera komponentar i ein prøve, men den fungerer ikkje så bra kvantitativt (The mass spectrometer, 20.10.2015). Komponentane i prøvane blir identifisert ved å samanlikna med standarder og samanlikning med spekter frå arkiv i analyseprogramvare.

Eksperimentelt:

Prøvane blei injisert med å bruka ein auto-injektor både i gasskromatografen og i massespektrometeret. Massespektrometeret blei kjørt på temperatur programmet definert under instrumentelle betingelsar. Det blei kjørt gjennom standard prøve tre gongar, før, etter fira prøvar og etter åtte prøvar.

Utstyr:

Gasskromatograf med FID detektor

Massespektrometer

autosampler

Injektor

kolonne

Detektor: MS

Instrumentelle betingelsar:

Injektor temperatur: 310 °C

detektor temperatur: MS: 280 °C

Temperatur program: 60 °C i 1 min, 5 °C/min --> 300 °C, 10 °C/min --> 320 °C, holdt i 3 minutt

Bæregass: Helium

Injisert mengde: 1 µl

Resultat

Ekspériment kjørt med Aidan sommaren 2015

Det blei kjørt 4 eksperiment på 5 liter reaktoren. Den blei kjørt med sagspon (sjå tabell 1.1) ved ulike to ulike temperaturar og to eksperiment med og to utan maursyre.

Det er to prøvegrupper tatt frå reaktoren. I den første er etyl acetat/THF og DCM brukt til å ekstrahera prøvane frå olja og frå prosessvatnet (sjå tabell #). Den andre prøvegruppa tatt frå ulike delar av resultatet etter eksperimentet i reaktoren. Prøve 2.1, 2.2, 2.4, 2.5 og 2.6 er etanol ekstrakt frå væska tappa ut frå reaktoren etter eksperimentet. Prøve 2.3 var etanol ekstrakt frå koks. Prøve 2.7 til 2.10 er prosessvatnet

Tabell 1.1: Eksperiment forhold under dei fire eksperimenta kjørt på stor reaktor og resultatet på utbytte frå reaktoren.

Vann volum:	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Temperatur (°C)	HTC 250	HTC 250	HTC 300	HTC 300
Maursyre (ml)	0	200	0	200
Sagspon (g) (7,3% fuktigheit)	100	100	100	100
Vann fra reaktoren (g)	517,13	482,69	516,51	444,24
Koks (tørr) (g)	43,48	68,64	57,43	52,13
Gass trykk under opning av reaktoren (bar)	1,7	34,4	35,3	1,9
DCM ekstrakt frå prosess vatn	0,25 g/100 ml	0,33 g/100 ml	0,55 g/100 ml	0,16 g/100 ml

Første gruppa prøvar:

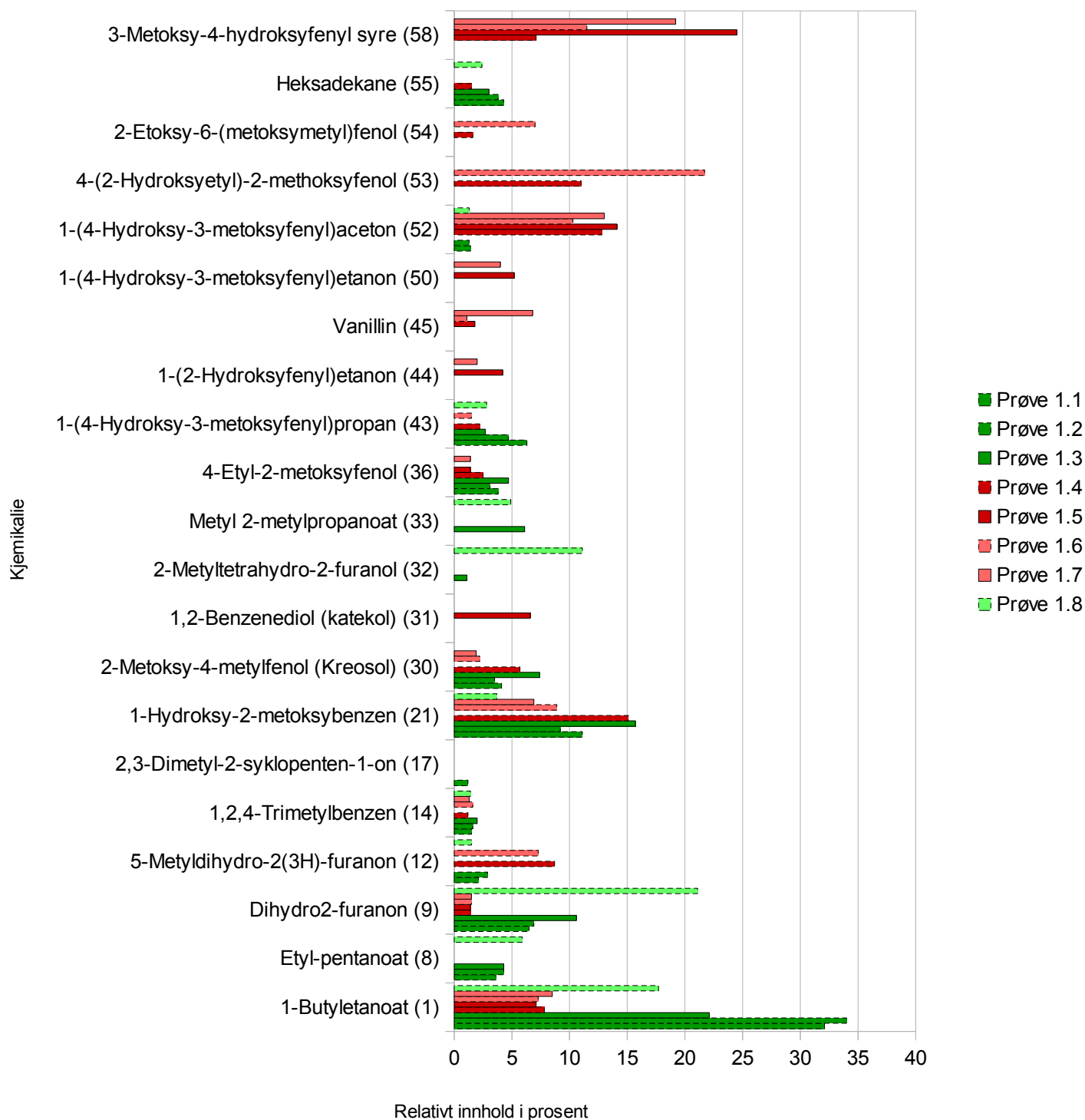
Det er tre variablar i prøvane:

- Temperatur (300 °C – 250 °C)
- Maursyre (med eller utan)
- Ekstrakt frå olje (Etyl acetat/THF) eller ekstrakt frå prosess vatn (DCM)

Tabell 1.2: Forklaring på korleis figur 3.1 skal tolkast og kva fargane og kantlinjestilen betyr.

	Maursyre	Kantlinje stil	Ekstraksjonsmiddel	Farge	Temperatur	Farge
Prøve 1.1	Ja	Stipplet	Etyl acetat/THF	Grønn	300	Mørk
Prøve 1.2	Ja	Stipplet	Etyl acetat/THF	Grønn	300	Mørk
Prøve 1.3	Nei	Kontinuerlig	Etyl acetat/THF	Grønn	300	Mørk
Prøve 1.4	Ja	Stipplet	DCM, frå prosess vatn	Raud	300	Mørk
Prøve 1.5	Nei	Kontinuerlig	DCM, frå prosess vatn	Raud	300	Mørk
Prøve 1.6	Ja	Stipplet	DCM, frå prosess vatn	Raud	250	Lys
Prøve 1.7	Nei	Kontinuerlig	DCM, frå prosess vatn	Raud	250	Lys
Prøve 1.8	Ja	Stipplet	Etyl acetat/THF	Grønn	250	Lys

Kjemikalie innhold i prøve 1.1 til 1.8



Figur 3.1: Samanlikning av mest vanlige komponentar og dei komponentane med størst konsentrasjon i prøve 1.1 til 1.8. Nummera bak kjemikalie namnet refererer til tabell over totalt funne kjemikalie (sjå vedlegg 2).

Prøve 1 og 2 er tatt frå same olje og skal derfor væra identiske. I GC-MS spektera for prøvane blei dei same kjemikalia funne for begge prøvane (sjå figur 1).

Den første samanlikna er av med og utan maursyre ved 300 °C for etylacetat/THF ekstrakt. (Mørk brun søyle med og utan stippla kantlinje). Ser at det er større andel butyletanoat (1) i prøven med maursyre. I prøven med maursyre blei det funne mindre dihydro-2-furanon (9) enn i prøven utan maursyre. Det blei funne meir 1-Hydroksey-2-metoksybenzen (21) og Kreosol (30) i prøven utan maursyre. Metyl-2-metylpropanoat (33) blir berre funnen i prøven utan maursyre.

Den andre samanlikna er på forskjellar med og utan maursyre ved 300 °C for DCM ekstrakt frå prosess vatn. (Mørk blå søyle med og utan stippla kantlinje). Prøven med maursyre inneheld 5-Metyldihydro-2(3H)-furanon (12), 1-Hydroksey-2-metoksybenzen (21) og 2-Methoksey-4-metylfenol (Kreosol) (30), det gjer ikkje prøven utan maursyre. Prøven utan maursyre inneheld 1,2-Benzendiol (Katekol) (31). 1-(2-Hydrokseyfenyl)etanon (44) og 1-(4-Hydroksey-3-metokseyfenyl)etanon (50) blir berre funne i prøven utan maursyre. 1-(4-Hydroksey-3-metokseyfenyl)acetone (52) utgjer omtrent lika stor del av begge prøvane. 4-(2-Hydrokseyetyl)-2-methokseyfenol (53) blir berre funne i prøven med maursyra. Det er ein mykje større andel av 3-Metoksey-4-hydrokseyfenyl syre (58) i prøven utan maursyre enn i prøven med.

Den tredje samanlikna er på forskjellar med og utan maursyre ved 250 °C for DCM ekstrakt frå prosess vatn. 5-Metyldihydro-2(3H)-furanon (12) blir berre funnen i prøven med maursyra. Vanillin (45) blei funnen i begge, men meir i prøven utan maursyre. 1-(4-Hydroksey-3-metokseyfenyl)etanon (50) blei funnen i prøven utan maursyre. 4-(2-Hydrokseyetyl)-2-metokseyfenol (53) og 4-(2-Hydrokseyetyl)-2-methokseyfenol (53) blei funnen i prøven med maursyre, men ikkje i prøven utan. 3-Metoksey-4-hydrokseyfenyl syre (58) utgjer ein større andel av prøven utan maursyre enn prøven med maursyre.

Den fjerde samanlikninga er mellom 300 °C og 250 °C med maursyre for etylacetat/THF ekstrakt. 2-Metyltetrahydro-2-furanol (32) blir berre funne i prøven ved 250 °C. Resten av kjemikalia blir funnen i begge prøvane, men i ulik prosentandel av prøven. 1-Hydroksey-2-metoksybenzen (21) blei funnen i mykje større grad i prøven ved 300 °C enn i prøven ved 250 °C.

Den femte samanlikninga skulle så sett på forskjellane mellom 300 °C og 250 °C utan maursyre for etylacetat/THF ekstrakt, men der mangler prøve for 250 °C.

Den sjette samanlikninga er mellom 300 °C og 250 °C utan maursyre for DCM ekstrakt frå prosess vatn. 1-Hydroxy-2-methoxybenzene (21) blir berre funne i prøven ved 250 °C. Prøven ved 300 °C inneheld 1,2-Benzenediol (Catechol) (31). Resten er ganske likt for prøvane.

Den sjuande samanlikninga er mellom 300 °C og 250 °C med maursyre for DCM ekstrakt frå prosess vatn. Prøvene er svært like, prøven ved 300 °C har ein liten andel 4-Ethyl-2-methoxyphenol (36) som den ved 250 °C ikkje har. Det er ein større andel 4-(2-Hydroxyethyl)-2-methoxyphenol (53) i prøven ved 250 °C enn det er i prøven ved 300 °C.

Den åttande samanlikninga er mellom prøvar frå prosessvatn og prøvar frå oljeekstrakt. Det er mindre butyl acetat i prøvane frå prosessvatn. Etyl pentanoate blir berre funnen i prøvane frå olje, og butylrolaceton blir funnen i mykje større mengder i oljeprøvene enn i prosessvatn prøven. Ser at for prøve 4 og 6 finn ein 5-Metyldihydro-2(3H)-furanone (12) i størst mengder, men blir ikkje funne i prøve 5 og 7. 1-Hydroksey-2-methoxybenzen (21) blir funnen i alle prøvar utanom prøve 5, men i ulike meiningar utan klart skilje mellom prosessvatn og oljeekstrakt. 1-(4-Hydroksey-3-metoksyfenyl)acetone (52) blei funnen mest i prøvane frå prosessvatn.

Andre gruppa prøvar:

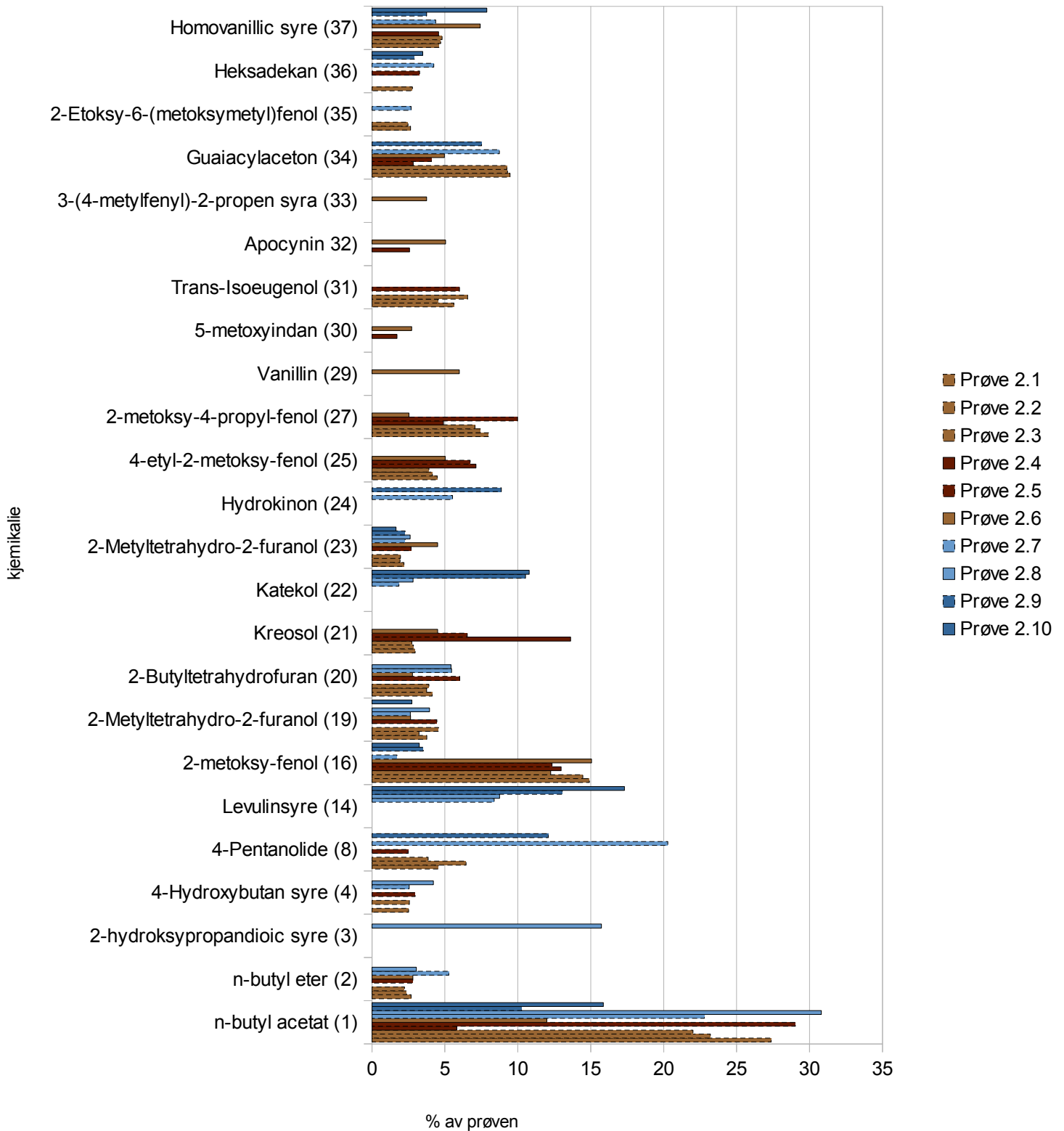
Det er fire variablar i prøvane:

- Temperatur (300 °C – 250 °C)
- Maursyre (med eller utan)
- Prøve frå socket extraction med etanol eller frå prosessvatn.
- Prøve 2.3 er ekstrakt frå koks med etanol

Tabell 1.3: Tabell til tilking av av figur 3.2. Forklaring på kva farge og kantlinje stil betyr.

	Maursyre (FA)	Kantlinje stil	Socet extraction/prosess vatn	Farge	Temperat ur (°C)	Farge
Prøve 2.1	ja	Stipplet	Socet extraction	Brun	250	lys
Prøve 2.2	ja	Stipplet	Socet extraction	Brun	250	lys
Prøve 2.3	ja	Stipplet	Socet extraction	Brun	250	lys
Prøve 2.4	nei	Kontinuerlig	Socet extraction	Brun	300	mørk
Prøve 2.5	ja	Stipplet	Socet extraction	Brun	300	mørk
Prøve 2.6	nei	Kontinuerlig	Socet extraction	Brun	250	lys
Prøve 2.7	ja	Stipplet	Prosess vatn	Blå	250	lys
Prøve 2.8	nei	Kontinuerlig	Prosess vatn	Blå	250	lys
Prøve 2.9	ja	Stipplet	Prosess vatn	Blå	300	mørk
Prøve 2.10	nei	Kontinuerlig	Prosess vatn	Blå	300	mørk

Kjemikalie i prøve 2.1 til 2.10



Figur 3.2: Mest vanlige og kjemikalie med størst konsentrasjon i prøve 2.1 til prøve 2.10.

Einaste kjemikalie alle prøvane inneheld er n-butyl acetate.

Alle prøvar med maursyre inneheld n-butyl acetat, 2-metoksy-fenol, Kreosol, 4-etyl-2-metoksy-fenol, 2-metoksy-4-propyl-fenol og guaiacylacetone. Prøve 2.6 er den einaste som inneheld vanillin og 4-methylcinnamic acid. Prøve 2.4 skil seg seg ut med at den mangler 2-methyltetrahydro-2-furanol som alle andre prøvar inneheld.

Samanligner først prøvane utan maursyre. Prøve 2.4 og 2.6 er frå socket extraction, prøve 2.8 og prøve 2.10 er frå prosessvatnet. Ser frå figur 3.2 at prøve 2.4 og 2.6 inneheld dei mindre polare komponentane i større mengder enn prøve 2.8 og 2.10. Prøve 2.8 er einaste prøve som inneheld 4-hydroxybutan syre og metyltartron syre. Prøve 2.4 og 2.6 er dei einaste som inneheld apocyrin og 5-metoxy indane.

Den andre samanlikninga er av prøvane med maursyre. Prøve 2.1, 2.2, 2.3 og 2.5 er frå socket extraction, prøve 2.7 og 2.9 er frå prosessvatnet. Alle prøvane inneheld n-butyl acetate, 4-Pentanolide, Guaiacylacetone, 2-Methyltetrahydro-2-furanol og 2-methoxy-phenol. Prøve 2.1, 2.2, 2.3, og 2.5 inneheld trans-isoeugenol, 2-methoxy-4-propyl-phenol, 4-ethyl-2-methoxy-phenol. Prøve 2.7 og 2.9 gjer ikkje det. Prøve 2.7 og 2.9 er dei einaste som inneheld Katekol.

Den tredje samanlikninga er mellom 250 °C og 300 °C for prøvar med maursyre. Prøve 2.1 (250 °C) og 2.5 (300 °C) er dei einaste som inneheld 4-hydroxybutan syre. Prøve 2.1 og 2.2 er like prøvar og er like i figur 3.2 med unntak av at prøve 2.1 inneheld 4-hydroxy butansyre.

Den fjerde samanlikninga er mellom 300 °C og 250 °C utan maursyre. Prøve 2.4 er ved 300 °C, ser frå figur 3.2 at den berre inneheld kjemikalie prøve 2.6 (250 °C) også inneheld. Felles kjemikalie er n-butyl acetate, 2-metoksy-fenol, kreosol, 4-etyl-2-metoksy-fenol, 2-metoksy-4-propyl-fenol, 5-metoxyindane, apocynin, guaiacylacetone, homovanillic acid. Prøve 2.6 inneheld n-butyl ether, 1,1a,6,6a-Tetrahydrocyclopropa[a]indene, 2-methyltetrahydro-2-furanol, 2-methoxy-4-propyl-phenol, vanillin og 4-methylcinnamic acid.

Prøve 2.5 er for 300 °C, ser frå figur 3.2 at den inneheld 4-Hydroxybutan syre som prøve 2.2 ikkje inneheld. Prøve 2.2 inneheld homovanillic syre som prøve 2.5 ikkje inneheld. Ellers er forskjellane små, prøve 2.2 har ein del meir 4-pentanolide og guaiacylacetone. Prøve 2.5 inneheld ein del meir n-butyl acetate og creosol enn prøve 2.2.

Prøve 2.6 er utan maursyre. Ser frå figur 3.2 at den inneheld creosol, 4-ethyl-2-methoxy-phenol, 2-methoxy-4-propyl-phenol, vanillin, 5-metoxiyindane, apocynin og 4-methylcinnamic acid som prøve 2.7 ikkje inneheld. Prøve 7 inneheld 4-hydroxybutanoic acid 4-pentanolide levulinic acid og hydroquinone som prøve 6 ikkje inneheld. Felles forbindelsar er n-butyl acetate, n-butyl ether, 2-methoxy-phenol, 1,1a,6,6a-Tetrahydrocyclopropa[a]indene, 2-methyltetrahydro-2-furanol, 2-methyltetrahydro-2-furanol, guaiacylacetone og homovanillic acid. Er mykje meir 2-methoxy-phenol i prøve 2.6 enn i prøve 2.7.

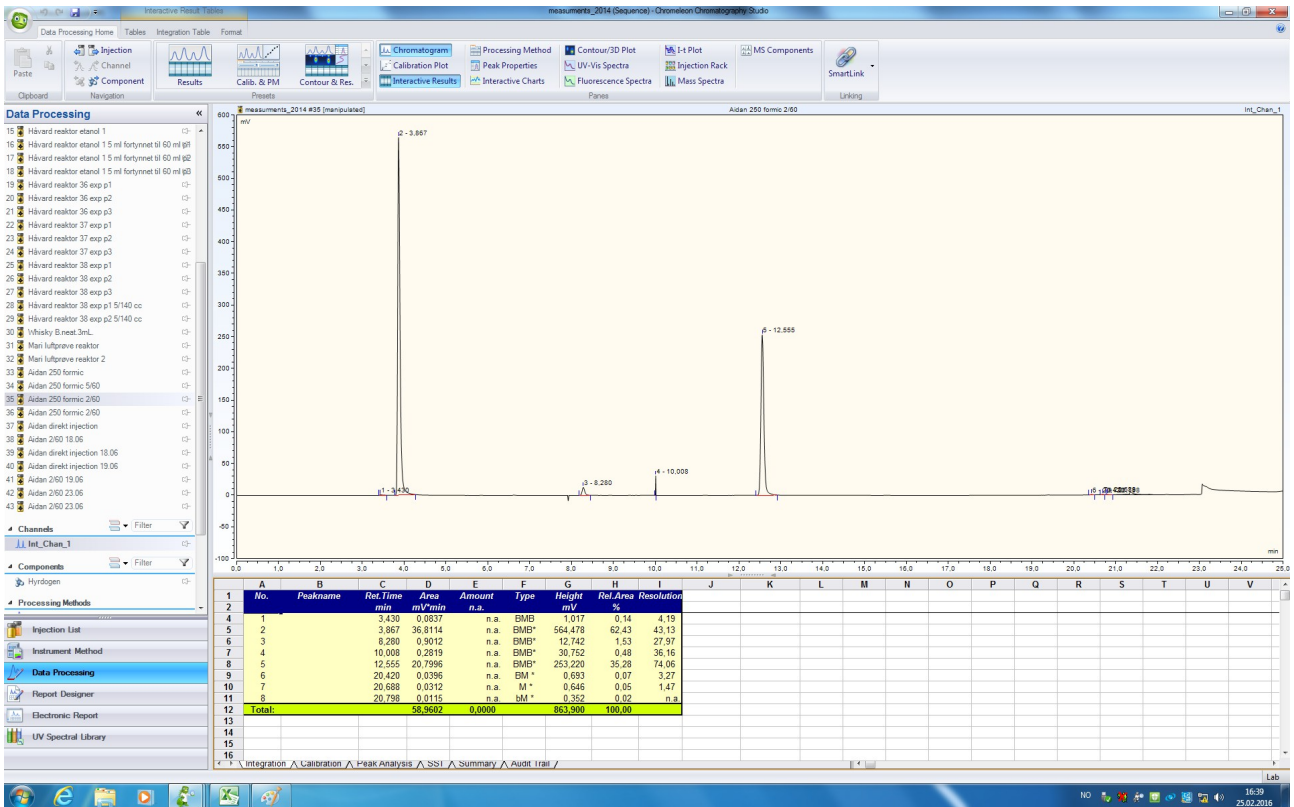
Prøve 2.4 er utan maursyre, ser frå figur 3.2 at prøve 2.4 inneheld 5-metoxiyindane, apocynin, homovanillic som prøve 2.5 ikkje inneheld. Prøve 2.5 inneheld n-butyl ether, 4-hydroxybutanoic acid, 4-pentanolide, 1,1a,6,6a-Tetrahydrocyclopropa[a]indene, 2-methyltetrahydro-2-furanol, 2-methyltetrahydro-2-furanol og trans-isoeugenol, prøve 2.4 gjer ikkje det. Det er veldig mykje meir n-butyl acetat i prøve 2.5 enn i prøve 2.4.

Prøve 2.7 er med maursyre, den inneheld 4-pentanolide, hydroquinone, guaiacylacetone, homovanillic acid som prøve 2.8 ikkje inneheld. Prøve 2.8 inneheld methyltartronic acid, prøve 2.7 gjer ikkje det. Felles forbindelsar er n-butyl acetate, n-butyl ether, 4-hydroxybutanoic acid, levulinic acid, 1,1a,6,6a-Tetrahydrocyclopropa[a]indene, 2-methyltetrahydro-2-furanol, catechol, 2-methyltetrahydro-2-furanol.

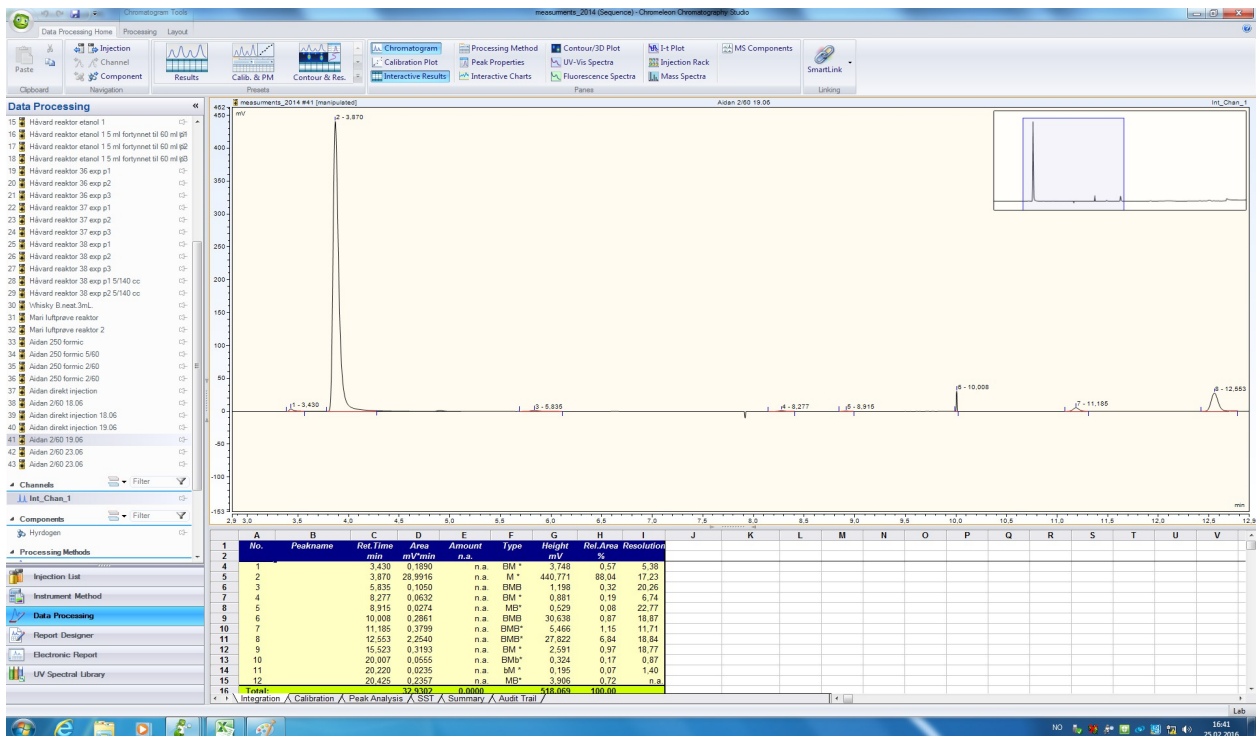
Prøve 2.9 er med maursyre, prøven inneheld 4-pentanolide, hydroquinone og guaiacylacetone som prøve 2.10 ikkje inneheld. Prøve 2.10 inneheld 1,1a,6,6a-Tetrahydrocyclopropa[a]indene, prøve 2.9 gjer ikkje det. Felles forbindelsar er n-butyl acetate, levulinic syre, 2-methoxy-fenol, katechol, 2-methyltetrahydro-2-furanol, homovanillic syre.

Det einaste kjemikalie funne i alle prøvar var n-butyl acetate. Ser at prøve 7 er einaste som inneheld methyltartronic acid. Prøve 6 er einaste som inneheld vanillin og 4-methylcinnamic acid.

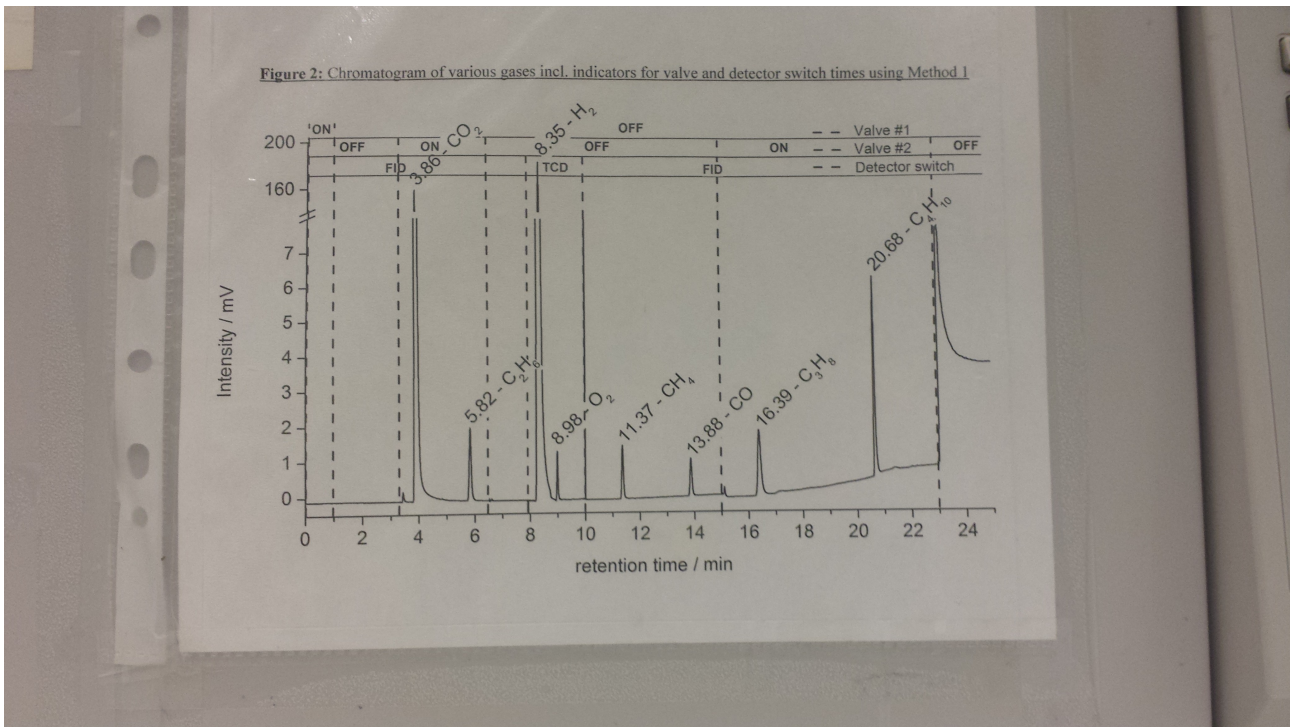
Resultat frå GC-FID kjørt på gassprøvar:



Figur 3.3: GC-FID kromatogram frå eksperiment kjørt på 250 °C med maursyre.



Figur 3.4: GC-FID kromatogram frå eksperiment kjørt på 250 °C utan maursyre.



Figur 3.5: Diagram for tolking av toppar i GC-FID kromatogram når denne metoden blei nytta (laga av James Gasson)

Spektra i figur 3.3 og 3.4 representerer dei to typene spekter som kom frå gassprøvane, einaste forskjellane var mellom eksperiment med og utan maursyre. Den dominerande toppen er alltid toppen ved 3,87 som er toppen for CO₂. For prøvane med maursyre er det ein topp ved 12,56, den korresponderer ikkje direkte med nokon topp i figur 3.5.

Diskusjon:

Olje og prosessvatn, prøve 1.1 til 1.8

Sidan innholdet i prøvane er gitt i relativ prosentandel av prøven kan ein prøve som inneheld mykje av eit kjemikalie sjå ut som om den inneheld lite av eit anna kjemikalie i forhold til ein annan prøve sjølv om det ikkje nødvendigvis stemmer.

Truleg vil komponentar som er meir polare vera i prosessvatnet i større grad enn i olja, og motsatt for upolare forbindelsar. 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)acetone er tilstede i mykje større grad i prosessvatn prøvane enn i oljeprovane, det er ein ganske polar komponent så det er sannsynligvis riktig. 1-Hydroxy-2-methoxybenzene (21) blir funne i alle prøvane utanom prøve 1.5, det er ein ganske polar komponent, men den er også polar nok til at den også bli funnen i olja.

Prøve 1.5 og 1.8 ser ut som uteliggjarar i kvar sine kategoriar, begge inneheld kjemikalie som dei andre prøvane ikkje inneheld. Prøve 5 har mykje større prosentandel 3-Methoxy-4-hydroxyphenylacetic acid (58) enn for prøve 1.4, 1.6 og 1.7. Prøve 1.5 mangler også 1-Hydroxy-2-methoxybenzene (21), som blei funnen i alle andre prøvar. Sidan prøve 1.3 er ved samme prosessbetingelsar kan det tyda på den var tilstede men i for små konsentrasjonar til å bli registrert. Prøve 1.8 har mykje meir butyrolactone (9) enn prøve 1.1, 1.2 og 1.3. Prøve 1.8 inneheld også 2-Methyltetrahydro-2-furanol (32) som dei andre prøvane (bortsett frå ein liten mengde i prøve 1.3) ser ut til å mangla.

Prøvane kan delast inn i to kategoriar som stemmer overens med om prøven er frå etylacetat/THF oljeekstrakt eller DCM ekstrakt frå prosessvatn. I prøvane frå etyl acetat/THF auker andelen butyl acetat når temperaturen auker og når maursyre blir brukt. I prøvane frå prosessvatn er det liten eller ingen forskjell ved endring i temperatur eller maursyre innholdet for butyl acetat.

Socet extraction og prosessvatn ekstrakt, prøve 2.1 til 2.10

Alle prøvane inneheld n-butyl acetat (1), men i veldig varriert prosentandel. 2-metoksy-fenol (16) blir funnen i alle prøvane utanom prøve 2.8, det ser ut til å vera mykje meir av den i prøvane tatt ut med etanol så det er truleg berre veldig lite av den i prøve 2.8. Prøve 2.7 er einaste som inneheld 2-hydroksypropandioc syre (3). Det er naturleg at ein så polar forbindelse er i prosessvatnet, men at den ikkje blir funnen i prøve 2.9 kan bety at ein auke i temperatur frå 250 °C til 300 °C bryt ned 2-hydroksypropandioc syre (3).

Prøve 2.6 ser ut til å vera ein uteliggjar sidan den er den einaste prøve som inneheld vanillin (26) og 3-(4-metylfenyl)-2-propen syra (33). Prøve 2.8 ser også ut som ein uteliggjar sidan den er den einaste som inneheld 2-hydroksypropandioc syre. Både prøve 2.6 og 2.8 er frå samme reaktoreksperiment (250 °C og utan maursyre) som kan tyda på at dei komponentane bryt ned eller ikkje blir danna i det heila når temperaturen blir for høg eller når maursyra blir brukt.

Dersom eg deler dei inn prøvane i ein kategori for med og ein for utan maursyre, og ser på prøvane frå etanol ekstraktet ser det ut til at prøvane utan maursyre inneheld mykje mindre n-butyl acetat (1). Det ser ut til å ha ingen effekt på innholdet av 2-metoksy-fenol (16) og for resten av komponentane er det ingen tegn på systematisk effekt.

Om eg så ser på prøvane frå prosess vatn og deler dei inn kategoriar for med og utan maursyra ser eg at for n-butyl acetat innholdet i prosessvatnet blir mindre når det er maursyre til stede. Det kan ha med løyseligheiten til n-butyl acetat (1) å gjera, at meir av den er i oljefasen når maursyra blir brukt. 4-pentanolide (8) er berre tilstede i eksperimenta der maursyre var brukt og det mesta av den er i vannfasen. Hydrokinon (24) blir berre funnen i vannfasen der det er brukt maursyre så det er truleg ein komponent som berre blir danna når biomassen reagerer med maursyra.

Gassprøvane:

I figur 3.3 og 3.4 kan ein sjå at det som medfører størst forskjell på gassprøvane er om eksperimentet er utført med eller utan maursyre. Det at CO_2 er den mest vanlige gassen i gassprøvane indikerer at det har skjedd ein oksidasjon av tremassen eller ligninen. Det at mykje CO_2 kjem ut frå prosessen er truleg eit resultat av at me har redusert O/C ratioen i produktet. Toppen ved 12,56 i gassen frå eksperiment med maursyre er midt i mellom toppen for metan (11,37) og toppen for karbonmonoksid (13,88) (sjå figur 3.5). Sidan den gasstoppen kjem når det er maursyre i systemet har det truleg noko å gjera med hydrogen doneringa frå maursyra, men er ikkje mulig å konkludera med kva den er.

Konklusjon:

Einaste kjemikalie funne i alle prøvane er 1-Butyletanoat. Det blir funne meir polare forbindelsar i prosessvatnet enn i olja.

Prøve 1.5 er einaste som ikkje inneheld 1-hydroksey-2-metoksey benzen.

For prøvane ekstrahert med etyl acetat/THF og DCM er det nokon trendar etter kva kjemikalie som blir funne ved dei ulike variablane. 3-metoksey-4-hydrokseyfenylsyre blir berre funnen i ved DCM ekstraksjon frå prosessvatn, det kjem truleg av at den er polar. Det er mindre 3-metoksey-4-hydrokseyfenylsyre når det blir brukt maursyre.

Kreosol blei funnen mest ved høg temperatur og utan maursyre.

Dersom eg deler dei inn prøvane frå 2.1 til 2.10 i ein kategori med og ein utan maursyre og ser på prøvane frå etanol ekstraktet, ser det ut til at prøvane utan maursyre inneheld mykje mindre n-butyl acetat (1). Det ser ut til å ha ingen effekt på innholdet av 2-metoksey-fenol (16) og for resten av komponentane er det ingen tegn på systematisk effekt.

Gassen frå prosessen er for det mesta CO₂, men det er ein auke i ein gass som kjem ut ved 12,56 min når det blir brukt maursyre. Har ikkje nokon konklusjon for kva den er.

Kjelder:

Kjelder går i alfabetisk rekkefølga etter namnet på tema:

Bioenergi, store norske leksikon 16.10.2015

<https://snl.no/bioenergi>

Biofuels: Turning trash into treasure, 16.10.2015

<http://www.tv2.no/2015/10/14/nyheter/head-pressing/hund/sykdom/7498135>

Drivhuseffekten, store norske leksikon, 16.10.2015

<https://snl.no/drivhuseffekt>

Greaker, Mads, 2011, Innretning av støtte til biodrivstoff.

https://www.ssb.no/a/publikasjoner/pdf/oa_201105/greaker.pdf

Hilmen, Ann-mari Ollila, Effekten av ulike parametere på «ligning to liquid prosessen» for omdannelse av biomasse til bioolje, 2010. Side 5.

IPCC, Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability

<http://www.fn.no/Bibliotek/Rapporter/Miljoe/Climate-Change-2014-Impacts-Adaptation-and-Vulnerability>

Kleinert og Barth, 2008

Kleinert, M. And T. Barth, Towards a Lignincellulosic Biorefinery: Direct one-step conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. Energy & Fuels, 2008. 22(2): p. 1371-1379.

Klimaendringer, Store norske leksikon, 16.10.2015

<https://snl.no/klimaendringer>

Lignin, Biosynthesis and Structure, 20.10.2015

<http://www.plantphysiol.org/content/153/3/895.full>

Lignin, Lignoworks, 20.10.2015

<http://www.lignoworks.ca/content/what-lignin>

Lignin, Store norske leksikon, 20.10.2015

<https://snl.no/lignin>

Lignin struktur, wikipedia.org

<https://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>

Petroleum, store norske leksikon, 16.10.2015

<https://snl.no/petroleum>

The mass spectrometer, 20.10.2015

<http://www.chemguide.co.uk/analysis/masspec/howitworks.html>

Vedlegg:

Vedlegg 1: Tabell 2.1: Samanlikning av retensjonstida kjemikalie kom ut med for prøve 1.1 til 1.8.

Vedlegg 2: Tabell 2.2: Relative innhold av alle kjemikalie i prosent for prøve 1.1 til 1.8.

Vedlegg 3: Tabell 2.3: Samanlikning av retensjonstid for alle kjemikalie i prøve 2.1 til 2.10.

Vedlegg 4: Tabell 2.4: Resultat for relative innhold av alle kjemikalie i prøve 2.1 til 2.10 i prosent.

Vedlegg 5: Tabell 2.5: Kjemikalie innhold i prøve 1.1. 300 °C HTC med maursyre. Olje fra ekstraksjon med etyl acetate/THF og ekstrahert koks.

Vedlegg 6: Tabell 2.6: Analyse av innhold i standard kjørt på GC-MS.

Tabell 2.1: Samanlikning av retensjonstida kjemikalie kom ut med for prøve 1.1 til 1.8.

Prøve 1.1	Prøve 1.2	Prøve 1.3	Prøve 1.4	Prøve 1.5	Prøve 1.6	Prøve 1.7	Prøve 1.8	Standard	Nr.	Mest sannsynlig kjemikalie
6,645	6,651	6,648	6,651	6,650	6,651	6,650	6,653		1	1-Butyletanoat
							6,704		2	n- Butyletanoat
							6,828		3	1-Aminoetyl etanolamin (N-(2-Hydroksyetyl)etylen-diamin)
6,835	6,840								4	n-Butyletanoat
7,513	7,517	7,513					7,518		5	2-Pentyl acetat
8,246	8,250	8,248					8,252		6	n-Butyl eter
		8,325					8,356		7	2-metyl-Butan syre
8,683	8,685	8,683					8,685		8	Etyl-pentanoat
8,968	8,969	9.003	8,970	8,971	8,971	8,970	9,073		9	Butyrolacton (Dihydro2-furanon)
								9,122	10	Kumen (isopropylbenzen)
9,163	9,165	9.168					9,184		11	3-Hydroxy-4,4-dimetyldihydro-2(3H)-furanon
9,805	9,806		9,845		9,841		9,816		12	5-Metyldihydro-2(3H)-furanon
			10,432		10,425	10,427		10,327	13	fenol
10,585	10,586	10.586					10,590		14	1,2,4-Trimetylbenzen
				10,981	10,982				15	2-Metyl-p-bensokinon
						11,25			16	2-Hydroxy-3-metyl-2-

						0				syklopenten-1-on
11,4 48									17	2,3-Dimetyl-2-syklopenten-1-on
					12,02 1				18	4-Oksopentan syre
			12,11 7			12,10 4			19	4-metyl-fenol
			12,29 1						20	1,4-Diokso sykloheksan
12,3 57	12,35 6	12,35 7	12,36 6		12,35 9	12,35 8	12,35 7	12,342	21	1-Hydroksy-2-metoksybenzen
12,7 22	12,72 2	12,72 3				12,72 6	12,72 4		22	Etyl 3-(acetyloksy)butanoat
				12,81 3					23	2-Hydroksy-6-metoksyacetofenon
						13,24 5			24	2-Etylsykloheksanon
						13,30 0			25	9-Oksabisyklo[3.3.1]nonan-2,6-diol
							13,511		26	3,4-Dihydroksy-3-metylbutyl acetat
								13,608	27	1,1a,6,6a-Tetrahydro syklopropa[a]inden
	13,62 9	13,62 9					13,62 9		28	2-Metyltetrahydro-2-furanol
13,9 21	13,92 1	13,92 1					13,92 1		29	2-heksyl-Tetrahydrofuran
14,0 27	14,02 7	14,02 8	14,03 0		14,02 9	14,02 9		14,016	30	Kreosol
				14,05 0					31	1,2-Benzendiol (katekol)
		14,22 5					14,22 8		32	2-Metyltetrahydro-2-furanol

		14,54 6					14,54 6		33	Metyl 2-metylpropanoat
						14,74 8			34	2-Acetonylsyklopentanon
						14,83 0			35	4-(1-Metylethyl)-2-sykloheksen-1-on
15,3 12	15,30 8	15,30 7	15,30 8	15,30 4		15,28 6			36	4-Etyl-2-metoksyfenol
				15,39 6					37	2-Hydroksy-4-metylfenol
			15,95 8	15,96 8	15,95 2	15,95 3			38	Carvenon
			16,14 3	16,14 8					39	2-Metyl-1,4-Benzendiol
								16,382	40	1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthalenol
						16,48 1			41	5-(4,8-Dimetylnonyl)-5-metyldihydro-2(3H)-furanon
				16,49 1					42	4,4,8-Trimetyl-7-nonen-2-on
16,5 40	16,53 7	16,53 9	16,53 4		16,53 4		16,52 9		43	1-(4-Hydroksy-3-metoksyfenyl)propan
				16,85 9		16,85 0			44	1-(2-Hydroksyfenyl)etanon
				16,96 9	16,96 3	16,97 1			45	Vanillin
			17,23 1						46	heksahydro-1,8(2H,5H)-Naphthalendion
				17,74 1					47	4-Hydroksy-2-metylacetofenon
			17,81 7						48	11-Oksatetrasyklo [5.3.2.0(2,7).0(2,8)]dodecan-9-on
17,9 05	17,89 7		17,89 2		17,88 8				49	2-Metoksy-4-[(1E)-1-propenyl]fenol

				18,09 4		18,08 8			50	1-(4-Hidroksy-3-metoksyfenyl)etanon
				18,28 2					51	1-Acetyl-2,5-dihidroksybenzen
18,6 38	18,63 6		18,64 8	18,65 1	18,65 0	18,64 5	18,63 0		52	1-(4-Hidroksy-3-metoksyfenyl)aceton
			18,67 7		18,67 6				53	4-(2-Hidroksyetyl)-2-metoksyfenol
			18,88 5		18,83 3				54	2-Etoksy-6-(metoksymetyl)fenol
19,3 54	19,35 5	19,35 6	19,35 7				19,35 5	19,371	55	Heksadekan
19,5 90	19,58 3								56	Salsolin
			19,60 3	19,60 9	19,60 0				57	11-Oksatetrasyklo[5.3.2.0(2,7).0(2,8)]dodekan-9-on
			20,05 6	20,03 0	20,02 4	20,02 5			58	3-Metoksy-4-hidroksyfenyl syre
						20,35 0			59	12-Oksatetrasyklo[5.2.1.1(2,6).1(8,11)]dodekan-3-ol-10-on acetat
						21,54 8			60	3-Isopropyl-7a-metyl-1,4,5,6,7,7a-heksahidro-2H-inden-2-on
		21.56 9							61	tert-Heksadekantiol
						23,38 9			62	3-(2,5-Dimetoksybenzyl)dihidro-2(3H)-furanon
		23.60 1							63	7-Isopropyl-1,1-dimetyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrofenantren
		23.96 8							64	7-Isopropyl-1,1-dimetyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthren

		25.79 3							65	3,4,5,6- Tetrametylfenanthren
		26.89 3							66	Metyl dehydroabietat
26,9 06									67	metyl ester Gibberellic acid

Tabell 2.2: Relative innhold av alle kjemikalie i prosent for prøve 1.1 til 1.8.

Prøve 1.1 (%)	Prøve 1.2 (%)	Prøve 1.3 (%)	Prøve 1.4 (%)	Prøve 1.5 (%)	Prøve 1.6 (%)	Prøve 1.7 (%)	Prøve 1.8 (%)	Standard	Nr.	Mest sannsynlig kjemikalie
32,123	33.968	22,143	7,841	7,070	7,313	8,468	17,704		1	1-Butyletanoat
							1,812		2	n- Butyletanoat
							1,631		3	1-Aminoetyl etanolamin (N-(2-Hydroksyetyl)etylen-diamin)
1,525	1,697								4	n-Butyletanoat
1725	2,064	1,785					3,083		5	2-Pentyl acetat
2,825	3,208	2,177					1,578		6	n-Butyl eter
		1,539					4,999		7	2-metyl-Butan syre
3,588	4,279	2,748					5,869		8	Etyl-pentanoat
6,524	6,930	10,570	1,424	1,363	1,473	1,519	21,058		9	Butyrolacton (Dihydro2-furanon)
								29,397	10	Kumen (isopropylbenzen)
1,091	1,659	1,607					2,134		11	3-Hydroxy-4,4-dimetyldihydro-2(3H)-furanon
2,081	2,862		8,749		7,288		1,454		12	5-Metyldihydro-2(3H)-furanon
								12,491	13	fenol
1,504	1,612	1,950	1,175		1,620	1,319	1,414		14	1,2,4-Trimetylbenzen
				1,048	1,020				15	2-Metyl-p-bensokinon
						4,729			16	2-Hydroxy-3-metyl-2-syklopenten-1-on
11,448									17	2,3-Dimetyl-2-syklopenten-1-on

					3,665				18	4-Oksopentan syre
			1,403			1,076			19	4-metyl-fenol
			1,416						20	1,4-Diokso­sykloheksan
11,055	9,210	15,709	15,057		8,889	6,925	3,731	17,033	21	1-Hydrok­sy-2-metoksybenzen
1,176	1,349	1,108				1,763	1,798		22	Etyl 3-(acetyloksy)butanoat
				1,512					23	2-Hydrok­sy-6-metoksyacetofenon
						1,356			24	2-Etylsykloheksanon
						1,222			25	9-Oksabisyklo[3.3.1]nonan-2,6-diol
							2,330		26	3,4-Dihydrok­sy-3-metylbutyl acetat
								2,240	27	1,1a,6,6a-Tetrahydro­syklopropa[a]inden
1,303	1,526	1,350					1,862		28	2-Metyltetrahydro-2-furanol
1,464	1,596	1,401					1,069		29	2-heksyl-Tetrahydrofuran
4,077	3,478	7,432	5,655		2,234	1,921		2,243	30	Kreosol
				6,618					31	1,2-Benzendiol (katekol)
		1,064					11,115		32	2-Metyltetrahydro-2-furanol
		6,122					4,890		33	Metyl 2-metylpropanoat
						1,194			34	2-Acetonylsyklopentanon

						2,172			35	4-(1-Metylethyl)-2-sykloheksen-1-on
3,760	3,056	4,672	2,474	1,382		1,431			36	4-Etyl-2-metoksyfenol
				2,524					37	2-Hydroksy-4-metylfenol
			2,022	4,628	1,772	3,089			38	Carvenon
			1,766	1,872					39	2-Metyl-1,4-Benzendiol
								14,302	40	1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthalenol
						3,004			41	5-(4,8-Dimetylnonyl)-5-metyldihydro-2(3H)-furanon
				1,870					42	4,4,8-Trimetyl-7-nonen-2-on
6,291	4,717	2,701	2,169		1,518		2,821		43	1-(4-Hydroksy-3-metoksyfenyl)propan
				4,216		1,981			44	1-(2-Hydroksyfenyl)etanon
				1,829	1,068	6,774			45	Vanillin
			1,474						46	heksahydro-1,8(2H,5H)-Naphthalendion
				1,103					47	4-Hydroksy-2-metylacetofenon
			1,689						48	11-Oksatetrasyklo [5.3.2.0(2,7).0(2,8)]decan-9-on
3,104	2,241		1,513		1,075				49	2-Metoksy-4-[(1E)-1-propenyl]fenol
				5,163		3,966			50	1-(4-Hydroksy-3-metoksyfenyl)etanon
				1,040					51	1-Acetyl-2,5-dihydroksybenzen
1,445	1,333		12,787	14,056	10,28	12,934	1,305		52	1-(4-Hydroksy-3-

					6					metoksyfenyl)aceton
			10,965		21,661				53	4-(2-Hidroksyetyl)-2-metoksyfenol
			1,636		6,971				54	2-Etoksy-6-(metoksymetyl)fenol
4,306	3,757	2,977	1,502				2,350	20,228	55	Heksadekan
1,391	1,117								56	Salsolin
			1,278	1,348	1,394				57	11-Oksatetrasyklo[5.3.2.0(2,7).0(2,8)]dodekan-9-on
			7,052	24,467	11,537	19,194			58	3-Metoksy-4-hidroksyfenyl syre
						1,192			59	12-Oksatetrasyklo[5.2.1.1(2,6).1(8,11)]dodekan-3-ol-10-on acetat
						4,831			60	3-Isopropyl-7a-metyl-1,4,5,6,7,7a-heksahydro-2H-inden-2-on
		1,035							61	tert-Heksadekantiol
						1,089			62	3-(2,5-Dimetoksybenzyl)dihidro-2(3H)-furanon
		1,003							63	7-Isopropyl-1,1-dimetyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrofenantren
		1,301							64	7-Isopropyl-1,1-dimetyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrophenanthren
		1,745							65	3,4,5,6-Tetrametylfenanthren
		2,347							66	Metyl dehydroabietat

1,308									67	metyl ester Gibberellic acid

Tabell 2.3: Samanlikning av retensjonstid for alle kjemikalie i prøve 2.1 til 2.10.

Prøve 2.1	Prøve 2.2	Prøve 2.3	Prøve 2.4	Prøve 2.5	Prøve 2.6	Prøve 2.7	Prøve 2.8	Prøve 2.9	Prøve 2.10	stand ard	nr.	Kjemikalie
6,621	6,648	6,652	6,651	6,651	6,649	6,653	6,656	6,651	6,650		1	n-butyl acetat
8,230	8,245	8,247		8,247	8,959	8,248	8,249				2	n-butyl eter
							8,619				3	2- hydroksypro pandioic syre
8,939		8,953		8,950		8,956	8,967				4	4- Hydroxybuta n syre
						9,071					5	P- Benzoquino n (sykloheks- 2,5-dien-1,4- dion
										9,126	6	Isopropylben zen
						9,289			9,287		7	2,5- heksandione
9,793	9,802	9,804		9,799		9,835		9,847			8	4- Pentanolide
			10,00 0								9	1-metyl-1- syklopenten- 3-on
										10,38 9	10	fenol
					11,22 8						11	3-metyl-2- hydroksy- Syklopent-2- en-1-on
					11,40 5						12	2-Acetyl-5- metylfuran
			11,43 2								13	2,3-dimetyl- 2-

												syklopenten-1-on
						11,976 (styg g topp)	11,918 (styg g topp)	(12,097) (styg g topp) (12,249)	(12,098) (styg g topp)		14	levulinsyre
			12,097		12,095						15	Kresol
12,346	12,349	12,350	12,365	12,348	12,353	12,351	12,357	12,349	12,350	12,372	16	2-metoksyfenol
									12,759		17	2-Metyl-4-oxopentansyre
									13,318		18	2,2-Dietyl-1,3-dioxolan
13,618	13,620	13,621		13,621	13,622	13,624	13,625		13,627	13,612	19	2-Metyltetrahydro-2-furanol
13,908	13,910	13,911		13,911	13,913	13,915	13,916				20	2-Butyltetrahydrofuran
14,016	14,018	14,019	14,028	14,018	14,020						21	Creosol (2-metoksy-4-metyl-fenol)
						14,031	14,028	14,063	14,049	14,074	22	Katekol (1,2-benzen-diol)
14,215	14,216	14,217		14,217	14,220	14,217	14,220	14,217	14,224		23	2-Metyltetrahydro-2-furanol
						15,093		15,134	15,109		24	Hydrokinon (1,4dihydroxybenzen)
15,29	15,29	15,29	15,30	15,29	15,29						25	4-etyl-2-

6	7	9	1	7	3							metoksyfenol
										16,434	26	1,2,3,4-tetrahydro-Naphtalen-1-ol
16,522	16,523	16,524	16,526	16,523	16,523						27	2-metoksy-4-propylfenol
			16,835								28	2-hidroksy-acetofenon
					16,955						29	Vanillin
			17,157		17,156						30	5-metoksyindan
17,879	17,880	17,880		17,879							31	trans-Isoeugenol
			18,078		18,074	18,075	18,072	18,080	18,075		32	Apocynin 1-(4-hidroksy-3-metoksyfenol)-etanon
					18,221						33	4-Methylcinnamic acid (3-(4-metylfenyl)-2-propen syra)
18,627	18,629	18,629	18,629	18,623	18,626	18,635		18,645			34	Guaiacylacet on (1-(4hidroksy-3-hidroksy-3-metoksyfenol)-2-propanon)
	18,808	18,807				18,801					35	2-Etoksy-6-(metoksymetyl)fenol
19,34	19,34	19,34	19,34	19,34	19,34	19,34	19,34	19,34	19,34	19,40	36	Hexadekan

5	6	7	7	6	7	6	5	5	5	2		
19,99 7	19,99 7	19,99 5	19,99 8	19,99 6	19,99 5	19,98 5	19,98 7	19,99 5	19,99 2		37	Homovanilli c acid (2-(4- hydroksy-3- metoksy- fenyl) etan- syre
			20,22 7								38	3-metoksy- 2-naftalen-ol
			21,42 5								39	1-(1,1- Dimetyl-2,3- dihydro-1H- inden-4- yl)etanon
					21,83 7						40	a-[(E)-2- Metoksyeten yl]octahydro -1H-inden-1- on
			26,74 9		26,74 3						41	Nortrachelog enin
			26,93 7								42	(4-(2- hydroksyetyl)2- metoksyfeno l) Homovanilly l alkohol

Tabell 2.4: Resultat for relative innhold av alle kjemikalie i prøve 2.1 til 2.10 i prosent.

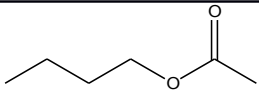
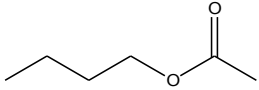
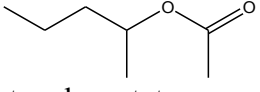
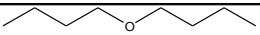
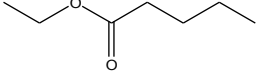
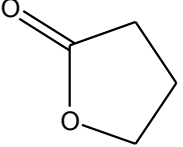
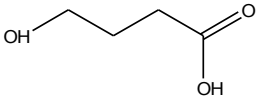
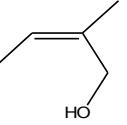

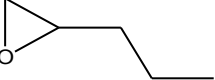
Prøve 2.1	Prøve 2.2	Prøve 2.3	Prøve 2.4	Prøve 2.5	Prøve 2.6	Prøve 2.7	Prøve 2.8	Prøve 2.9	Prøve 2.10	stand ard	nr.	Kjemikalie
27,369	23,201	22,010	5,812	29,032	11,989	22,795	30,808	10,258	15,859		1	n-butyl acetat (1)
2,686	2,375	2,228		2,801	2,797	5,266	3,041				2	n-butyl eter (2)
							15,728				3	2-hydroksypropandioic syre (3)
2,506		2,568		2,964		2,545	4,213				4	4-Hydroxybutan syre (4)
						3,016					5	P-Benzoquinon (sykloheks-2,5-dien-1,4-dion) (5)
									29,668		6	Isopropylbenzen (6)
						1,942			4,407		7	2,5-heksandione (7)
4,555	6,452	3,847		2,490		20,278		12,098			8	4-Pentanolide (8)
			1,629								9	Dihydro-2-furanon (1-metyl-1-syklopenten-3-on) (9)
									13,296		10	Fenol (10)
					2,412						11	3-metyl-2-hydroksy-Syklopent-2-en-1-on (11)

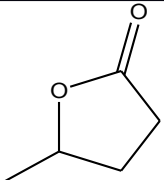
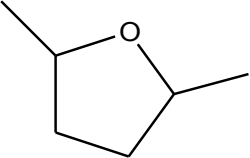
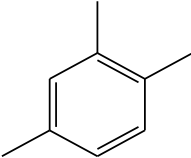
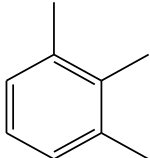
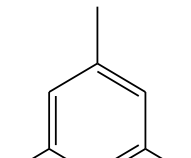
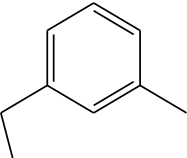
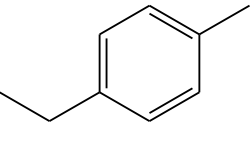
					2,430						12	2-Acetyl-5-metylfuran (12)
			1,775								13	2,3-dimetyl-2-syklopenten-1-on (13)
						8,372 (stygg topp)	8,747 (stygg topp)	(6,943) (stygg topp)	(17,310) (stygg topp)		14	Levulinsyre (14)
			1,707		0,766						15	Kresol
14,913	14,452	12,250	12,970	12,348	15,055	1,713		3,519	3,244	11,501	16	2-metoksyfenol
									3,680		17	2-Metyl-4-oxopentansyre
									4,203		18	2,2-Dietyl-1,3-dioxolan
3,759	3,225	4,567		4,447	2,647	2,625	3,940		2,741	1,307	19	2-Metyltetrahydro-2-furanol
4,132	3,748	3,901		6,015	2,771	5,463	5,413				20	2-Butyltetrahydrofuran
2,966	2,847	2,737	13,628	6,537	4,504						21	kreosol (2-metoksy-4-metyl-fenol)
						1,848	2,817	10,528	10,773	14,074	22	Katekol (1,2-benzenediol)
2,189	1,925	1,956		2,686	4,504	2,266	2,608	2,266	1,650		23	2-Metyltetrahydro-2-furanol

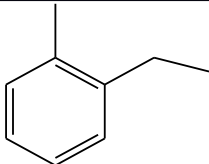
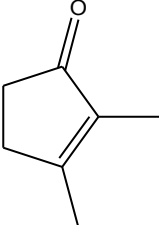
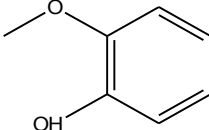
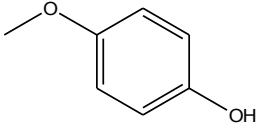
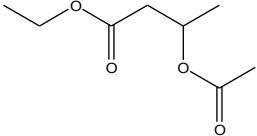
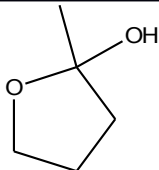
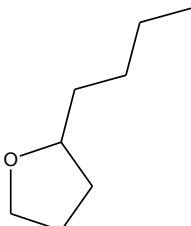
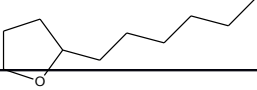
						5,521		8,873			24	Hydrokinon (1,4dihydrok sybenzen)
4,474	4,140	3,908	7,129	6,730	5,019						25	4-etyl-2- metoksy- fenol
										18,17 7	26	1,2,3,4- tetrahydro- Naphtalen-1- ol
7,994	7,435	7,060	4,900	9,988	2,529						27	2-metoksy- 4-propyl- fenol
			1,732								28	2-hydroksy- acetofenon
					5,990						29	Vanillin
			1,717		2,719						30	5- metoxyindan
5,617	4,530	6,562		5,997							31	trans- Isoeugenol
			2,576		5,050						32	Apocynin (1-(4- hydroksy-3- metoksyfeno l)-etanon)
					3,738						33	4- Metylcinna mic syra (3- (4- metylfenyl)- 2-propen syra)
9,470	9,288	9,254	2,824	4,080	4,965	8,733		7,514			34	Guaiacylac et on (1- (4hydroksy- 3-hydroksy- 3- metoksyfeny l)-2- propanon)

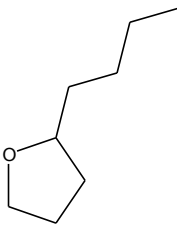
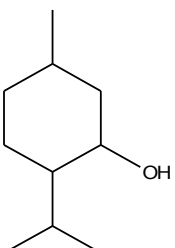
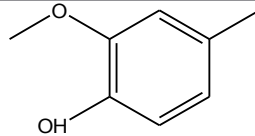
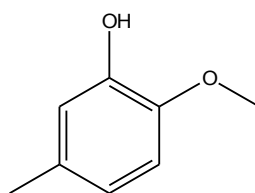
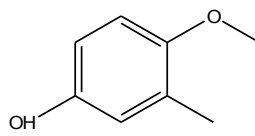
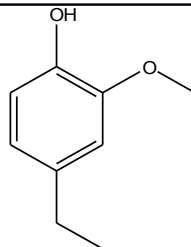
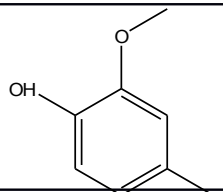
	2,646	2,474				2,679					35	2-Etoksy-6-(metoksyetyl)fenol
2,779	1,798	1,836	1,263	3,261	3,282	4,237	3,688	2,916	3,474	15,616	36	Hexadekan
4,590	4,715	4,811	4,567		7,423	4,366		3,740	7,871		37	Homovanillic acid ((2-(4-hidroksy-3-metoksyfenyl) etansyre)
			1,993								38	3-metoksy-2-naftalen-ol
			2,584								39	1-(1,1-Dimetyl-2,3-dihidro-1H-inden-4-yl)etanon
					2,654						40	a-[(E)-2-Metoksyetyl]octahydro-1H-inden-1-on
			3,897		3,649						41	Nortrachelogenin
			2,709								42	(4-(2-hidroksyetyl)-2-metoksyfenol) Homovanillyl alkohol

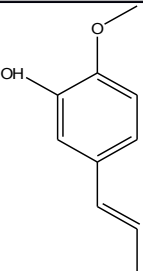
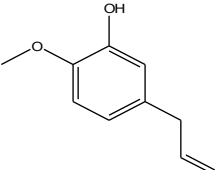
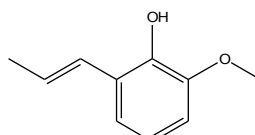
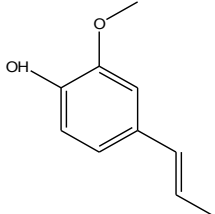
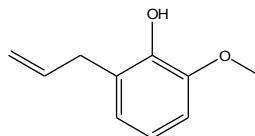
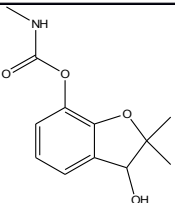
Tabell 2.5: Kjemikalie innhold i prøve 1.1. 300 °C HTC med maursyre. Olje fra ekstraksjon med etyl acetate/THF og ekstrahert koks.

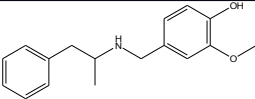
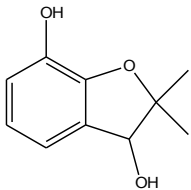
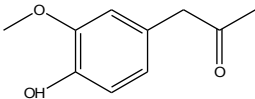
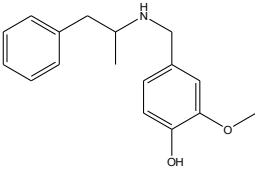
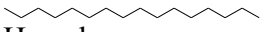
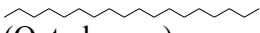
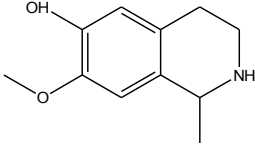
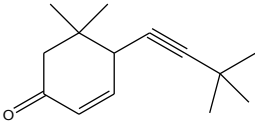
Retensjonstid (min)	Areal av total (%)	Struktur	M+	Viktige fragmenter	Sannsynlighet (%)
6,645	32,123	 Acetic acid, butyl ester	116	101, 87, 73, 61, 56, 55	96,0
6,835	1,525	 Acetic acid, butyl ester	116	207, 115, 88, 73, 61, 56	50,5
7,513	1,725	 2-Pentanol, acetate	130	129, 115, 102, 87, 70, 61, 55, 45	79,9
8,246	2,825	 n-Butyl ether	130	130, 101, 87, 57, 56	69,4
8,683	3,588	 Pentanoic acid, ethyl ester	130	130, 115, 103, 101, 88, 85, 73, 70, 61, 60, 57, 55	87,8
8,968	6,524	 Butyrolactone  (eller Butanoic acid, 4-hydroxy-)	86 (104)	87, 86, 85, 57, 56, 55, 53	53,9 (43,4)
9,163	1,091	 2-Buten-1-ol, 2-methyl-  (eller Oxirane, 2-ethyl-2-methyl-, eller  Oxirane, propyl-)	86 (86 og 86)	105, 86, 78, 71, 61, 57, 47 (er fleire veldig små over 115)	15,0 (11,5 og 9,72)

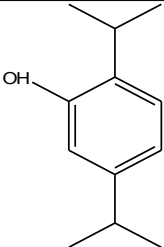
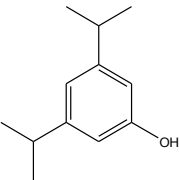
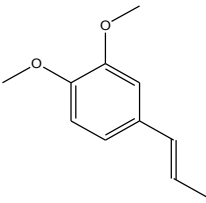
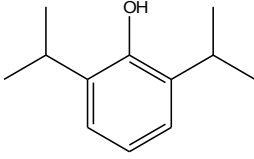
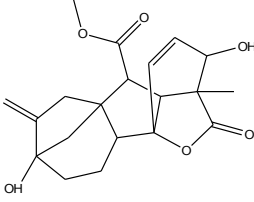
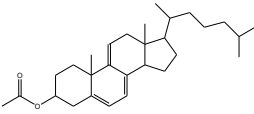
9,805	2,081	 <p>Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone</p>  <p>(eller cis-Tetrahydro-2,5-Dimethylfuran)</p>	100 (100)	100, 86, 85, 70, 67, 57, 56, 55, 50, 45	64,1 (eller 12,7)
10,585	1,504	 <p>1,2,4-Trimethylbenzene</p>  <p>(eller 1,2,3-Trimethylbenzene)</p>  <p>eller 1,3,5-Trimethylbenzene</p>  <p>eller 1-Ethyl-3-methylbenzene</p>  <p>eller 1-Ethyl-4-methylbenzene</p>	120	120, 110, 105, 95, 91, 77, 70, 67, 61, 55, 51	19,5 (18,0 14,5 13,9 12,9 9,85)

		 <p>eller 1-Ethyl-2-methylbenzene)</p>			
11,448	1,271	 <p>2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one</p>	110	110, 95, 84, 81, 70, 67, 65, 61, 54	49,7
12,357	11,055	 <p>1-Hydroxy-2-methoxybenzene</p>  <p>(eller 1-Hydroxy-4-methoxybenzene)</p>	124	124, 109, 81, 65, 63, 55, 53	69,0 (18, 4)
12,722	1,176	 <p>Ethyl 3-(acetyloxy)butanoate</p>	174	159, 131, 129, 117, 114, 103, 99, 88, 85, 71, 69, 61, 55	92,7
13,629	1,303	 <p>2-Methyltetrahydro-2-furanol</p>  <p>eller 2-butyltetrahydro-Furan</p>	102 (128)	130, 107, 87, 71, 57	23,7 (19,1)
13,921	1,464		156 (128,	138, 128, 123, 94,	8,60 (5,21

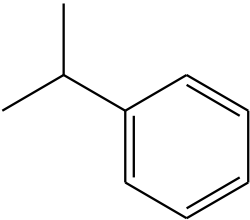
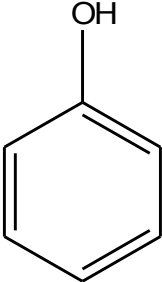
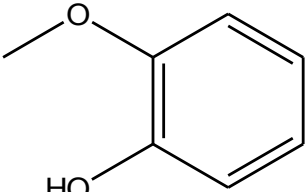
		<p>2-Hexyltetrahydrofuran</p>  <p>(eller 2-Butyltetrahydrofuran</p>  <p>eller 2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol)</p>	156)	71, 67, 55	4,08)
14,027	4,077	 <p>4-Methyl-2-methoxyphenol</p>  <p>(eller 2-methoxy-5-methyl-Phenol,</p>  <p>4-Methoxy-3-methylphenol)</p>	138	138, 123, 107, 95, 91, 77, 67, 55, 51	59,6 (18,2 12,1)
15,312	3,760	 <p>4-Ethyl-2-methoxyphenol</p>	152	152, 137, 122, 109, 94, 91, 81, 77, 65, 55, 51	74,8
16,540	6,291		166	166, 149, 137, 122, 115, 109, 105, 94, 91, 77, 65,	79,5

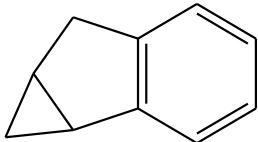
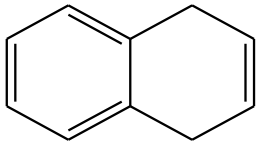
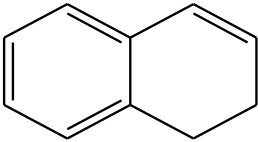
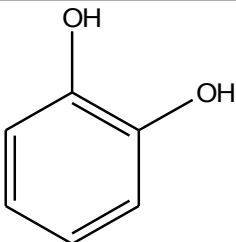
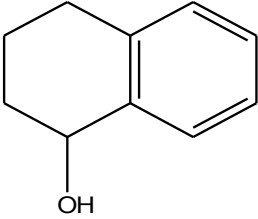

		1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propane		55	
17,905	3,104	 <p>2-Methoxy-5-[(1E)-1-propenyl]phenol</p>  <p>(eller 3-Allyl-6-methoxyphenol</p>  <p>eller 2-methoxy-6-(1-propenyl)-phenol</p>  <p>eller 2-Methoxy-4-[(1E)-1-propenyl]phenol</p>  <p>eller 6-Allyl-2-methoxyphenol)</p>	164	164, 149, 137, 131, 121, 107, 103, 93, 79, 77, 65, 55, 51	12,4 (11,9 11,4 10,5 9,30)
18,638	1,445	 <p>3-Hydroxycarbofuran</p>	237 (271, 180, 180, 271)	180, 162, 144, 137, 122, 115, 105, 94, 85, 77, 65, 55, 51	18,4 (16,2 15,6 12,6 9,87)

		 <p>(eller (+)-s-2-Phenethanamine, 1-methyl-N-vanillyl-</p>  <p>eller 3,7-Benzofurandiол, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-</p>  <p>eller 2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-</p>  <p>eller (+)-2-Phenethanamine, 1-methyl-N-vanillyl-)</p>			
19,354	4,306	 <p>Hexadecane</p>  <p>(Octadecane)</p>	226 (254)	226, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57, 55, 53	30,4 (7,29)
19,590	1,391	 <p>Salsoline,</p>  <p>(4-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-cyclohex-2-enone</p>	193 (234, 178, 178, 178, 178)	192, 178, 163, 151, 131, 122, 117, 103, 95, 91, 81, 79, 70, 65, 55, 51	12,8 (10,0 8,35 6,03 5,57 3,37)

		 <p>eller 2,5-bis(1-methylethyl)- Phenol</p>  <p>eller Phenol, 3,5-bis(1- methylethyl)-</p>  <p>eller Benzene, 1,2-dimethoxy- 4-(1-propenyl)-</p>  <p>eller Propofol)</p>			
26,906	1,308	 <p>Gibberellic acid, methyl ester</p>  <p>(eller Cholesta-5,7,9(11)- trien-3-yl acetate)</p>	360 (424)	341, 314, 299, 281, 264, 253, 239, 225, 213, 207, 197, 189, 181, 173, 165, 149, 141, 137, 122, 112, 97, 91, 83, 72, 69, 59, 55	44,7 (11,5)

Tabell 2.6: Analyse av innhold i standard kjørt på GC-MS.

Retensjonstid (min)	Areal av total (%)	Struktur	M+	Viktige fragmenter	Sannsynlighet (%)
9,122	29,397	 (1-Methylethyl)benzene	120	120, 115, 106, 105, 103, 91, 79, 77, 51	53,4
10,327	12,491	 Phenol	94	95, 94, 66, 65, 63, 55, 50, 47	74,5
12,342	17,033	 2-methoxy-Phenol	124	125, 124, 110, 109, 95, 82, 81, 77, 65, 65, 53	74,2

13,608	2,240	 <p>1,1a,6,6a- Tetrahydrocyclopropa[a] indene</p>  <p>(eller 1,4- Dihydronaphthalene</p>  <p>eller 1,2- Dihydronaphthalene)</p>	130 for alle	130, 115, 102, 98, 89, 77, 74, 66, 64, 51	19,6 (15,0 13,8)
14,016	2,243	 <p>1,2-Benzenediol</p>	110	110, 92, 81, 64, 55, 53, 50	89,2
16,382	14,302	 <p>1,2,3,4-Tetrahydro-1- naphthalenol</p>	148	148, 147, 130, 120, 115, 105, 92, 91, 89, 79, 77, 74, 65, 63, 60 51	95,2
19,371	20,228	 <p>Hexadecane</p>	226	226, 197, 182, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57, 55,	59,3