

Storskala konvertering av biomasse til bioolje og fraksjonering til veldefinerte produkter

av

Dag Helge Hermundsgård



Masteroppgave i Energi

UNIVERSITETET I BERGEN

Juli 2019

© Dag Helge Hermundsgård

2019

Storskala konvertering av bioolje og fraksjonering til veldefinerte produkter

Dag Helge Hermundsgård

<https://bora.uib.no/>

Sammendrag

Dagens internasjonale samfunn har et stort forbruk av energi, og energibehovet øker kraftig med økt industrialisering og teknologisk utvikling. Fossile energikilder har i stor grad dekket dette behovet i mange år, men dette høye forbruket av fossil energi produserer store mengder klimagasser som akkumulerer i atmosfæren. Høye konsentrasjoner av gasser som CO₂ i atmosfæren fører til en sterkere drivhuseffekt og en oppvarming av atmosfæren og jordkloden. Konsekvensene av denne globale oppvarmingen kan være svært ødeleggende og det er derfor av stor interesse å finne alternative, bærekraftige energikilder som kan erstatte de fossile energikildene.

Et mulig alternativ som kan erstatte fossil råolje er biooljer produsert fra lignocellulosisk biomasse. Lignin er en bestanddel av lignocellulosisk biomasse som ikke er effektivt benyttet i dagens biomasse industri. Den kjemiske strukturen til lignin gjør at lignin kan konverteres til bioolje via termokjemiske prosesser som LtL-solvolyse. LtL solvolyse depolymeriserer og hydrodeoksygenerer lignin til en fenolrik bioolje og fra biooljen kan blant annet plattformkjemikalier til bruk i kjemisk industri deriveres.

I denne oppgaven blir det undersøkt hvordan bruk av ulike katalysator på LtL-solvolyse, i 5 L skala, påvirker utbyttet av bioolje under ulike reaksjonstemperaturer. En ønsket effekt av katalysert LtL-solvolyse er at høye oljeutbytter kan oppnås ved lavere reaksjonstemperaturer, uten at biooljens kvalitet påvirkes negativt. LtL-solvolyse blir gjennomført med vann som reaksjonsmedium, maursyre som hydrogenonor. De to reaksjonstemperaturene 305 °C og 350 °C ble benyttet for å teste tre ulike katalytiske betingelser. Katalysatorene goethitt og ruthenium på alumina ble testet, sammen med ukatalysert LtL-solvolyse.

Ruthenium på alumina var katalysatoren som gav best det høyeste oljeutbytte i eksperimentene. Med en reaksjonstemperatur på 305 °C resulterte denne reaksjonen i et oljeutbytte på 72,2 vektprosent av ligninet. For å analysere biooljenes sammensetning blir elementanalyse og GC-MS benyttet.

I tillegg til LtL-eksperimentene ble to metoder for fraksjonering av bioolje, enkel vakuumdestillering og fast fase ekstraksjon, testet på biooljene. GC-MS brukes også for å analysere oljefraksjonene og vurdere effekten av fraksjoneringsmetodene. Resultatene viser at enkel vakuumdestillering kan separere lavt kokende forbindelser fra de fenoliske

komponentene, men er ikke tilstrekkelig for fraksjonering av de fenoliske forbindelsene. Fast fase ekstraksjon viser bedre separasjon mellom forbindelser med ulik polaritet.

Forkortelser

GC – Gass kromatografi

MS – Masse Spektrometri

EtAc – Etylacetat

THF – Tetrahydrofuran

DCM – Diklormetan

IS – Indre/intern standard

LtL – Lignin-to-Liquid

FN – Forente nasjoner

1G – Førstegenerasjon

2G – Andre generasjon

NC – Non catalyzed

Ru – Ruthenium

Goe – Goethitt

NIST – National Institute of Standards and Technology

NMR – Kjærnemagnetisk resonans

OECD – The Organisation for Economic Co-Operation and Development

mbar - millibar

Forord

Denne masteroppgaven ble utført ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Bergen og arbeidet med oppgaven har vært en utfordrende og svært lærerik opplevelse. Det er mange personer som har bidratt med sine kunnskaper og ikke minst sin tid for å hjelpe meg fullføre dette arbeidet, og de fortjener takk.

Først og fremst vil jeg takke min hovedveileder Professor Tanja Barth for hjelp og veiledning gjennom denne tiden. Takk for at du tok imot en student fra masterprogram i energi uten den største bakgrunnen innen kjemi, og veiledet meg gjennom denne 2 års perioden. Du har alltid vært lett tilgjengelig og tatt deg tid til å svare på spørsmål og hjelpe med problemstillinger jeg har hatt underveis.

Den neste personen som fortjener en stor takk er min biveileder Solmaz Ghoreishi (Ph.D kandidat). Du har vært en fantastisk samarbeidspartner på laben og du var tålmodig og hjelpsom når jeg skulle lære prosedyrer og teknikker underveis i labarbeidet. Jeg vil også takke både deg og Tanja for at dere hadde nok tillitt til meg, til å sende meg på en internasjonal konferanse for å presentere arbeidet vi hadde gjort.

Jeg vil også takke andre som har hjulpet underveis i denne prosessen. Steinar Vatne for hjelp med å fikse gasslekkasjen i reaktoren, Inger Johanne Fjellanger for hjelp med elementanalyse, Bjarte Holmelid for praktiske tips til destilleringsoppsettet og Erwan Le Roux som delte av sin ekspertise på organometalliske forbindelser. Jeg vil også rette en spesiell takk til alle i bioolje-forskningsgruppen som har tatt meg godt imot og vært til støtte og sosialt selskap i arbeidstiden.

Til slutt vil jeg takke venner og familie som har oppmuntret og støttet meg under hele utdannelsen.

Dag Helge Hermundsgård

Bergen, Juni 2019

Innholdsfortegnelse

1	Innledning	1
	1.1 Energiforbruk og klimaendringer	1
	1.2 Alternative energikilder	5
	1.3 Biomasse og bioolje	7
	1.4 Metoder for konvertering av biomasse til energi	12
	1.4.1 Gassifisering	12
	1.4.2 Pyrolyse	12
	1.4.3 Hydrotermal omdanning til væske	13
	1.5 Produkter fra bioolje	16
	1.5.1 Biodrivstoff	16
	1.5.2 plast og høy-verdi kjemikalier	18
2	Mål for oppgaven	20
3	Metode	21
	3.1 Materialer	21
	3.1.1 Lignin	21
	3.1.2 Reaksjonsmedium og hydrogenonor	21
	3.1.3 Katalysatorer	22
	3.1.4 Definisjon av begreper	23
	3.2 Konvertering av lignin	23
	3.2.1 LtL-solvolyse	23
	3.2.2 Opparbeiding av bioolje	25
	3.2.3 utfordringer ved 5 L reaktoren	25
	3.3 Destillering	27
	3.3.1 Teori	27
	3.3.2 Eksperimentelt	29
	3.4 Fast fase ekstraksjon	31
	3.4.1 Teori	31

3.4.2 Eksperimentelt	33
3.5 Analyse	34
3.5.1 GC-MS	34
3.5.2 Elementanalyse	37
4 Resultater	39
4.1 Resultater fra katalysert LtL-solvolyse	39
4.2 Resultater fra elementanalyse av LtL bioolje	41
4.3 Kvantitativ analyse av LtL bioolje	43
4.4 Resultater fra destillering	50
4.4.1 Utbytter	50
4.4.2 Kvantitativ analyse av destillat fraksjoner	53
4.5 Resultater fra fast fase ekstraksjon (SPE)	55
4.5.1 Utbytter	55
4.5.2 Kvantitativ analyse av SPE fraksjoner	56
5 Diskusjon	58
5.1 Biooljene fra LtL-solvolyse	58
5.1.1 Temperatur som analysegrunnlag	58
5.1.2 Analyse av katalytisk effekt	59
5.1.3 Opparbeiding av biooljen	61
5.1.4 Vurdering av katalysatorene	63
5.1.5 Eksperimentelle utfordringer ved LtL-solvolyse	63
5.1.6 Videre arbeid med LtL-solvolyse på 5 L skala	64
5.1.7 GC-MS av biooljene	65
5.2 Destillering	67
5.2.1 Destillering av LtL-oljene	68
5.2.2 Begrensninger ved metode og utstyr	69
5.2.3 GC-MS av de destillerte fraksjonene	70
5.2.4 Rutheniumrester i oljene	71
5.2.5 Vurdering av destilleringen	72

5.2.6 Videre arbeid med destillering	73
5.3 Fast fase ekstraksjon	73
5.3.1 GC-MS av SPE fraksjonene	74
5.4 Vurdering av fraksjoneringsmetodene og analysen	75
5.5 Anvendelse av bioolje som bærekraftig ressurs	76
6 Konklusjon	78
Litteraturliste	80
Vedlegg	84
Vedlegg A	84
Vedlegg B	86
Vedlegg C	92

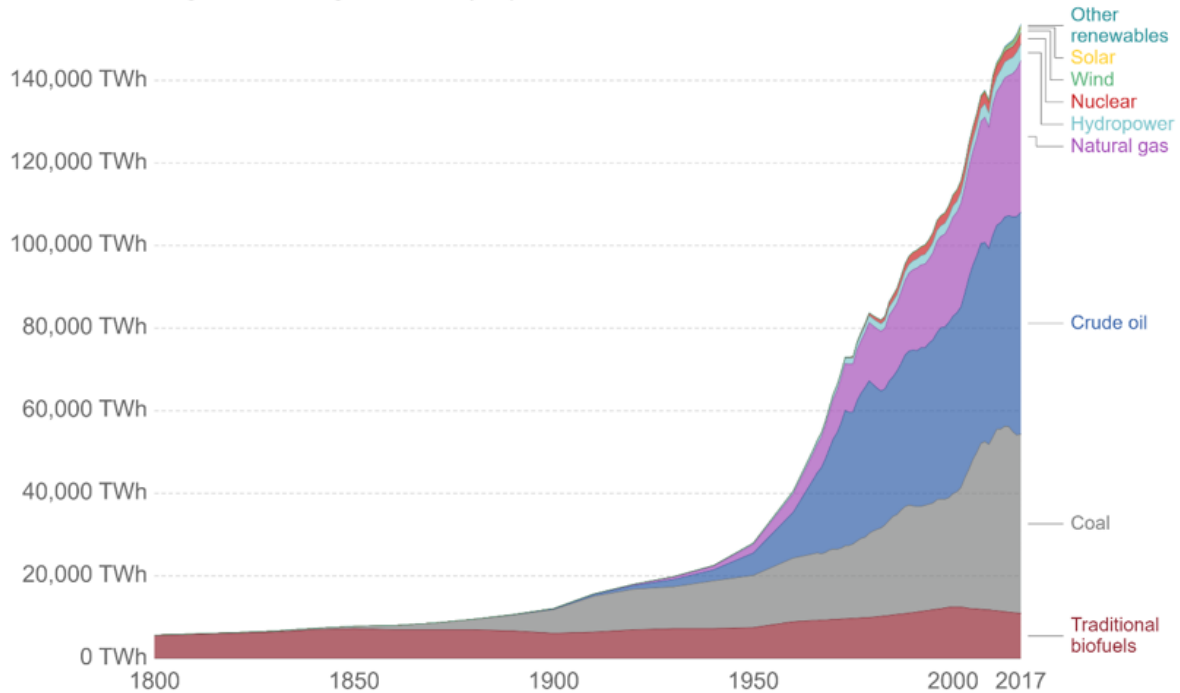
1 Innledning

1.1 Energiforbruk og klimaendringer

Vi lever i dag i et samfunn som er under stor utvikling. Verden har siden den industrielle revolusjonen undergått en massiv industriell og teknologisk fremgang og mye av denne fremgangen har blitt drevet av fossile energikilder som olje, kull og gass. Verdens totale energiforbruk pr. 2018 er beregnet til å være ca. 14301 Mtoe (millioner tonn olje ekvivalent) eller 41,88 PJ (petajoule) [1][sitere: global energy and CO₂ status (geco) report] og fossile energikilder dekker i dag 80 % av dette forbruket [1]. I følge World Energy Scenarios (WES) rapporten fra 2013 forventes det at etterspørselen etter energi på verdensbasis kommer til å stige med så mye som 47 % innen 2035 [2]. Den økte etterspørselen etter energi vil i stor grad komme på grunn av den enorme økonomiske veksten som foregår i to av verdens mest folkerike land, Kina og India. Den økonomiske fremgangen i disse landene de siste årene har medført økt industrialisering, og en stor andel av den fattige arbeiderklasse befolkningen i Kina og India har blitt flyttet opp til middelklassen. Denne klasseforflyttingen finner sted fordi når befolkningen får bedre råd og mer disponibel inntekt, som øker levestandard og dermed energiforbruket. I 2019 rapporten til det internasjonale energibyrådet (IEA) har det blitt beregnet at Kina alene stod for en tredel av økningen i verdens energietterspørsel i tidsrommet 2017 og 2018 [1]. Denne rapporten viser også at den årlige økningen i energietterspørsel var 2,3 % i 2018 og ikke den 1,4 % årlige økningen som WES rapporten brukte for å beregne økningen i etterspørsel for 2035. Dette kan tyde på at energiforbruket i verden øker raskere enn tidligere antatt.

Global primary energy consumption

Global primary energy consumption, measured in terawatt-hours (TWh) per year. Here 'other renewables' are renewable technologies not including solar, wind, hydropower and traditional biofuels.



Figur 1.1.1 Visualisering av økningen i den globale energiettersørselen og hvilke energikilder som dekker etterspørselen. Figuren er tilpasset fra Our World in Data [3]. Figuren bruker data fra Energy Transitions av V. Smil [35] og BP Statistical review of world [27]

Et lenge kjent problem med de fossile energikildene er at de ikke er tilgjengelig i en ubegrenset mengde og at de ikke er fornybare innenfor en gunstig tidsramme. Realiteten er derfor at med dagens forbruk kan vi forvente at de ulike fossile energikildene komme til å tømmes i løpet av de neste 35 til 107 årene[4], og denne prediksjonen blir forsterket av at nye funn av større olje og gassfelt allerede er på en nedgående trend. De siste tiårene har det internasjonale vitenskapelige miljøet også i større grad blitt klar over et annet kritisk problem ved verdens enorme forbruk av disse fossile energikildene. Forbrenningen av kull, olje og gass produserer store mengder CO₂ og andre klimagasser som forurensrer både lokalt og globalt, og disse klimagassene bidrar til en forsterket drivhuseffekt i atmosfæren.

Fra naturen sin side balanseres mengden CO₂ i atmosfæren via karbonsyklusen.

Karbonsyklusen er en fluks av karbon som sirkulerer mellom de naturlige karbonreservoarene som består av havet, jordsmonnet, atmosfæren og jordens planteliv. Det organiske materialet som er lagret dypt nede under bakken representerer karbon som er tatt ut fra denne karbonsyklusen og når fossilt kull, olje og gass forbrennes, reintroduseres store mengder karbon tilbake til karbonsyklusen. CO₂ utslipp fra menneskeskapte kilder tilsvarer i overkant

av 4,5 % av den naturlige CO₂ fluksen i karbonsyklusen. I en naturlig sammenheng vil denne CO₂-en opptas i planteliv via fotosyntesen, men når ekstra CO₂ introduseres inn i karbonsyklusen raskere enn det kan gjenopptas via plantelivet, akkumuleres det atmosfæren [5]. Den økte konsentrasjonen av klimagasser i atmosfæren bidrar til økt absorpsjon av den infrarøde strålingen som reflekteres tilbake fra jordens overflate. Absorpsjonen av denne strålingen fører til oppvarming av atmosfæren og en økning av temperaturen over hele jorden. CO₂ er en effektiv drivhusgass og absorberer strålingen fra jorden ganske effektivt, men den er ikke den mest effektive drivhusgassen. Økningen i konsentrasjonen av CO₂ i atmosfæren fører derimot til en akkumulering av absorpsjonseffekten fra CO₂, og CO₂ har derfor den totalt sett største innvirkningen på drivhuseffekten. Effekten av denne oppvarmingen har fått navnet global oppvarming, eller klimaforandringer, og klimaforandringene korreleres i stor grad med øket tilfeller av ekstremvær. Tilfeller av ekstremvær påvirker ulike deler av verden på forskjellige måter slik at noen verdensdeler kan oppleve hetebølger og tørker, mens andre kan oppleve ekstremt regnfall og oversvømmelse. Slike endringer i klima og værmønstre vil være spesielt ødeleggende for avlinger i mange land og kan føre til matmangel og nød i utsatte områder [6].

FN har varslet at hvis utslippene av CO₂ fortsetter i takt med den utviklingen som finnes i dag, vil temperaturen på jorden overgå den kritiske 2 °C barrieren innen få tiår. Flere internasjonale, statlige og uavhengige organer har forhandlet avtaler og produsert planer for hvordan verden skal ta hånd om denne globale krisen, men som oftest er det ikke alle land som ønsker å binde seg til slike avtaler som begrenser hvilke energikilder som kan benyttes. FNs klimapanel har lagt frem en stor rapport som sier at klimagassutslippene må reduseres drastisk innen 2030, for at vi skal klare å holde oss under 2 °C temperaturøkning til år 2100 [7]. Sammen med rapporten har en plan blitt utarbeidet for hvilke tiltak som må gjøres på verdensbasis. Denne planen innebærer en gradvis, men rask utfasing av alle fossile energikilder verden over og store investeringer i fornybare energikilder og teknologier som skal implementeres på stor skala. Spørsmålet blir da hvordan verdens økende energibehov skal møtes uten tilgang til de fossile energikildene vi har blitt avhengige av og hvordan skal denne overgangen gjennomføres på den billigste og mest effektive måten.

En overgang fra fossile energikilder til fornybar energi på en så stor skala er ingen enkel prosess. Mye av verdens infrastruktur, markeder og menneskelig levestandard er direkte eller indirekte knyttet til bruken av fossil olje. Både person og varetransport verden over bruker

nesten utelukkende petroleumsbaserte drivstoff som energikilde og OECD landenes energimiks for elektrisitetsproduksjon er heller ikke bærekraftig og vil måtte gjennomgå store endringer. Selv om elektrisitetsproduksjon fra kullkraft har sett en stødig nedgang siden toppen på tidlig 1980 tallet, er det naturgass som har tatt over denne produksjonen og de fornybare kildene til elektrisk energi består i dag av vannkraft, som er en geografisk begrenset energikilde, og kjernekraft, som fremdeles er veldig upopulært i store deler av verden, mye på grunn av katastrofer som Chernobyl og Fukushima [8]. Bruken av biomasse kan være en potensiell løsning. Biomasse kan produsere en varierende energimiks og er den eneste fornybare energikilden som består av organiske stoffer. Dette betyr at biomasse kan erstatte fossile energikilder, uten at større endringer i infrastruktur trenger å forekomme. En vurdering av potensialet for biomasse til å redusere effekten av klimaendringer fra 2014 anslår at biomasse kan produsere 100 – 300 EJ energi pr år fra fornybar biomasseteknologi innen 2050 [9]. Biomasse og energi derivert fra biomasse vil bli gjennomgått nærmere i kapittel 1.3.

Samtidig som kapasiteten til ulike energiresurser må analyseres, er det også viktig at kostnadene av overgangen fra fossil energi til en ny energikilde blir lave nok til å gi både mennesker og industrier insentiv til å gjennomføre overgangen uten å drastisk øke leve- og produksjonskostnader. Dette er spesielt viktig for å hindre at levestandarden i de allerede fattige delene av verden ikke blir enda lavere.

Norge blir ofte utpekt som en leder innenfor bruk av fornybar energi, både på grunn av vår enorme tilgang til fornybar vannkraft, men også innenfor det private markedet. Salget av elektriske biler i Norge har økt med nesten 1000 % siden 2013 [10] og med overgang til fornybar drift av kollektivtransport og fokus på 0-utslipp i flere offentlige sektorer er vi på god vei til å bli en fornybar nasjon. Dette er vel og bra for vår del, men vi har også det privilegiet som er den norske vannkraften. Norge har i dag kapasitet til å dekke sitt eget behov av elektrisk energi, fra fornybare kilder. I 2018 produserte Norge 147 TWh med elektrisk kraft, hvor 98% av dette kom fra fornybar kraft, mens energiforbruket det samme året var på 137 TWh [11]. Vår tilgang til fornybar, utslippsnøytral elektrisitet finnes kun ytterst få steder i verden og derfor vil ikke nødvendigvis de løsningene som legges frem i Norge virke for andre land.

Kostnaden av ulike fornybare energiteknologier er veldig variable og avhenger i stor grad av vanskelighetsgraden for å utnytte energiformen og modenheten av teknologien som benyttes. Tilgangen til alle energiresurser er heller ikke uniformt fordelt mellom verdens nasjoner og i

tillegg til teknologikostnader må kostnader for ny infrastruktur medberegnes. Når alternative energiresurser skal benyttes er det vanlig å sammenligne kostnadene ved den nye teknologien mot den eksisterende. Siden fossil energi er den eksisterende teknologien i de aller fleste tilfeller betyr det at når prisene på olje, kull og gass er lave, vil det være mindre lønnsomt å bytte til en av de dyrere fornybare energiresursene. Siden høsten 2014 har prisen på olje holdt seg relativt lav, mye på grunn av oppgangen i produksjon av skiferolje i Nord-Amerika og en generell metning av oljemarkedet. Dette betyr at investering i fornybar energi har vært relativt dyrt de siste årene og insentivene for fornybare investeringer må derfor komme gjennom politiske reguleringer og systemer for å utjevne forskjellene i teknologikostnader. Internasjonale samarbeidsavtaler og poliser som for eksempel EUs 20/20/20 mål om 20 % fornybar energiproduksjon, 20 % mer effektiv energiproduksjon og 20 % kutt av drivhusgassutslipp innen 2020 for alle medlemsland, og Paris avtalen som gir FNs medlemsland muligheten til å selv bestemme hva de kan bidra med for å redusere klimagassutslipp er en god begynnelse, men analyser av tiltakene som er gjort viser at mer ambisiøse tiltak må gjøres for å forhindre at 2 °C målet blir nådd [12].

Ved å sammenligne etterspørselen etter energi med kapasiteten til de fornybare energikildene, er det usannsynlig at en enkelt energiresurs kan dekke hele verdens energibehov. Den ultimate løsningen på energiproblemet kan derfor være å diversifisere verdens energimiks ved å benytte seg av flere ulike fornybare energier for å dekke energibehovet.

1.2 Alternative energikilder

Forbruket av fossile energikilder kan som vist ikke fortsette i den skalaen det benyttes i dag. Det er derfor i dag et større press enn noen gang for å finne alternative energikilder som kan supplere og erstatte verdens energibehov, når fossil energi utfases. Det er flere kriterier som bør oppfylles for at en energikilde skal realistisk vurderes som et alternativ til de fossile kildene. For det første så må energikilden være en ressurs som det finnes rikelig av og ressursen bør være relativt enkel å forvalte på en bærekraftig måte. At en energikilde er bærekraftig kan innebære at energikilden av natur er tilnærmet uendelig tilgjengelig, eller at ressursen er fornybar innenfor en rimelig tidsramme og at utnyttelse av ressursen i dag ikke ødelegger mulighetene for at senere generasjoner kan nyte av den samme ressursen. Uendelig tilgjengelige energikilder finnes i utnyttelse av naturlige fenomener som ikke direkte kontrolleres av mennesker, slik som solenergi eller vind og bølgekraft.

Solen har en innstrålingstetthet på ca. 400 W/m^2 ved ekvator. Denne innkommende strålingen varierer mye i forhold til værforhold og breddegrad. Hvis all solenergien som når jordoverflaten kunne utnyttes, vil dette være nok energi til å dekke verdens etterspørsel av energi mange ganger, men med den solcelleteknologien som eksisterer i dag kan de beste silikonbaserte solcellene kun fange 20 % av strålingen, på en solfylt dag [5]. Solceller med opptil 45 % effektivitet eksisterer, men er mye dyrere. En mulig løsning på problemet med utilstrekkelig vind og solfanger teknologi kan være å sette opp store vindmølle og solcelleparker, men også dette har noen ulemper. Sol og vindkraft er blant de dyreste energiteknologiene og kostnadene blir raskt høye for kjøp og installering av høyeffektive solceller over store landskapsarealer. Planer for denne typen utbygging har også møtt mye motstand, spesielt fra offentligheten som ikke vil ha visuell forurensning av naturen med slike parker. Med dagens teknologibegrensninger er det derfor urealistisk at sol og vindenergi alene kan dekke jordens energibehov og det kan derfor hende vi må se til andre fornybare naturressurser for å få dekket resten av behovet.

Hva som kan kalles en fornybar energikilde kan være et vanskelig spørsmål. De fleste energikilder er på en eller annen måte fornybare. Kull og olje produseres hele tiden i reservoarer langt nede i jordskorpen, men disse ressursene bruker millioner av år på å bli konvertert fra biologisk materiale til olje, kull og gass. Vi sier derfor at disse ikke er fornybare energikilder, fordi de ikke kan regenereres i et menneskelig tidsperspektiv [5]. Biomasse er en energiressurs som er fornybar på en relativt kort periode dersom den forvaltes på en effektiv og bærekraftig måte. Den fossile energikilden som dekker den største etterspørselen på verdensbasis, med nesten en tredel av energibehovet, er olje. Petroleumsolje er et utrolig allsidig produkt som kan raffineres til flere typer drivstoff, fyringsoljer, smøringsoljer og asfalt. I tillegg er olje i dag den viktigste kilden til kjemikalier som benyttes til industriell produksjon av plast og syntese av organiske forbindelser. I år 2000 var ca. 99 % av verdens organiske kjemikalier syntetisert fra petroleum [13].

Biomasse er en av de mest utbredte og tilgjengelige ressursene på jorden og er den eneste fornybare organiske energiressursen som kan benyttes til å produsere elektrisk energi, varme og et bredt spekter av produkter som kan supplere eller erstatte de tradisjonelt oljederiverte produktene [14]. Et mulig alternativ er å lage drivstoff som baserer seg på fornybare kilder. Drivstoff laget fra biomasse vil i realiteten være CO_2 nøytralt og kan i teorien brukes av konvensjonelle kjøretøy, med kun små modifikasjoner. I tillegg vil alt som eksisterer av

infrastruktur for bensin og diesel, lett kunne konverteres for bruk med fornybart flytende drivstoff. Det finnes allerede egne drivstoff varianter hvor bensin og diesel blir supplert med henholdsvis etanol og biodiesel. E5, E10, B10 og B20 er bensin og diesel hvor 5%, 10% og 20 % av drivstoffet er erstattet med etanol eller biodiesel fremstilt fra biomasse [15].

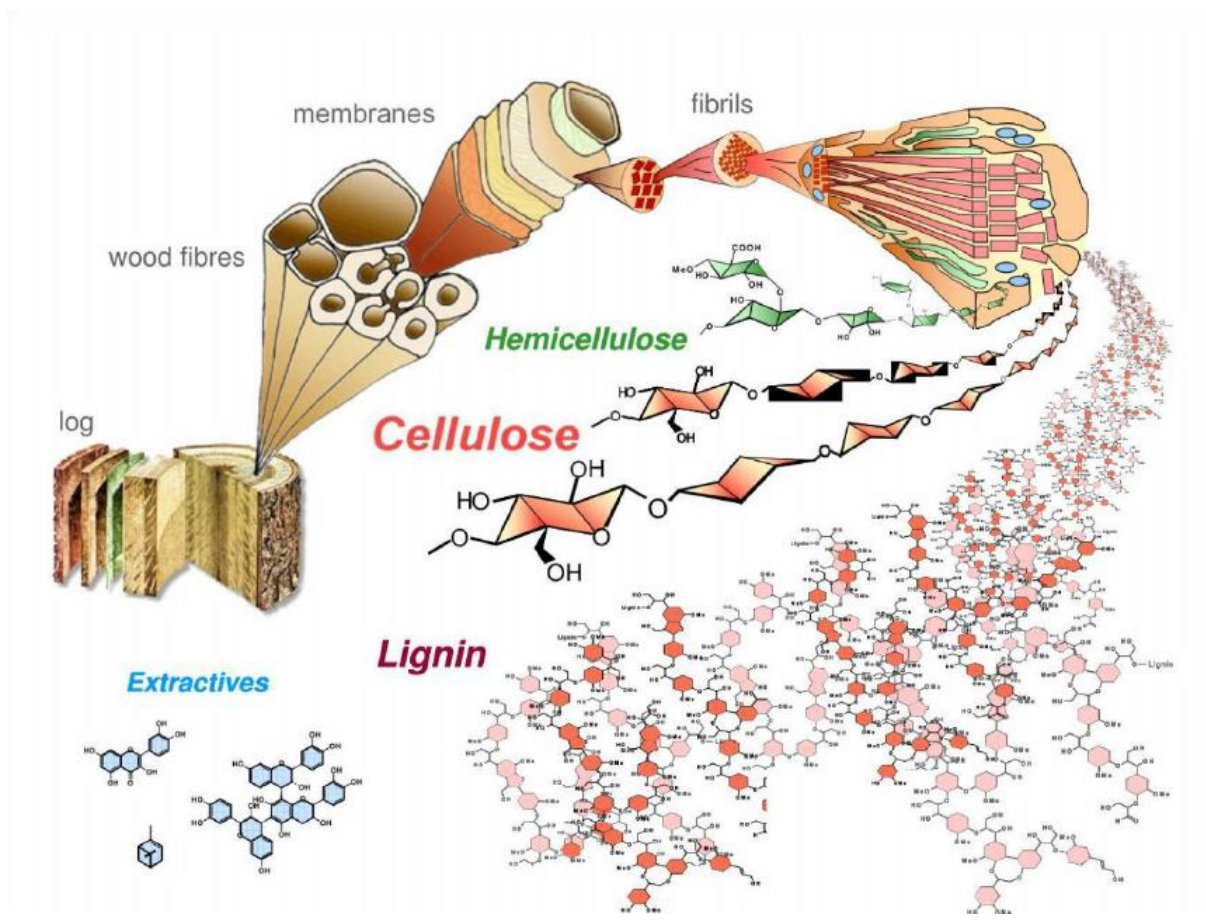
1.3 Biomasse og bioolje

Biomasse kan bredt defineres som ikke-fossilt organisk materiale av biologisk opprinnelse. Denne definisjonen inkluderer både planter og planterester, så vel som organisk avfall fra jordbruk og andre industrielle prosesser [16]. Biomasse er en god kilde til råmaterialer som kan benyttes for å produsere drivstoff, brensel og industrielle kjemikalier. Enkle og mer komplekse karbohydrater i form av sukker og stivelse finnes i mange kultiverte planter som korn, poteter, mais og sukkerrør. Den kjemiske sammensetningen til disse karbohydratene gjør at de, relativt enkelt, kan brytes ned og brukes til produksjon av etanol. Bioetanol produsert på denne måten kan benyttes i blant annet drivstoff og industriell kjemi. Fra andre planter som oliven, raps og palme kan planteoljer, som består av en varierende blanding av triglyserider, ekstraheres og foredles til biodiesel, smøreoljer eller andre brenseloljer [15, 16].

Så hvorfor er ikke bruk av bioetanol fra sukker og stivelse, eller triglyserid drivstoff mer utbredt? Grunnen er at det er en viktig etisk diskusjon å ha når det kommer til bærekraft og biodrivstoff. Karbohydrater og triglyserider er som nevnt over enkle å konvertere til drivstoff, men ulempen er at disse er bestanddeler i planter som er viktige kilder til næring for mennesker og dyr. Det er derfor nyttig å kunne kategorisere biomasse ut ifra biomassens kjemiske sammensetning og hvilken rolle biomassen har i samfunnet. Derfor blir biomasse som kan konverteres til energirike produkter ofte klassifisert i 3 kategorier, på bakgrunn av sammensetningen til biomassen. Første generasjon (1G) biomasse er definert som biomasse fra spiselige planter, hovedsakelig planter som er rike på stivelse, sukker og eller triglyserider. Ulempen med bruk av 1G biomasse for energiproduksjon er at det kan oppstå konkurranse med matvareindustrien. Dette vil ut fra de fleste analyser øke etterspørselen, og markedsprisen til disse matvarene ettersom energiindustrien og matvare markedet vil konkurrere om ressurstilgangen. Et dilemma som kan oppstå som følge av økt etterspørsel og

priser for slike matavlinger er at bønder som ønsker å tjene bedre på sin produksjon vil skifte produksjon over på de avlingene som er mest profitable. Det er viktig å påpeke at et skift i produksjon vil øke tilbudet på den etterspurte råvaren og senke prisen, men dette produksjonsskiftet vil likevel øke prisen på andre råvarer og matvarer, som da produseres i mindre kvantum. Dette kan skape matmangel og sultproblemer, spesielt i mer utsatte områder som u-land, siden råvarer som poteter og korn ofte dekker en stor del av et fattigere lands matbehov. Debatten over hvorvidt det er etisk forsvarlig å benytte 1G biomasse til energiproduksjon har pågått lenge og konklusjonen heller mot at bruk av 1G biomasse ikke er etisk forsvarlig. Derfor har fokuset på energiproduksjon fra biomasse flyttet seg over til andre generasjons biomasse [16]

2G biomasse er definert som biomasse fra kilder som lignocellulosiske planter og avfall fra dyre- og planteoljer som ikke brukes til mat, og dette er biomasse som mennesker ikke kan fordøye og nære seg på. I samsvar med disse etiske diskusjonene er det viktig at biomassen som benyttes til energiproduksjon finnes i rikelige mengder og at utnyttelsen av biomassen ikke benytter seg av ellers dyrkbar jord. Lignocellulosisk trevirke og avfallsstrømmer passer godt inn i denne sammenhengen da dette er en av de mest mangfoldige biomassene på jorden, som ikke direkte konkurrerer med dyrkbar matjord. Lignocellulosiske planter består i hovedsak av tre bestanddeler, cellulose, hemicellulose og lignin. Cellulose består av lange rette kjeder med D-glukose molekyler, bundet sammen av hydrogenbindinger, og danner strukturen i plantens cellevegger. Hemicellulose er et forgrenet polysakkarid som består av flere forskjellige 5- og 6-karbon suktermolekyler, som D-mannose, D-xylose, D-galaktose og D-glukose. Lignin vil bli nærmere gjennomgått senere. Lignocellulosiske planter består av 40 til 60 % cellulose, 20 til 40 % hemicellulose og 10 til 25 % lignin, basert på vekt av tørr biomasse [16].



Figur 1.3.1: Illustrasjon av oppbygningen av lignocellulosisk materiale. Figuren er laget av Dietrich Meier ved VTI Hamburg.

Biodrivstoff kan produseres fra 2G biomasse ved å separere biomassen inn i de tre bestanddelene cellulose, hemicellulose og lignin. Ved bruk av enzymatisk nedbrytning eller hydrolyse kan cellulosen de-polymeriseres til individuelle glukosemolekyl, som videre kan fermenteres til bioetanol. Cellulose og stivelse består begge av lange glukosekjeder, men forskjellen finnes i hvordan glukosemolekylene er bundet sammen. De trappeformede kjedene til stivelse krever mindre energi å bryte ned og derfor krever etanolproduksjon fra stivelse en lavere energiinnsats. Hemicellulose kan også hydrolyseres og fermenteres, men på grunn av de ulike sukkermolekylene hemicellulosen er sammensatt av krever ikke dette like mye energi som cellulose [16].

Det finnes flere kilder til fornybar energi som fremdeles ikke er fullt utnyttet og hvor nyvinning og forskning kan gå lang vei for en mer bærekraftig energiproduksjon. En måte å begrense kostnadene ved overgangen fra fossile til fornybare energikilder, er å fokusere på utslippsnøytrale varianter av de energiformene som allerede brukes og biomasse er den

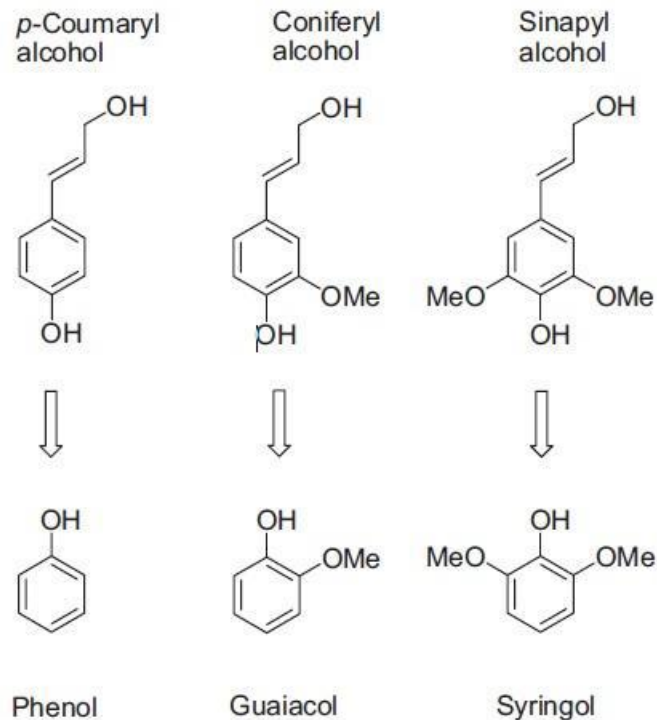
fornybare energiresursen som har størst likhet til fossil energi. Kullkraftverk kan med små endringer modifiseres til å generere energi fra forbrenning av brune pellets, produsert av biomasse, istedenfor kullkraft. Slike modifikasjoner, kombinert med karbonfangst og lagrings teknologier (CCS) for å redusere CO₂ utslippene ytterligere, vil være mulig å gjennomføre på stor skala til en kostnad mye lavere enn utbygging av nye kraftverk. Arbeidet med å konvertere kullkraftverk er allerede satt i gang i Nederland [18].

De senere årene har elbilmarkedet, med Tesla motors i front, hatt en stor påvirkning på verdens kjøretøysflåte. Tanken bak skiftet fra forbrenningsmotor til elbil er god. Elektrisitet forurenses isolert sett mindre enn petroleumsbaserte drivstoff, men problemet er at de aller fleste landene i verden hvor elbilmarkedet har blomstret baserer sin elektriske kraft på kull. Dette fører til at de som da velger elbil fremfor konvensjonell bensin eller diesel bil ikke reduserer utslippet av klimagasser, og i mange tilfeller er med på å skape større forurensninger i form av CO₂ utslipp enn de som allerede finnes. Kull er den største forurenseren av de fossile brensel kildene og en overgang i transportflåten verden over fra flytende drivstoff til kull vil i de fleste tilfeller føre med seg økte klimagassutslipp og en negativ effekt på miljøet. På samme måte som kullkraftverk kan modifiseres til å produsere energi fra brune pellets, kan også kjøretøyer og andre apparater som bruker petroleumsprodukter modifiseres til å bruke biooljer og bioetanol produsert fra biomasse. Ved å gjøre en slik omstilling kan etterspørselen etter petroleum møtes med bærekraftig energi fra biomasse [19].

Lignin som ressurs:

En type fornybar ressurs med et stort potensial for energiproduksjon er lignin. Lignin er en bestanddel i lignocellulosiske planter og lignininnholdet i slike planter varierer mellom 10 % og 25 % av plantenes biomasse [16]. I motsetning til cellulose og hemicellulose, som er bygget opp av suktermolekyler i form av karbohydratkjeder, består lignin av et uregelmessig tredimensjonalt kryss-linket nettverk av metoksy substituerte fenol forbindelser. Lignin sin oppgave i planten er å binde sammen cellulosen og hemicellulosen og gi struktur til planten. Samtidig danner ligninet plantens «vaskulære» system som fører og fordeler vann gjennom planten. Selv om ligninstrukturen fremdeles ikke er fullstendig kartlagt og forstått, tilsier dagens viten at ligninstrukturen i hovedsak er bygget opp rundt tre fenolderivater

sammenbundet av eter- og karbon-karbon bindinger. Figuren under viser disse spesifikke fenolderivatene og figur 1.4.1 viser en representasjon av ligninstrukturen med de ulike bindingene.



Figur 1.3.2: De tre fenolderivatene av lignin og deres omdanningsprodukter. [20]

I dagens industri er dette en kilde til energi og kjemikalier som sjeldent brukes effektivt. En av prosessene som produserer mest lignin er papirproduksjon. Under papirproduksjon blir papirfibre, i form av cellulose separert fra resten av tremassen. Den gjenværende massen består av lignin og hemicellulose. Vanligvis blir denne massen brent for å tjene inn igjen energi for papirproduksjonen, men forbrenningsvarmen til lignin er lav og dette er derfor en lite effektiv bruk av lignin. Alternativet til forbrenning vil være å videre bearbeide dette avfallet til nye produkter og kjemikalier. Ligninets forgrenede struktur består av en stor mengde fenoliske polymerer og dette egner seg godt til konvertering til bioolje, som kan gi muligheter for å bruke det som erstatning for fossilbaserte drivstoff og kjemikalier. Siden mange av disse kjemikaliene per dags dato er kjemikalier utvunnet fra fossile kilder vil dette skiftet til ligninbaserte kilder kunne redusere utslippene og påvirkningene disse industriene har på klodens miljø.

En ide for utnyttelse av biomasse er å benytte seg av et bioraffineri hvor alle delene av biomassen, inkludert avfallsstrømmer fra andre prosesser, kan benyttes for å lage bioenergi og produkter derivert fra biomasse.

1.4 Metoder for konvertering av biomasse

Biomasse kan konverteres til energi og energiholdige produkter ved flere ulike prosesser. Hvilken metode som er best egnet for konverteringen avhenger av hvilke produkter og produkttegenskaper som er ønsket. Den eldste formen for konvertering av biomasse til energi er direkte forbrenning. Forbrenning av treverk gav våre forfedre muligheten til å tilberede mat og holde varmen i kaldere klima og har vært en essensiell del av utviklingen til det moderne mennesket. Direkte forbrenning er fremdeles en viktig kilde for lokal energiproduksjon i flere av verdens fattigere land, men flere moderne og mer effektive prosesser for biomassekonvertering er blitt utviklet i nyere tid.

I dette delkapitlet skal vi forholde oss til prosesser som konverterer lignocellulosisk biomasse til energirike produkter og fokuset blir på konvertering av lignin til bioolje og syngass.

1.4.1 Gassifisering

Gassifisering er en prosess for konvertering av tørket biomasse under høye temperaturer (600 – 1000 °C) med nøye kontrollert tilgang til oksygen. Under gassifiseringen brytes biomasse ned til syngass, som er en blanding av H₂, CO. Det produseres også en rekke biprodukter i form av CO₂, metan, tjære og koks. Syngass er et allsidig produkt siden syngassmiksen kan videre konverteres til drivstoff, via Fisher-Tropsch syntese, kjemikalier som etanol og metanol, eller brukes til å produsere strøm i en gassturbin. Elektrisitetsproduksjon fra en gassturbin er mye mer effektiv enn produksjon fra forbrenning av biomasse[16].

1.4.2 Pyrolyse

Pyrolyse er en metode for produksjon av bioolje og trekull ved konvertering av organisk materiell i fravær av oksygen. Fra pyrolyse av biomasse produseres biogass, bioolje og

trekull, men produktmiksingen varierer med reaksjonstemperatur og tid. Pyrolyse kan deles inn i rask eller langsom pyrolyse med hver sin produktsammensetning. Langsom pyrolyse bruker moderate temperaturer over lengre tidsrom og gir produkter med en større andel koks. Rask pyrolyse skjer ved høyere temperaturer og benytter seg derfor av kortere reaksjonstid. Reaksjonsproduktene fra en slik prosess har en høyere andel bioolje, opptil 60 - 70 %, og resten av produktet er fordelt mellom gass og koks[16].

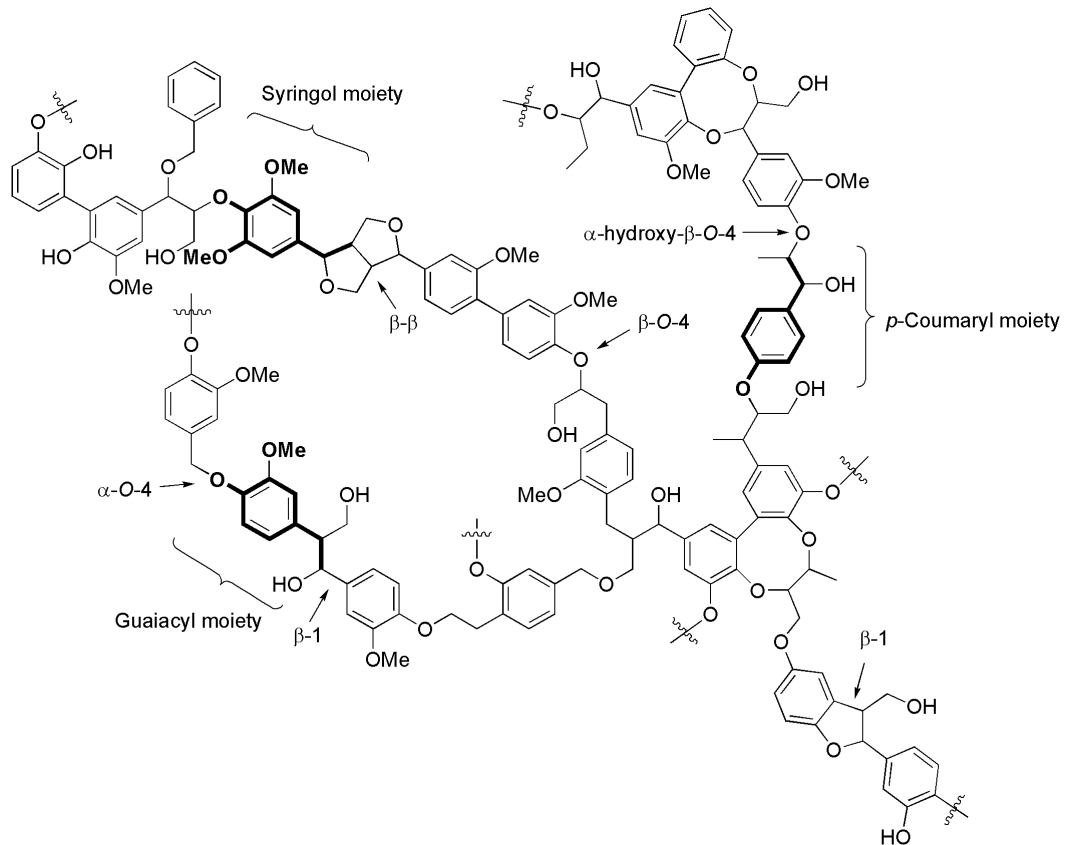
Ulempen ved pyrolyse er at selv om utbytte av bioolje er høyt, er oksygeninnholdet i oljen fremdeles for høyt. Dette betyr at kvaliteten av biooljen er for lav og videre oppgradering kreves for at den skal være kompatibel med fossil olje. Den lave kvaliteten av pyrolyseoljen kan observeres i van Krevelen diagrammet i figur 1.4.2.

1.4.3 Hydrotermal omdanning til væske

Hydrotermal omdanning til væske er en fellesbetegnelse på reaksjoner som konverterer biomasse til flytende biooljer under moderate temperaturer og høye trykk[16]. Til forskjell fra pyrolyse kan råmaterialet som benyttes i slike reaksjoner ha høyere vanninnhold.

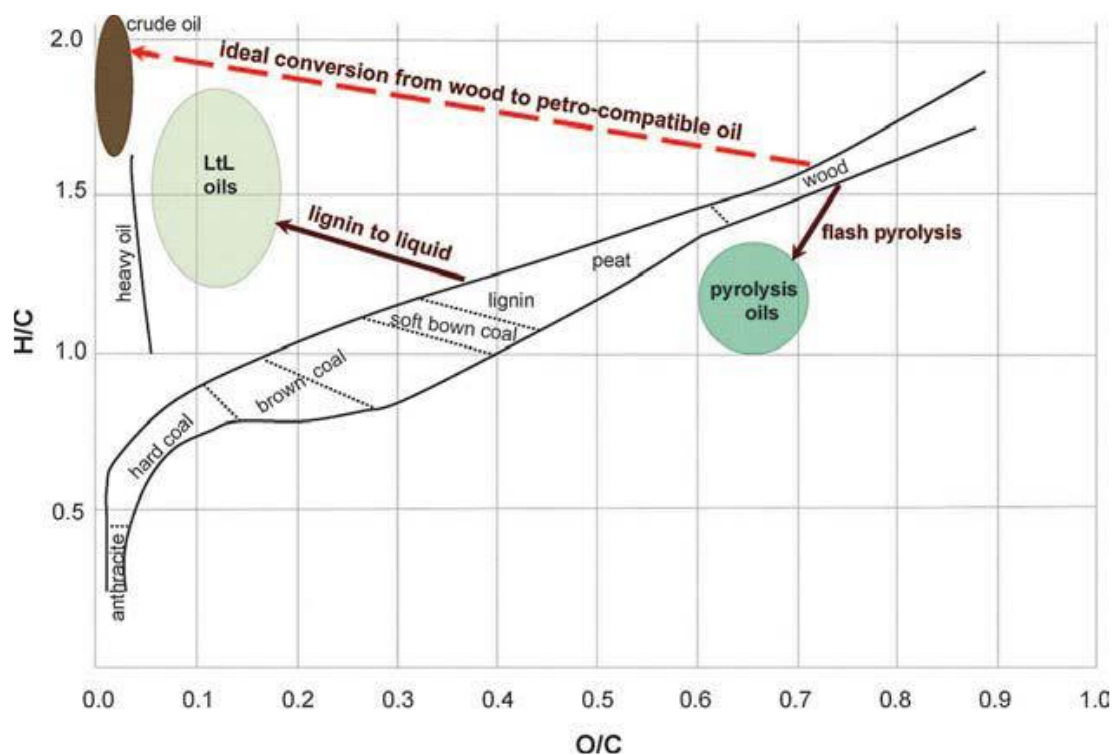
Lignin-to-Liquid solvolyse:

For konverteringen av lignin til bioolje i den eksperimentelle delen av denne oppgaven, benyttes en prosess som heter lignin-to-liquid (LtL) solvolyse. Denne reaksjonen er utviklet av Tanja Barth og Mike Kleinert [21] ved universitetet i Bergen. Reaksjonen er en solvolyse reaksjon som er en type reaksjon hvor reaksjonsmediumet også fungerer som en reaktant i reaksjonen, ved å donere hydrogen. Reaksjonen benytter seg av et flytende reaksjonsmedium, enten vann eller etanol, og utføres under moderate temperaturer og høye trykk. Den originale metoden er modifisert til å inkludere en hydrogen donor, i form av maursyre, som også har vist seg å donere karbon til biooljen [22]. Denne hydrogen donoren brytes ned under de høye temperaturene, til blant annet hydrogen, som bidrar til produksjon av et produkt med høyere hydrogeninnhold. Solvolyse reaksjonen bryter ligninstrukturen ned til de fenoliske komponentene som ligninet består av. Dette gjøres ved å bryte blant annet de mange eterbindingene som finnes i strukturen til ligninet. De viktigste eterbindingene i ligninstrukturen er β -O-4 og α -O-4 [23]. I figur 1.4.1 kan vi se en illustrasjon av ligninstrukturen hvor noen av disse viktige oksygenbindingene er fremhevet.



Figur 1.4.1: Illustrasjon av ligninstruktur med fenolderivater og viktige bindinger uthevet og markert [23]

Utover nedbrytning av ligninstrukturen vil solvolyse reaksjonen deoksygenere ligninet slik at den resulterende biooljen har et lavere oksygeninnhold enn råmaterialet. Denne deoksygeneringen er en viktig effekt av reaksjonen fordi biooljene trenger å ha et lavt oksygeninnhold for å kunne benyttes som biodrivstoff. Grunnen til dette er at oljer med høye andeler av oksygen er mindre effektive som drivstoff, fordi oksygenholdige komponenter har en lavere forbrenningsvarme enn rene hydrokarboner og dette gjør at energitettheten til en oksygenholdig bioolje er lavere enn en korresponderende fossil olje. Det ideelle tilfellet er produksjon av en bioolje som kan direkte erstatte fossile oljer og da må oksygeninnholdet være lavt nok til at biooljen er blandbar med de fossile oljene [15].



Figur 1.4.2: Van Krevelen diagram for ulike organiske energiresurser [21]

LtL-solvolyse har senere blitt forsøkt effektivisert ved bruk av katalysator. Foreløpig har disse reaksjonene kun blitt utført på laboratorieskala (2 g lignin og 0,2 g katalysator) og forsøkene som utføres i denne eksperimentserien er de første katalyserte eksperimentene på 5 L skala. Målet ved katalysert solvolyse er å få en økning i reaksjonseffektiviteten, slik at reaksjonen kan utføres ved en lavere reaksjonstemperatur. I tillegg skal effekten som katalysatorene kan ha på økt hydrodeoksygenering av lignin og øket olje kvalitet undersøkes. I dette arbeidet har vi benyttet to ulike metalliske katalysatorer, nemlig goethitt og ruthenium på alumina, siden deres evne til å øke hydrodeoksygenering i LtL-solvolyse er kartlagt.

For øyeblikket er konverteringsprosesser som LtL-solvolyse på forskningsstadiet. Dette innebærer mindre skala og batch reaksjoner. Målet med den eksperimentelle forskningen er å videreutvikle prosessen, først fra individuelle batch prosesser til en kontinuerlig prosess og til slutt over på en effektiv storskala industriell produksjon av høykvalitets bioolje.

Katalysator teori og økonomi:

Bruk av katalysator i sammenheng med solvolyse reaksjonen kan være en effektiv måte for å øke reaksjonseffektiviteten og produktutbytte, men det kan også øke kostnaden av den fullstendige reaksjonen. Derfor må den tilførte effekten av katalysatoren veies opp mot kostnaden av den valgte katalysatoren. Noen vanlige industrikatalysatorer består i tillegg av tungmetaller, som kan være både dyre og miljøskadelige å utvinne og derfor må alle slike aspekter av produksjonen tas med i beregningen hvis LtL-solvolyse skal være en bærekraftig måte å produsere biooljer på.

Fra tidligere eksperimenter har det vist seg mulig å gjenvinne ruthenium katalysatoren fra koksen som produseres i reaksjonen, ved varmebehandling av koksen. Rutheniumet som ble gjenvunnet ble så gjenbrukt i LtL-solvolyse opptil tre ganger. Reaksjonene med gjenbrukt katalysator gav produkter med samme utbytter og oljekvalitet. [24]. Disse eksperimentene er gjennomført i laboratorieskala og har foreløpig ikke blitt forsøkt i 5 L skala.

1.5 Produkter fra bioolje og fremtidsutsikter for teknologien

1.5.1 Biodrivstoff og høy-verdi kjemikalier

Bioolje, som fossil olje, er en blanding av ulike, blandbare forbindelser som sammen gir oljen sine egenskaper. Det er ikke oljen i sin helhet som er interessant, men heller grupper av forbindelser med spesifikke egenskaper, eller spesielt interessante individuelle forbindelser som oljen består av. For at en bioolje skal kunne ta over for fossilt drivstoff uten krav til store endringer av forbrenningsmotoren, må biodrivstoffet ha samme, eller liknende, egenskaper som det fossile drivstoffet. Biooljer fra LtL-solvolyse består i stor grad av aromatiske forbindelser som fenoler og naftoler. Disse minner om aromatene og naftalen forbindelsene som finnes i fossilt drivstoff, men aromatene fra biooljen har noe høyere oksygeninnhold og derfor blir energitettheten i drivstoffet blir derfor noe lavere. Dette resulterer i at mer bioolje-basert drivstoff må forbrennes for å produsere den samme energien og mer drivstoff må derfor transporteres av et kjøretøy for å tilbakelegge den samme avstanden. En mulighet her er oppgradering av drivstoff fraksjonene til biooljen. Dette vil gjøre oljen mer kostbar, men kan

drastisk redusere de negative sidene ved lagring og bruk av biodrivstoff, ved å redusere oksygeninnholdet og viskositeten til oljen.

For å skille oljen inn i disse individuelle forbindelsene og fraksjonene, må de ønskede komponentene separeres fra oljemiksen på en effektiv måte. Det finnes et bredt spekter av metoder og teknikker for separasjon og metoden som skal brukes avhenger i høy grad av oljens sammensetning og hvilke stoffer som ønskes separert. På grunn av den relative likheten til mange komponenter i oljen, vil ikke alle separasjonsmetoder generere like rene fraksjoner. Det kan derfor i mange tilfeller være ideelt å benytte seg av flere metoder samtidig, som for eksempel i en stegvis separasjon hvor oljen først separeres inn i grove fraksjoner, for deretter å lettere kunne isolere de ønskede komponentene fra de enkelte fraksjonene.

Den økonomiske effektiviteten av separasjonsmetoden spiller også en viktig rolle for industriell produksjon. Hvis metoden som gir høyest renhet av det ønskede stoffet er for kostbar for den industrielle produksjonsskalaen, vil det være mer lønnsomt å benytte seg av en metode som er mer kostnadseffektiv, selv om den gir lavere grad av renhet. I denne masteroppgaven vil ikke en slik kostnad-nytte analyse utføres, men det er viktig å anerkjenne effekten kostnadseffektivitet har på industrielle standarder. Av denne grunnen har destillasjon blitt valgt som den første separasjonsmetoden.

Destillering er kanskje den mest grunnleggende separasjonsmetoden for organiske blandinger og kan derfor brukes som referanse for å teste effektiviteten av andre separasjonsmetoder. Destillering krever ikke bruk av større mengder løsemidler for å gjennomføres, men destillering ved høye temperaturer krever en høy energi input i form av varmeenergi. Fordelen ved dette er at avfallsproduktet fra destillasjon kun er den ikke-destillerbare delen av oljen og potensielt små mengder løsemiddel for å fjerne denne ikke-destillerbare oljen.

Begrensningene ved destillasjon ligger i prinsippet bak separasjonsmetoden. Når en olje inneholder flere forbindelser med liknende kokepunkter, blir separasjon av disse vanskelig. Destillering egner seg derfor ikke for isolasjon av forbindelser i en slik blanding, men heller for separasjon av oljen inn i drivstoff fraksjoner som vanligvis har liknende kokepunkter. Destillering har ikke blitt grundig testet for LtL-olje, men for pyrolyseolje har metoder som fraksjonert destillering og molekylær destillering gitt lovende resultater [25]

For direkte isolasjon kan andre separasjonsmetoder være mer nyttige. Løsemiddel ekstraksjon, en metode for separasjon av forbindelser med ulik affinitet til en mobil fase, kan

være en effektiv måte å oppnå spesifikke fraksjoner av biooljen på. Væske-væske ekstraksjon og superkritisk CO₂ ekstraksjon har blitt vist å være til dels effektiv for fraksjonering av fenol forbindelser fra pyrolyseolje og andre biooljer [25, 26].

1.5.2 Plast og kjemikalier fra bioolje

Et annet produkt som kan fremstilles fra bioolje, er rene forbindelser til bruk i kjemisk industri. Fra forbindelser derivert fra bio- og fossil olje kan det fremstilles plast, tilsetningsstoffer til mat, parfyme og mange flere. Plast er i dag en av de mest allsidige materialene vi har og plast benyttes til å lage alt fra fleksibel plastfilm og plastposer, til rigid industriplast som PVC. Mesteparten av plasten som produseres, er laget fra kjemikalier derivert fra fossil olje og mengden plast produsert i verden øker for hvert år. Det finnes også flere fremad kommende teknologier for å produsere polymerer og bioplast fra ulike varianter biomasse. Stivelse og cellulose-eter baserte plastikkvarianter produseres i større og større mengder, mye på grunn av deres bærekraftighet og relativt lave utslipp, med tanke på råmaterialbruk. De fleste av disse plast variantene er derimot ikke biologisk nedbrytbare, selv om de går under tilnavnet bioplast og er produsert fra biologisk nedbrytbare materialer. Kjemikalier som derives fra bioolje kan også potensielt benyttes til å produsere plast. Siden biooljer som LtL-olje er i stor grad lik fossil olje kan de samme kjemikaliene som i dag produsert fra fossil olje lages fra bioolje og brukes til å produsere den samme kvaliteten av plast.

De siste årene har en bevegelse over store deler av verden blitt etablert og kampanjer for forbud og avskaffelse av plast er blitt satt i gang, spesielt engangsplast. EU har vedtatt et forbud mot flere typer engangsplast, som skal tas i bruk innen 2 år [28]. Produksjon av plastprodukter kan bli en CO₂ nøytral produksjon dersom bruken av petroleum baserte kjemikalier erstattes med kjemikalier derivert fra bioolje. Forbudene mot engangsplast er i hovedsak begrunnet med forurensning av hav og natur og dette er ikke et problem biomasse kan løse like enkelt. Utvikling av biodegraderbar plast har kommet langt, men slik plast ofrer slitestyrke og holdbarhet for nedbrytbarheten og kan derfor ikke benyttes universelt. Løsningen på dette problemet vil trolig ikke bare komme fra nedbrytbar plast, men også fra et robust resirkuleringssystem for plast. Nye kreative produkter som kombinerer fiber, avfallsprodukter eller rester fra biomasse med polymerer viser lovende styrke og fleksibilitet i bruksområder og kan potensielt erstatte tradisjonell plast i nisje industrier [29].

Under finnes en kort oversikt over noen av forbindelsene som produseres fra LtL-solvolyse reaksjon og hva de kan benyttes til i industriell sammenheng. Strukturtegninger av forbindelsene kan finnes i tabell 4.3.1.

- Fenol: Grunnleggende forbindelse for syntese av flere forløpere i legemiddel produksjon og er en plastmonomer som brukes mye i plastproduksjon.
- Guaiacol: Den mest brukte kjemiske forløperen til vanillin. Kan også benyttes i produksjon av andre aromastoffer.
- p-Cresol: Kan benyttes i produksjon av antioksidanter.
- Cresol: Kan brukes som desinfeksjonsmiddel og som forløper til vanillin.
- Catechol: Hovedsakelig brukt i produksjon av ugress- og insektmidler, men også i parfyme og legemidler.
- Syringol: Kjemikalie brukt i matproduksjon som kunstig røykaroma.
- Naphтол: Intermediat i fargeproduksjon.

Fremtidsutsiktene for lignin har ikke alltid sett lovende ut. Bioolje fra lignin er en teknologi under utvikling og i konkurranse med etablert petroleum vil bioolje i de fleste tilfeller være den mindre effektive energikilden. Utfasing av petroleum og etterspørselsgapet som vil bli dannet fra dette har gitt bioolje konkurransedyktigheten den trenger og investeringer i biomasse og bioolje teknologi øker nå hvert år. Nye teknologier innenfor genmodifisert skogbruk blir forsket frem for å «dyrke» tresorter som vokser raskere og har sammensetninger av lignin som gjør at prosessering av biomassen fra slik skog krever mindre energi [29].

2 Mål for oppgaven

Denne oppgaven har som mål å se på en større helhet av oppskaleringen av bioolje produksjon via LtL-solvolyse prosessen. Gjennom det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven skal jeg analysere effekten av utvalgte katalysatorer på oppskalert produksjon av olje og undersøke muligheter for destillasjon og fast-fase ekstraksjon av de produserte oljene.

Oppgavens mål kan deles i 2 deler, hvor hver del har sitt eget mål og bygger på foregående eksperimenter. De 2 delene oppgaven deles inn i er; 1. Konvertering av lignin til bioolje, 2. Testing av to ulike fraksjoneringsmetoder, destillering og fast fase ekstraksjon.

Mål for del 1: Analyse av effekten ulike katalysatorer har under oppskalert 5 L LtL-solvolyse reaksjon og sammenligne effekten av de ulike katalysatorene mot hverandre og mot u-katalysert reaksjon. Samtidig er målet å produsere biooljer av høy kvalitet i et kvantum som egner seg for testing av metoder for fraksjonering av oljene. Oljenes sammensetning skal analyseres med elementanalyse og GC-MS, og denne informasjonen kan videre brukes til å sammenligne oljene på molekylær basis og informere valg av fraksjoneringsmetoder. Dataen innsamlet fra forsøkene kan også gi informasjon om effektiviteten av katalysatorene og mulighet for forbedring eller videre testing av katalysatorer på 5 L reaktorskala.

Mål for del 2: Målet for denne delen av eksperimentene er å bruke destillering, i form av enkel vakuumdestillering, og fast fase ekstraksjon til å undersøke mulighetene for fraksjonering av biooljene produsert i del 1. Fraksjonene som produseres skal så analyseres med GC-MS. Til slutt vil jeg se på hvor godt de to metodene klarte å fraksjonere biooljene og om det var vesentlige forskjeller mellom oljene etter fraksjonering.

3 Metode

3.1 Materialer

Dette kapitlet gir en systematisk gjennomgang av alle materialer og metoder som benyttes i den eksperimentelle delen av denne oppgaven. Alle løsemidler og katalysatorer brukt i disse eksperimentene er innkjøpt fra Sigma Aldrich.

3.1.1 Lignin

Råmaterialet som ble brukt for LtL-solvolyse, er et ligninrikt restprodukt fra eukalyptus planten. Restproduktet har blitt produsert under enzymatisk behandling av eukalyptus-trevirke og inneholder ca. 51% lignin [30]. Råmaterialet har et naturlig askeinnhold på 4,4 %. For enkelhets skyld vil dette råmaterialet bli omtalt som «lignin» eller «ligninet» i resten av oppgaven.

Før ligninet var klart til å benyttes i reaksjonen, ble det tørket i varmeovn, pulverisert i en mikser og deretter filtrert gjennom sil. Dette ble gjort for å øke overflatearealet til ligninet, slik at mer overflate var lettere tilgjengelig for reaksjon. Før dette ble ligninet oppbevart i et kjølerom for å hindre bakteriell nedbrytning.

Ligninet ble analysert for å finne ut av det naturlige askeinnholdet og den atomære sammensetningen og for å undersøke om lagringsprosessen hadde påvirket ligninets sammensetning. Resultatene fra elementanalysen kan finnes i tabell 4.2.1 i kapittel 4.

3.1.2 Reaksjonsmedium og hydrogendonor

Som reaksjonsmedium finnes det to dokumenterte alternativer for LtL-solvolyse, etanol og vann. Selv om eksperimenter gjennomført i forskningsgruppen har vist at bruk av etanol som reaksjonsmedium gir noe høyere utbytter, ble vann valgt for disse reaksjonene. Ved å bruke vann reduseres kostnadene av prosessen uten at utbyttet og kvaliteten på oljen faller i stor grad. I motsetning til etanol er vann lett tilgjengelig de fleste steder i verden, samtidig som produksjon av etanol til et slikt formål krever bruk av industrielle prosesser som senker den overordnede energieffektiviteten til prosessen som helhet. Det er disse årsakene, kostnad, miljøeffektivitet og tilgjengelighet, som er grunnene til at vann brukes som reaksjonsmedium.

I reaksjonen brukes en flytende hydrogen donor for å øke hydrogeneringen av ligninet og maursyre har vist seg å være den mest effektive hydrogen donoren. Maursyren dekomponerer under de høye temperaturene og trykket i reaksjonen, og dette frigjør hydrogen som hydrogenere de lignin-deriverte komponentene. Det har også blitt vist at karbon fra den dekomponerte maursyren også blir inkorporert i biooljen [22].

3.1.3 Katalysatorer

I forsøkene hvor katalysator ble benyttet ble det tilsatt 5g katalysator, tilsvarende 2,5% av ligninmassen. Denne mengden katalysator er i samsvar med flere eksperimenter gjort i lab skala. De to valgte katalysatorene for eksperimentene er goethitt ($\text{FeO}(\text{OH})$) [41] og ruthenium på alumina ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [42]. Effekten av disse katalysatorene ble testet mot ukatalyserte eksperimenter i to parallelle eksperimentserier med to ulike reaksjonstemperaturer.

Goethitt er et jernoksid hydroksid mineral og ble valgt for den teoretiske effekten jern har på reaksjonen. Tidligere eksperimenter med LtL-solvolyse har vist at reaktorens jern-vegger øker reaksjonseffektiviteten ved å opptre som en katalyserende reaksjonsoverflate [31]. Ved å bygge videre på dette vil en jernhydroksidkatalysator, som goethitt, potensielt utvide denne effekten. Fordelen ved bruken av en slik katalysator er at goethitt er en katalysator med lav kostnad, samtidig som det er et lett tilgjengelig mineral.

Ruthenium er transisjonsmetall som ofte er brukt som katalysator på grunn av stoffets gode katalytiske hydrogenerings egenskaper. Ruthenium partiklene er festet på aluminakuler, som fungerer som support for katalysatoren, for å øke reaksjonsflaten til katalysatoren. Alumina fungerer godt som katalysatorsupport på grunn av alumina sin lave reaktivitet. Ruthenium på alumina ble valgt som katalysator for disse eksperimentene, fordi det var den katalysatoren som gav de beste resultatene i lab skala LtL-eksperimentene som ble utført av M. Oregui et al [24]. Siden ruthenium også er en kostbar katalysator gav dette en mulighet til å undersøke hvor stor forskjellen er mellom katalysatorer med høye og lave kostnader, samtidig som skalerbarheten av katalysatorens effekt testes.

3.1.4 Definisjoner og begreper

Denne oppgaven benytter seg av noen forenklete beskrivelser som kan avvike fra den faktiske definisjonen av betegnelsen. Begrepet koks blir gjennom oppgaven brukt som et samlebegrep for den faste fasen som dannes i LtL-prosessen. Som nevnt vil betegnelsen lignin bli brukt for å vise til det ligninholdige råmaterialet som benyttes i LtL-tsolvolysen. Oljene som produseres fra reaksjonene blir navngitt etter råmaterialet, reaksjonstemperaturen og de katalytiske betingelsene for reaksjonen. Et eksempel på dette vil være Euc.305.NC hvor «Euc» viser til eukalyptus lignin, 305 er reaksjonstemperatur og NC står for «Non-catalyzed» som er den katalytiske betingelsen for reaksjonen.

3.2 LtL-solvolyse og opparbeiding av olje

3.2.1 LtL-solvolyse

Reaktoren brukt i eksperimentene er en 5 L High Pressure Autoclave, laget av Estantit. Reaktoren er sertifisert for å tåle temperaturer opp til 450 °C og trykk opp til 400 bar. Reaktoren har en røremotor med en rørearm, som roteres ved bruk av magnetisk rotasjon. Dette gjør at rørearmen ikke trenger å være direkte i kontakt med motoren og dette hindrer at det oppstår lekkasjer på grunn av røring. Inne i reaktorrommet finnes det også prøvetakningsrør og vannførende kjølingsrør. Innstilling av reaksjonstemperatur og avlesning av temperatur og trykkdata gjøres ved en kontrollmodul som er koblet opp til reaktoren. Reaktoren, som står i kjelleren på realfagsbygget på UiB, er den eneste av sitt slag i Nord-Europa.

For selve reaksjonen vil det pulveriserte ligninet, som er finmalt nok til at pulveret kan passere gjennom en sil med åpninger av størrelse 500 µm, veies inn på aluminiumsfolie og overføres til reaktoren. Vann og maursyre måles deretter inn i 500 ml og 200 ml målekolber, respektivt. Vannet helles over ligninet i reaktoren og maursyren tilsettes deretter. For de eksperimentene som benyttet seg av katalysator blir katalysatoren innveid i et lite glass og overført til reaktoren til slutt. For å forhindre usikkerheter i masse blir aluminiumsfolien til ligninet og glasset fra katalysatoren veid på ny etter innholdet er blitt plassert i reaktoren. Da kan massen som faktisk ble benyttet i reaksjonen beregnes nøyaktig.

På grunn av de høye trykket reaksjonen lager, må reaktoren forsegles godt før reaksjonen kan settes i gang. Selve reaktoren heises opp til det stasjonære lokket, med røremotoren, og festes med 12 muttere. Mutterne strammes over flere steg for å unngå ujevnheter i lukkingen. Strammingen fortsetter til minst 320 N motstand er oppnådd for alle mutterne. For å forhindre at delene til reaktoren fester seg sammen benyttes et smøremiddel, designet for å hindre at lokket og mutterne på reaktoren blir sittende fast ved høye temperaturer. Smøremidlet ble påført mellom reaktoren og reaktorlokket, samt på skruene før mutrene blir festet.

Tabell 3.1 lister variablene som holdes konstante for hvert eksperiment.

Tabell 3.2.1: Tabell over konstante faktorer for eksperimentene

Reaksjonstid [t]	Lignin [g]	Vann [ml]	Maursyre [ml]	Eventuell Katalysator [g]
2	200	500	200	5

I eksperimentene ble to temperaturserier brukt, hver med 3 reaksjoner med ulike katalytiske betingelser. Reaksjonstemperaturene 305 °C og 350 °C ble valgt på bakgrunn av resultater fra tidligere eksperimenter, utført av S. Ghoreishi, et al [32]. Oppvarmingen av reagensene til ønsket reaksjonstemperatur skjer gradvis i reaktoren og temperaturen økes med ca. 5 grader/min, slik at reaksjonstemperatur oppnås på rundt 60-70 min. Reaksjonen skjer så over en periode på 2 timer, hvor temperaturen og trykket må kontrolleres jevnlig. Kontroll av trykk er viktig fordi det kan gi indikasjoner på lekkasje om trykket faller uventet, samtidig som kontrollen gjør det mulig å avbryte en reaksjon om trykket øker ut av kontroll. Etter reaksjonen er fullført kjøles reaktoren og produktmiksen ned ved å strømme vann gjennom kjølesystemet, til reaktoren er nedkjølt og reaktortrykket har falt til et punkt hvor det er trygt å ventilere gassfasen. Gassfasen som produseres i reaksjonen benyttes ikke i analysen og ventileres derfor ut av reaktoren og direkte inn i ventilasjon systemet.

3.2.2 Opparbeiding fra reaktor til bioolje

Når reaksjonen er fullført må produktet bearbeides for å skille olje og vannfasen fra hverandre og fjerne koks for å kunne skille ut det ønskede produktet, nemlig bioolje. Til dette brukes en løsemiddelblanding bestående av Etyl Acetat (EtAc) og Tetrahydrofuran (THF), i forhold 90:10. Denne blandingen brukes fordi den løser oljeproduktene ved romtemperatur, løsemidlene har lave kokepunkt, slik at de lett kan fordampes fra oljen og polariteten til denne blandingen gjør det mulig å løse opp de mest polare forbindelsene i biooljen.

Løsemiddelblanding sikrer i tillegg gjenvinning av polare forbindelser, som dihydroksybensen fra vannfasen. Løsemiddelet benyttes for å fjerne den viskøse olje og koks miksen fra reaktoren og til å vaske koksen når olje og koks separeres ved vakuumfiltrering.

Etter at koksen er filtrert vekk fra oljen, absorberes oppløst vann ved å blande inn natrium



Figur 3.2.1: Bilde av 5 L reaktoren

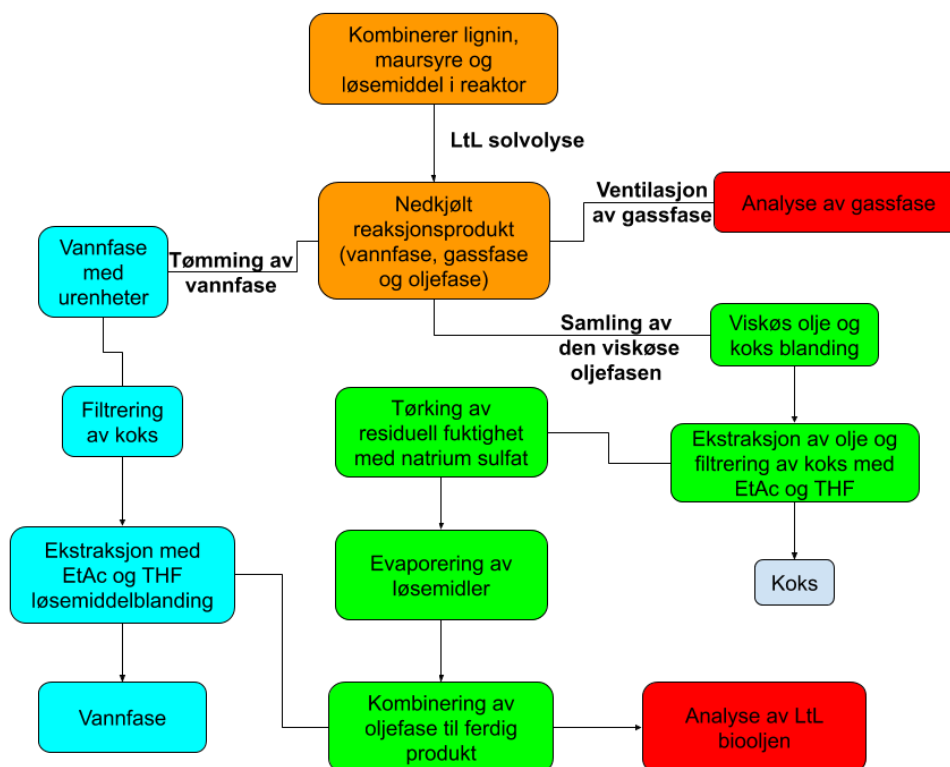
sulfat (Na_2SO_4) salt inn i oljen og røre med magnetrøre. Biooljen er ikke blandbar med vann, men oljefasen kan likevel holde på en mindre mengde vann som må fjernes fordi vannet kan reagere med oljen og produsere korroderende forbindelser. Et overskudd av salt benyttes for at all fuktighet kan absorberes og saltet filtreres ut fra oljen etter absorpsjonen. Til slutt dampes løsemiddelet av med bruk av rotavapor og nitrogen gass før sluttproduktet kan veies og analyseres.

3.2.3 utfordringer med 5 L reaktoren

Underveis i eksperimentserien var det et par større utfordringer som måtte løses. Den første innebærer en reaktorlekkasje som viste seg vanskelig å lokalisere og fikse. Problemet oppstod under en av eksperimentseriene hvor trykket i reaktoren falt uten kjent grunn. Under tømning av reaktoren var det store tap av vannfasen, noe som sterkt tyder på

en lekkasje. Det ble satt i gang tiltak for etterstramming av alle bevegelige deler hvor

lekkasjen kunne befinne seg og en rekke tester ble utført, blant annet trykktester hvor reaktoren ble satt i gang med bare vann for å teste om trykket fremdeles falt. Etter å ha kontaktet reaktorprodusenten ble flere tester utført, hvor en blanding av vann og maursyre ble varmet opp i reaktoren, dette produserte hydrogengass som ble detektert av en lekkasjesniffer, og kjølesystemet ble utpekt som kilden til lekkasjen. Lekkasjen ble så tettet med hjelp fra overingeniør Steinar Vatne ved kjemisk institutt.



Figur 3.2.2: Flytdiagram over opparbeidingsprosessen. Fargekoden representerer ulike faser: Lys blå = vannfase, Grønn = oljefase, Oransje = Reagenser og produkter i reaktoren, Grå = produkter i fast fase og Rød = analyse.

Vannfasen som ble samlet opp fra reaktoren inneholder ofte små mengder olje. Denne oljen ekstraheres derfor fra vannfasen med skilletrakt. Den ekstraherte oljen behandles deretter på samme måte som oljefasen, før oljen fra vannfasen kombineres med resten av oljefasen etter fordamping av løsemiddel. Hele prosessen med opparbeidning av reaktorproduktet til ferdig bioolje tar 2 til 3 dager.

3.3 Destillering

3.3.1 Teori

For å kunne teste den relative effekten av ulike separasjonsmetoder er det viktig å velge et sammenligningsgrunnlag for hva som forventes fra en separasjonsmetode. Enkel destillasjon er en av de enkleste, og billigste, separasjonsmetodene og er allerede veletablert innenfor den fossile oljeindustrien.

Destillering er en separasjonsmetode som baserer seg på separasjon av ulike forbindelser, basert på kokepunkt. Bioolje fra LtL-solvolyse består av en blanding av flere forbindelser og destillasjon kan anvendes her for å separere oljen inn i flere komponentfraksjoner med forbindelser som har liknende kokepunkt. Damptrykket til en væskefase i et lukket system er definert som trykket som skapes av dampen til en væskefase, hvor dampen og væskefasen er i en likevekt. Dette damptrykket er i en likevekt med væskefasen og denne likevekten varierer med temperaturen i systemet. Når temperaturen i systemet øker, øker damptrykket til væsken og når damptrykket er lik trykket i systemet vil væsken koke. Kokepunktet til en væske under atmosfærisk trykk avhenger dermed av damptrykket til væsken. Når en binær væskeblanding koker vil dampfasen ha en annen sammensetning enn væskefasen, fordi dampfasen vil inneholde en større fraksjon av den lavt kokende forbindelsen i henhold til den relative flyktigheten til den lavt kokende forbindelsen [33]. Denne forskjellen er essensen av prinsippet bak destillasjon.

Enkel destillering virker best for forbindelser med kokepunkt mellom 40 °C og 150 °C og med forskjell i kokepunkter på 80 °C. Forbindelser med kokepunkt lavere enn 40 °C vil destilleres med tap, mens temperaturer på over 150 °C vil ofte dekomponere og ødelegge mange forbindelser. Dette begrenser mulighetene for fraksjonering av bioolje, hvor flere av forbindelsene har kokepunkter på over 200 °C. Ved slike tilfeller kan det være effektivt å benytte seg av vakuumdestillasjon. Her kobles en vakuumpumpe til systemet som kan senke trykket. Når det eksterne trykket til systemet faller, vil væsken koke raskere fordi trykket som damptrykket til væsken må nå er lavere enn det var tidligere. En røff beregning sier at hvis trykket i systemet halveres, vil kokepunktet til en forbindelse synke med ca. 15 °C [33].

Separasjonseffektiviteten til destillasjon kan forbedres ved å bruke rektifikasjonsprinsippet. I fraksjonert destillasjon pakkes en destillasjonskolonne med glasskuler eller metallplater som

lager store overflater. Når dampen fra væskefasen treffer disse overflatene vil dampen kondensere og dryppe sakte tilbake til destillasjonskolben. Dette skaper en «countercurrent flow» av destillat hvor oppvarmet destillat fra kolben overfører varme til strømmen av kondensat som renner nedover. Denne overføringen gjør at de mest flyktige komponentene i kondensatet koker og en dampfase med en ny sammensetning av de mest flyktige komponentene blir dannet. Dette fortsetter til dampen når toppen av destillasjonskolonnen. Den gjentatte kondenseringen og fordampingen av destillatet har gitt en økt separasjonseffekt på bakgrunn av prinsippet som ble forklart tidligere.

En destillasjon kan gjennomføres ved å stegvis øke temperaturen slik at de forbindelsene med kokepunkt under den påførte temperaturen koker og destilleres fra oljemiksen som destillat. De forbindelsene som koker omgjøres til gassfase og vil stige til destillasjonshodet og bli nedkjølt når de entrer kondensatoren. Kondensatet samles opp i prøveglass og byttes når en fraksjon er ferdig oppsamlet. Ved enkel destillasjon vil ikke fraksjoneringen resultere i isolering av forbindelser, men noen grad av separasjon kan oppnås. For oljeindustrien benyttes destillering til å grovt separere olje inn i fraksjoner som bensin, diesel, parafin og smøringsoljer. For disse eksperimentene antas dette å være mulig også for biooljer.

En begrensning på oppsettet gjør at et lavere trykk enn 100 millibar ikke er realistisk mulig å opprettholde for pumpen.

Under er det presentert en rask gjennomgang av formlene som viser prinsippene for enkel og fraksjonert destillasjon.

Destillasjonsformler [33]

Raults lov (3.1):

$$p_A = P_A * x_A \quad \text{og} \quad p_B = P_B * x_B$$

Hvor P_A og P_B er damptrykket til de rene komponentene A og B, x representerer komponentenes molare fraksjon i væskefasen og p_A og p_B er de partielle trykkene fra hver av komponentene A og B i damp. A er den mest flyktige forbindelsen.

Siden væsken er en binær blanding er $x_B = 1 - x_A$ og da blir forholdet mellom trykkene (3.2):

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{P_A}{P_B} * \frac{x_A}{1 - x_A}$$

Det partielle trykket er også knyttet til det totale trykket p i dampfasen. Denne sammenhengen kan representeres i forhold til den molare fraksjonen av hver forbindelse, y_A og y_B , i dampfasen slik (3.3): $p_A = p * y_A$ og $p_B = p * y_B = p(1 - y_A)$.

Ved å substituere disse uttrykkene inn i formel 3.2 Og får (3.4):

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha * \frac{x_A}{1 - x_A} \quad \text{hvor} \quad (\alpha = \frac{P_A}{P_B})$$

Denne likningen forklarer hvordan fraksjonen av den lavt kokende forbindelsen endrer sin relative konsentrasjon mellom væske og dampfase under destillering og dermed hvordan den lavt kokende komponenten anrikes i dampfasen. Graden av separasjon mellom A og B i de forskjellige fasene øker også med α i denne likningen, som viser hvordan økt forskjell i damptrykk øker separasjonen.

For fraksjonert destillasjon benyttes formel 3.4 som viser anrikning av A i dampfasen fra væskefasen. Når dampfasen kondenseres, endres ikke sammensetningen av fasen på samme måte som den gjør når den fordampes.

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \alpha * \frac{x_1}{1 - x_1} \quad - \text{kondenserer} \rightarrow \frac{x_2}{1 - x_2}$$

Dette benyttes i fraksjonert destillering ved å anrike den lavt kokende forbindelsen gjentatte ganger og øke separasjonseffekten av destillasjonen (3.5).

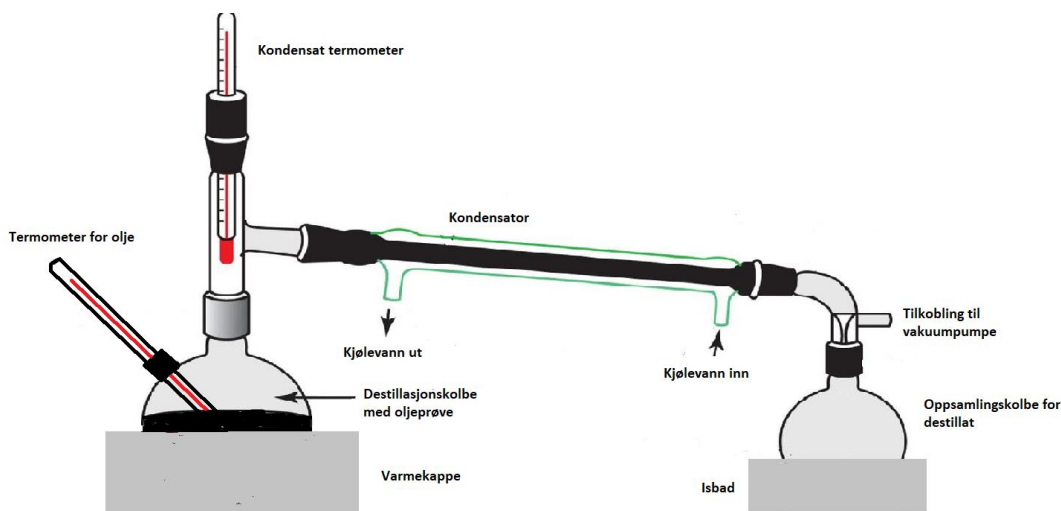
$$\frac{y_2}{1 - y_2} = \alpha * \frac{x_2}{1 - x_2} = \alpha * \alpha \frac{x_1}{1 - x_1} = \alpha^2 * \frac{x_1}{1 - x_1} \quad \rightarrow \frac{y_n}{1 - y_n} = \alpha^n * \frac{x_1}{1 - x_1}$$

Dette leder inn i et konsept innenfor destillasjon som kalles teoretiske plater, hvor separasjonseffektiviteten representeres som en teoretisk enhet. Antallet teoretiske plater som trengs for å separere en binær væskemiks er da representert ved n og kan beregnes for en gitt sammensetning av væskeforbindelser [33]. Denne metoden kan utvides til å benyttes for destillasjon av komplekse oljer også.

3.3.2 Eksperimentelt

Destillasjonen som ble utført var en enkel destillasjon med følgende destillasjonsoppsett. Det ble benyttet en 100 ml destillasjonskolbe med termometer, et destillasjonshode med termometer, en counterstream kjøler og en trefot, koblet til tre separate kolber for samling av

fraksjoner. Det ble i utgangspunktet benyttet digitale termometre, som var holdt av ett septum, men dette oppsettet forholdt seg ikke tett i lengden og de digitale termometrene ble byttet med analoge termometer med slip. Fraksjonskolbene ble skiftet på bakgrunn av trykket brukt ved destillasjonen og på temperaturen under destillasjonen. Destillasjonsoppsettet var også koblet til en regulerbar vakuumpumpe, utstyrt med to kolber for oppsamling av destillat som kan trekke inn i pumpen på grunn av enten for dårlig kjøling.



Figur 3.2.3: Figuren forklarer destilleringssoppsettet som ble brukt for vakuumdestilleringen. (Figuren er modifisert fra originalen) [<https://schoolbag.info/chemistry/mcat/97.html>]

Temperaturen ble stilt med en stegvis regulator koblet til en varmekappe og temperaturen ble målt og notert med jevne mellomrom, både i toppen av destillasjonshodet og nede i kolben med oljen. Destillasjonen ble utført i 4-6 timers intervaller, avhengig av hvordan oljene reagerte på temperaturendringer. Når termometrene viste konstant temperatur over lang tid, eller en synkende temperatur i destillasjonshode og ingen endring i mengde destillat ble regulatornivået økt. Regulatornivået ble holdt konstant så lenge temperaturen i destillasjonshodet økte og oljen kokte tilstrekkelig slik at olje ble destillert og fraksjoner ble dannet.

Destillasjonen foregikk delvis under vakuumtrykk. Destillasjonseksperimentene ble startet ved atmosfærisk trykk, før trykket ble senket ned til 100 mbar ved bruk av vakuumpumpen. Denne metoden ble modifisert underveis i eksperimentserien for å forsøke å redusere lekkasje av destillat til vakuumpumpen. Endringen som ble gjort var å stegvis senke trykket fra atmosfærisk trykk til 100 millibar gradvis, ved å innføre to ekstra destillasjonssteg. De trykkene som ble valgt for de to mellomstegene var 500 millibar og 200 millibar, og dette

reduerte mengden destillat som lakk til vakuumpumpen. Helt i slutten av noen av eksperimentene ble trykket sunket til 90, 80 og 70 millibar over en kort periode for å teste om oljen i destillasjonskolben fremdeles var flyktig nok til å destilleres og om flere forbindelser kunne la seg destillere. Dette ble gjort for å undersøke om mulighetene for videre utvidelse av eksperimentet i fremtiden.

Eksperimentelle utfordringer ved vakuumdestillasjon:

Vakuumdestillasjonens enkle oppsett gav opphav til to separate utfordringer. Destillasjon med vakuumpumpe ved lave trykk gjorde at flere av fraksjonene var så flyktige at kjølesystemet som var satt opp ikke egnet seg til å kjøle destillatet til væskefase. Da ble de trukket gjennom vakuumpumpen og endte opp i pumpens avfallskolbe. Dette problemet ble delvis løst underveis i eksperimentet, ved å innføre en stegvis økning av trykket, slik at de mer flyktige fraksjonene kunne samles ved mer tilpassede trykk og temperaturer. Et større problem var lekkasje av destillat fra systemet. Ved sammenligning av massen til samlet destillat og massetapet fra oljeprøven etter destillering, finnes et avvik. Avviket er ganske konstant relativt til den destillerte massen og dette problemet, som sannsynligvis skyldtes enkle og slitte deler i apparaturen, var ikke mulig å få løst over eksperimentseriens løp.

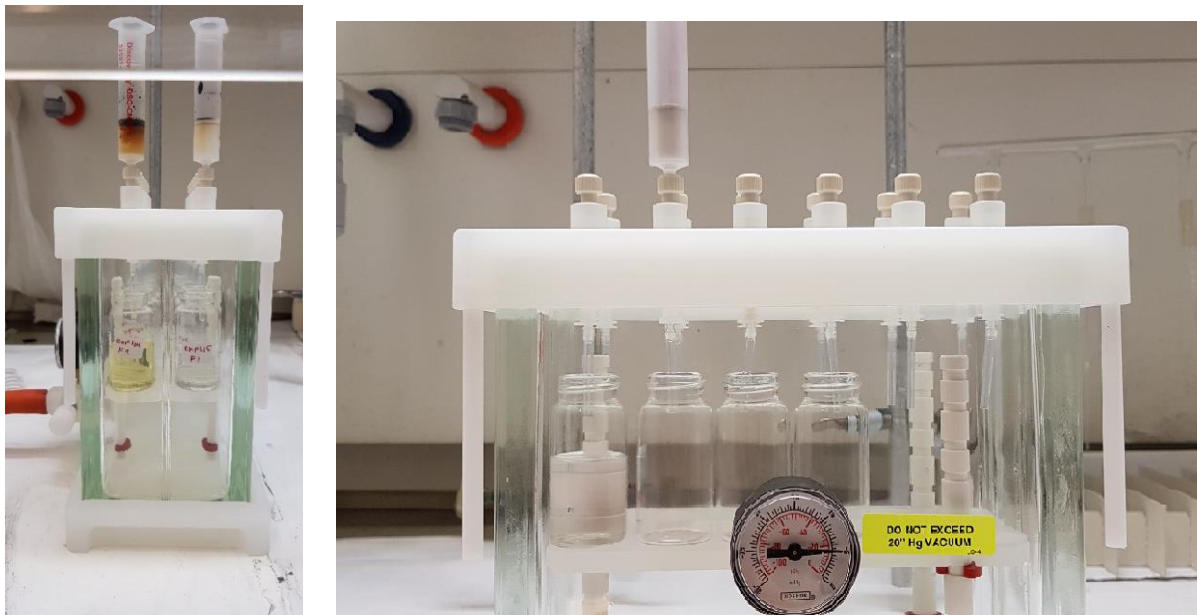
3.4 Fast fase ekstraksjon (SPE)

3.4.1 Teori

Fast fase ekstraksjon, eller SPE, er en separasjonsmetode hvor komponentene i biooljen separeres basert på forskjeller i polaritet mellom ulike komponenter. Metoden fungerer ved at en oljeprøve blir suspendert i en liten mengde løsemiddel og avsatt på en porøs kolonne med en stasjonær fase, med en bestemt polaritet. Kolonnen er vanligvis sammensatt av et inert stoff, som for eksempel silica perler, dekket med den stasjonære fasen. Forbindelsene i oljeprøven vil ha varierende affinitet for denne faste fasen, men de vil alle adsorbere til fasen og ikke bare renne gjennom den porøse kolonnen. Det neste steget i prosessen er å velge en mobil fase, en eluent, med kjent polaritet. Eluenten skal strømme gjennom kolonnen med den stasjonære fasen og derfor er det viktig å velge en eluent som ikke reagerer med hverken oljeprøven eller den stasjonære fasen.

Prinsippet bak separasjonsmetoden består av at stoffer med lik polaritet løser hverandre og dermed vil komponentene i oljen fordele seg mellom den stasjonære og den mobile fasen basert på forskjeller i polaritet. De forbindelsene med størst affinitet for eluenten vil ekstraheres fra kolonnen og samles opp i et prøveglass. Ved å variere polariteten til den mobile fasen i løpet av eksperimentet, her med tre forskjellige løsemidler med økende polaritet, vil man kunne ekstrahere opp til 100% av oljen inn i definerte fraksjoner. Graden av separasjon og renheten til fraksjonene er i stor grad relatert til sammensetningen til oljen og eluentene som brukes til separasjon. Bruk av flere eluenter med mindre endring i polaritet i stegene, vil kunne føre til bedre isolasjon av komponentene i oljen, men dette øker tiden det tar å gjennomføre SPE prosessen. Det siste løsemidlet i rekken er vanligvis et løsemiddel som i større grad løser opp de resterende komponentene slik at så lite av oljen som mulig blir værende i kolonnen.

I denne delen av oppgaven ble normalfase SPE benyttet, dvs. en kolonne med høy til moderat polaritet og eluenter med stigende polaritet. Når ønsket antall eluenter har strømmet gjennom kolonnen er det vanlig å benytte seg av en oppsamlingsfraksjon, som har en tilstrekkelig høy polaritet til å dra med seg de resterende forbindelsene fra kolonnen med den stasjonære fasen.



Figur 3.4.1: Bilder av SPE apparatet som ble benyttet for ekstraksjon.

Kolonnen benyttet for ekstraksjonen er en CN kolonne, en kolonne med silica partikler dekket med cyanopropylsilan, og rommer 3 ml eluent. I fast fase ekstraksjonen som ble brukt i

eksperimentene beskrevet i denne oppgaven ble det brukt en SPE boks, som er en forseglet boks hvor SPE gjennomføres ved å senke trykket inne i den boksen med en vakuumpumpe. I denne boksen plasseres prøveglassene hvor fraksjonene samles etter eluering av kolonnen som plasseres på ventilene på lokket, hvor strømningsraten gjennom kolonnen kan reguleres. Serien av mobil-fase eluenter velges ut fra sammensetningen til oljen og kan justeres for nå ønsket grad av separasjon.

3.4.2 Eksperimentelt

Fast fase ekstraksjon utføres i en SPE-boks av typen SPE vakuum manifold produsert av Supelco Visiprep (se figur 3.4.1). Dette er en glassboks som kan settes under vakuumtrykk og har 2x6 justerbare ventiler i lokket, hvor SPE kolonner kan plasseres. Før ekstraksjonen kan begynne suspenderes oljeprøven i 100 μ L av en løsemiddelblanding av DCM:MeOH i forhold 93:7. Tre ulike eluentblandinger brukes i bestemt rekkefølge under SPE eksperimentene. 40 ml av Heksan:DCM [90:10] og 20 ml av DCM:MeOH [93:7] og 20 ml av MeOH:DCM [70:30] benyttes som eluenter under ekstraksjonen. For heksan:DCM eluentene benyttes de 40 ml brukt som to 20 ml eluenter hvor den første eluentfronten eluerer alifatiske hydrokarboner, mens fronten til den andre fronten ekstraherer aromatiske hydrokarboner. For valg av eluenter ble en artikkel av Borgund, A. et al. brukt som inspirasjon. Rapporten baserer seg på [34]. Eluentblandingen ble valgt for deres økende polaritet og samlede teoretiske potensial til å ekstrahere oljen og fraksjonere den inn i gode fraksjoner. Ventilen ble justert til å ha en drypprate på ca. 0,5 ml/min, som gir en optimal elueringsfront.

Før prøven avsettes i kolonnen, fuktes kolonnen med den første eluenten som brukes. For selve prosedyren elueres hver enkelt eluent gjennom kolonnen til de 20 mL av eluent er oppbrukt. Når kolonnen er tom for eluent, flyttes den videre til neste ventil i boksen (se bilde 3.4.1), og den neste eluenten tilsettes. Dette repeteres til alle eluentene er oppbrukt og 4 fraksjoner er laget. Under ekstraksjonen benyttes en vannstrålepumpe for å skape undertrykk i SPE boksen, for at eluentene skal trekkes gjennom kolonnen.

Fraksjonene ble samlet i 4 prøveglass og løsemiddelet ble dampet av etter elueringen for å beregne massen til de fraksjonerte forbindelsene. De manglende oljefraksjonene er antatt å være lette fraksjoner som har dampet bort sammen med løsemidlene og til en liten grad

forbindelser som ikke lot seg eluere fra kolonnen. Til slutt veies prøveglassene med de eluerte fraksjonene og den fraksjonerte massen beregnes før prøven kan analyseres.

Eksperimentelle utfordringer ved SPE eksperimentene:

SPE eksperimentet var preget av et problem hvor glassene som ble brukt til oppsamling og veiing av fraksjonene, var for sensitive til temperaturendringer og de omgivelsene de ble utsatt for i avtrekkskapet. Dette førte til ujevnheter i fraksjonenes vekt ved gjentatt veiing, men på grunn av begrenset tid var dette de eneste glassene som kunne benyttes til dette eksperimentet. Dette problemet ble løst ved å kjøre blanke og rene løsemiddelparallelleler som kunne brukes til å korrigere hver enkelt prøve. For å verifisere metoden ble to av eksperimentene kjørt igjen og gav samme resultat med korreksjonsmetoden.

3.5 Analyse

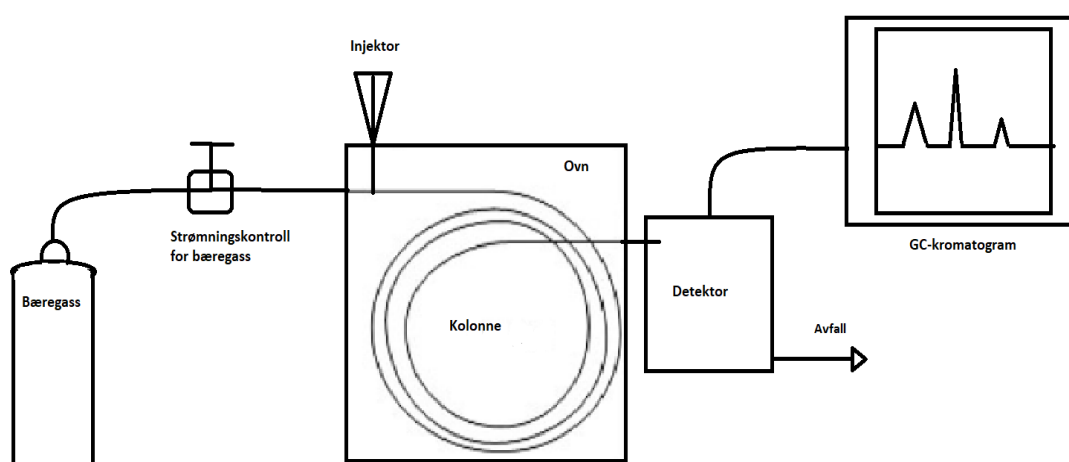
For analyse av oljene fra reaktorreaksjonene ble to analysemetoder benyttet. Elementanalyse og GC-MS ble valgt fordi disse sammen gir et bredt spekter av informasjon om kvaliteten på oljene. For fraksjoneringseksperimentene ble GC-MS benyttet for analyse av fraksjonene.

3.5.1 Kromatografi og GC-MS

Kromatografi er en fellesbetegnelse på en metode for å separere stoffer i en løsning ved bruk av et to-fase system, med en mobil fase og en stasjonær fase. Kromatografi kan utføres mellom flere sammensetninger av ulike faser og disse metodene har suffiks navn i henhold til fasen som benyttes for å separere stoffene. SPE-fraksjonering, som også er brukt i denne oppgaven, er en separasjonsmetode som benytter seg av de samme prinsippene som kromatografi [36].

Gasskromatografi er en teknikk for separasjon av flyktige komponenter, hvor en gassfase strømmes gjennom en kolonne, dekket med en stasjonær fase. Gassfasen er her en inert bæregass, vanligvis en gass som nitrogen eller helium. Det er viktig at bæregassen er inert, altså at den ikke skaper interaksjoner med hverken prøven som skal fraktes gjennom kolonnen, eller den stasjonære fasen. Den stasjonære fasen kan være enten fast eller flytende. For en flytende stasjonærfase, kalles teknikken gass-væske kromatografi og den faste fasen eksisterer som en tynn film, som dekker et inert fast stoff som dekker kolonnen. Den

stasjonære fasen må være av et stoff med lav flyktighet og kjemisk stabilt under ovntemperaturen, samtidig som fasen skal være et godt løsemiddel for forbindelsene i prøven, uten at det oppstår noen reaksjon mellom forbindelsene og den stasjonære fasen ved høyere temperaturer. Basisen for separasjon i et slikt system er at en prøve som ønskes analysert omgjøres til gass og bæres gjennom kolonnen av en bæregass. Forbindelsene som bæres av denne gassfasen fordeler seg ut og inn av denne tynne filmen, i henhold til fordelingslikevekten til forbindelsen med den stasjonære fasen, og dette separerer forbindelsene i prøven basert på affinitet for den stasjonære fasen [36].



Figur 3.5.1: Representasjon av et GC-instrument, tilpasset fra en figur laget av Sheffield Hallam University [37].

Affinitet er definert som tendensen et molekyl, eller atom har til å blande, løse seg eller feste seg med andre og danne en blanding, uten at noen reaksjon finner sted[38]. Affiniteten en forbindelse har til en fase er i stor grad basert på polariteten til forbindelsen og derfor benyttes en stasjonær fase med polaritet nær polariteten til forbindelsene som skal separeres. For at GC skal kunne benyttes til separasjon og analyse må forbindelsene som skal analyseres være flyktige nok til å konverteres til gass, ved de temperaturene som benyttes under GC-analysen. Hvis for eksempel en olje inneholder forbindelser som ikke er flyktige nok til å konverteres til gassfase av injektoren, vil det forekomme en opphoping av ikke-flyktige forbindelser i eller nær injektoren. Disse forbindelsene vil ikke elueres ut av kolonnen og vil derfor ikke vises i detektoren eller kromatogrammet. Økning av temperatur vil ikke alltid være et godt svar på et slikt problem. Hvis temperaturen økes vil forbindelsene elueres raskere og oppløsningen til GC-spekteret blir dårligere[36]

Ved hjelp av gasskromatografien blir forbindelsene separert og eluert ut av kolonnen på ulike tidspunkt. Tiden en forbindelse bruker på å bevege seg gjennom kolonnen kalles forbindelsens retensjonstid og henger sammen med polariteten og flyktigheten til forbindelsen og den relative affiniteten forbindelsen har til den stasjonære fasen, på grunn av forbindelsens egenskaper [36]. Kromatografien i seg selv kan ikke identifisere de ulike forbindelsene, men kun separere dem. Derfor må en detektor benyttes for å identifisere hvilke forbindelser som elueres ut fra kromatografikolonnen. De vanligste detektorene som benyttes sammen med gasskromatografi er masse spektrometer og flammeionisasjonsdetektor. I et masse spektrometer ioniseres forbindelsene som elueres ut av GC kolonnen. Fordi ioner er så reaktive må masse spektrometeret operere under vakuum. De ioniserte forbindelsene blir så analysert i et masseanalyse instrument, hvor ionene akselereres, til de har lik kinetisk energi, før de entrer en elektromagnet. Denne elektromagneten separerer ionene basert på deres masse til ladning (m/z) forhold. De ionene som når detektoren danner elektriske signaler. Disse signalene plottes så av detektoren mot deres m/z forhold og et massespekter beregnes fra denne informasjonen. Dette massespekteret kan brukes for å identifisere forbindelsene som har eluert ut fra GC kolonnen [39].

Ekperimentelt:

Alle prøver hvor GC-MS ble benyttet for analyse benyttet seg av de samme instrumentelle betingelsene som finnes listet under, med unntak av de sylilerte SPE fraksjonene.

GC-MS apparatur:

GC apparat: Agilent Technologies 7890A GC med automatisk prøvetaker.

MS apparat: Agilent 5977A MSD.

Injektor: Prøven ble injisert med en splitless injektor ved 280 °C

GC kolonne: 30 m HP-5ms kolonne med 250 μm indre diameter og en tykkelse på 0.25 μm , produsert av Agilent Technologies.

Metode betingelser:

Start temperatur: 40 °C (temperaturen holdes i 5 min)

Oppvarmingsrate 1: 6 °C min^{-1} (temperaturen holdes i 0 min) Måltemperatur 1: 280 °C

Oppvarmingsrate 2: $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (temperaturen holdes i 5 min) Måltemperatur 2: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ventil forsinkelsen på GC-MS koblingen var satt til 4,6 min

MS detektoren opererte ved 70 eV, med en ionekilde temperatur på $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

GC-MS ble benyttet for å få en oversikt over sammensetningen av oljen med tanke på komponenter og relative mengder av komponentene.

For destillasjonsfraksjonene ble GC-MS benyttet for å identifisere komponentene i de individuelle fraksjonene. Restoljen etter destillasjonen ble ikke analysert med analyseverktøy, da den var for vanskelig å arbeide med og stort sett bestod av komponenter med store molekyler og høyt kokepunkt.

I denne analysen ble et massespektrometer benyttet som detektor. Et massespektrometer produserer et spekter som beskriver den detekterte forbindelsen. For å identifisere de ulike forbindelsene sammenlignes disse spektrene med spektre fra standarder fra et forbindelsesbibliotek. Forbindelsene i GC-MS kromatogrammene er funnet ved bruk av søkebiblioteket NIST [40]. Når et søk blir gjort i NIST, gjør biblioteket en sammenligning og gir en rekke mulige svar på hvilken forbindelse som matcher søket. Hvert resultat viser spekteret og likheten eller treffsikkerheten til resultatet. Derfor må resultatene fra søk i NIST biblioteket gjennomgås for å kontrollere for mulige feil eller usikkerheter.

3.5.2 Elementanalyse

For analyse av oljene produsert med LtL-solvolyse, ble elementanalyse benyttet for å bestemme innholdet av karbon, hydrogen, nitrogen og oksygen i oljen. Elementanalyse, også kalt forbrenningsanalyse[17], er en analysemetode hvor en liten prøve som ønskes analysert veies og pakkes inn i en tinnsylinder som lukkes. Fordi kun 5 mg prøve trengs for analysen, blir oljeprøven overført til tinnsylinderen med et kapillarrør. Sylinderen med prøven forbrennes så i en digel, som er oppvarmet på forhånd. Tinnkapselen smelter og prøven fordampes på grunn av varmen. Oksygen blir så tilført systemet og prøven forbrenner fullstendig. Fra denne forbrenningen dannes CO_2 , H_2O og NO_2 som blir transportert med en bæregass, vanligvis helium, til en detektor som kan skille stoffene fra hverandre. Basert på data fra detektoren og prøvens innveide masse, beregnes vekten av de ulike elementene i prøven.

Resultatene fra elementanalysen gir vektprosenten av karbon, hydrogen og nitrogen og den resterende masse til prøven antas å være oksygen og aske. Fra elementanalysens resultater beregnes H/C og O/C forholdene i oljen. H/C og O/C forholdene forteller om graden av endring oljen har undergått i LtL-prosessen. Oljen kan da sammenlignes med råmaterial ligninet og tradisjonelle fossile oljer. Ved bruk av elementanalysen kan en bestemme om oljen er tilstrekkelig egnet som drivstoff, sett fra oljens oksygeninnhold. Hvis oljen inneholder store mengder oksygen, betyr dette at deoksygenering ikke har vært tilstrekkelig og oljen vil antagelig inneholde flere polare komponenter som ikke egner seg for bruk i forbrenningsmotorer. I tillegg vil et høyt oksygeninnhold senke forbrenningsvarmen til oljen.

Selve elementanalysen av både oljeprøver og lignin ble utført av overingeniør Inger Johanne Fjellanger på kjemisk institutt ved universitetet i Bergen.

4 Resultater

4.1 Resultater fra katalysert LtL-solvolyse

I alt ble det utført 9 eksperimenter i den store reaktoren. Lekkasje av gass fra reaktoren førte til at de 2 første eksperimentene måtte forkastes grunnet usikkerhet rundt eksperimentenes validitet i sammenheng med lekkasjen som oppstod ved det tredje eksperimentet. De gjenværende 6 konverteringene av lignin til bioolje i reaktoreksperimentet er summert opp i tabellen nedenfor.

Gassfasen som ble dannet under eksperimentet ble ikke samlet og analysert, da den ikke var relevant for oppgavens mål, og er derfor ikke en del av resultatene og analysen av konverteringen. På grunn av dette er heller ikke reaksjonens massebalanse et aspekt som blir sterkt vurdert.

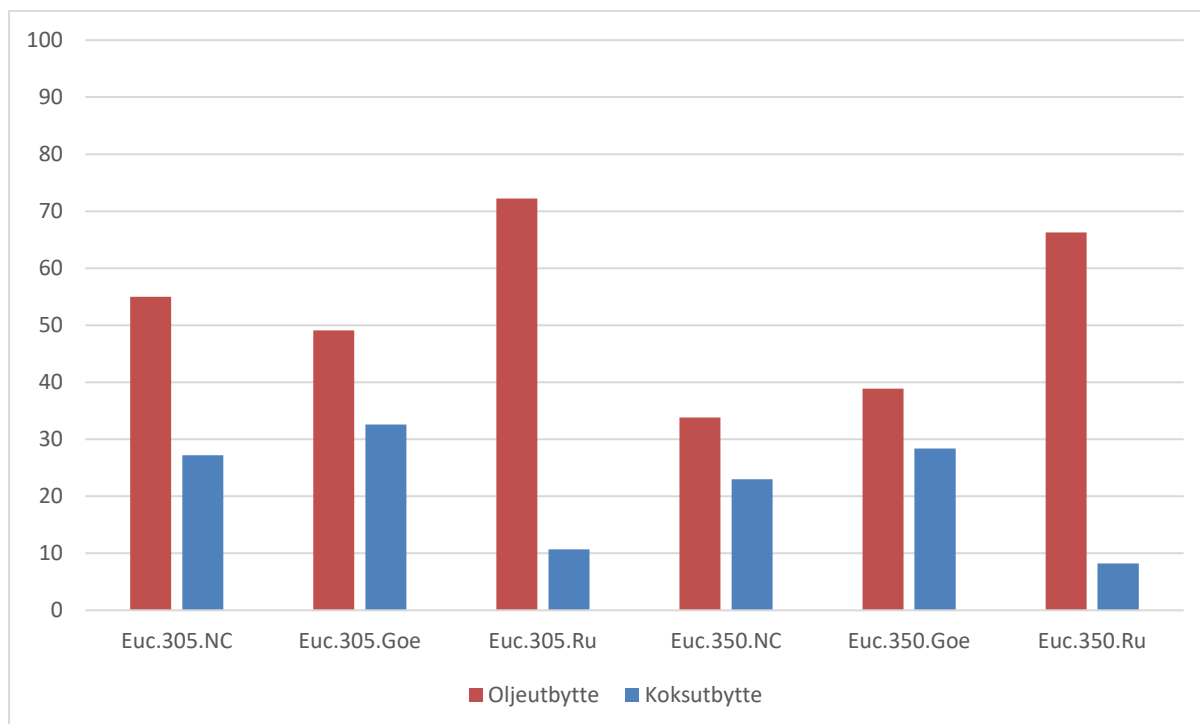
Vannfasene fra reaktorforsøkene hadde alle pH i området 5-6. Etter filtrering og ekstraksjon av vannfasene oppbevart og analysert med NMR av H. Halleraker ved kjemisk institutt på universitetet i Bergen, men resultatene fra disse analysene er ikke blitt publisert.

Tabell 4.1.1: Oversikt over reaksjonsbetingelser og resultater fra reaktoreksperimentene. Inkludert er også oversikten fra to tidligere eksperimenter som er relevante for SPE eksperimentene.

Eksperiment	Lignin [g]	Temp [°C]	Katalysator	Katalysator [g]	Olje [%*]	Koks [%*]
Euc.350.NC	206	350	Ingen	0	33.8	23.0
Euc.350.Goe	200	350	Goethitt	5.36	38.9	28.4
Euc.350.Ru	209	350	Ruthenium	5.01	66.3	8.2
Euc.305.NC	213	305	Ingen	0	55.0	27.2
Euc.305.Goe	201	305	Goethitt	5.25	49.1	32.6
Euc.305.Ru	200	305	Ruthenium	5.07	72.2	10.7
Euc.350.NC.SG **	200	350	Ingen	0	42.0	18.4
Euc.305.NC.SG **	200	305	Ingen	0	55.6	19.3

*) % vekt av lignin

**) Data kommer fra tidligere eksperimenter utført av Solmaz Ghoreishi og er gjengitt med tillatelse.



Figur 4.1.1: Under finnes en grafisk fremstilling av utbyttene fra de 6 hovedeksperimentene. Utbyttene for olje og koks er gitt som vekt% av ligninet som ble brukt i reaksjonen.

Utbyttet fra alle 6 eksperimentene bestod i hovedsak av 2 separate faser. En vannfase; med rester av løste organiske komponenter som ble ekstrahert fra vannfasen under opparbeiding av oljen; og spor av en fast fase i form av en tynn film på overflaten av fasen, som kunne filtreres vekk. Den andre resultatfasen fra reaktoren bestod av en viskøs miks av en oljefase og solide partikler. Disse fasene ble separert med filtrering av oljen med EtAc:THF [90:10] som løsemiddel.

For de katalyserte reaksjonene kan man anta at katalysatoren hovedsakelig separeres ut som en del av koksen. Likevel kan deler av katalysatoren potensielt bli suspendert i oljefasen og bli en del av det ferdige produktet. Ved siden av dette kan spor av katalysator i oljefasen potensielt påvirke den analytiske delen av eksperimentet, selv om det ikke sterkt påvirker utbyttene direkte.

4.2 Resultater fra elementanalyse av LtL biooljene

Biooljene fra konverteringsreaksjonen ble analysert med elementanalyse. Disse analysene ble brukt til å beregne antall mol av de tre byggesteinene karbon, hydrogen og oksygen i oljene. En elementanalyse av råmaterialet ble også utført for sammenligning, og forholdene for

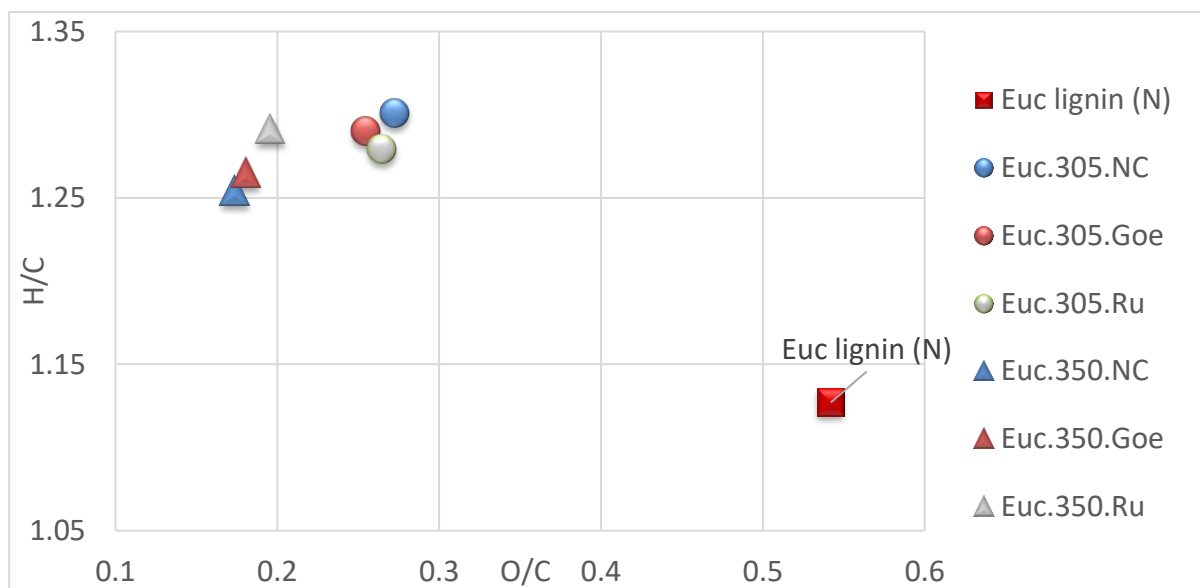
mengde hydrogen mot karbon, samt oksygen mot karbon ble beregnet. Datapunktene er presentert i et van Krevelen diagram i figur 4.2.

Ligninet brukt som råstoff har et naturlig askeinnhold på 4,4 vektprosent. Denne asken vil under reaksjonen kunne fordele seg mellom oljen og koksen i et ubestemt forhold. På grunn av denne forurensningen vil beregningene av mengden oksygen fra elementanalysen være overestimerte, relativt til de reelle mengdene. Siden dette påvirker alle oljene like mye kan vi fremdeles bruke disse resultatene til å forklare trendforskjeller mellom oljenes utbytter og sammensetning til en tilfredsstillende grad.

I tilfellet hvor deler av katalysatoren havner i oljefasen, kan disse potensielt påvirke resultatene fra elementanalysen. Gitt antakelsen om at katalysatoren i stor grad skilles ut i koksen vil dette trolig ikke påvirke resultatene i noen stor grad.

Tabell 4.2.1: Resultater fra elementanalyse av biooljer og lignin. Oppgitt som antall mol H, C, N og O pr. 100 gram prøve og Mol forhold. Verdiene er gjennomsnittet av to paralleller.

Eksp. nr.	Hydrogen [mol/100g]	Karbon [mol/100g]	Nitrogen [mol/100g]	Oksygen [mol/100g]	H/C	O/C
Euc.305.NC	7,28	5,60	0,08	1,52	1,30	0,27
Euc.305.Goe	7,33	5,68	0,09	1,45	1,29	0,25
Euc.305.Ru	7,21	5,64	0,08	1,49	1,28	0,26
Euc.350.NC	7,72	6,15	0,09	1,07	1,25	0,17
Euc.350.Goe	7,73	6,11	0,08	1,10	1,26	0,18
Euc.350.Ru	7,75	6,01	0,09	1,17	1,29	0,20
Lignin (råstoff)	4,91	4,35	0,05	2,36	1,12	0,54

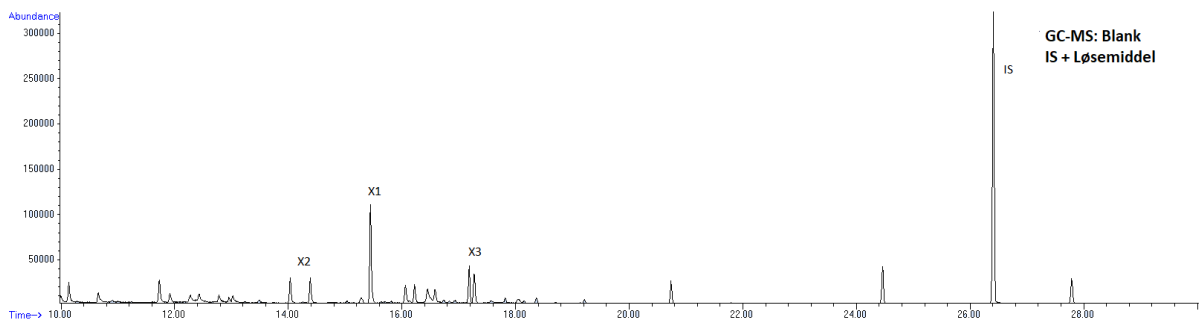


Figur 4.2.1: van Krevelen diagram som viser forholdene av Hydrogen og oksygen mot karbon i oljeprøvene og råmaterialet. Biooljer fra 350 °C reaksjon er representert som sirkler, biooljer fra 305 °C reaksjon er representert som trekanter og Råmaterialet vises som en firkant. De katalytiske betingelsene er representert slik at ukatalysert er blå, goethitt er oransje og ruthenium er grå.

Oljene grupperer seg i større grad etter reaksjonstemperatur enn valg av katalysator. Oljene produsert ved 350 °C har noe lavere O/C-ratio enn oljene produsert ved 305 °C, men de har også i snitt lavere H/C-ratio.

4.3 Kvantitativ analyse av LtL-biooljene

For GC-MS analysene ble den indre standarden, heksadekan, løst i en 90:10 blanding etylacetat og THF, i ratioen 1µg/L IS. Heksadekan har en retensjonstid på 26,4 min for metoden som ble kjørt på GC-MS apparatet. For å begrense analysen ble det valgt et tidsintervall for retensjonstid, hvor de mest signifikante resultatene kunne finnes. Området som ble valgt var mellom 10 min og 35 min. Utenfor dette tidsintervallet finnes stort sett løsemiddeltopper, eller ingen signifikante topper i det hele tatt. Det var likevel forbindelser i løsemiddelet som viste seg innenfor dette retensjonstidsintervallet på kromatogrammene. Spesielt etyl-3-acetoksybutyrat var fremtredende og kan observeres i flere av kromatogrammene innenfor analyseområdet, men også andre mindre topper kan observeres.



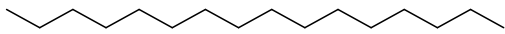
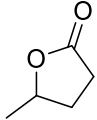
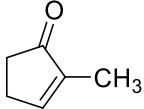
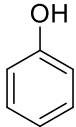
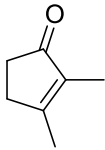
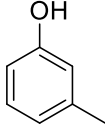
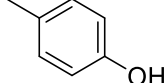
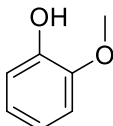
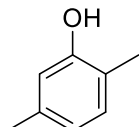
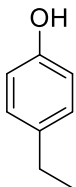
Figur 3: GC-MS av løsemiddel og indre standard. Kromatogrammet representerer blankprøven for GC-analysen.

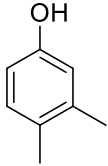
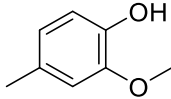
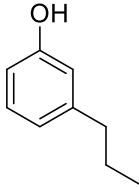
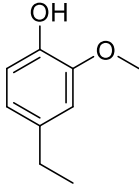
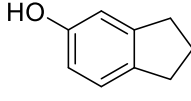
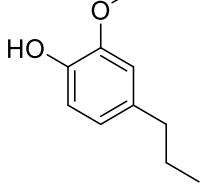
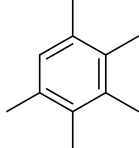
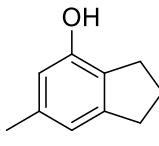
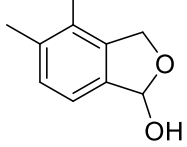
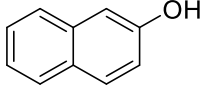
Under preparering av GC-MS prøvene ble olje og løsemiddel blandet i et forhold 1 mg prøve til 1 ml løsemiddel med indre standard. Noen av prøvene, spesielt for de destillerte fraksjonene, gav ingen tydelige topper med 1 mg/ml prøve til løsemiddel forholdet. Disse prøvene ble derfor analysert igjen med en høyere konsentrasjon prøve i forhold til løsemiddel, 5 mg prøve per 1 ml løsemiddel med indre standard. Disse prøvene sammen med andre prøver som ikke er inkludert i hovedoppgaven, kan finnes i vedlegget.

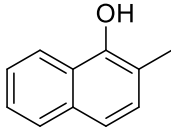
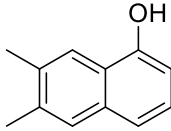
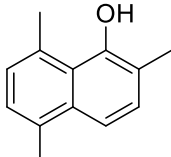
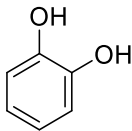
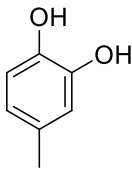
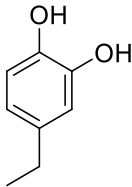
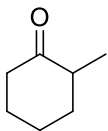
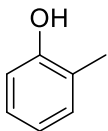
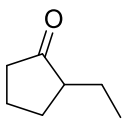
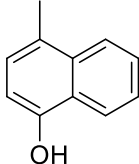
I kromatogrammene for de analyserte oljene er det for mange topper til å lage en fullstendig oversikt og flere av de mindre toppene kan ofte være vanskelige å identifisere korrekt. Derfor ble kun de 20-25 mest intense toppene valgt som signifikante for hver av oljene. Unntaket til dette er noen av destillasjonskromatogrammene som har veldig få, eller veldig svake topper, innenfor analyseintervallet og har derfor færre enn 15 analysetopper. På grunn av oljenes varierende reaksjonsbetingelser var det noe forskjell i oljenes sammensetning, men de fleste av komponentene kan observeres i de fleste oljene.

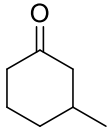
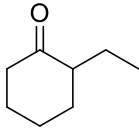
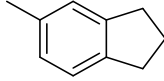
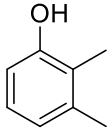
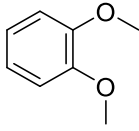
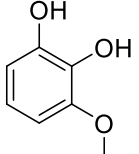
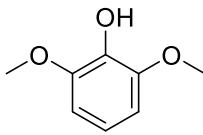
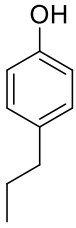
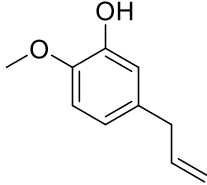
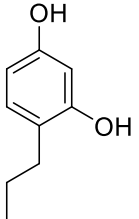
Tabellen under viser en liste over organiske komponenter som er representert i en signifikant mengde i oljene eller i de destillerte fraksjonene. Tabellen representerer ikke en omfattende liste over oljekomponenter, men en oversikt over de viktigste komponentene fra GC-MS kromatogrammene. Det finnes i tillegg komponenter i oljen som ikke analyseres fordi de ikke kan detekteres med GC-MS, eller som faller utenfor det valgte analyseområde.

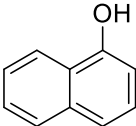

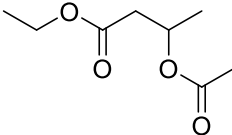
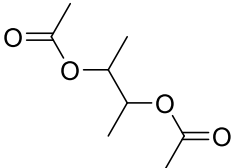
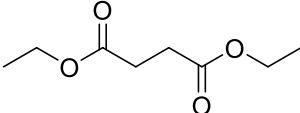
Tabell 4.3.1: Tabellen viser en oversikt over signifikante komponenter funnet i oljen fra LtL-prosessen

Forbindelse #	Navn på forbindelse	Retensjonstid [min]	Kjemisk tegning
Indre standard (IS)	Heksadekan	26,4	
1	dihydro-5-metyl-2(3)H-furanon	10,8	
2	3-metyl-2-syklopenten-1-on	11,0	
3	Fenol	11,7	
4	2.3-dimetyl-syklopenten-1-on	13,2	
5	3-metyl-fenol	13,8	
6	p-cresol	14,4	
7	Guaiacol (2-metoxi-fenol)	14,7	
8	2.5-dimetyl-fenol	16,3	
9	4-etyl-fenol	16,7	

10	3.4-dimetyl-fenol	16,8	
11	Creosol	17,4	
12	3-propyl-fenol	19,0	
13	4-etyl-2-metoksy-fenol	19,5	
14	2.3-dihydro-1H-Inden-5-ol	20,9	
15	2-metoksy-4-propyl-fenol	21,6	
16	pentametyl-benzene	22,0	
17	6-metyl-4-indanol	23,4	
18	4.5-dimetyl-3H-isobenzofuran-1-on	24,3	
19	2-naphtalenol	24,8	

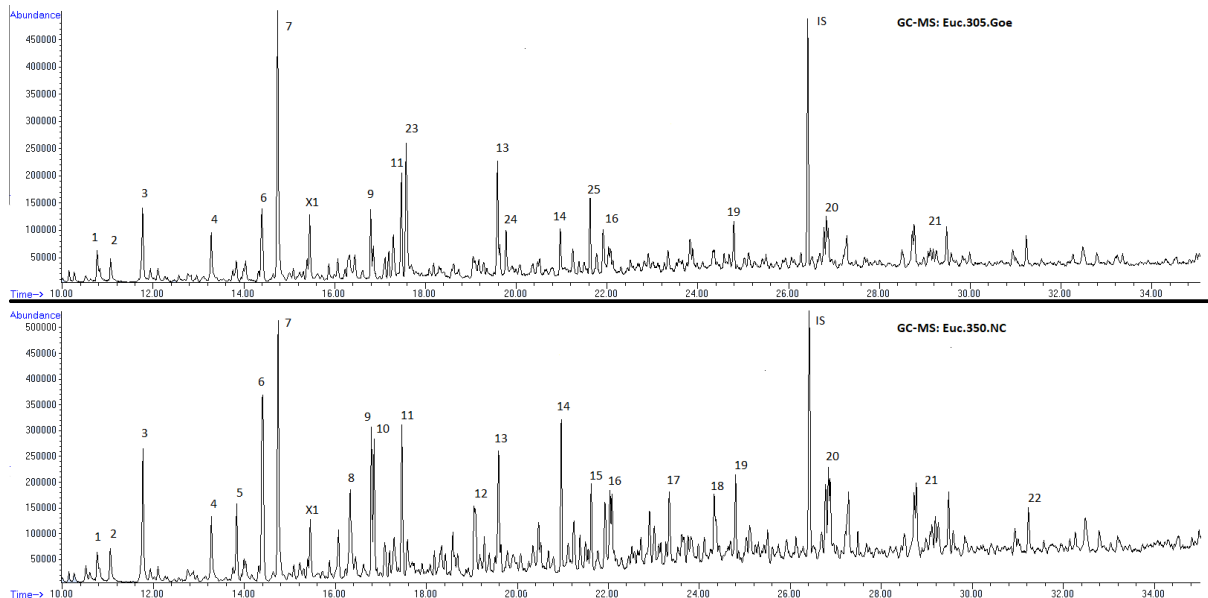
20	2-metyl-1-naphtalenol	26,8	
21	6.7-dimetyl-1-naphtol	28,7	
22	2.5.8-trimetyl-1-naphtol	31,2	
23	Catechol	17,6	
24	4-metyl-1.2-benzendiol	19,7	
25	4-etylcatecol	21,9	
26	2-metyl-sykloheksanon	10,5	
27	2-metyl fenol	13,8	
28	2-etyl-syklopentanon	10,2	
29	4-metyl-1-naphtanol	27,0	

30	3-metyl-sykloheksanon	10,6	
31	2-etyl-sykloheksanon	13,3	
32	2.3-dihydro-5-metyl-1H-Indane	16,1	
33	2,3-dimetyl-fenol	16,4	
34	1.2-dimetoksy-benzen	16,3	
35	3-metoksy-1,2-bensendiol	19,4	
36	2.6-dimetoksy-fenol	21,2	
37	4-propyl-fenol	19,6	
38	3-allyl-6-metoksy-fenol	23,8	
39	4-propyl-1.3-bensendiol	24,0	

40	1-naphtalenol	24,8	
41	(1H)-3a,4,5,6,7,7a-Hexahydroindene	12,2	
X1	Etyl-3-acetoksybutyrat	15,4	
X2	Diacetat 2,3-butandiol	14,0	
X3	Dietyl ester butanoic acid	17,2	

*X1 og X2 er topper relatert til løsemidlet etylacetat og er ikke naturlige komponenter i oljen, men kan observeres i varierende grad i flere av kromatogrammene.

Figurene under er av kromatogrammene til biooljene fra Euc.350.NC og Euc.305.Goe. Fra kromatografisk analyse viser det seg at katalytiske betingelser har lite å si for oljens sammensetning, men heller at reaksjonstemperatur er knyttet mot en slik variasjon. Disse kromatogrammene ble valgt for å representere forskjellene i oljesammensetning som stammer fra de ulike reaksjonstemperaturene. Toppene i kromatogrammene er nummerert for å indikere hvilke komponenter toppene korrelerer med. Listen over nummererte kjemiske komponenter finnes i tabellen over (tabell 4.2.4). De andre kromatogrammene tatt av bioolje prøver kan finnes i vedlegg A.



Figur 4: Figuren viser kromatogrammer av biooljene. Toppene er markert for å indikere forbindelsen de representerer.

De forskjellene som eksisterer mellom oljer produsert med ulik katalysator baserer seg på små forskjeller i intensitet på de signifikante toppene. Forskjellene i oljesammensetning mellom de to temperaturseriene er derimot noe større. For 305 °C finnes færre signifikante topper totalt, men også noen nye catechol forbindelser. 350 °C oljene har flere topper totalt og flere varianter av metyl og etyl substituerte fenoler.

4.4 Resultater fra destillering

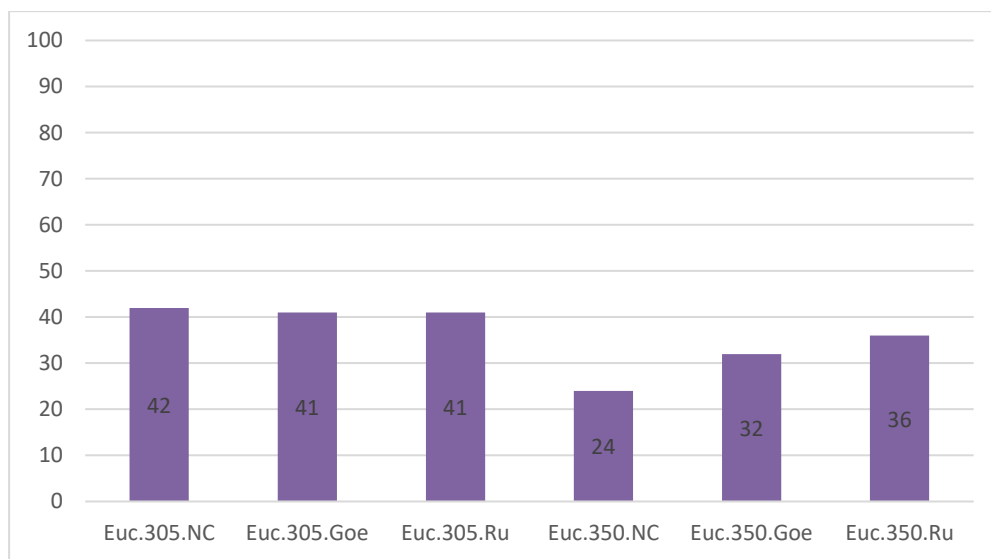
4.4.1 Utbytter

Alle oljene ble destillert med den samme apparaturen, men de 3 første oljene ble destillert med en litt annen metode enn de andre. Dette har antagelig ikke påvirket det totale utbytte av destillatet mye, men størrelsen på de individuelle fraksjonene kan variere basert på dette. Den oljen som ble igjen som rest etter destilleringen oppførte seg som et fast stoff under normale temperaturer og trykk.

Tabell 4.4.1 viser resultatene fra de 7 destillasjonseksperimentene som ble utført på de 6 ulike oljene produsert i LtL-prosessen. Destillasjon av olje Euc.305.Goe ble gjort på ny ettersom resultatet var uvanlig høyt og eksperimentelle avvik gjorde målinger vanskelig å utføre korrekt.

Tabell 4.4.1: Resultater fra destillasjon av biooljene. Resultatene viser andel av destillerbart materialet i hver av oljene.

Dest. Nr.	Biooje	Masse før [g]	Masse etter [g]	Δ Masse olje [g]	% Destillert
1	Euc.305.Ru	44.44	26.19	18.25	41.1
2	Euc.305.Goe	40.64	16.81	23.83	58.6
3	Euc.305.NC	49.58	28.77	20.81	42,0
4	Euc.350.Ru	50.51	32.15	18.36	36.3
5	Euc.350.Goe	25.42	17.21	8.20	32.3
6	Euc.350.NC	23.06	17.37	5.69	24.7
7	Euc.305.Goe	31.44	18.45	12.99	41.3



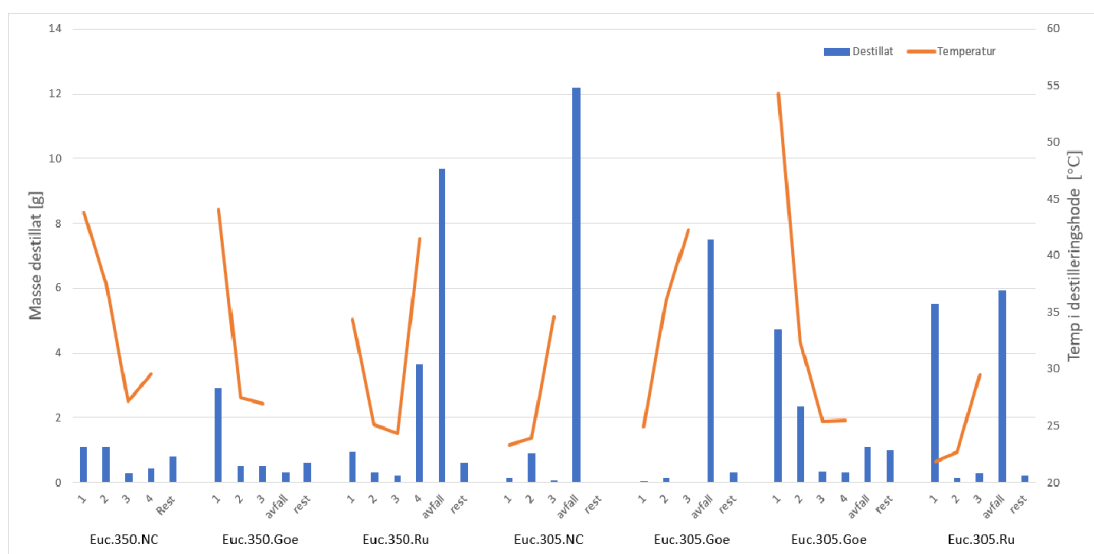
Figur 4.4.15: Figuren viser masseprosent destillerbart materiale i biooljene.

Tabell 4.4.2 viser avviket mellom destillert masse og oppsamlet masse. Dette avviket representerer et vesentlig problem ved det eksperimentelle oppsettet, da dette destillatet har gått tapt et sted underveis i prosessen.

Tabell 4.4.2: Tabellen viser avviket mellom samlet og destillert masse fra oljeprøven

Destillering Nr. (Bioolje)	Destillert masse [g]	% av samlet olje som destillat	Tap fra opsamlet destillat [g]
1 (Euc.305.Ru)	18.2492	26.8	6.3463
2 (Euc.305.Goe)	23.827	19.7	15.8112
3 (Euc.305.NC)	20.813	26.8	7.499
4 (Euc.350.Ru)	18.359	29.3	3.5689
5 (Euc.350.Goe)	8.204	18.6	3.4693
6 (Euc.350.NC)	5.692	16.0	2,0
7 (Euc.305.Goe)	12.989	31.3	3.1617

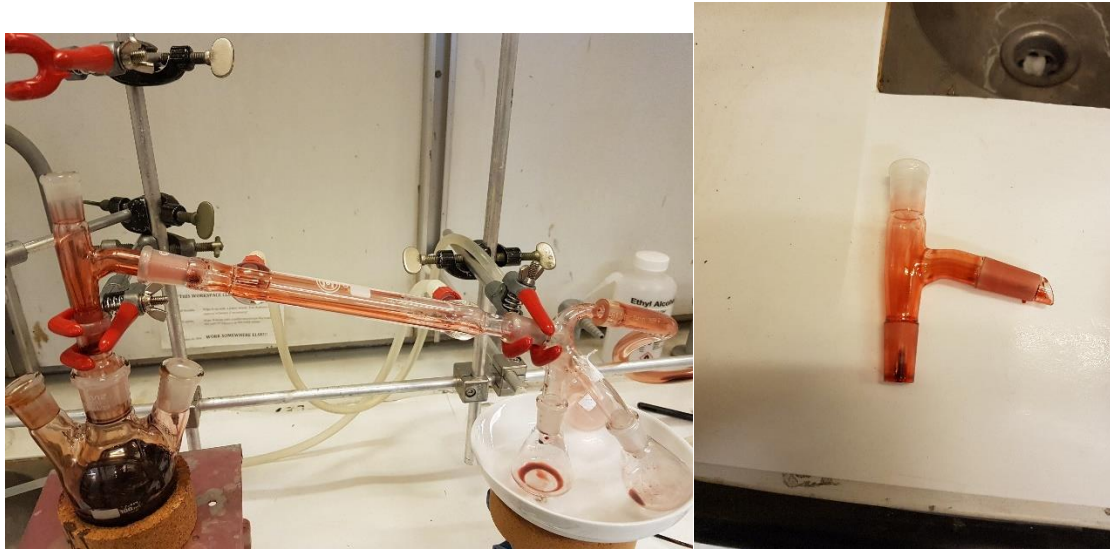
Tabell 4.4.3 viser hvordan det samlede destillatet har fordelt seg mellom fraksjonene, i forhold til temperaturen målt i destillasjonshodet under destillering av de enkelte fraksjonene. Inkludert i figuren er også avfallsfraksjonen fra vakuumpumpen og restfraksjonen samlet fra pumpe­slangen som kobler destillasjonsoppsettet og vakuumpumpen.



Figur 4.4.2: Figuren viser destillatfordeling mellom fraksjonene og temperaturene fraksjonene er destillert ved.

Unormal farge på destillat:

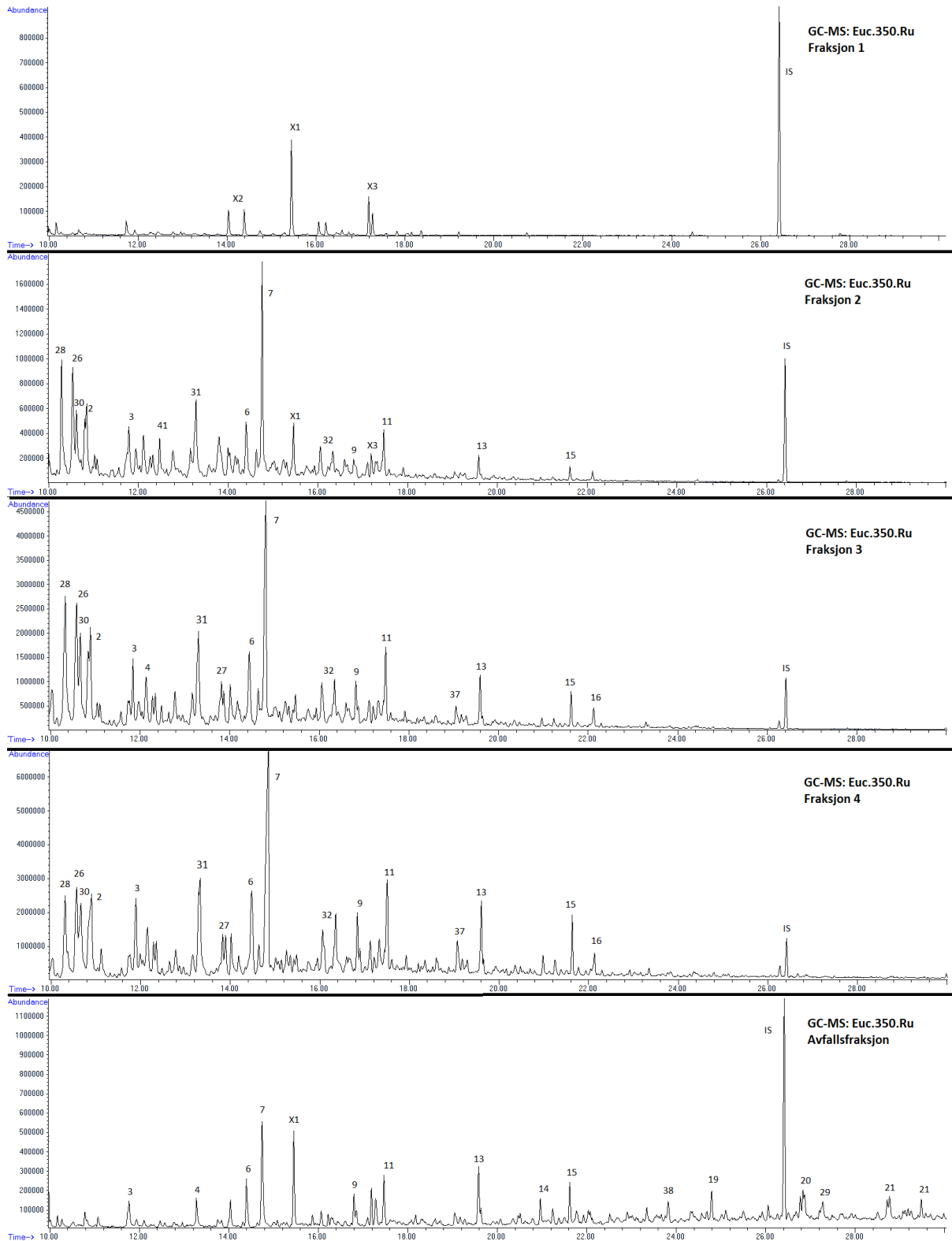
Under destillasjon av eksperimentoljene ble en unormal rødfarge observert. Fargen var observerbar i flere av destillatene, med varierende intensitet.



Figur 4.4.3: To bilder som viser den intense rødfargen som oppstod under destillering av biooljene. Bildene er fra destillering av *Euc.305.Goe*.

4.4.2 Kvantitativ analyse av destillat fraksjoner

Alle fraksjonene fra destillasjonseksperimentet gjennomgikk samme GC-MS analyse som oljene de er fraksjonert fra. Presentert nedenfor er noen utvalgte kromatogrammer fra disse analysene. Flere av kromatogrammene for de ulike fraksjonene var veldig like i mange aspekter. Den største forskjellen mellom dem var vanligvis intensiteten på toppene relativt til hverandre. Siden konsentrasjonen av den indre standarden ikke er konstant for alle disse prøvene, kan den ikke brukes til å direkte beregne forskjellene mellom kromatogrammene, men ved å se på hvilke topper som har høyest intensitet i de forskjellige kromatogrammene er det mulig å se om destillasjonen har hjulpet å fraksjonere komponentene. Som de tidligere kromatogrammene er signifikante topper markert, slik at de kan finnes igjen i tabell 4.3.1. Resten av kromatogrammene fra destilleringen kan finnes i vedlegg B.



Figur 4.4.4: GC-MS kromatogrammer fra destillat-fraksjonene til Euc.350.Ru oljen. X-aksen er her retensjonstid i minutter, mens Y-aksen er intensitet.

4.5 Resultater fra fast fase ekstraksjon (SPE)

4.5.1 Utbytter

For SPE har de 6 biooljene blitt fraksjonert med normalfase SPE. I tillegg gjennomgikk to biooljer fra tidligere reaktoreksperimenter den samme fraksjoneringsmetoden og resultatene deres er også presentert i tabellen under.

Tabellen nedenfor viser utbytte og fraksjonsfordelingen for fast fase ekstraksjonen utført på biooljene.

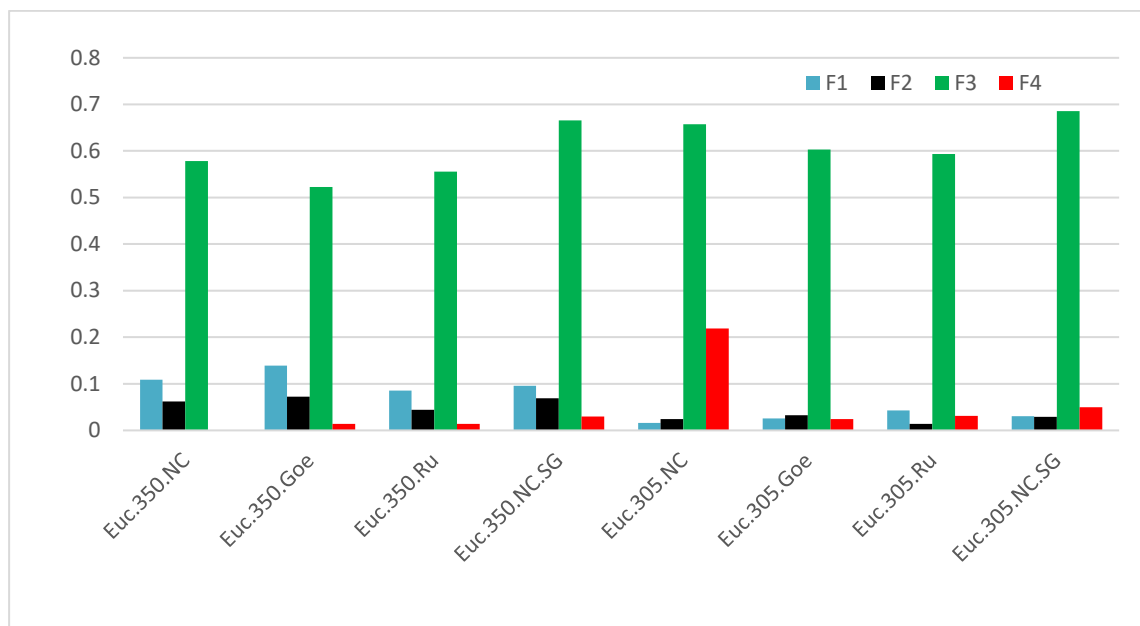
Tabell 4.5.1: Tabellen viser en oversikt over utbytter og massefordeling i fraksjonene fra SPE eksperimentet

Eksperiment	Innveid olje [g]	F1	F2	F3	F4	Totalt	Utbytte	Utbytte [%]
Euc.350.NC	0.0726	0.0079	0.0045	0.0420	0 *	0.0544	0.7493	75
Euc.350.Goe	0.0706	0.0098	0.0051	0.0369	0.0010	0.0528	0.7478	75
Euc.350.Ru	0.0704	0.0060	0.0031	0.0391	0.0010	0.0492	0.6988	70
Euc.305.NC	0.0695	0.0011	0.0017	0.0457	0.0152	0.0637	0.9170	92
Euc.305.Goe	0.0705	0.0018	0.0023	0.0425	0.0017	0.0483	0.6851	69
Euc.305.Ru	0.0704	0.0030	0.0010	0.0418	0.0022	0.0480	0.6818	68
Euc.350.NC.SG	0.0712	0.0068	0.0049	0.0474	0.0021	0.0612	0.8596	86
Euc.305.NC.SG	0.0722	0.0022	0.0021	0.0495	0.0036	0.0574	0.7950	80

*Det fantes spor av Olje i fraksjonen, men ikke nok til å gi utslag i vekt

Ekstraksjonen ble utført med 3 eluenter, med økende polaritet, som til sammen gav 4 fraksjoner. Fraksjon 1 og 2 er ekstrahert med samme fraksjon, men den første eluentfronten ekstraherer i hovedsak alifatiske forbindelser, mens den andre fronten ekstraherer de aromatiske forbindelsene som har høy affinitet for eluenten.

Figuren under viser en representasjon av utbyttene for de ulike eluerte fraksjonene. Hver fraksjon er representert som vekt% av oljen i fraksjonen.



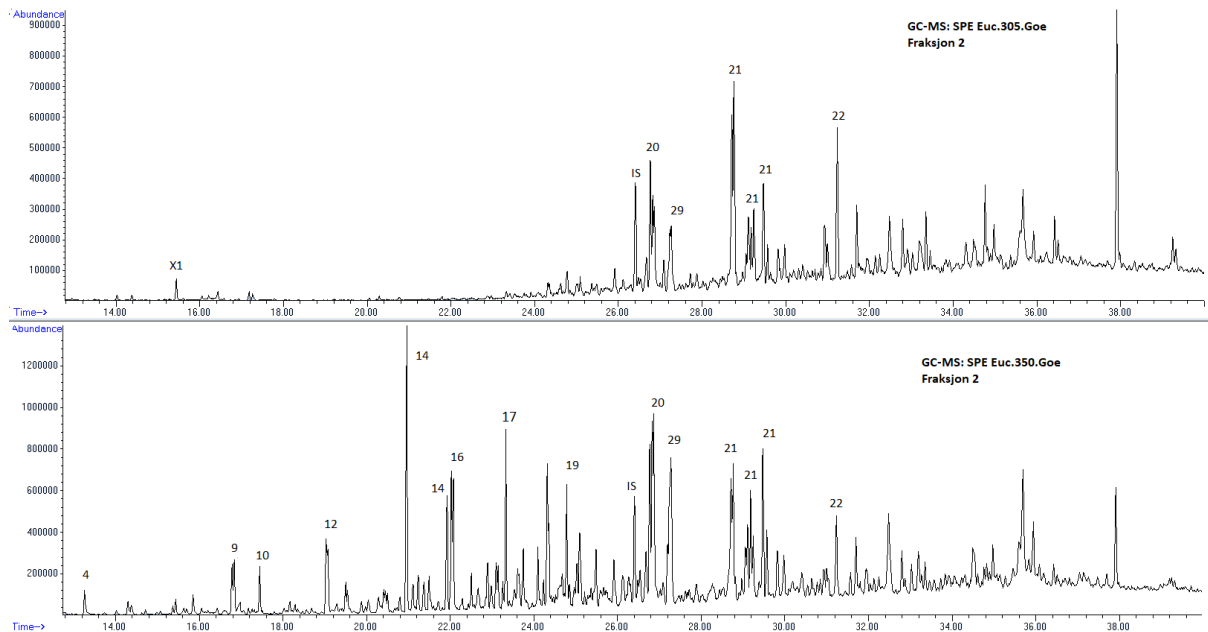
Figur 4.5.1: Oversikt over fraksjoner basert på størrelse

Figuren viser tydelig at det er den andre eluenten (tredje fraksjonen), som gir det største utbytte. Denne eluenten vil derfor nødvendigvis ha polaritet som ligner mest på biooljen. Forskjellen i fraksjonsfordeling mellom de forskjellige katalytiske betingelsene er lav, men med en reaksjonstemperatur på 350 °C vil en større andel av oljen ha komponenter med lav polaritet.

4.5.2 Kvantitativ analyse av SPE fraksjoner

Utvalgte kromatogrammer fra GC-MS analysen av SPE fraksjon 2 er presentert under. Kromatogrammer for fraksjon 3 og 4 er ikke inkludert fordi de ikke gav kromatogrammer med analyserbare topper, da komponentene i fraksjonen i stor grad bestod av forbindelser som var for polare til å detekteres av vanlig GC-MS. SPE prøvene fra fraksjon 3 ble sylilert slik at forbindelsene i fraksjonen kan detekteres med GC, men resultatene fra denne analysen er ikke gjengitt i denne oppgaven grunnet tidspress. Fraksjon 1 og 2 er har mange like elementer, men kromatogrammene som ble forsøkt laget fra fraksjon 1 har store problemer med «kolonneblødning» som gjør at kromatogrammene ikke blir pene, eller enkle å lese. Derfor ble analyse av fraksjon 1 forkastet. Som tidligere er signifikante topper markert slik at hvilken topp i kromatogrammet tilhører hvilken komponent kan lett identifiseres i tabell 4.3.1. Topper med retensjonstid over 32 min er ikke markert. Resten av kromatogrammene fra SPE

fraksjoneringen kan finnes i vedlegg C. Her finnes også kromatogrammene til de sylilerte 3. fraksjonene, men disse er som sagt ikke analysert.



Figur 4.5.2: Figuren viser kromatogrammer for fraksjon 2 fra SPE fraksjoneringen av biooljene. Kromatogrammene representerer oljene fra de to reaksjonstemperaturene, 305 °C (øverst) ved Euc.305.Goe og 350 °C (nederst) ved Euc.350.Goe.

5 Diskusjon

I dette kapitlet vil jeg diskutere resultatene presentert i kapittel 4 og hvordan de forholder seg til målene satt for oppgaven i kapittel 2. Resultatene diskuteres på samme måte de er blitt presentert, med delkapitler for hver enkelt eksperimentelle metode og underkapitler for de ulike aspektene ved hver eksperimentell metode.

Underveis i serien av eksperimenter som former denne oppgaven, har det vært flere problemstillinger som har krevd løsninger og endringer av den opprinnelige planen. Oljene som ble laget først ble forkastet fra resultatene etter en gasslekkasje, grunnet usikkerhet om reaktoren hadde vært tett under produksjonen av disse oljene. Oljene ble likevel spart på og ble godt benyttet for opplæring og testing av apparatur og oppsett, når destillasjon skulle anvendes. Disse testforsøkene var relativt vellykkede og gav en pekepinn på hvilke utbytter av destillat som kunne forventes fra oljene og det valgte destillasjonsoppsettet.

5.1 Biooljene fra LtL-solvolyse

Det første delmålet for denne oppgaven var å produsere biooljer via katalysert konvertering av lignin, på 5 L reaktorskala. Resultatene viser, som forventet, at LtL-solvolyse produserer produkter med høy, men varierende vektprosent olje og lav vektprosent koks. På den lave enden har Euc.350.NC et oljeutbytte på 33,8 %, mens de beste resultatene tilhører Euc.305.Ru med 72,2 % oljeutbytte. De generelle resultatene viser at goethitt og ukatalyserte reaksjoner gir sammenlignbare utbytter mellom 33,8 % og 55,0 %, avhengig av temperatur, mens ruthenium gir noe høyere utbytter med 66,3 % og 72,2 % olje. Utbyttene er relativt til masse lignin brukt i reaksjonen. Siden det er to variabler som påvirker utbyttene, katalytiske betingelser og temperatur, vil effekten disse variablene har på oljen diskuteres, først hver for seg og deretter samlet.

5.1.1 Temperatur som analysegrunnlag

Når utbyttene fra oljen sammenlignes på grunnlag av reaksjonstemperaturen kan utbyttene fra reaksjoner med samme katalytiske betingelser evalueres. Resultatene viser at oljeutbyttet er høyere for alle oljene produsert ved 305 °C relativt til reaksjonene med tilsvarende katalytiske betingelser produsert ved 350 °C. Ved lavere reaksjonstemperaturer er det forventet at mindre

gass blir produsert av reaksjonen. Siden 305 °C reaksjonene produserer høyere utbytter av både olje og koks, kan vi anta at produksjonen av gassfase er lavere for å vedlikeholde massebalansen, selv om vi ikke har samlet gassfasen for å undersøke dette direkte.

De reaksjonene som viser minst påvirkning av reaksjonstemperaturen er de som er katalysert med ruthenium. Disse oljene har en 8,9 % økning i utbytte basert på vektprosent, mot 26,2 % økning for goethitt reaksjonene og 62,7 % for de ukatalyserte reaksjonene. Dette kan trolig ha sammenheng med at reaksjonene som er katalysert med ruthenium produserer så høye utbytter at temperaturforskjellene blir en mindre signifikant variabel. Det er også veldig sannsynlig at de valgte reaksjonstemperaturene er nær de beste forholdene for den ruthenium katalyserte LtL-solvolyse, hvor depolymeriseringen og hydrodeoksygeneringen har en høy reaksjonsrate.

Totalt sett er det rimelig å konkludere med at 305 °C er en mer effektiv reaksjonstemperatur for både katalysert og ukatalysert LtL-solvolyse enn 350 °C, siden utbyttene er høyere for alle gjennomførte reaksjoner. Dette betyr derimot ikke nødvendigvis at 305 °C er den optimale reaksjonstemperaturen for alle disse reaksjonene.

Samtidig som oljeutbyttene er høyere for 305 °C reaksjonene, kan vi observere at også koksutbyttet er høyere for 305 °C enn for 350 °C. Denne økningen i utbyttet av koks er ikke ønsket, men siden den kommer sammen med det økte oljeutbyttet kvalifiserer det likevel som et forbedret utbytte. Ved å sammenligne økningen i oljeutbytte mot økning i utbytte av koks ser vi at økningen i koksproduksjon er liten i forhold til det økte oljeutbyttet. Dette gjelder også for beregninger basert i vektprosent av input lignin, men her er nødvendigvis den relative økningen for ruthenium stor fordi ruthenium har et usedvanlig lavt koksutbytte i utgangspunktet.

Når det gjelder massebalansen betyr dette at utbyttet av gass og vann bør være høyere for 350 °C oljene, og i den store sammenhengen kan sammensetningen av denne gassen kan være ønskelig å ta med i beregningen i et økonomisk og bærekraftighets perspektiv. Dette kan også bety at reaksjonene ved 350 °C produserer mer vann som biprodukt, men vannet produsert fra reaksjonen er vanskelig å kvantifisere i dette oppsettet.

5.1.2 Analyse av katalytisk effekt

Hvis vi isolert ser på effekten katalysatorene har innenfor reaksjonene med samme reaksjonstemperatur, kan katalysatorene sammenlignes seg imellom. Når olje og koksutbyttene blir vurdert, er det hensiktsmessig å analysere den ukatalyserte reaksjonen og goethitt mot hverandre først, da det er for disse betingelsene vi finner de mest sammenlignbare utbyttene.

Goethitt og ukatalysert reaksjon:

Goethitt gir et oljeutbytte på 49,1 % og 38,9 %, ved henholdsvis 305 °C og 350 °C. Som for de andre eksperimentene så er det 305 °C som gir det høyeste oljeutbytte også for goethitt, men utbyttet her er likevel lavere enn det vi får fra eksperimentet uten katalysator. Dette betyr at goethitt har en negativ effekt på oljeutbyttet ved en reaksjonstemperatur på 305 °C og derfor egner goethitt seg ikke til bruk i LtL-solvolyse ved denne reaksjonstemperaturen. Hvis vi ser på resultatene fra det goethitt katalyserte eksperimentet utført ved 350 °C, er utbyttet nå høyere enn for den ukatalyserte reaksjonen. Denne økningen i oljeutbytte tyder på at goethitt sine katalytiske egenskaper egner seg bedre for reaksjoner som forløper ved høyere temperaturer.

Hvis vi summerer resultatene fra goethitt eksperimentene og ser på dem i et bærekrafts perspektiv, er ikke bruk av goethitt særlig effektivt. Siden alle reaksjonen gir høyere oljeutbytte ved 305 °C, som er en lavere temperatur og derfor mer økonomisk gunstig å drive for produksjon av bioolje, finner vi ingen gode grunner til å benytte goethitt i reaksjonen heller enn en ukatalysert reaksjon ved 305 °C. Dette er selvsagt betinget på at oljene fra reaksjon med goethitt som katalysator ikke har en molekylær sammensetning som er tilstrekkelig mer fordelaktig enn oljene fra de andre reaksjonene. Forskjellene i oljesammensetning vil bli diskutert mer gjennomgående i et senere avsnitt.

Koksutbyttet for den ukatalyserte og goethitt reaksjonene og befinner seg mellom 23-32,6 %, et utbytte som er høyere enn ønsket, men likevel akseptable utbytter av koks.

Ruthenium:

Fra produksjonen av bioolje er det klart at ruthenium står frem som en veldig god katalysator for de gitte reaksjonsbetingelsene. Reaksjonene katalysert med ruthenium produserte et mye høyere oljeutbytte enn både ukatalysert og goethitt katalysert reaksjon. Oljene katalysert med

ruthenium har i tillegg en betydelig lavere produksjon av koks, med utbytter av koks på 10,7 % og 8,2 % ved henholdsvis 305 °C og 350 °C. Siden koks er sett på som et uønsket produkt med få bruksområder er resultater med lavt koksutbytte foretrukket.

5.1.3 Opparbeiding av biooljen

Under prosessen hvor reaktoren ble tømt for olje og senere når koksen ble filtrert fra oljen, var det flere merkbare forskjeller mellom oljene som utgjorde forskjeller i mengden arbeid prosessen krevde. Råoljene før filtrering av koks oppførte seg veldig forskjellig og variasjonen var i stor grad avhengig av hvilken katalysator som ble benyttet under produksjonen av biooljen.

Vannfasen ble først tømt fra reaktoren, da denne var i flytende fase og kunne derfor tømmes fra kranen på bunnen av reaktoren. Resten av produktmassen bestod i hovedsak av olje og koks som var bundet sammen til flere seige klumper. Disse olje og koks massene kunne lett fjernes fra reaktoren, men de siste restene av olje og koks satt som et belegg på veggen av reaktoren, kjølespiralen og rørearmen. Dette belegget var ikke lett å fjerne fra reaktoren og gjorde det tidskrevende å tømme reaktorkjelen fullstendig.

Oljen fra de ruthenium katalyserte reaksjonene hadde veldig små kokspartikler og oljen løste seg lett i løsemiddel blandingen, EtAc:THF, som ble brukt under tømming av reaktoren. Disse små kokspartiklene kunne være vanskelige å få ut av fra reaktoren, fordi de ikke lett lot seg spyle av overflatene i reaktoren med løsemiddelet. Dette kan ha skjedd på grunn av overflatespenning mellom oljebelegget på kokspartiklene og belegget som dekket reaktoren. Når koksen skulle skilles fra oljen, var de fine kokspartiklene igjen problematiske, fordi de dannet et leiraktig belegg i bunn av filteret som tilnærmet tettet det. Dette gjorde at løsemiddelet ikke fløt lett gjennom koksen og filteret, selv med vakuum sug, og filtreringen av koksen gikk derfor veldig tregt.

Oljen fra goethitt reaksjonene hadde en blanding av større og mindre partikler som gjorde oljen ekstra seig og lite responsiv til EtAc:THF løsemiddelblanding. Oljen fra disse eksperimentene var mer arbeidskrevende å fjerne fra reaktoren, siden oljen i større grad måtte skrapes av kjølespiralen og reaktorveggene. Under filtrering av koks var de større kokspartiklene lettere bearbeide enn ruthenium koksen, fordi løsemidlet vasket koksen for olje uten at filteret tettet seg. Produktet fra de ukatalyserte reaksjonene oppførte seg veldig

likt som goethitt produktet, men bestod i enda større grad av store kokspartikler og klebet seg ikke like mye til reaktoren og var derfor enklere å fjerne.

Selv om vann ikke er blandbart med biooljen, kan små mengder vannmolekyler være løst i oljefasen. For å fjerne dette restvannet fra oljen ble oljen tilsatt Na_2SO_4 i overskudd, som ble rørt med magnetrøre over natten. Na_2SO_4 trakk til seg vannet og ble omgjort til en nær fast klump når det var mettet med vann. Siden ikke alt saltet ble en fast klump kan vi anta at oljen ikke lenger holdt suspenderte vannmolekyler, da disse ville bundet seg til det resterende umettede saltet. Saltet ble filtrert fra oljen med vakuumfiltrering og vasking med løsemiddel, på samme måte som ved filtrering av koks.

En god egenskap ved løsemiddelet som ble brukt, EtAc og THF, er at begge disse løsemidlene har relativt lave kokepunkter og er derfor relativt lette å skille fra oljen. For å dampe løsemidlene fra oljen ble det først benyttet en rotavapor og til slutt ble nitrogen gass blåst over oljen. Siden rotavaporen ble kjørt med relativt lav temperatur er det liten risiko for at forbindelser fra oljen ble evaporert, men under nitrogenblåsing kan noen av de letteste forbindelsene fra oljen ha blitt fordampet. Dette er likevel ikke å se som et stort problem siden disse forbindelsene ikke utgjør en signifikant andel av biooljen. Den resulterende biooljen var en mørk brun, viskøs olje.

Vannfasene hentet fra de ulike reaksjonene var så vidt over 500 ml og dette kommer av at LtL reaksjonen produserer vann. Vannfasene ble filtrert for å skille ut koks og deretter ekstrahert to ganger med EtAc:THF løsemiddelblandingen, for å gjenvinne all olje som hadde blitt dratt ut av reaktoren med vannfasen. Etter fordampning av løsemidlene ble oljen fra vannfasen kombinert med resten av oljefasen. De forskjellige reaksjonene hadde varierende mengde olje, men oljen ekstrahert fra vannfasen til eksperiment Euc.350.Goe hadde noen uvanlige egenskaper og ble derfor ikke kombinert med resten av oljen fra eksperimentet, men utbyttet fra denne oljen ble likevel medberegnet i det totale utbytte for reaksjonen.

Etter ekstraksjon ble pH av vannfasene målt til 5-6, dette er bra fordi vi kan anta at det ikke finnes store mengder av maursyre rester etter reaksjonen, siden vannfasen ville hatt lavere pH hvis større mengder maursyre var tilstede. pH vil ikke være helt nøytral fordi vannfasen inneholder små mengder av biprodukter fra reaksjonen, som for eksempel eddiksyre, som surner vannfasen litt.

Før reaktoren kunne brukes i en ny reaksjon ble hele reaktoren grundig vasket med aceton, for å fjerne rester av olje og koks som vi ikke klarte å fjerne med løsemiddelblandingen.

5.1.4 Vurdering av katalysatorene

Når en katalysator skal vurderes for om den er egnet til bruk i en stor skala reaksjon eller en industriell produksjonsprosess er det ikke bare effekten av katalysatoren som har noe å si, men også effekt i forhold til pris og om bruk av katalysatoren er bærekraftig.

Ruthenium viser de klart beste katalytiske egenskapene for denne LtL reaksjonen på 5 L skala, men det er også en kostbar katalysator å benytte seg av. For hver av de to eksperimentene med ruthenium, ble det benyttet ca. 5 g av Ru/Al₂O₃ katalysatoren. Prisen av en pakning med 10 gram av ruthenium katalysator er 1140 kr, som sammenlignet med prisen av 10 gram goethitt som er 56 kr eller den ukatalyserte reaksjonen som ikke benytter seg av en katalysator i det hele tatt, kan det tenkes at denne kostnaden er for stor.

Resultatene fra reaksjonene med ruthenium katalysatoren er overbevisende nok slik at selv med den høye prisen for katalysatoren, kan det høye oljeutbyttet være verdt kostnaden. Goethitt har ikke vist gode prestasjoner under disse reaksjonsbetingelsene og er ikke verdt å bruke sammenlignet med en ukatalysert reaksjon, selv med den lavere kostnaden for katalysatoren. Med en økning på 31 % i utbytte mellom Euc.305.NC og Euc.305.Ru er det en vesentlig gevinst i å benytte seg av ruthenium i forhold til en ukatalysert reaksjon. I sammenheng med det lave utbyttet av koks er det tydelig at effekten av ruthenium katalysatoren kan være en viktig faktor for videre utvikling og kommersialisering i LtL-solvolyse for bioolje produksjon.

Som nevnt tidligere i oppgaven har M. Oregui, et al. utført eksperimenter hvor ruthenium ble forsøkt gjenvunnet og gjenbrukt etter LtL reaksjoner [24]. Hvis gjenvinning er en reell mulighet også på 5 L skal, uten at prosessen i seg selv blir dyr eller ineffektiv, blir kostnaden av katalysatoren relativt sett mer konkurransedyktig.

5.1.5 Eksperimentelle utfordringer ved LtL-solvolyse

Som nevnt i kapittel 3.2.3 og i innledningen til diskusjonskapitlet oppstod et problem i form av en gasslekkasje i reaktoren under solvolysereaksjonen, som førte til at to produserte biooljer måtte forkastes. Lekkasjen i reaktoren startet fordi et rør som kunne brukes til å ta

gassprøver direkte fra reaktoren hadde løsnet, men problemet ble løst ved å fjerne røret og feste en skrue i hullet der røret satt for å tette åpningen. Resten av rørene som sitter internt i reaktoren, rør for reaktorkjøling og andre prøvesamlere, ble også strammet for å forhindre at de skulle løsne under de kommende eksperimentene. Siden vi i eksperimentene for denne oppgaven ikke benyttet oss av denne prøvetakeren, var ikke dette et problem for oss på dette tidspunkt, men det kan oppstå problemer senere hvis denne prøvetakeren må monteres for at prøver skal kunne bli tatt fra reaktoren.

5.1.6 Videre arbeid med katalysert LtL-solvolyse på 5 L skala

På grunn av skalaen reaksjonene er utført på og arbeidsmengden som kreves for å bearbeide oljene, var det ikke rom for å produsere paralleller av forsøkene. Forholdene forsøkene ble utført ved er godt dokumentert og det kan derfor være interessant å se på reproduserbarheten til eksperimentene. Spesielt med tanke på at reaksjonen med goethitt var den som gav lavest utbytte ved 305 °C, noe som ikke var forventet.

I første omgang kan nye forsøk på oppskalering av reaksjoner med andre katalytiske betingelser som viser gode resultater på laboratorieskala være nyttig. Resultatene kan da vurderes opp mot resultatene fra eksperimentene utført i denne oppgaven, for å undersøke om alternative katalysatorer kan produsere bioolje med oljeutbytter på høyde med ruthenium.

Det mest effektive arbeidet å fortsette med, basert på resultatene fra denne eksperimentserien, vil være å videre utforske om den ruthenium katalyserte reaksjonen kan utbedres ytterligere ved å variere de andre reaksjonsbetingelsene. Utenfor denne oppgavens rammer har vi gjennomført enda et eksperiment med ruthenium. Dette eksperimentet kombinerer reaksjonsvariabler som har gitt høyest oljeutbytte for forskjellige reaksjonsserier i doktorgradsarbeidet til S. Ghoreishi og forventningen er at oljeutbyttet fra den nye reaksjonen skal bli større enn det som ble oppnådd i denne eksperimentserien. Reaksjonsbetingelsene for denne reaksjonen er listet i tabell 5.1.1 under.

Tabell 5.1.1: Reaksjonsbetingelser for det seneste eksperimentet med ruthenium katalysator i 5 L reaktor

Temp [°C]	Lignin [g]	Katalysator [g]	Røring [rpm]	Tid [t]	Maursyre [ml]	Vann [ml]
305	350	Ruthenium (5)	1000	2	350	875

Resultatene fra dette eksperimentet viser et oljeutbytte på 78,8 % og et koksutbytte på 10,0 %. Disse resultatene bekrefter at ruthenium katalysatoren produserer gode resultater i LtL-solvolyse.

For å bedre den økonomiske balansen til reaksjonen vil det være interessant å sette opp et forsøk for gjenvinning av ruthenium katalysatoren fra koksen. Første steg vil være å teste den samme metoden benyttet av Mikel Oregui og analysere til hvilken grad ruthenium kan gjenvinnes fra disse forsøkene. Hvis gjenvinningen ikke er effektiv, burde man se etter andre løsninger på dette problemet. Hvis ruthenium kan gjenvinnes i en tilstrekkelig mengde vil neste steg være å undersøke om den gjenvinnende katalysatoren kan gjenbrukes i LtL reaksjonen og om bruken av gjenvunnet katalysator påvirker resultatene til reaksjonen.

5.1.7 GC-MS av Biooljene

Forurensninger, løsemidler og IS:

Rett før eksperimentserien for denne oppgaven ble påbegynt, valgte UiB å bytte ut bestilling av EtAc på glassflasker til en annen variant som ble levert på plastflasker. Denne endringen skulle på papiret ikke føre til tap i den analytiske kvaliteten til EtAc og derfor ble denne varianten av benyttet for alle eksperimentene i denne serien. Problemet med EtAc på plastflaske ble funnet like før GC-MS analyse av de produserte biooljene, når en blank prøve med løsemidler og IS ble laget og analysert. Kromatogrammet fra denne blanke prøven viste store forurensninger. Disse forurensningene kommer antakelig fra plastmyknere eller andre stoffer som tilsettes plastbeholdere av den typen.

Som følge av dette måtte ny EtAc bestilles på glassflaske og denne holdt en høyere analytisk standard. Siden alle oljene hadde blitt behandlet med lav kvalitets EtAc er det en mulighet for at noen av forurensningene fra løsemiddelet kan ha blitt igjen i oljen etter avdamping. Siden denne skaden allerede var skjedd og det var for sent å utføre alle eksperimentene på nytt ble det bestemt at hvis en forurensning av oljene hadde funnet sted ville den påvirke alle oljene

likt, men fra de kromatogrammene vi ser i resultatene finnes det ingen tydelige tegn til slik forurensning. Det er derimot viktig at fremtidige endringer i leverandør eller emballasje testes med GC-MS for forurensninger, så en slik glipp ikke skjer igjen.

I figur 4.3.1 ser vi at blankprøven fremdeles inneholder noen forurensninger. Spesielt tydelige er de tre markerte forurensningene Etyl-3-acetoksybutyrat (X1), Diacetat-2,3-butandiol (X2) og Dietyl ester butansyre (X3), som kan finnes igjen i flere av kromatogrammene i større og mindre konsentrasjoner. Disse forurensningene stammer fra løsemidlene som brukes under opparbeidingsprosessen.

GC-MS maskinen var i lengre perioder nede i løpet av den tiden disse eksperimentene ble kjørt. Kolonnen ble blant annet skiftet ut på et tidspunkt og for å presentere et konsistent og sammenhengende bilde av resultatene fra LtL-reaksjonene og fraksjoneringsmetodene, ble GC-MS analyse gjennomført flere ganger som et resultat av disse utskiftningene. Et vanlig problem som oppstod i kromatogrammene var kolonneblødning, som gir utydelige og noen ganger uleselige kromatogrammer. Dette ble i stor grad forbedret ved hjelp av endringer i de kromatografiske betingelsene, men kan fremdeles være synlig til en liten grad i noen kromatogrammer.

Forbindelser i biooljene:

Det valgte analyseområdet for GC-MS kromatografi av oljene er 10-35 min og er valgt fordi det er i dette området forbindelsene i oljen samler seg i kromatogrammet. Etter 35 min finner vi ingen topper med signifikant intensitet og før 10 min finnes i hovedsak løsemiddeltopper og det blir uoversiktlig å finne forbindelser som stammer fra oljen.

Elueringsrekkefølgen følger i stor grad økning i kokepunktet til forbindelsene. Først elueres lavt kokende, ikke-fenoliske forbindelser som dihydro-5-metyl-2(3)H-furanon og er antagelig dannet fra de delene av råstoffet som ikke består av lignin. Fenol, med kokepunkt 181,7 °C, har en retensjonstid på 11,7 min. Etter fenol elueres de fenoliske forbindelsene i forhold til deres kokepunkt. Omkring 21 min har majoriteten av fenol forbindelsene eluert og vi finner større molekyler som 6-metyl-4-indanol og fra 25-35 min elueres hovedsakelig forskjellige naphtalenol varianter med kokepunkter over 285 °C, i tillegg til den indre standarden heksadekan som eluerer ved 26,4 min.

Som forventet er de mest intense forbindelsene i kromatogrammene alle fenoler. Disse forbindelsene blir dannet når LtL-solvolysen bryter nettverket av lignin ned til de fenoliske forbindelsene ligninet hovedsakelig er satt sammen av. Noen av fenol variantene det finnes større konsentrasjoner av, som guaiacol og fenol, er nedbrutte former av lignin monomerene p-coumaryl alkohol og coniferyl alkohol, som kan finnes direkte i ligninstrukturen (se figur 1.3.1). Disse representerer høyt ettertraktede forbindelser innenfor flere store industrier og hvis disse kan isoleres til en høy renhet, er dette kjemikalier som kan gi stor verdi til bioolje produksjonen.

I kromatogrammene til reaktorolje prøvene finnes det en forskjell mellom oljene produsert ved 305 °C og 350 °C, men forskjellen er ikke så stor som forventet. Trenden viser at sammensetningen av oljene ikke har noen sterk korrelasjon med katalysatoren som er benyttet, men heller med den valgte reaksjonstemperaturen. Fra figur 4.3.2. ser vi at den eneste observerbare forskjellen er at når de katalytiske betingelsene endres, blir det en liten ending i den relative intensiteten til noen av toppene i kromatogrammene. Det er her heller ingen tydelig trend å se i hvilken katalysator som gjør hvilke endringer, så det er ikke sikkert dette er en direkte korrelasjon mellom katalysator valget og forbindelser i biooljen.

Forskjellene som kan observeres finner vi på tvers av reaksjonstemperatur. I oljene laget ved 305 °C, finner vi en lavere konsentrasjon av flere av de fenoliske komponentene, mens konsentrasjonen av catechol og 4-etyl-catechol er høyere. I 350 °C oljene er ikke catecholene signifikante komponenter av oljen. Bakgrunnen for dette er trolig at den høyere reaksjonstemperaturen dekomponerer catechol og 4-etyl-catechol til fenol raskere enn det en reaksjonstemperatur på 305 °C gjør.

5.2 Destillering

Det andre delmålet satt for denne oppgaven var å undersøke effekten av to fraksjoneringsmetoder, for å se om det er mulig å produsere nyttige fraksjoner eller isolere verdifulle komponenter fra biooljene produsert i LtL-solvolysen. Dette delkapitlet vil diskutere resultatene fra den første av disse metodene, nemlig destillering og undersøke hvordan resultatene måler opp mot forventningene.

5.2.1 Destillering av biooljene

I eksperimentserien for destillasjon finner vi igjen at de største forskjellene mellom de ulike biooljene baserer seg på reaksjonstemperaturene oljene er produsert ved, heller enn valg av katalysator. Resultatene presentert i tabell 4.4.1 viser at oljene produsert ved en reaksjonstemperatur på 305 °C, har en andel på 41-42% av destillerbar masse for alle tre katalytiske betingelsene. For oljene produsert ved 350 °C er resultatene mer varierende, hvor den høyeste destillerbare massen hører til den ruthenium katalyserte oljen, med 36 % destillerbart materiale. Den biooljen som var minst destillerbar var den ukatalyserte oljen fra 350 °C serien, med 24 % destillerbart materiale. Det ble i alt utført 7 destillasjoner, hvor oljen Euc.305.Goe ble destillert to ganger. Dette ble gjort fordi utbyttet fra oljen i første destilleringsforsøk var på hele 58,6 %, noe som til sammenligning med utbyttene fra de andre destilleringene virket for høyt. Det var også noen vanskeligheter under innveining av destillatene fra dette forsøket som gjorde at det var nødvendig å utføre destilleringen på nytt. Det andre destilleringsforsøket tyder på at resultatene fra den første parallellen var noe høye.

Fordelingen av destillat mellom fraksjonene er ganske lik for de fleste av oljene. Den største fraksjonen er den første fraksjonen for 4 av oljene (Euc.350.NC, Euc.350.Goe, Euc.305.Goe og Euc.305.Ru), mens for de andre oljene er det den andre eller den fjerde fraksjonen som er størst. Fraksjonene produsert under vakuum har gjennomsnittlig et mye mindre utbytte enn fraksjonene hvor destilleringen forgikk under atmosfærisk trykk.

De minste fraksjonene som ble oppsamlet var fraksjonene fra olje Euc.305.Ru, hvor fraksjon 2 og 3 var så små at de ble kombinert for at GC-MS prøver skulle være mulig å lage. Lavt utbytte er en tydelig trend for flere av fraksjonene produsert ved lavere trykk, spesielt for de destillasjonene som ble utført uten gradvis reduksjon av trykket. Dette gjelder ikke Euc.350.Ru hvor den fjerde fraksjonen er desidert den største. Trenden med mindre fraksjoner produsert under lavere trykk, henger sannsynligvis sammen med tapet av destillat som observeres i resultatene og tapet av destillat er større for destillasjonene hvor trykket ble redusert direkte til 100 mbar, istedenfor den gradvise reduksjonen gjennom 500 mbar og 200 mbar.

På grunn av det lave trykket i destillasjons apparatet når vakuumpumpen ble brukt, ble det dannet en avfallsfraksjon bestående av destillat som fremdeles var i gassfase da det forlot kondensatoren. Dette problemet er også et tegn på at kjølingen fra kondensatoren ikke var

tilstrekkelig til å kondensere alt destillatet som ble laget. Denne fraksjonen av destillat ble samlet opp i en avfallskolbe som satt på vakuumpumpen bak enda en kondensator. I denne kolben samles det destillatet som har blitt trukket inn i vakuumpumpen, grunnet metoden pumpen skaper trykkreduksjonen på. Dette destillatet er en samling av fraksjonene produsert ved lavere trykk enn normaltrykk. Denne fraksjonen er også størst for destillasjonene hvor trykket har blitt redusert direkte til 100 mbar. Denne fraksjonen er egentlig den største fraksjonen i mange av eksperimentene, men den ble ikke regnet som en egen fraksjon og har fått betegnelsen avfall, eller avfallsfraksjon i GC-MS analysen.

På det meste ble 42% av oljen fraksjonert fra oljeprøven og i alle forsøkene ble det igjen en resterende oljemasse. Denne oljeresten oppførte seg under romtemperatur som en solid masse, men mens oljen fremdeles var under varme og trykk var den relativt flytende og det er mulig flere komponenter av denne oljen kunne blitt fraksjonert ut via destillasjon hvis oljen hadde fått bedre tid til å koke under lave trykk og høy temperatur. For å fjerne denne gjenværende oljen måtte store mengder aceton brukes som løsemiddel. Det ble funnet ut at det var lettere å varme opp oljen til den fikk en seigtflytende og viskøs form og skrape den ut av kolben for så å vaske ut det siste av oljen med aceton. Det kunne vært interessant i ettertid å ha spart noe av denne oljen for analyse, men siden den i stor grad bestod av tunge, høypolare stoffer er det ikke sikkert forbindelsene i oljen kunne detekteres i vanlig GC-MS.

5.2.2 Begrensninger ved metode og utstyr

Utgangspunktet for å teste hvordan LtL-oljene responderer til destillasjon, er den utbredte bruken av destillasjon i petrokjemisk prosessering. Selv om metoden er relativt enkel er det likevel mange feilkilder som kan gi dårlige resultater. Et stort problem ved eksperimentene utført i denne oppgaven var instrumentelle begrensninger relatert til destillasjonsoppsettet, spesielt med vakuumpumpe og kjøling. Under alle eksperimentene utført var det et avvik mellom masse olje avkokt fra destillasjonskolben og destillatet som kunne bli kvantifisert, dvs. olje enten samlet i fraksjonskolbene, avfallskolben, eller som kunne medregnes ved å veie alle delene av oppsettet før og etter destillasjon. Ekstra forseiling av koblinger og ekstra nedkjøling av destillatet ser ikke ut til å ha hatt stor effekt på tapet, men endringen i metode for trykkreduksjon ved å legge inn 2 ekstra steg reduserte i stor grad mengden tapt destillat. Om destillasjon skal kunne benyttes som separasjonsmetode på en større skala er det helt tydelig nødvendig å bruke et mer effektivt kjølesystem, for å hindre tap av destillat.

5.2.3 GC-MS av fraksjoner fra destillering

I utgangspunktet var målet å produsere kvantitativ data for destillasjonsfraksjonene, men det var ikke alltid mulig å produsere gode kromatogrammer med det forholdet av destillat til IS-løsning som ble valgt. Det ble avgjort at konsentrasjonen av destillat i GC-prøven måtte økes for å gjennomføre analysen, og forholdet mellom destillat og IS ble økt til mellom 5 mg/ml og 15 mg/ml for å produsere kvalitative kromatogrammer. Denne metoden gav gode kromatogrammer for majoriteten av fraksjonene, med unntak av de aller letteste. De fraksjonene som ble separert ved lav temperatur og normaltrykk har ingen eller få signifikante toppe i sine kromatogrammer. De få toppene som finnes er nesten utelukkende løsemiddeltopper. Grunnen til dette er at forbindelser som i stor grad har affinitet for gassfasen og har lavt kokepunkt vil elueres tidlig og bli ventilert ut sammen med løsemidlene, og vil derfor ikke analyseres av masse spektrometeret og ikke vises i prøvens kromatogram. Dette betyr ikke at komponentene ikke eksisterer, men heller at det trengs en annen metode for å kunne analysere disse fraksjonene.

Siden den lavt kokende første fraksjonen ofte er av de største fraksjonene som produseres ved denne destillasjon er det mulig at enkel destillasjon kan benyttes for å skille ut disse komponentene fra oljen. Det er forventet at LtL-konverteringsprosessen av dette råstoffet skal produsere furan, som er et produkt av interesse, men som har et lavt kokepunkt på 31 °C og det er derfor stor sannsynlighet for at det skilles ut med løsemidlene og derfor aldri når massespektrometeret.

Fraksjonene som destilleres etter den første, viser en høy grad av likhet og derfor liten grad av separasjon. En mulighet er at den større variasjonen skjer i konsentrasjonen av de lavt kokende forbindelsene, men vi ville da antakelig sett større variasjon i konsentrasjon av de synlige komponentene. For å kunne vise til noen grad av separasjon burde ikke guaiacol vært den mest intense toppen for alle fraksjonene, men plasseringen av de mest intense forbindelsene burde flyttet seg mot senere retensjonstider. Dette observerer vi ikke og enkel vakuumdestillasjonen har da ikke skapt tilstrekkelig fraksjonering av oljeforbindelsene.

Toppene vi kan observere i kromatogrammet viser at de fleste av fraksjonene er like kromatogrammene fra de analyserte biooljene og inneholder mange av de samme forbindelsene. Forskjellene mellom de destillerte fraksjonene og oljene er hovedsakelig mangelen på de tyngre aromaterne, som naftol forbindelsene med lengre retensjonstider. Vi

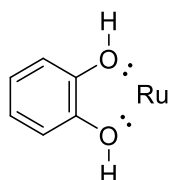
finner også flere forbindelser som eluerer før fenol og disse er stort sett sykliske ketoner. Det er først i avfallsfraksjonen sammensetningen av fraksjonen skifter og vi finner flere naftol forbindelser.

5.2.4 Rutheniumrester i oljene

Som vist i bildene fra figur 4.4.3 kom det en uventet farge under destillering av noen av biooljene. Når de tyngre fraksjonene kokte av oljen og beveget seg gjennom destillasjonsapparatet, etterlot de seg et belegg med en kraftig rød farge. Dette belegget la seg på innsiden av hele destillasjonsapparatet og var også tydelig tilstede i flere av fraksjonene. Bildene viser hvordan destillasjonshodet og kondensatoren så ut etter en slik fraksjon var destillert.

Kilden til fargen kunne ikke finnes direkte ved analysen gjort innenfor rammene av denne oppgaven, men professor ved uorganisk kjemi Erwan Le Roux ved Kjemisk Institutt, foreslo at fargen er et resultat av bruken av ruthenium som katalysator i noen av forsøkene.

Ruthenium kan under visse forhold danne komplekser med stoffer som catecholer, hvor fritt ruthenium fra katalysatoren reagerer med oksygenatomene i catecholenes doble hydroksy grupper og danner et rutheniumkompleks med en veldig sterk rødfarge. Figuren under er en enkel representasjon av et slikt ruthenium kompleks.



Figur 5.2.1: Illustrasjon av et ruthenium kompleks dannet av ruthenium og catechol.

Fargen de skaper er såpas sterk at det trengs kun sporstoffer av disse kompleksene for å farge oljen kraftig rød. Det finnes tegn til denne rødfargen i en eller annen grad i fraksjonene til 4 av oljene og den er veldig fremtredende i visuell analyse av 2 av disse. Siden ikke alle oljene har blitt produsert med ruthenium er det mulig at små mengder koks med ruthenium kan ha blitt igjen i reaktorkjelen og forurenset de andre oljene med disse rutheniumkompleksene. Gitt at denne fargen ikke er fremtredende i råoljen og at det kun trengs små mengder for å skape denne fargen, kan vi fremdeles anta at rutheniumet i vesentlig grad har blitt skilt ut med

koksen og at ruthenium katalysatoren fremdeles kan gjenvinnes i stor grad fra bearbeiding av koksen. Vi kan også anta at spormengder av rutheniumkompleksene ikke skaper store problemer for hverken kjemisk analyse eller videre bruk av bioolje.

5.2.5 Vurdering av destilleringseksperimentene

Resultatene fra den eksperimentelle destillasjonen gav ikke så gode resultater som var forventet. Selv om resultatene viser at opp til 42 % av oljene består av destillerbart materiale, viser GC-MS kromatogrammene at separasjonen av komponentene i oljen er minimal. Et lyspunkt er at den første fraksjonen for flere av oljene ser ut til å separere store mengder av oljen, mens GC viser at dette er lettere komponenter som skilles ut med løsemiddelfraksjonen, og derfor ikke vises i kromatogrammene. Dette betyr at analysen ikke er fullstendig, men hvis den første destillatfraksjonen separerer lavt kokende, ikke-aromatiske komponenter fra oljen er dette et steg i riktig retning.

Avviket mellom det oppsamlede destillatet fra destillasjonen og massetapet i oljen er også en grunn til at destilleringsforsøkene ikke har vært fullstendig vellykket. Vakuumpumpen er den logiske grunnen til lekkasjen. Siden pumpen suger til seg større mengder destillat, som vi ser fra størrelsen på fraksjonen markert som avfallsfraksjonen fra resultatene, er det mulig at destillat i gassfase har blitt ventilert eller sluppet ut av pumpen. Siden destilleringsoppsettet stod under avtrekk var det ikke enkelt å bekrefte dette ved å kjenne etter lukt fra pumpen.

Den beste løsningen på dette problemet ville vært å bruke en mer effektiv kjøler i destilleringsoppsettet, slik at destillat ikke forlater kondensatoren i gassfase. Den ekstra kjølingen som ble tatt i bruk når problemet ble kjent, i form av isposer og isbad festet rundt utgangen av kondensatoren, virket derimot ikke som den var til mye hjelp. Et problem som ble observert og fikset da det ble oppdaget var at det digitale termometeret, som ble brukt under testene av destillasjonsapparatet, hadde over tid laget en sprekke i septumet. Denne sprekken var stor nok til at luft slapp inn i systemet som var satt under lavere trykk fra vakuumpumpen. Når vakuumpumpen ikke klarte å opprettholde trykket i systemet på grunn av luften som strømmet inn gjennom denne sprekken, vil pumpen forsøke å utjevne trykket og da vil ukondensert destillat bli dratt med i pumpen. Dette ble fikset ved å bytte termometer til et termometer med slip, men forsterker teorien om at det er vakuumpumpen som forårsaker tapet av destillat. Denne situasjonen kan potensielt oppstå så lenge vakuumpumpen er i bruk hvis ikke destilleringsoppsettet er tilstrekkelig tett og destillat ikke kondenseres fullstendig.

Selve metodikken jeg benyttet for destillasjonseksperimentet utviklet seg svært mye over serien med destillering eksperimentene og dette gjorde sitt til at resultatene for fraksjoneringen og spesielt inndelingen av fraksjoner, var varierende. Dette betyr at det i stor grad er resultatene i sin helhet og ikke fraksjonsfordelingen som er interessant å analysere. I tillegg til den varierende fraksjonsfordelingen, har det relativt store tapet av destillat til avfallskolben og ut av systemet gjort det vanskelig å tegne sammenhenger basert på fraksjonene i seg selv.

5.2.6 Videre arbeid med destillering

Destillasjonseksperimentene med biooljer er veldig enkle og grunnleggende, og det er mange forbedringer som kan gjøres for å forbedre resultatene og øke fraksjoneringseffektiviteten av biooljene. Den første forbedringen ville vært å forbedre selve destillasjonsoppsettet ved å bruke en fraksjonert destillasjonskolonne. Fraksjonert destillasjon vil i teorien kunne gi en mye bedre separasjon av oljeforbindelsene fordi kokepunktene til se.

Bruk av et destillasjonsoppsett som er bedre sammensatt slik at det er mulig å unngå signifikante tap av destillat er også viktig, slik at bedre resultater kan oppnås. Dette kan gjøres på flere måter, men den enkleste vil kanskje være å bruke en mer effektiv kondensator for å hindre tap av de destillerte fraksjonen på grunn av vakuumpumpen.

For analyse er det flere metoder som kan gi større innsikt i hvilke forbindelser som finner i de lavt kokende destillering fraksjonene. Helolje GC, hvor en oljeprøve analyseres i GC uten bruk av løsemiddel kan være en mulig løsning i situasjoner hvor forbindelsene som skal analyseres har lave kokepunkter og tømmes med løsemiddel fraksjonen.

5.3 Fast fase ekstraksjon av bioolje

Resultatene fra SPE eksperimentene er totalt sett gode, men fordelingen av utbyttene mellom fraksjonene er ikke optimal. Utbyttene fra SPE fraksjoneringen er fordelt mellom 4 fraksjoner, men majoriteten av oljeprøven har eluert i en enkelt fraksjon. For fraksjon 3 ble DCM:MeOH 93:7 brukt som eluent, og denne fraksjonen holder mellom 52 % og 69 % av oljeprøven i de ulike fraksjonene (figur 4.5.1). Resten av oljeprøven er fordelt mellom de andre fraksjonene og her kan vi se ulikheter mellom oljene. Fraksjon 1 og 2 fra oljene produsert ved 350 °C er vesentlig større enn de tilsvarende fraksjonene til oljene som er produsert ved 305 °C. Utbytte i fraksjon 1 er 5 til 10 ganger større i 350 °C enn for tilsvarende

katalytiske betingelser for 305 °C oljene, mens forskjellen er noe mindre i fraksjon 2. Siden fraksjonene 1 og 2 er ekstrahert med en blanding eluenter som har lavere polaritet, tyder SPE resultatene på at oljene produsert ved 350 °C har en større andel lavpolare komponenter enn oljene produsert ved 305 °C.

Den siste fraksjonen er en oppsamlingsfraksjon som er ekstrahert med den mest polare eluenten og inneholder de aller mest polare forbindelsene, som også kan ha høy molekylvekt. Vi ser at denne fraksjonen ikke er veldig stor for noen av oljene, med unntak av Euc.305.NC hvor oppsamlingsfraksjonen inneholder over 20 % av oljeprøvens masse. SPE av denne oljen har også det høyeste totale utbytte og dette utbyttet er alt samlet i den høypolare fraksjonen. Den mest sannsynlige forklaringen på dette er at Euc.305.NC oljen inneholder den største andelen av høypolare komponenter, som kan bestå av delvis depolymerisert lignin.

Apparatet som ble brukt for ekstraksjonen har en begrensning i størrelsen på glassene som kan brukes til å samle fraksjonene. Prøvene som benyttes er i størrelsen 0,7 g, mens hver fraksjon skal inneholde 20 ml løsemiddel. På grunn av dette ble det benyttet glass som ikke er ideelle for analyse av små mengder materiale. Grunnen til at glassene ikke egner seg til analyse er at glassene ikke holder stabil vekt under varierende forhold. Etter å ha stått i avtrekkskap og under nitrogendamping hadde glassene lavere vekt enn ved begynnelsen av eksperimentet. Dette gav negative resultater for flere av fraksjonene med mindre masse og løsningen på problemet var å veie inn blanke kontrollglass som ble behandlet på samme måte som prøveglassene slik at glassenes vektendring skulle være lik. Det ble testet om eluentene som ble brukt hadde en effekt på glassenes vekt, men disse forsøkene viste at det ikke var noen forskjell på de tomme blank-glassene og de som var fylt med løsemiddel.

5.3.1 GC-MS av SPE fraksjoner

For fraksjonene produsert med SPE metoden ble GC-MS problematisk. På grunn av den høye polariteten til komponentene i fraksjon 3 og 4 var det ikke mulig å analysere dem direkte ved GC-MS, fordi ingen komponenter kunne detekteres. For å produsere GC-kromatogrammer ble fraksjon 3 sylilert med pyridin og BSTFA som erstatter hydroxy gruppene i forbindelsene med silyl grupper som er mindre polare og gir mulighet for analyse i GC. På grunn av tiden dette analysearbeidet tar ble ikke resultatene fra denne analysen tatt med i denne oppgaven.

Det var også problemer med GC-MS av den første fraksjonen, hvor kolonneblødning gjorde at kromatogrammene ikke ble oversiktlige nok til å kunne brukes til å analysere fraksjonen med en tilstrekkelig kvalitet. Derfor er de eneste fraksjonene som det er kromatogrammer av i denne oppgaven fraksjon 2. Dette gjør det veldig vanskelig å sammenligne innholdet i fraksjonen og graden av separasjonen vi har mellom fraksjon 1, 2 og 3 er vanskelig å bestemme. De innledende analysene av kromatogrammene til de sylilerte SPE fraksjonene viser vesentlige forskjeller mellom fraksjon 2 og 3, noe som tyder på god separasjon mellom fraksjonene.

I kromatogrammene kan vi observere en stor forskjell mellom de forskjellige oljene. Den tydeligste forskjellen finner vi på tvers av reaksjonstemperatur. Oljene fra eksperimenter utført ved 350 °C har en jevn fordeling av forbindelser mellom 13 og 38 minutter retensjonstid, men forbindelsene som finnes etter 31 min viser seg å være vanskelige å identifisere. For oljer produsert ved 305 °C finner vi ikke forbindelser i et like stort område, men mellom 26 min og 40 min finnes en rekke forbindelser. For disse oljene er ofte den indre standarden den forbindelsen som eluerer tidligst. Dette betyr at det denne fraksjonen inneholder hovedsakelig forbindelser med høye kokepunkt. Kromatogrammene for oljene produsert ved 305 °C har også større variasjon i hvilke forbindelser som har de mest intense toppene. Alle fraksjonene inneholder eksklusivt aromatiske forbindelser, hvor de fleste er enten fenoler eller naftoler.

I kromatogrammene er ikke forbindelser med retensjonstid over 32 min markert. Grunnen til dette er at disse toppene representerer hovedsakelig forbindelser med lange karbonkjeder og hydroksoy-grupper som heksadekanol, karboksyl-grupper som erucic acid, eller forbindelser som antagelig stammer fra løsemidler eller partikler som har blitt dratt med fra SPE kolonnen, da de inneholder silan-grupper.

5.4 Vurdering av fraksjonerings- og analysemetoder

For å kunne kvalitativt bestemme hvilken separasjonsmetode som er bedre, må vi se på hvilken av metodene som kommer nærmest det ønskede målet. Ingen av disse eksperimenteriene gav fraksjoner med enkle isolerbare komponenter, men fra GC-MS analysen ser vi at destillasjonen i stor grad gir de samme komponentene for hver av fraksjonene med noe variasjon i konsentrasjon, mens SPE viser en tydeligere separasjon av

forbindelser. Det er også vanskelig å bruke utbytter for å bestemme kvaliteten til fraksjoneringsmetodene, fordi de er så ulike, men det er antakelig SPE som har det største potensialet. Dette begrunnes med at det er lettere å utvide SPE metoden med flere eluenter for å prøve å fraksjonere oljeprøven inn i flere fraksjoner. Destillasjonen avhenger av hvor mye av oljen som er destillerbar og deretter kan mulig grad av separasjon undersøkes.

En viktig begrensning ved analysen av oljer, destillater og eluerte forbindelser er at de er analysert med enkel GC-MS, som ikke kan detektere høypolare forbindelser, og det kan være problematisk å analysere en organisk blanding med et bredt spekter av forbindelser med ulike egenskaper. Fra SPE fraksjoneringen er det tydelig at de fleste av komponentene i oljen består av forbindelser som har en relativt høy polaritet (fraksjon 3 og 4) og siden sylilering var nødvendig for analyse av de høypolare SPE fraksjonene med GC-MS, er det rimelig å anta at vanlig GC-MS ikke er tilstrekkelig for analyse av den fullstendige biooljen heller og en mer omfattende analysemetode kan være nødvendig.

For å danne et mer fullstendig bilde av biooljen ville det vært interessant å anvende mer avanserte analysemetoder. Et eksempel på dette ville vært GCxGC, som er en todimensjonal gasskromatografi hvor prøven analyseres i sekvens gjennom to ulike stasjonære faser. Dette gjør det mulig å identifisere et større spekter av komponenter i oljen. Analyse av de tidligere destillat fraksjonene for å undersøke hvilke komponenter som befinner seg her og finne ut om de kan brukes til et industrielt eller energi formål hadde også vært et godt steg i retning av bærekraftig bioolje. Spesielt siden disse komponentene trolig er enklere hydrokarboner og karbohydrater som stammer fra ikke-lignin bestanddelene av råstoffet.

For SPE fraksjonene ville bedre analyse av de senere fraksjonene gi bedre oversikt over hvilke bruksområder en slik separasjonsmetode kan ha for videre valorisering av biooljen. Den tredje fraksjonen er den definitivt største fraksjonen og en oversikt over hvilke komponenter denne fraksjonen omfatter, vil være essensiell informasjon for karakterisering av oljen og fraksjonene.

5.5 Anvendelse av bioolje som bærekraftig ressurs

Økonomi er et sentralt perspektiv og en grunnstein for all forskningen som gjøres på fornybar energi og teknologi. Økonomi er et så viktig aspekt fordi selv om en fornybar og bærekraftig teknologi har potensialet for å kunne erstatte etablert og forurensende teknologi og produkter,

vil implementasjon av denne teknologien verden over i stor grad avhenge av kostnadene ved denne teknologien. Det har ikke blitt utført noen økonomisk analyse i denne oppgaven, men det økonomiske perspektivet er likevel viktig for hvordan fremtiden til LtL-solvolyse ser ut. For at bioolje fra LtL-solvolyse skal kunne bli tatt i bruk som et miljøvennlig alternativ til fossil olje, er det nødvendig at prosessen for bioolje produksjonen er bærekraftig.

Resultatene fra denne serien med eksperimenter viser at et stort kvantum av høykvalitets bioolje kan produseres fra LtL-solvolyse med vann som reaksjonsmedium. Vann har en lav kostnad som gjør prosessen mer økonomisk og bruken av vann over andre løsemidler vil ha en lavere påvirkning på miljøet. Løsemidlene som benyttes for opparbeidingen, EtAc og THF, har relativt lav giftighet, men det er viktig at løsemiddelavfall tas hånd om på en trygg måte for å forhindre miljøskader.

SPE benytter seg av løsemidler for separasjon av forbindelser i oljen og i eksperimentene beskrevet i denne oppgaven er DCM benyttet, som er et halogenert løsemiddel og er derfor både giftig og miljøskadelig. DCM sammen med høyt forbruk av løsemidler generelt kan være en barriere for oppskalert bruk av SPE for fraksjonering av bioolje. Destillering benytter seg ikke av miljøskadelige løsemidler, men resultatene viser det ikke som en like effektiv metode for fraksjonering. Modenheten til metoder for fraksjonering av bioolje fra LtL-solvolyse er fremdeles lav og mer forskning er nødvendig.

Biooljene produsert fra LtL-reaksjonen består i stor grad av fenoliske forbindelser og har derfor en sammensetning som er høy i oksygen, som gjør at de ikke direkte kan erstatte fossil olje som drivstoff uten tap i energieffektivitet. Likevel har forbindelsene i biooljen molekylvekter og kokepunkter som overlapper med det vi finner i fossile oljer og det er derfor mange bruksområder hvor denne biooljen kan erstatte fossil olje. En av disse områdene er de aromatiske forbindelsene som ble nevnt i kapittel 1.5.2. Hvis verdifulle forbindelser som fenol og guaiacol kan separeres fra biooljen med forbedrede fraksjoneringsmetoder kan plast, legemidler og kjemikalier derivert fra fenoliske forbindelser bli produsert på en bærekraftig måte via LtL-solvolyse.

6 Konklusjon

Katalysert LtL-solvolyse produserer biooljer av høy kvalitet, men et varierende kvantum og resultatene er i stor grad avhengige av hvilke reaksjonsbetingelser som brukes. Biooljen bestod av en stor andel fenoliske komponenter. Reaksjonstemperaturene 305 °C og 350 °C har blitt undersøkt for reaksjoner med ulike katalytiske betingelser og det er 305 °C som gir høyest utbytte av både olje og koks for alle de undersøkte betingelsene.

De tre katalytiske betingelsene som er blitt sammenlignet er goethitt, ruthenium på alumina og ukatalysert LtL-solvolyse. Ruthenium har konstant gitt de høyeste utbyttene av olje, med 72,2 % olje ved 305 °C og 66,3 % olje ved 350 °C. Ruthenium har også produsert de laveste koksutbyttene med 10,7 % ved 305 °C og 8,2 % ved 350 °C. Goethitt har ikke produsert resultater som forventet og produserer bare et høyere oljeutbytte enn den ukatalyserte reaksjonen ved reaksjonstemperatur på 350 °C.

Ved evaluering av katalysatorene står ruthenium på alumina tydelig frem som en katalysator som gir veldig gode resultater i LtL-solvolyse i 5 L skala. Det lave oljeutbyttet fra reaksjonene katalysert med goethitt gjør at ukatalysert LtL-solvolyse står som et sterkere alternativ og utelukker goethitt som en effektiv katalysator.

Eksperimentene med destillering av biooljer ved enkel vakuumdestillering gav ikke de ønskede resultatene, men viste forskjeller mellom biooljene. Destillering viste ulikheter mellom de destillerbare andelene av biooljene, hvor reaksjonstemperatur var den viktigste variabelen. Alle biooljene produsert med en reaksjonstemperatur på 305 °C hadde ca. 41 % - 42 % destillerbar andel, som var det høyeste observert. Det var ikke mulig å produsere en stor grad av separasjon med enkel vakuumdestillering, men lavt kokende forbindelser var mulig å separere fra resten av biooljen. For bedre separasjon av forbindelser vil antakelig fraksjonert vakuumdestillering være en mulighet for videre eksperimenter.

Destilleringseksperimentene var plaget med tap av destillat, sannsynligvis via vakuumpumpen. Tapet skyldtes antagelig utilstrekkelig kjøling slik at destillat forlot kondensatoren i gassfase og ble trukket inn i vakuumpumpen. En kondensator som gir mer effektiv kjøling ville minimert dette problemet.

Fraksjonering med SPE hadde større suksess og flere fraksjoner ble produsert med stor grad av separasjon. Den høypolare tredje fraksjonen måtte sylileres før de kunne analyseres med

GC-MS og analysene av fraksjon 2 og 3 viser forskjeller i sammensetningen til fraksjonene. Fraksjon 1 og 4 ble ikke analysert på grunn av vanskeligheter. SPE er potensielt en god metode for separasjon av biooljer, men skalering av metoden kan være et problem for separasjon av større mengder bioolje.

Litteraturliste

- [1] International Energy Agency (2018)., Global Energy & CO₂ Status Report 2017. Paris: International Energy Agency.
- [2] World Energy Council (2013)., World energy scenarios: Composing energy futures to 2050. London: World Energy Council.
- [3] Ritchie, H.; Roser, M., Energy Production & Changing Energy Sources (2019).
Tilgjengelig fra: <https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources>,
[Sist besøkt, 22.06.2019]
- [4] Shahriar, S.; Topal, E., When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* **2009**, 37, 181-189.
- [5] Narbel, P. A.; Hansen, J. P.; Lien, J. R. (2014). Energy Technologies and Economics, 1. utgave. London: Springer, p. 19-26, 178-186.
- [6] Rosenzweig, C.; Iglesias, A.; Yang, X. B.; Epstein, P.; Chivian, E. Climate change and extreme weather events: implications for food production, plant diseases, and pests. *Global Change and Human Health* **2001**, 2:2, 90-104.
- [7] UN Environment Programme (2018)., Emissions Gap Report 2018. Nairobi: UN Environment Programme.
- [8] International Energy Agency. OECD gross electricity production by source, 1974-2016 (2017). Tilgjengelig fra: <https://www.iea.org/newsroom/energysnapshots/oecd-electricity-production-by-source-1974-2016.html> [Sist besøkt: 20.06.2019]
- [9] Creutzig, F. et al., Bioenergy and climate change mitigation: an assessment. *GCB Bioenergy* **2015**, 7, 916-944.
- [10] SSB. Bilparken (2019). Tilgjengelig fra: <https://www.ssb.no/transport-og-reiseliv/statistikker/bilreg> [Sist besøkt: 28.06.2019].
- [11] Norges Vassdrags- og Energidirektorat. Nasjonal Varedeklarasjon 2018 (2019). Tilgjengelig fra: <https://www.nve.no/energiforsyning/varedeklarasjon/nasjonal-varedeklarasjon-2018/?ref=mainmenu>. [Sist besøkt 29.06.2019]

- [12] Rogelj, J. et al. Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C. *Nature* **2016**, 534, 631-639.
- [13] Eneh, O. C. A review on petroleum: Source, Uses, processing, products and the environment. *Applied Sciences* **2011**, 11, 2084-2091.
- [14] Balat, M.; Ayar, G. Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends. *Energy Sources* **2005**, 27:10, 931-940.
- [15] Schobert, H. H. (2013). *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*, 1st edition. Cambridge: Cambridge University Press, p. 42-43, 62-65.
- [16] Wertz, J.; Bédué, O. (2013). *Lignocellulosic Biorefineries*, 1. Edition. Lausanne: EPFL Press, p. 14-19, 124-125, 241-242, 260-276, 420-436.
- [17] Wibetoe, G. (2014). Forbrenningsanalyse. Tilgjengelig fra: <https://snl.no/forbrenningsanalyse>. [Sist besøkt: 15.06.2019]
- [18] Barth, T., Conversion of a coal-fired power plant to bioenergy and biorefining. Oral Presentation at EUBCE 2019. [<http://www.eubce.com/>]
- [19] Demirbas, A. The importance of bioethanol and biodiesel from biomass. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy* **2008**, 3:2, 177-185.
- [20] Kleinert, M.; Barth, T., Phenols from Lignin. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, 31, No. 5, 736-745.
- [21] Barth, T.; Kleinert, M., Towards a Lignocellulosic Biorefinery: Direct One-step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1371-1379.
- [22] Halleaker, H.; Ghoreishi, S.; Barth, T., Formic Acid's role in Lignin to Liquid solvolysis. Innsendt til *Energies* **2019**.
- [23] 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.
- [24] Oregui Bengoechea, M.; Miletic, N.; Vogt, M. H.; Arias, P.L.; Barth, T., Analysis of the effect of temperature and reaction time on yields, compositions and oil quality in catalytic and non-catalytic lignin solvolysis with formic acid using experimental design. *Bioresource Technology* **2017**, 234, 86-98.

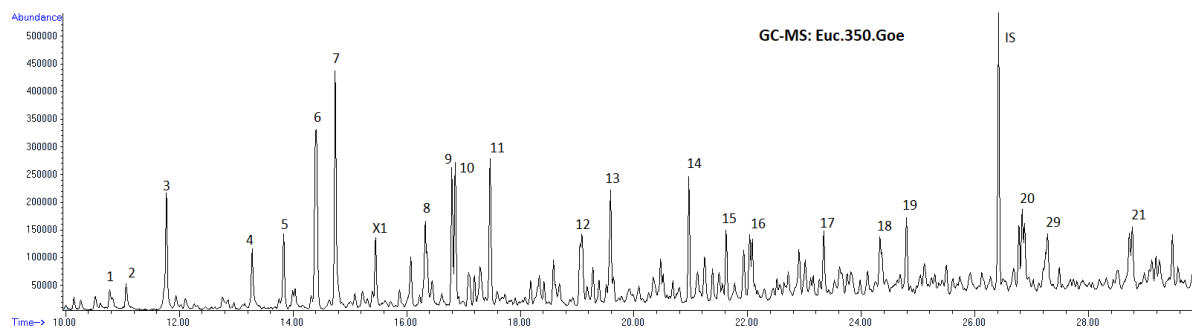
- [25] Kim, J. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A Review. *Bioresouce Technology* **2015**, 178, 90-98.
- [26] Cesari, L.; Canabady-Rochelle, L; Mutelet, F. Separation of phenols from ligninpyrolysis oil using ionic liquid. *Separation and Purification Technology* **2019**, 209, 528-534.
- [27] British Petroleum (2019). BP Statistical Review of world energy., London: British Petroleum.
- [28] European Parliament Press Release (2019). Parliament seals ban on throwaway plastics by 2021. Tilgjengelig fra: <http://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20190321IPR32111/parliament-seals-ban-on-throwaway-plastics-by-2021>. [Sist besøkt: 20.05.2019]
- [29] Graichen, F. et al. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. *Industrial Crops and Products* **2016**, 106, 74-85.
- [30] Løhre, C.; Laugerud, G. A.; Huijgen, W. J.; Barth, T., Lignin-to-Liquid-solvolyis (LtL) of organosolv extracted lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engieneering* **2018**, 6, 3102-3112.
- [31] Oregui Bengoechea, M.; Hertzberg, A.; Miletic, N.; Arias, P.L.; Barth, T., Simultaneous catalytic de-polymerization and hydrodeoxygenation of lignin in water/formic acid media with Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ as bifunctional catalysts. *Analytical and applied pyrolysis* **2015**, 113, 713-722.
- [32] Ghoreishi, S., Formic acid assisted liquefaction of lignin in water and ethanol, investigated for a 0,025 and a 5 L batch reactor: Comparisons of yields and compositionof the products. *Biomass and Bioenergy* **2019**, 124, 1-12.
- [33] Becker, H. et al. (1973)., *Organicum*. First english ed. Reading, MA: Addison Wesley Publishing Company, Inc., p. 42-59.
- [34] Borgund, A. E.; Barth, T., Normal phase high performance liquid chromatography for fractionation of organic acid mixtures extracted from crude oils. *Journal of Chromatography A* **2007**, 1149, 189-196.
- [35] Smil, V. (2016)., *Energy Trasitions: Global and National Perspectives*, 2nd edition. Santa Barbara, CA: Prager, Appendix A.
- [36] McNair, H. M.; Bonelli, E. J. (1968)., *Basic gas Chromatography*. 4th edition. Palo Alto, CA: Varian Instruments, p. 1-41.
- [37] Sheffield Hallam University (N/A). Gas Chromatography. Tilgjengelig fra: <https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>. [Sist besøkt: 20.06.2019]

- [38] Greibrokk, T.; Lundanes, E.; Rasmussen, K. E. (1994). Kromatografi. 3. utgave. Oslo: Universitetsforlaget AS. p. 25.
- [39] Reusch, W. (2013). Mass Spectrometry. Tilgjengelig fra: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/MassSpec/masspec1.htm>. [Sist besøkt: 18.06.2019]
- [40] National Institute for Standards and Technology (2018). NIST Chemistry Webbook. Tilgjengelig fra: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Sist besøkt: 30.06.2019]
- [41] Sigma Aldrich. 381152 – Ruthenium on Alumina, 5 wt. % loading, 10 g. 2019. Kjøpt fra: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/381152?lang=en®ion=NO> (Discontinued). [Sist besøkt: 30.06.2019]
- [42] Sigma Aldrich. 71063 - Goethite, 30-63 % Fe, 100 g. 2019. Kjøpt fra: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/71063?lang=en®ion=NO>. [Sist besøkt: 30.06.2019].

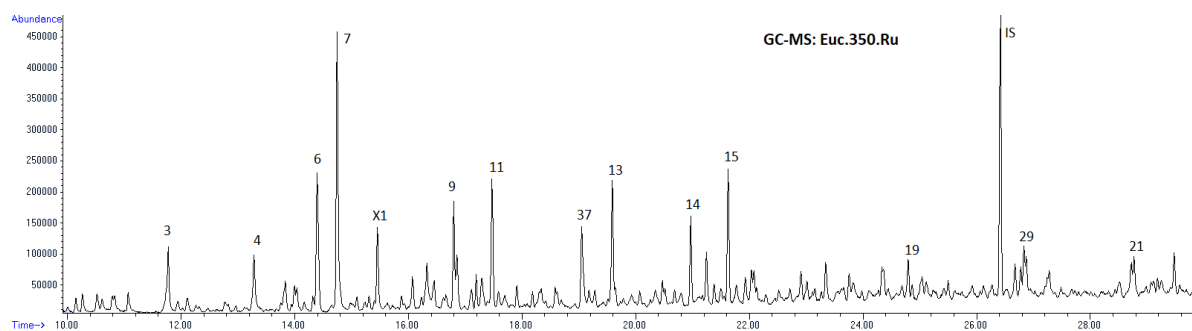
Vedlegg

Vedlegg A:

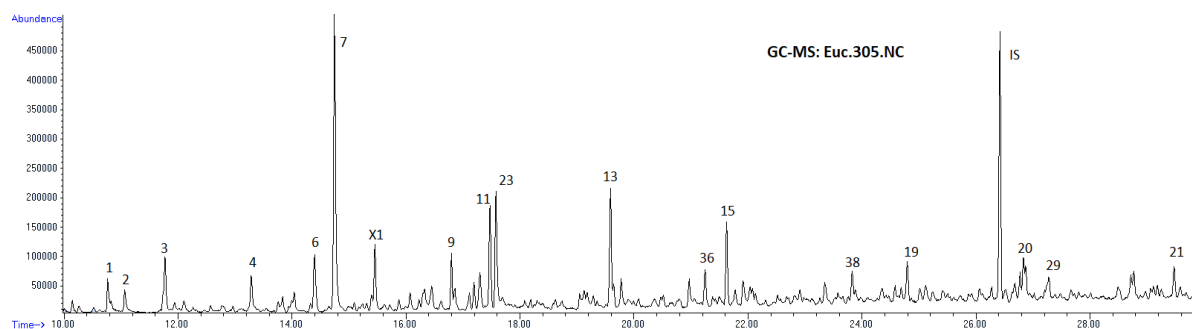
Kromatogram fra GC-MS av Biooljer.



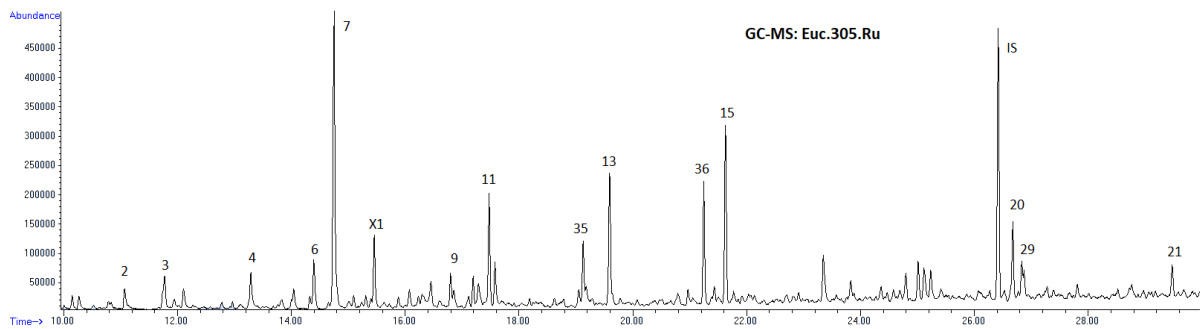
Figur A1: Kromatogram av Euc.350.Goe.



Figur A2: Kromatogram av Euc.350.Ru



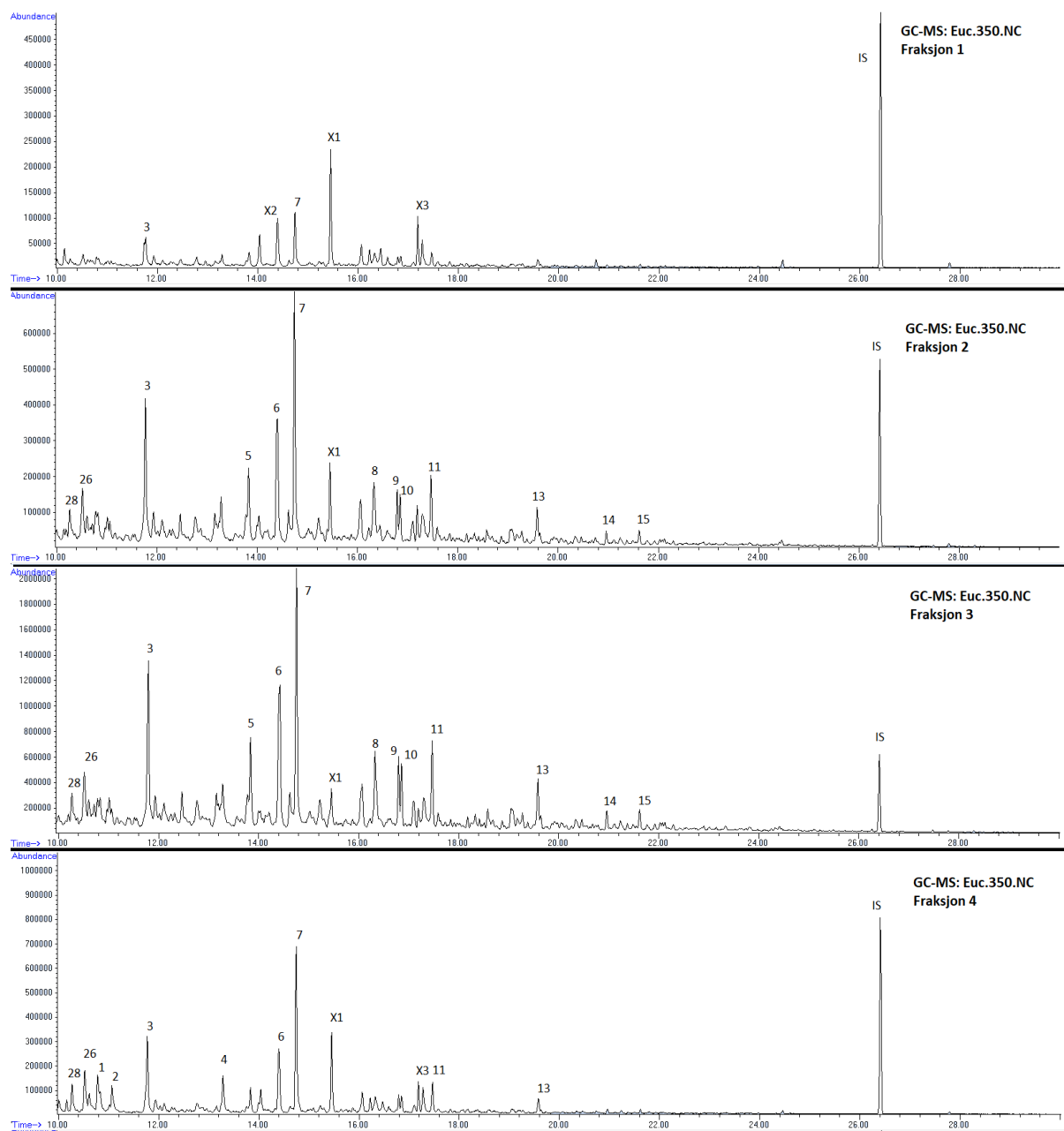
Figur A3: Kromatogram av Euc.305.NC



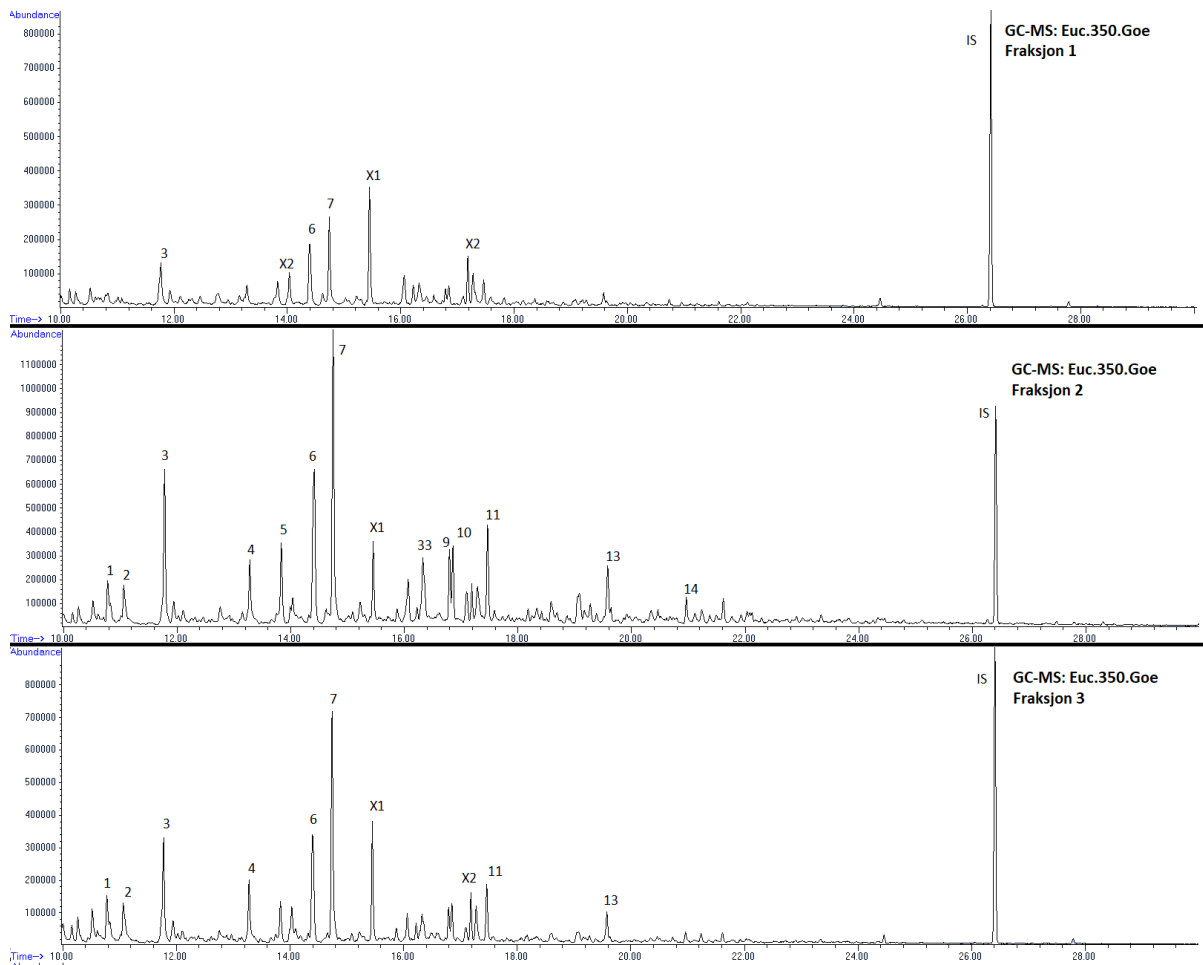
Figur A4: Kromatogram av Euc.305.Ru

Vedlegg B:

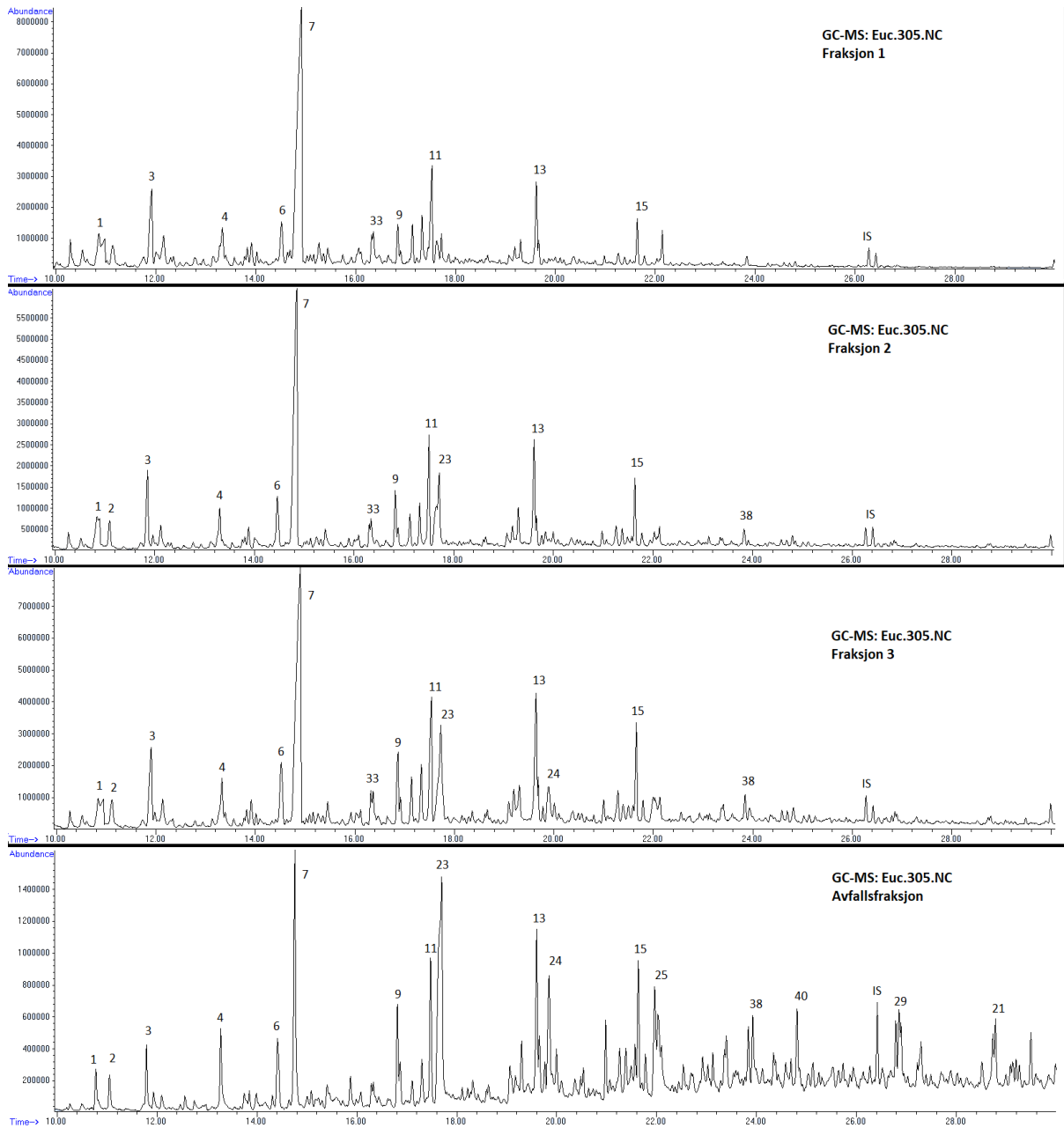
Kromatogram fra GC-MS av destillering av bioolje:



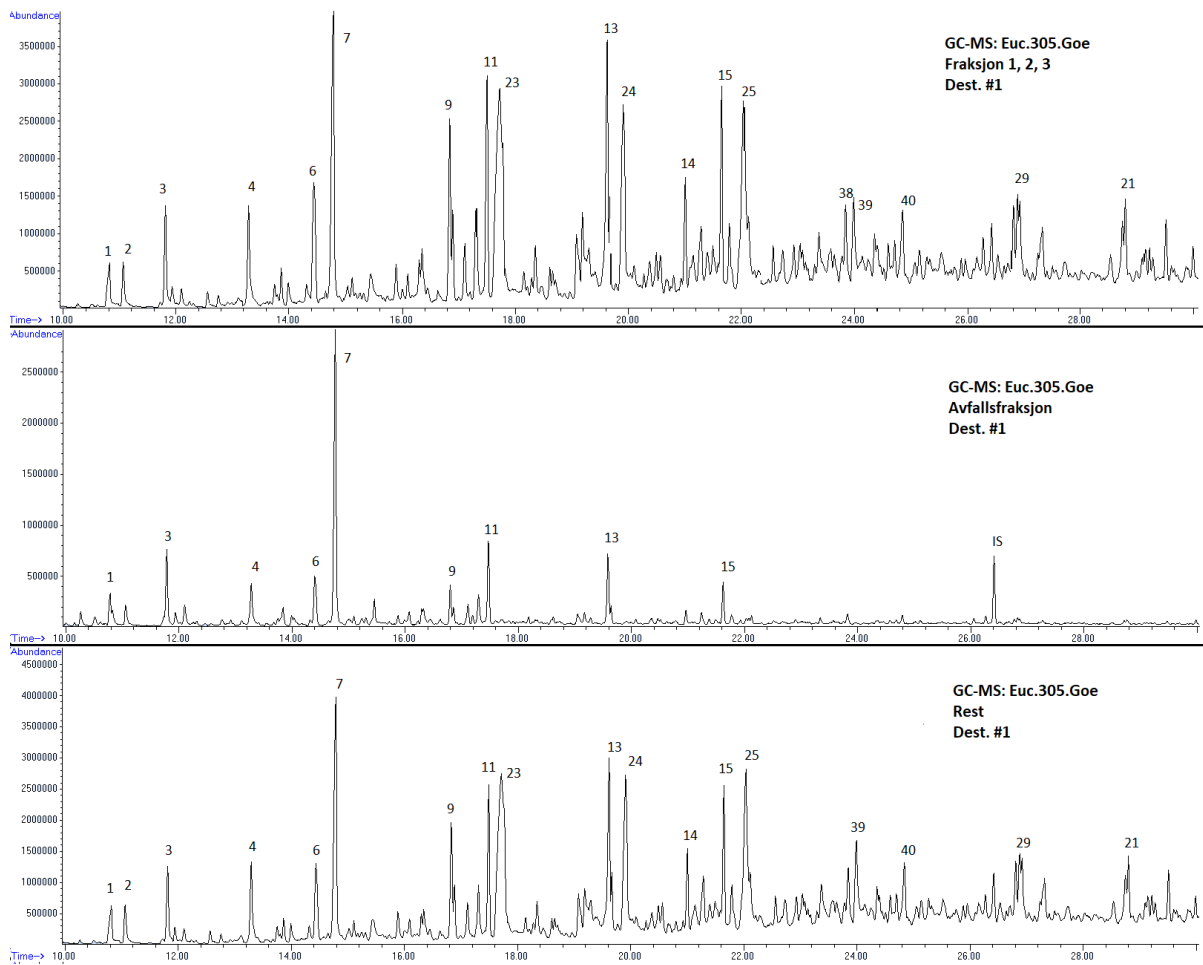
Figur B16: Kromatogrammer av fraksjoner fra destillering av Euc.350.NC



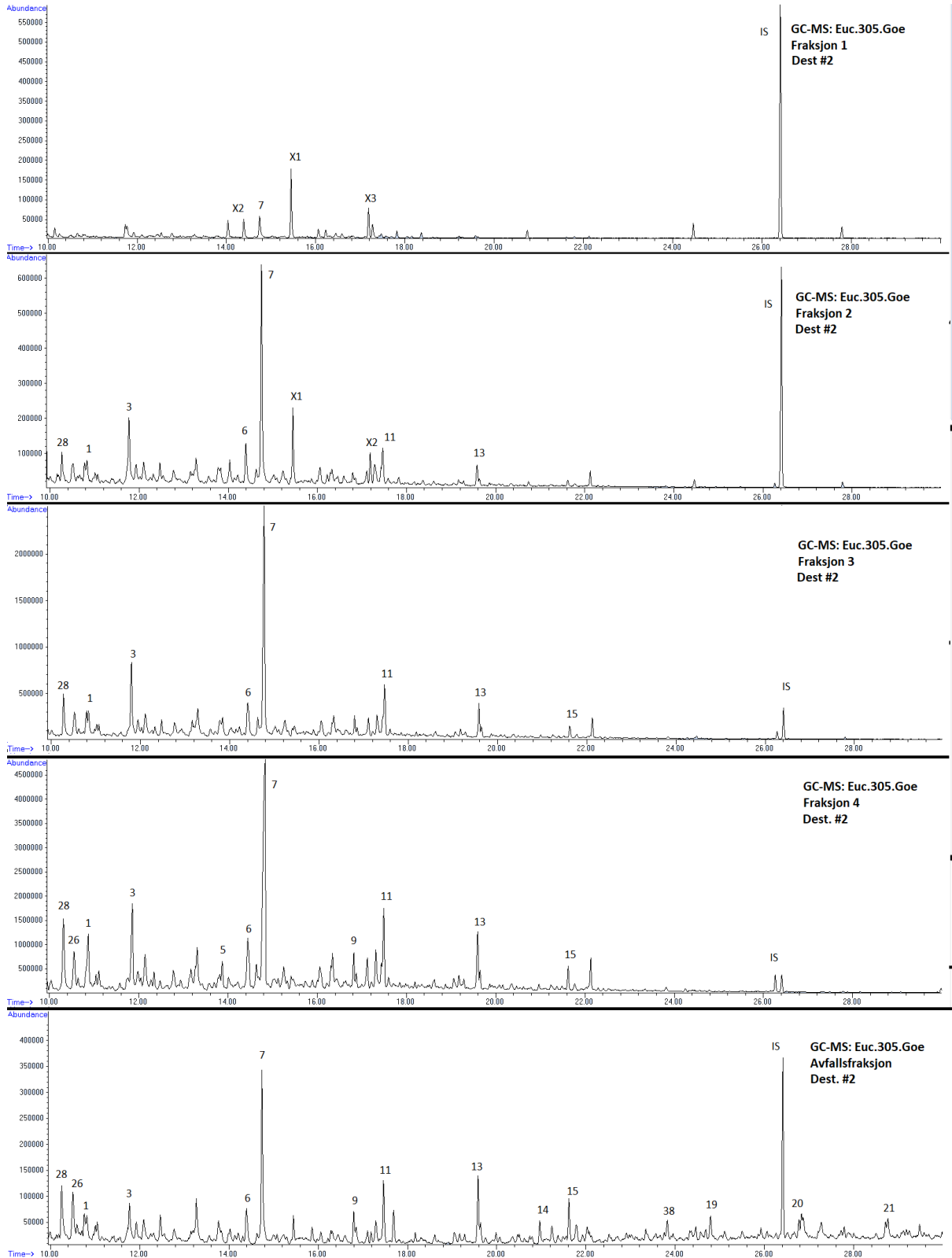
Figur B2: Kromatogrammer av fraksjoner fra destillering av *Euc.350.Goe*



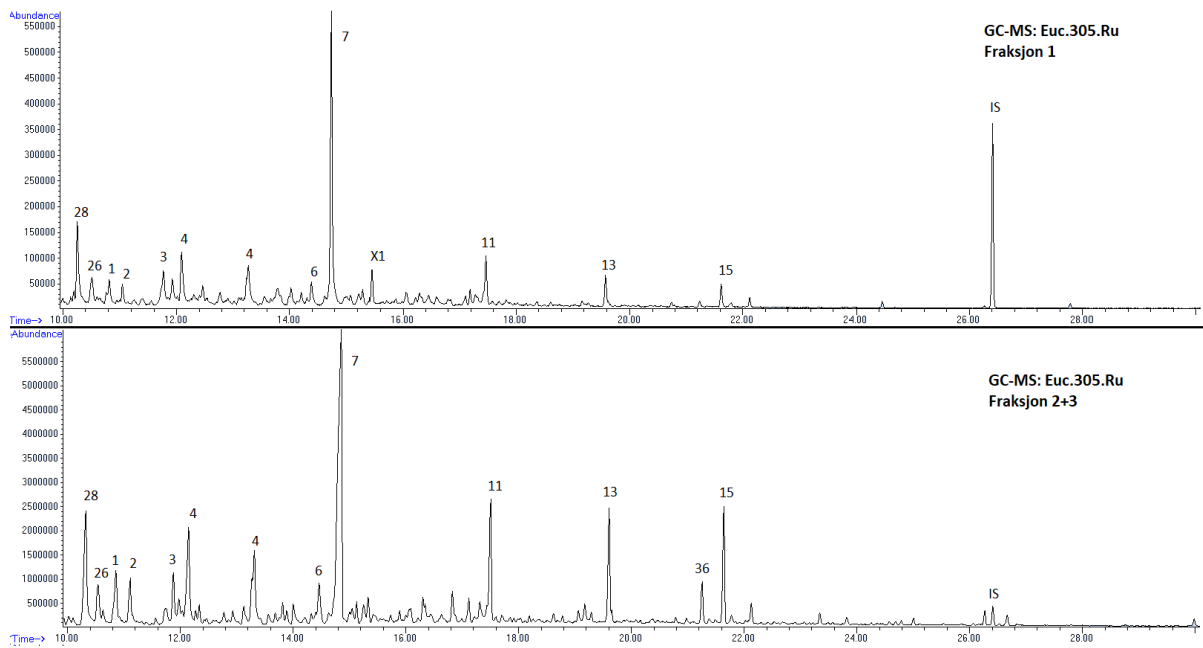
Figur B3: Kromatogrammer av fraksjoner fra destillering av Euc.305.NC



Figur B47: Kromatogrammer av fraksjoner fra destillering av Euc.305.Goe, forsøk 1.



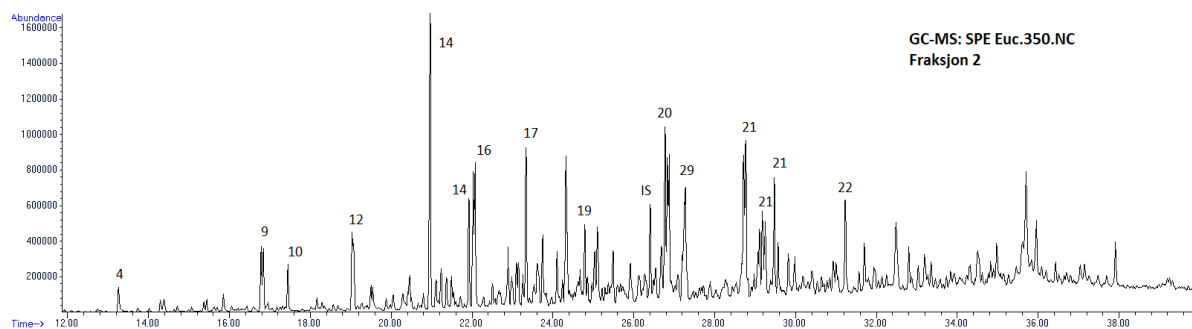
Figur B58: Kromatogrammer av fraksjoner fra destillering av Euc.305.Goe, forsøk 2.



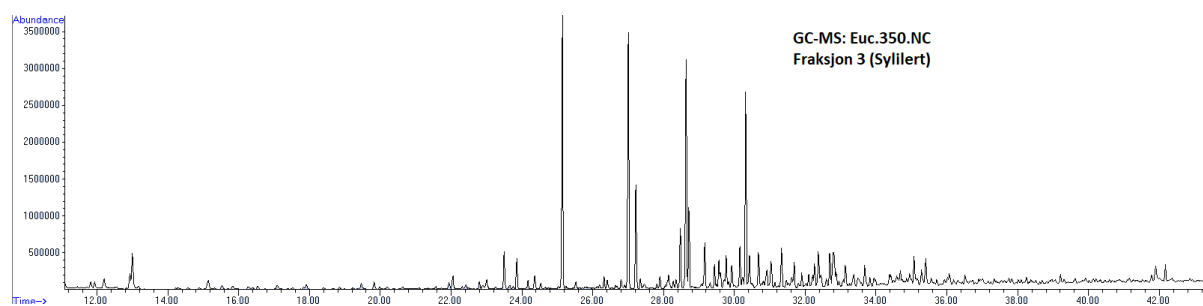
Figur B69: Kromatogrammer for fraksjoner fra destillering av Euc.305.Ru

Vedlegg C:

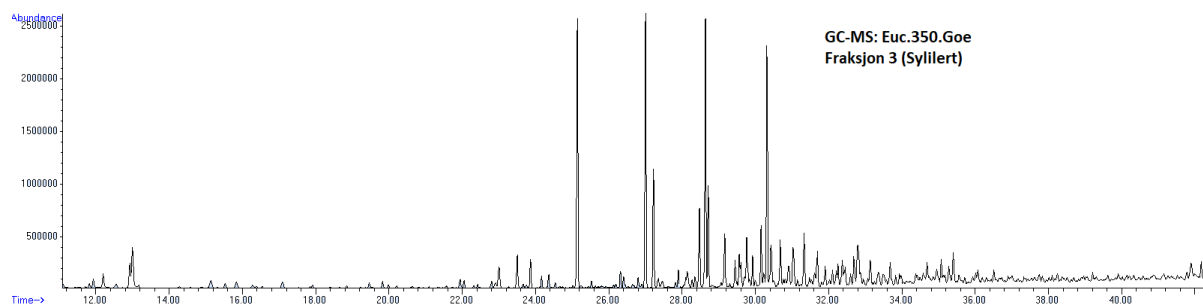
Kromatogram fra GC-MS av SPE fraksjonering:



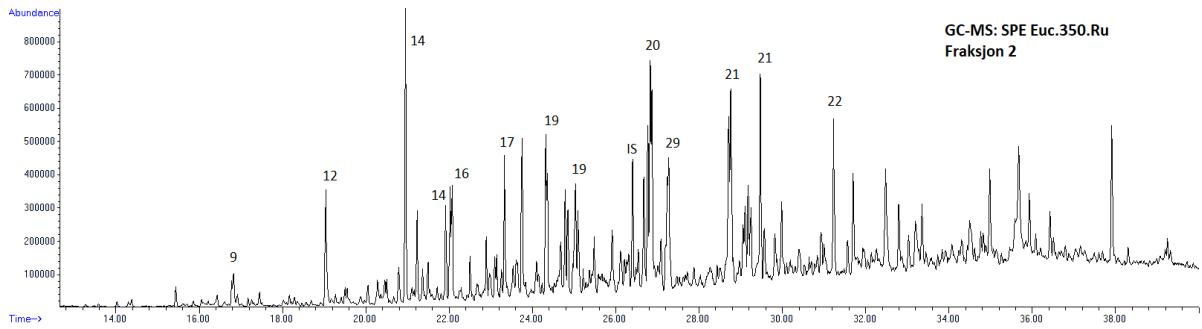
Figur C110: Kromatogram av SPE fraksjon 2 fra Euc.350.NC



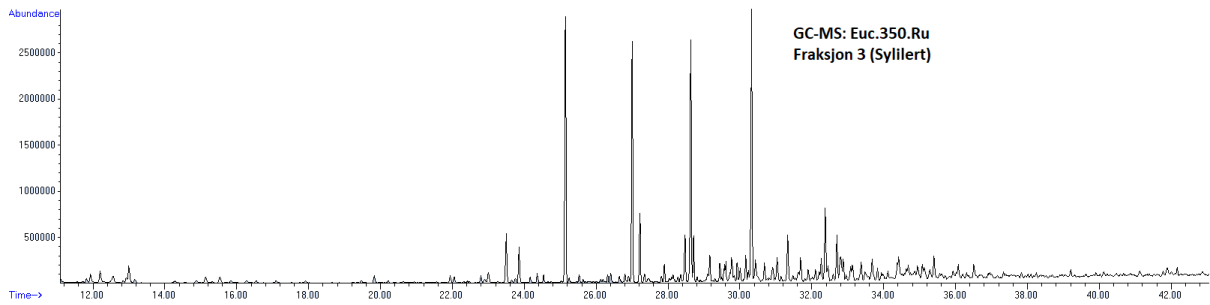
Figur C211: Kromatogram av SPE fraksjon 3 for Euc.350.NC, etter sylilering. (ikke analysert)



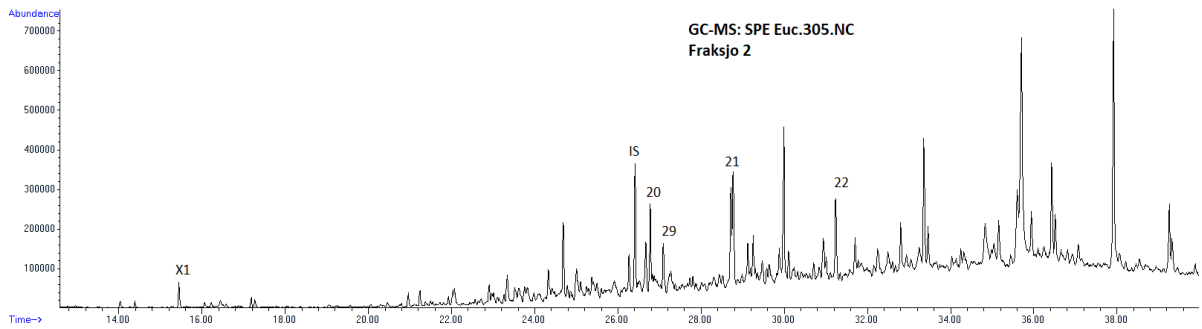
Figur C312: Kromatogram av SPE fraksjon 3 for Euc.350.Goe, etter sylilering. (ikke analysert)



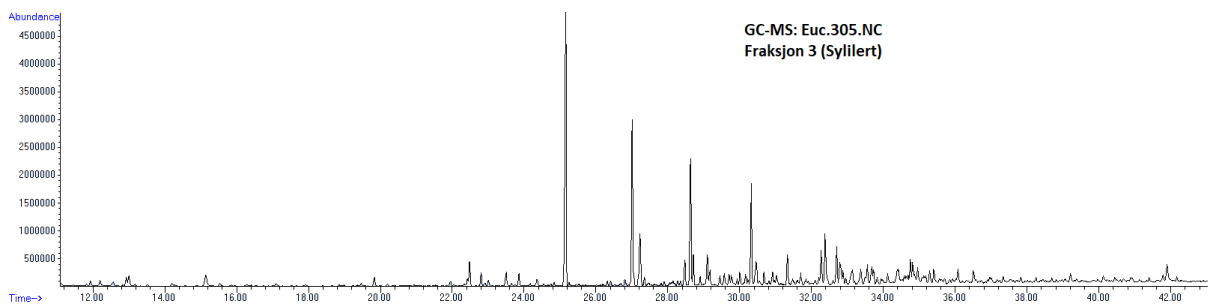
Figur C413: Kromatogram av SPE fraksjon 2 fra Euc.350.Ru



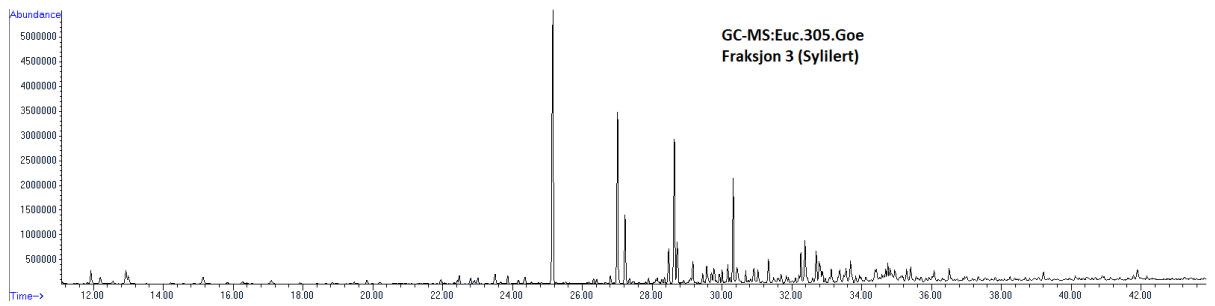
Figur C514: Kromatogram av SPE fraksjon 3 for Euc.350.Ru, etter sylilering. (ikke analysert)



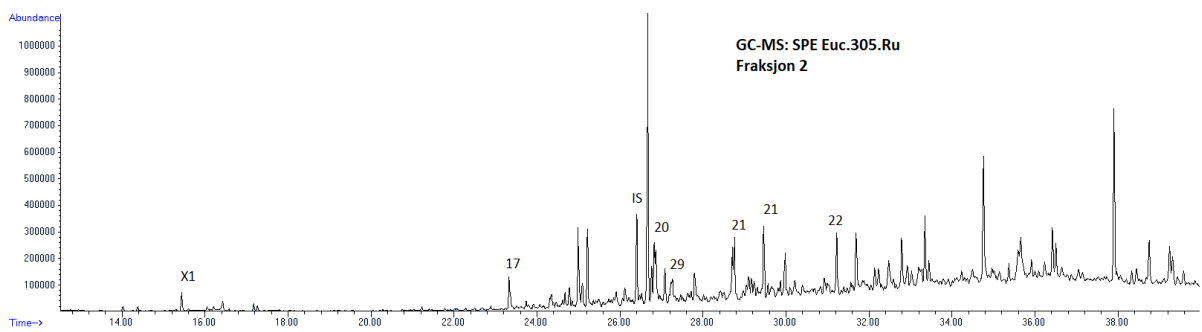
Figur C615: Kromatogram av SPE fraksjon 2 fra Euc.305.NC



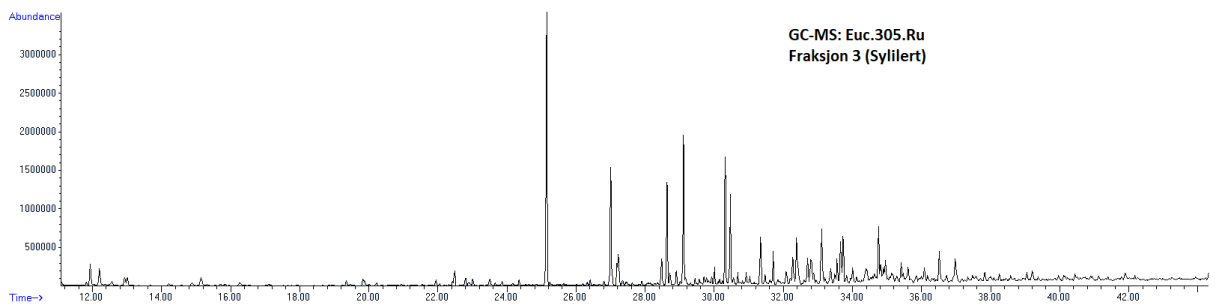
Figur C716: Kromatogram av SPE fraksjon 3 for Euc.305.NC, etter sylilering. (ikke analysert)



Figur C817: Kromatogram av SPE fraksjon 3 for Euc.305.Goe, etter sylilering. (ikke analysert)



Figur C918: Kromatogram av SPE fraksjon 2 fra Euc.305.Ru



Figur C1019: Kromatogram av SPE fraksjon 3 for Euc.305.Ru, etter sylilering. (ikke analysert)