

Hydrotermisk omdanning av biorest fra Bergen biogassanlegg og analyse av produkt ved EA, GC-MS, IR og NMR

Av

Maiken Lyssand Ødegaard



Masteroppgave i kjemi – fornybare drivstoff

Kjemisk institutt

Universitetet i Bergen

November 2019

SAMMENDRAG

Verdens energibehov og bruken av fossile brensler øker. Dette fører til økt interesse for fornybare og bærekraftige energikilder. Biomasse er, ved riktig og fornuftig bruk, et godt alternativ til en slik energikilde. Biomasse kan være råstoff for både drivstoff og fremstilling av kjemikalier.

Bergen biogassanlegg utnytter ressurser i avløpsslam fra lokale renseanlegg. Slammet omdannes til biogass under anaerobe forhold, og brukes som drivstoff i busser. Etter denne prosessen gjenstår det en biorest på som utgjør 60 % av startmaterialet. Bergen kommune ønsker å finne alternativer til lokal utnyttelse av denne bioresten.

Hydrotermisk omdanning (HTL) av biomasse konverteres til bioolje, faststoff (koks) og gass under høyt trykk og temperatur. Metoden er godt egnet til behandling av vått organisk materiale.

I denne oppgaven ble våt biorest omdannet under HTL-betingelser optimert for lignin (trevirke), med vann som reaksjonsmedium og maursyre som hydrogenonor. Produkter ble kvantifisert og analysert, med fokus på bioolje som produkt. Effekten av tilsatt vann som reaksjonsmedium og effekten av ulik årstid i avhenting av biorest ble undersøkt. Det ble også sett på betingelser som temperatur, varighet (tid) av oppvarming, tilsatt maursyre og tilsatt katalysator ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ved hjelp av multivariat dataanalyse. Innhold og kvalitet av bioolje og koks ble undersøkt ved elementanalyse og IR. Innhold av flyktige forbindelser i biooljen ble undersøkt ved GC-MS, og sammensetningen av ulike forbindelser ble undersøkt ved ^1H - og ^{13}C -NMR.

HTL av biorest gav oljeutbytte på 19,8 - 53,5 % (DAF), avhengig av ulike forsøksparametere. Forsøk utført ved 380 °C i 2 timer og med 1 ml tilsatt maursyre gav høyest oljeutbytte. Biooljer viste en tydelig deoksygenering og inneholdt hovedsakelig glykoler, fenoler, fettsyrer og steroler. Forsøk med tilsatt vann som reaksjonsmedium gav lavere koksutbytte, men en dårligere deoksygenering enn forsøk uten tilsatt vann. Biorest fra mars 2018 viste seg å gi høyere gjenvinning i form av både olje og koks samt en større deoksygenering av oljer sammenlignet med biorest fra november 2019.

Multivariat dataanalyse viste at temperatur var avgjørende faktor for høyt oljeutbytte og lavt koksutbytte. Katalysator påvirket oljeutbyttet negativt, og maursyre påvirket koksutbyttet negativt. Elementanalyse og NMR viste at tilsatt maursyre gav dårligere hydrogenering. NMR viste at dannelse av ulike strukturelle grupper i biooljen påvirkes av temperatur, tid og maursyre, mens katalysator hadde mindre å si.

Biorest som råstoff i hydrotermisk omdanning til bioolje gir lovende resultater med rom for videre optimalisering.

FORORD

Masteroppgaven ble utført ved Kjemisk institutt ved Universitetet i Bergen. Det har vært en utfordrende, men ekstremt lærerik periode med både opp- og nedturer. Mange personer har bidratt med sin tid og kunnskap til å hjelpe meg å skrive denne oppgaven.

Først og fremst vil jeg takke min dyktige og tålmodige veileder professor Tanja Barth, som alltid har vært tilgjengelig for spørsmål og veiledning. Du har gjort møtet med Universitetet i Bergen til en hyggelig og trygg opplevelse.

Takk til alle i forskningsgruppen for god hjelp og motivasjon gjennom studiet. Jeg vil spesielt takke Solmaz Ghoreishi (ph.d.) som har vært til stor hjelp og støtte både på lab og utenom. Jeg vil også takke Stian Hersvik Hegdahl (ph.d.), som har vært utrolig hjelpsom og tilgjengelig for alle spørsmål.

Andre personer som fortjener en takk er Inger Johanne Fjellanger for stor hjelp med elementanalyse og Bjarte Holmelid for opplæring i GC-MS-instrument og installering av programvare. Tusen takk til Jarl Underhaug, Hilde Vik Halleraker og Nils Åge Frøystein for god hjelp og rettleiding i NMR-spektroskopi. Og takk til Egil Nodland for stor hjelp innen multivariat dataanalyse og IR-spektroskopi.

Jeg vil også takke Kristine Akervold og Hilde Eide Hatland (ansatte i Bergen kommune) for informasjon og omvisning på Bergen biogassanlegg.

Tusen takk til samarbeidspartner og venninne Maren Paulsen som motiverte meg til å ta denne masterutdanningen og som har vært en stor støtte gjennom hele perioden. Til slutt vil jeg takke min familie og samboer Stian Lepsø m. familie for støtte, tålmodighet og oppmuntring undervegs. Dere har alltid hatt troen på meg.

FORKORTELSER

BSTFA	Bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid	TS	Tørrstoff
CDCl ₃	Deuterert kloroform	VS	Brennbart faststoff
CNG	Komprimert naturgass	1G	Første generasjon
DAF	Tørr askefri basis	2G	Andre generasjon
DMSO-d ₆	Deuterert dimetylsulfoksid		
EA	Elementanalyse		
EtAc	Etylacetat		
GC-MS	Gasskromatografi-massespektroskopi		
HTL	Hydrotermisk omdanning til væske (hydrothermal liquefaction)		
IR	Infrarød		
IS	Indre/intern standard		
LNG	Flytende naturgass		
LtL	Lignin to Liquid		
NMR	Kjernemagnetisk resonans		
NNP	Den norske NMR-plattformen		
PCA	Prinsipalkomponentanalyse		
PLS	Delvis minste kvadraters metode		
P1	Pilotserie 1		
P2	Pilotserie 2		
THF	Tetrahydrofuran		
TMS	Tetrametylsilan		
TOC	Totalt organisk karbon		

INNHOOLD

SAMMENDRAG	3
FORORD	5
FORKORTELSER	7
1. INNLEDNING	12
1.1 Energiforbruk og behov for bærekraftige, fornybare energikilder.....	12
1.2 Biomasse som energikilde	13
1.2.1 Første- og andregenerasjons biomasse	14
1.3 Biodrivstoff.....	14
1.4 Bergen biogassanlegg og biorest.....	16
1.5 Hydrotermisk omdanning til væske.....	18
1.6 Kjernemagnetisk resonans som analysemetode	19
2. MÅL FOR OPPGAVEN	20
3. METODE OG EKSPERIMENTELT	21
3.1 HTL	21
3.1.1 Metode	21
3.1.2 Eksperimentelt.....	22
3.2 Elementanalyse	24
3.2.1 Metode	24
3.2.2 Eksperimentelt.....	25
3.3 GC-MS.....	25
3.3.1 Metode	25
3.3.2 Eksperimentelt.....	26
3.4 IR	27
3.4.1 Metode	27
3.4.2 Eksperimentelt.....	29
3.5 NMR	29
3.5.1 Metode	29
3.5.2 Eksperimentelt.....	31
4. FORSØKSPLANLEGGING OG EKSPERIMENTELLE OPPSETT	33
4.1 Pilotserie 1	33
4.2 Pilotserie 2.....	33
4.3 Hovedserie.....	34
4.4 Multivariat dataanalyse	35
5. RESULTAT	38

5.1 Råstoff	38
5.2 Pilotserie 1	38
5.2.1 Resultat HTL	38
5.2.2 Resultat elementanalyse	40
5.2.3 Resultat GC-MS	42
5.3 Pilotserie 2	43
5.3.1 Resultat HTL	43
5.3.2 Resultat elementanalyse	46
5.4 Hovedserie	48
5.4.1 Resultat HTL	48
5.4.2 Resultat elementanalyse	53
5.4.3 Resultat GC-MS	54
5.4.4 Resultat IR	55
5.4.5 Resultat NMR	58
6. DISKUSJON	70
6.1 HTL – utbytter	70
6.1.1 Pilotserie 1	70
6.1.2 Pilotserie 2	71
6.1.3 Hovedserie	72
6.2 Elementanalyse	73
6.2.1 Pilotserie 1	73
6.2.2 Pilotserie 2	74
6.2.3. Hovedserie	75
6.3 GC-MS	76
6.3.1 Pilotserie 1	76
6.3.2 Hovedserie	76
6.4 IR	77
6.5 NMR	79
6.5.1 ¹ H-NMR	79
6.5.2 ¹³ C-NMR	80
7. KONKLUSJON	82
8. VIDERE ARBEID	83
LITTERATURLISTE	84
VEDLEGG	87
Vedlegg A: GC-MS kromatogram	87
Pilotserie 1	87
Hovedserie	89

Vedlegg B: Forbindelser identifisert ved GC-MS	94
Pilotserie 1	94
Hovedserie	96
Vedlegg C: IR-spekter.....	116
Oljeprøver	116
Koksprøver.....	121
Vedlegg D: NMR	126
NMR-prøver: Innveide mengder	126
¹ H-spekter.....	126
¹³ C-spekter.....	131

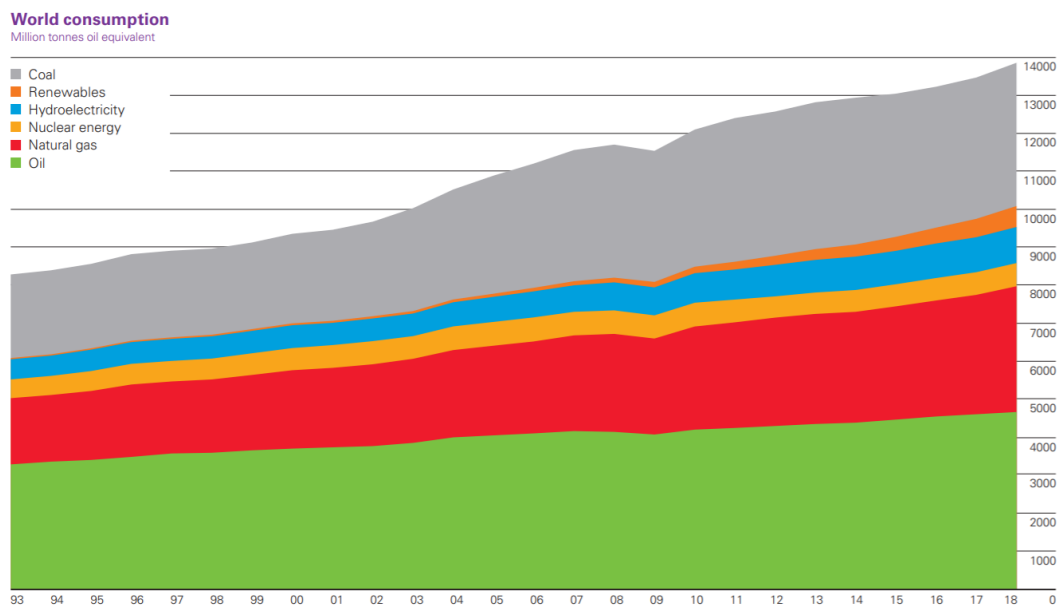
1. INNLEDNING

1.1 Energiforbruk og behov for bærekraftige, fornybare energikilder

Verdens energibehov øker stadig. Og med en økende populasjon vil ikke dette behovet minke med det første. BP Statistical Review of World Energy viser at energiforbruket på verdensbasis økte med 2,9 % i 2018, som nesten er en dobling av den gjennomsnittlige økningen på 1,5 % over det siste tiåret.

Dette er den raskeste økningen siden 2010. Data viser også at dette er en større økning enn antatt. Kina, USA og India stod til sammen for mer enn en tredjedel av den globale økningen i energiforbruket [1]. Mye av økningen i utviklingslandene er knytt til økt velferds- og utviklingsnivå. Derfor er det verken etisk eller holdbart å argumentere for begrensninger i energivæksten i utviklingslandene. Dette plasserer ansvaret for reduksjon i global energivækst hos de industrialiserte landene [2].

Når det gjelder drivstoff var naturgass hovedårsaken til energiforbruket og stod for mer enn 40 % av økningen. Karbonutslipp fra energibruk økte også med 2,0 %, som er den raskeste økningen på flere år. Økningen i karbonutslipp er i stor grad en direkte konsekvens av økningen i energivæksten [1].



Figur 1.1.1: Verdens energiforbruk, av BP Statistical Review of World Energy [1]

I 2018 økte alt energiforbruk av brensel, spesielt i form av naturgass og fornybare kilder [1]. Selv om energi fra fornybare kilder øker, viser figur 1.1.1 at det meste av forbruket fortsatt domineres av de fossile brenslene kull, olje og naturgass. Utnyttelse av fossile brenslere har vært avgjørende for den industrielle utviklingen, men skaper nå bekymringen på grunn av den store påvirkningen av klimaet. Forbrenning av fossile brenslere frigjør rundt 21 milliarder tonn karbondioksid hvert år [3]. Dette er i

tillegg til utslipp som allerede inngår i det naturlige kretsløpet og dermed bidrar dette til en økning av karbondioksid i atmosfæren. Disse utslippene blir sett på som den viktigste forklaringen på den store økningen av karbondioksid i atmosfæren siden førindustriell tid og til i dag. Karbondioksid er også en av de viktigste drivhusgassene, noe som gjør at den bidrar til betydelige klimaendringer [3]. Siden slutten av 1800-tallet har den globale gjennomsnittstemperaturen økt med om lag 0,8 °C, der mesteparten av økningen har skjedd etter 1950 [3]. FNs klimapanel mener at utslippene av klimagasser til atmosfæren med overveiende sannsynlighet har vært med på å skape global oppvarming [2]. Dersom en slik global oppvarming skjer for raskt vil ikke mennesker i utsatte deler av verden, dyreliv eller det biologisk mangfold rekke å tilpasse seg endringene, noe som kan få fatale konsekvenser. Dette øker behovet for grønnere energikilder.

En annen problemstilling av verdens avhengighet av fossilt brensel er at det ikke er en fornybar energikilde. Prosessen det tar fra forråtnede dyre- og planterester til å bli fossile brensler tar millioner av år. Derfor vil disse energikildene ikke kunne fornyes innafor et menneskelig tidsperspektiv, og må dermed betraktes som en ressurs som kan gå tom [4]. Dette øker ikke bare behovet for klimanøytrale energikilder, men også fornybare.

1.2 Biomasse som energikilde

Biomasse er en fellesbetegnelse for trær, planter og organisk avfall fra husholdninger, landbruk og industri. I teorien er alt biologisk materiale biomasse. Massen består av blant annet karbon og hydrogen, og har derfor stor energitetthet [5]. Materialet i biomassen er dannet i samtiden, til forskjell fra det organiske materialet i fossilt brensel. Energi fra biomasse, bioenergi, kan derfor anses som en fornybar energikilde [6].

Biomasse er rangert som den fjerde største energiressursen på jorda. Det er verken realistisk eller ønskelig å utnytte all biomasse, men potensialet er stort. I dag produseres ca. 15 % av verdens totale energiforbruk av biomasse og det er den største energikilden i utviklingsland, hvor den står for 35 % av forbruket [5].

Solen er hovedkilden til de fleste fornybare energikildene og det samme gjelder også for bioenergi, der sola er drivkraften bak fotosyntesen i planter. I fotosyntesen blir karbondioksid (CO_2) og vann (H_2O) omdannet til glukose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) og oksygen (O_2) ved hjelp av energi fra sollys. Dyr, mennesker, sopp og andre organismer som ikke driver fotosyntese, er avhengig av de energirike forbindelsene som plantene lager i fotosyntesen. Siden energien til å drive fotosyntesen kommer fra solen, man kan si at all energi lagret i planter kommer fra solen, og dermed er fornybar energi [7]. Bioenergi ansees også som CO_2 -nøytralt, da CO_2 som blir brukt av planetene i fotosyntesen, blir frigjort igjen når planten dør.

Likevel kan man ikke si at bioenergi er helt CO₂-nøytralt, da det krever mye energi å få omgjort biomasse til energi. På den andre siden er biomasse helt klart mer miljøvennlig enn fossile energikilder [8].

Det finnes mange ulike måter å utnytte biomasse på. Mennesker har utnyttet biomasse så lenge de har eksistert i form av lys og varme, og bioenergi kan anees som menneskets første energikilde. I dag er det mulig å produsere elektrisk kraft, flytende biodrivstoff, biogass og hydrogen fra biomasse. I tillegg kan man fremstille ulike kjemikalier fra biomasse, i stedet for fossile kilder [8]. Biomasse er og den eneste fornybare kilden til karbon, som er grunnlaget for at den kan brukes til produksjon av fornybart drivstoff og kjemikalier. Biodrivstoff anses som et lovende alternativ til dagens fossile drivstoff ettersom det har potensial til å erstatte de fossile drivstoffene innenfor den eksisterende infrastrukturen for energiforsyning [9].

1.2.1 Første- og andregenerasjons biomasse

Begrepet biomasse omfatter veldig mange ulike ressurser og bruken av biomasse til drivstoff er kontroversielt. Biomasse kan deles inn i ulike kategorier basert på hvilke råstoff som er benyttet, men også etter produksjonsmetode. Første generasjons biomasse (1G), eller konvensjonell biomasse, er biomasse fra matvekster som for eksempel raps-, soya- og palmeolje. Utnyttelse av 1G biomasse er etablerte metoder, som for eksempel biodiesel produsert av raps og bioetanol produsert av sukker [10]. Ulempen med det er at biomassen som blir brukt krever store areal og mye vann. I tillegg konkurrerer den med matressurser til både dyr og mennesker. Etablering av plantasjer medfører ofte avskoging av sårbar regnskog og våtmarker. I tillegg krever industriell drift og behandling av råvarene mye energi. På grunn av disse sosioøkonomiske konsekvensene av 1G biomasse har fokuset blitt flyttet til andre typer biomasse.

Andregenerasjons biomasse (2G), også kalt avansert biomasse, er biomasse fra avfallsprodukter fra for eksempel matproduksjon eller skogbruk. 2G biomasse er altså ikke råstoff som kan utnyttes som mat eller dyrefor og er dermed bedre for miljøet. Biodrivstoff kan lages av trevirke, som «lignocellulosic» bioetanol og syntetisk diesel etter gassifisering og Fischer-Tropsch syntese samt «biomass-to-liquid» (BTL) [11, 12]. Prosessene for utnyttelse av 2G biomasse er dyrere og mer komplekse en de for 1G biomasse, og de er ikke like godt etablerte [9].

1.3 Biodrivstoff

Biodrivstoff er drivstoff som er framstilt av biomasse. Vanligvis kan biler som er laget for bensin tåle 5 % bioetanol, men en dieselmotor kan tåle 7 % biodiesel. Man kan også kjøpe biler som er ferdig tilpasset biodrivstoff. Grunnen til at biodrivstoff er aktuelt i dag, er fordi teknologien bak batteribiler foreløpig ikke har kommet langt nok til å erstatte vanlige bensinbiler. I fremtiden ser man for seg en

kombinasjon av begge deler, der biodrivstoff brukes til lange kjøreturer, mens el-biler brukes til kortere distanser [13].

Bioetanol

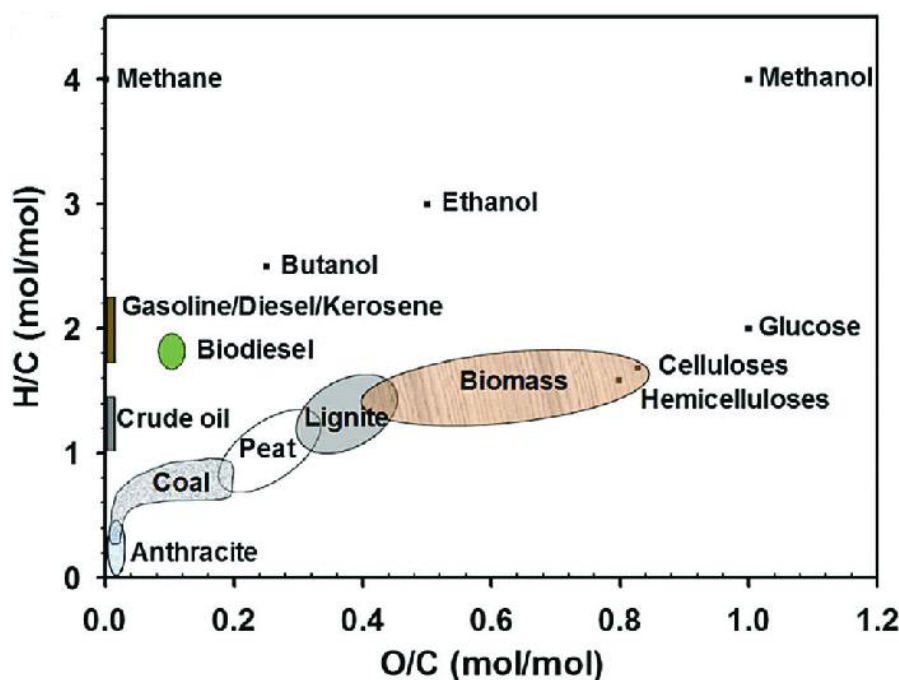
Etanol egner seg godt som drivstoff og brukes som flytende drivstoff, enten blandet eller som erstatning for bensin. Når etanol ikke er fremstilt fra fossilt brensel kaller man det bioetanol. Det er enkelt å konvertere bensinmotorer til etanolsdrift. Etanol har like høy energitetthet som diesel, men den har mindre partikkelutslipp [13]. Bioetanol kan lages av suktermolekyler, hovedsakelig glukose, og mais (stivelse) gjennom fermentering. Det gjenstår flere utfordringer som må løses før bioetanol kan bli fullt akseptert og utvidet i storskala til biodrivstoff, som blant annet areal og vannressurser og «food vs. fuel» spørsmålet [14].

Biodiesel

Biodiesel er per dags dato hovedsakelig fremstilt av planteoljer (soya og raps), eller annet biologisk basert fett gjennom forestring. Fett og olje er estere, lange fettsyrer bundet sammen av glyserol i en esterbinding. Når alle de tre hydroksylgruppene i glyserol er bundet sammen med fettsyrer, kalles det for triglyserid. Ulike triglyserid dominerer i planteprodukt, og defineres som olje og fett ettersom hvilken fase de er i ved romtemperatur. Når disse triglyseridene går gjennom en transesterifisering i nærvær av en alkohol, som oftest metanol, dannes fettsyre metyl estere (FAME) også kjent som biodiesel. Glyserol er et biprodukt fra denne reaksjonen og kan utnyttes til andre formål [14]. Biodiesel kan brukes direkte som drivstoff, uten blanding med annet drivstoff. Egenskapene til biodiesel er svært lik vanlig diesel, noe som er gunstig med tanke på konvertering av vanlige dieselmotorer [13].

Biogass

Biogass er den minst omstridte og mest miljøvennlige biodrivstoffet i industriell skala i dag. Biogass blir produsert gjennom anaerob gjæring av vått organisk avfall, som for eksempel kloakkslam eller matavfall som pumpes inn i en gasstett reaktor (forrhåningstank) og varmes svakt opp. Det organiske materialet blir brutt ned av bakterier som lever uten tilgang på oksygen. Bakteriekulturen er naturlig forekommende bakterier, som etter noen ukers eller måneders oppstart er tilpasset det enkelte anlegg. Ved denne nedbrytningsprosessen dannes det biogass, som består av 60 % metan og ca. 40 % karbondioksid, i tillegg til en næringsrik biorest som kan blant annet brukes som gjødsel til landbruk [13, 15]. Etter fjerning av forurensinger er biometan, rent kjemisk, det samme som naturgass, og kan brukes som drivstoff enten som flytende naturgass (LNG) eller som komprimert naturgass (CNG) [16]. I Norge går omtrent 350 busser på biometan (2016). Gitt at de kjører til sammen 70 000 kilometer i året gir dette en klimagevinst på over 30 000 tonn CO₂. Biogass bidrar altså til stor klimagevinst, da veitrafikk er en av Norges største kilder til klimagassutslipp i dag [17].



Figur 1.3.1 Van Krevelen diagram av ulike drivstoff [18]

1.4 Bergen biogassanlegg og biorest

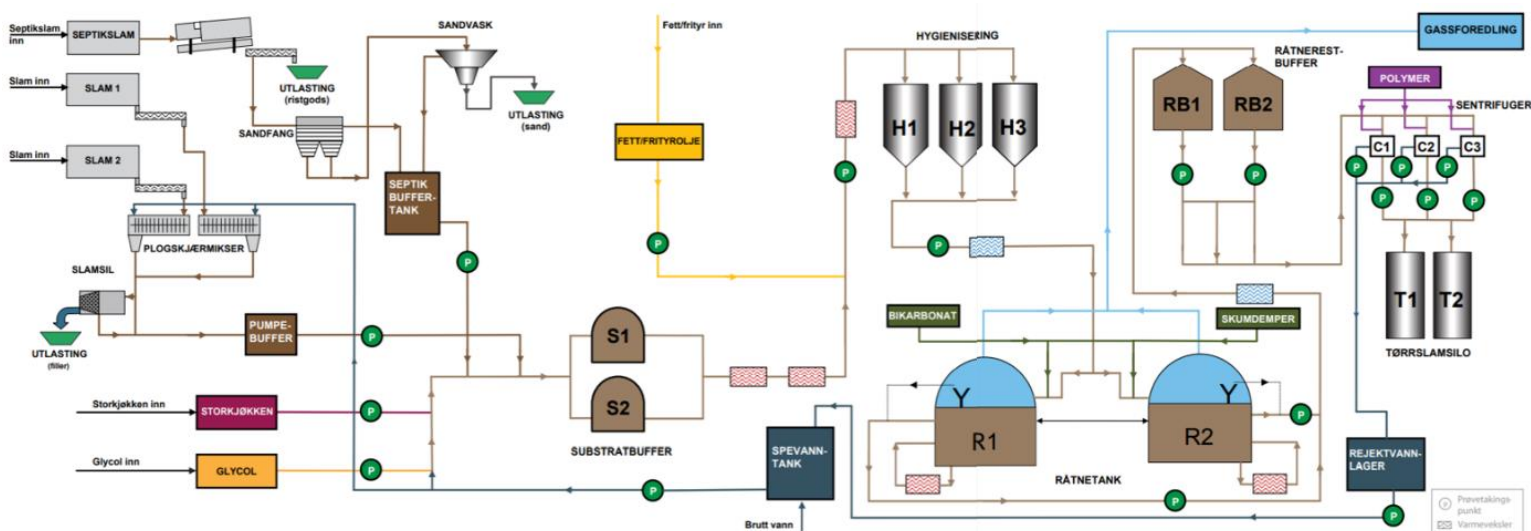
Bergen biogassanlegg i Rådalen er bygget som et sentralt slambehandlingsanlegg og utnytter ressursene i slammet fra avløpsrenseanleggene og septiktankene som er lokalisert i Bergen kommune. Anlegget hadde driftsstart i 2016, og ble først og fremst bygget som et slambehandlingsanlegg da byens renseanlegg ble oppgradert til sekundærrensing i 2012-2015. Anlegget tar imot avvannet slam fra fem forskjellige renseanlegg i kommunen, der to av renseanleggene driver med biologisk rensing, to med kjemisk rensing og ett rent kjemisk anlegg. I tillegg tar anlegget imot septik og fett fra fettutskillere og avløpsrenseanlegg. Anlegget er også dimensjonert for å kunne ta imot matavfall fra storhusholdninger og har periodevis gjort dette.

Slammet fra renseanleggene ankommer biogassanlegget i avvannet form, med 17 – 27 % TS. På biogassanlegget blir dette slammet fortynnet ut igjen til ca. 6 % TS. Alt innkommende slam og septik blir pumpet til substratbuffertanker for midlertidig lagring, under omrøring. Deretter blir slammet pumpet til hygieniseringstanker for hygienisering ved pasteurisering. Hver batch slam holder da en temperatur på 70 °C i minst en time for å drepe parasitter og skadelige mikroorganismer, i henhold til gjødselvereforskriften. Fett doseres og tilsettes hver batch, men blandes ikke med det andre slammet i substratbuffertankene. Hygieniseringen er en kontinuerlig prosess, med tre tanker som hver bruker en time på fylling, en time på holding og en time på tømning. Etter hygieniseringen senkes temperaturen i slammet til ca. 55 °C og pumpes direkte inn i råtnetankene. Biogassanlegget i Rådalen har to

råtnetanker. Der skjer det en anaerob termofil utråtning (ca. 55 °C under kontinuerlig omrøring) av det organiske materialet. Gassen tas ut på toppen av tankene og går videre til et gasslager før oppgraderingsanlegget, der den oppgraderes til biometan med CNG-kvalitet og brukes som drivstoff i bussene rundt om i Bergen.

Innmating og utmating av slam i råtnetankene er en kontinuerlig prosess, der oppholdstiden for slammet i tankene er mellom 12 – 20 dager. Slammet som pumpes ut kjøles ned, for å bremse råtneprosessen, og pumpes videre til råtnebuffertanker. Deretter pumpes det videre til sentrifuger der det tilsettes polymerer for å bedre avvanningen, og sentrifugeres til ca. 27 % TS. Det er dette utråtnede slammet som kalles biorest.

Bioresten tilfredsstiller kravene i forskriftene slik at den kan benyttes på kornareal og grønt-områder. Vannet som tas ut fra sentrifugene, resirkuleres og brukes på nytt til fortynning av innkommende slam [19]. På denne måten opprettholdes en sirkulær økonomi, der man utnytter restene fra biogassproduksjonen til videre formål.



Figur 1.4.1 Forenklet flytskjema av Bergen biogassanlegg i Rådalen [19]

Bergen kommune har i dag ikke funnet et tilstrekkelig lokalt marked for bioresten som utgjør 60 % av startmaterialet i biogassanlegget. 25 % av bioresten brukes i dag som jordforbedring på Vestlandet, mens 75 % brukes som gjødsel på kornåkere på Østlandet. Det er utfordrende å finne bruksområder på Vestlandet og mesteparten av bioresten fraktes derfor over lengre avstander, som påfører fraktkostander. Det arbeides derfor med å finne flere lokale bruksområder for bioresten. Biorest fra avløpsslam har også begrensninger knyttet til bruk, da fosforet i bioresten kan binde tungmetaller, organiske miljøgifter og fellingskemikalier som blir brukt [20, 21].

På grunnlag av dette er det satt i gang et samarbeid mellom Bergen kommune og Universitetet i Bergen for utnyttelse av biorest, som ledes av Tanja Barth ved Kjemisk institutt. Samarbeidet går ut på forskning av utnyttelse av biorest fra biogassanlegget i Rådalen til produksjon av fornybare drivstoff og kjemikalier og/eller biokull. En slik utnyttelse vil gi en veldig stor miljøgevinst da bioresten ellers må deponeres under strenge betingelser.

1.5 Hydrotermisk omdanning til væske

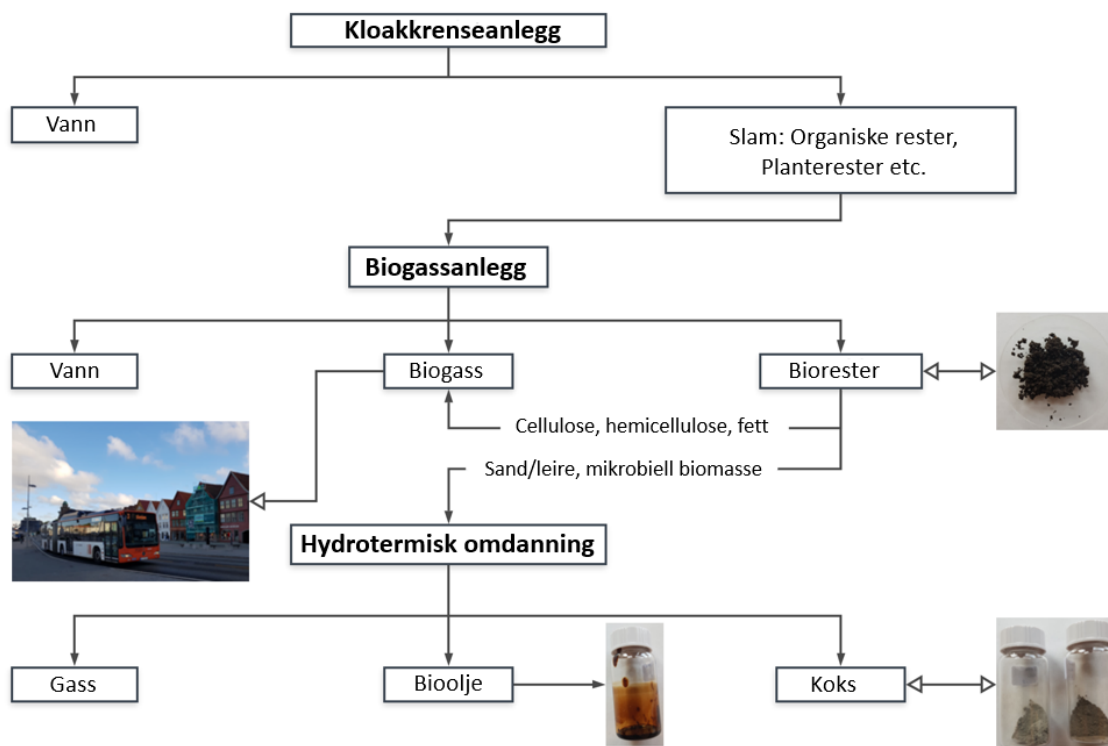
Det finnes ulike måter å konvertere biomasse til energibærere. Metoden som blir brukt i denne oppgaven er hydrotermisk omdanning til væske (HTL). HTL er en konverteringsprosess som finner sted i flytende fase ved bruk av vann som reaksjonsmedium. I løpet av prosessen brytes råstoffet ned til faststoff, en flytende fase som består av både en vannfase og en oljelignende fase samt en liten mengde gass. HTL er ideelt for behandling av våt biomasse, fordi man kan oppnå store energibesparelser ved å unngå tørkettrinnet som er nødvendig i konvensjonelle termiske prosesser [22]. Samtidig kan man behandle store mengder organisk avfall i en kontinuerlig prosess.

I naturen tar det millioner av år å konvertere vått organisk materiale til hydrokarboner, og det kreves høy temperatur og høyt trykk. Etterligning av denne hydrotermiske prosessen betyr [16]:

- Tørking av råstoff er ikke nødvendig.
- Høy temperatur (250 – 400 °C) og høyt trykk (30 – 300 bar) for å holde vannet i væskefase eller i en superkritisk fase (374 °C - 221 bar).
- Varighet av behandlingen kan variere avhengig av type produkt ønskelig (minutt – timer).
- Katalysator kan anvendes for å favorisere spesifikk type produkt.

HTL-metoden har blitt mye benyttet i forskningsgruppen, som jobber med hydrotermisk omdanning av lignin fra plantebiomasse (trevirke) til bioolje (LTL), med vann som reaksjonsmedium og maursyre som hydrogendonor. Lignin er den mest stabile polymeren i plantematerialet, mens karbohydrater og fett er mye lettere nedbrutt. Dermed er det sannsynlig, selv etter anaerob nedbrytning av slammet, at bioresten inneholder mye lignin, og at de etablerte metodene for konvertering av lignin også egner seg godt til konvertering av biorest.

Det er få rapporterte resultater fra HTL av biorest, men en ganske nylig artikkel om HTL av biorest i Vancouver, Canada rapporterer et utbytte på 34,4 % bioolje. Forsøkene er gjort i et gjennomstrømmende system med 16 % TS i vann, uten tilsatt maursyre, i temperaturområdet 332 – 358 °C. Resultatene ansees som lovende [23].



Figur 1.5.1 Flytskjema av prosessen fra rensning til produkter fra HTL (av Stian H. Hegdahl)

1.6 Kjernemagnetisk resonans som analysemetode

Biomasse består av komplekse blandinger av ulike forbindelser noe som gjør det utfordrende å finne gode analysemetoder. Kjernemagnetisk resonans (NMR) er en spektroskopisk analysemetode som har vist seg å være viktig i analyse av blant annet lignin, cellulose og lipider. Mange av de strukturene vi kjenner til i dag av biopolymerer, spesielt lignin, ble funnet ved NMR [24]. NMR har mange bruksområder og kan brukes til både kvalitative og kvantitative analyser og kan gi nøyaktig informasjon om strukturer og kjemiske omgivelser i molekyl. NMR kan anvendes på faste stoffer, flytende krystaller, væsker og løsninger [25].

NMR ble brukt som en av analysemetodene i denne oppgaven, da den gir mulighet til å analysere og kvantifisere hele biooljeprøver, i motsetning til andre analysemetoder som GC-MS der bare flyktige forbindelser i en prøve kan analyseres. NMR er også godt egnet for identifikasjon av ulike kjemiske grupper og analyse av sammensetninger i komplekse blandinger i tillegg til rask og enkel prøveforberedelse [26].

2. MÅL FOR OPPGAVEN

Denne oppgaven skal undersøke muligheter for utnyttelse av biorest til ulike energiformål. Målet er å skaffe et helhetlig bilde av innhold i produkter og mengder fra hydrotermisk omdanning av biorest, med fokus på bioolje som produkt. Betingelser som blir brukt tar utgangspunkt i forsøk med lignin som råstoff og er ikke optimalisert for biorest, som er kjemisk forskjellig fra lignin.

Det skal etableres en baselinje av data på direkte konvertering av våt biorest, der vann benyttes som reaksjonsmedium og maursyre som hydrogenonor. Effekten av tilsatt vann som reaksjonsmedium skal undersøkes og biorest fra ulike årstider skal benyttes, og sammenlignes for utbytter og kvalitet (hydrogenering og deoksygenering). Deretter skal betingelser for utbytter optimaliseres med hensyn på temperatur, tid, tilsatt maursyre og tilsatt katalysator.

Kvalitet og innhold i koks og bioolje undersøkes ved elementanalyse og IR. Innholdet av flyktige forbindelser i bioolje skal undersøkes videre ved GC-MS. Sammensetning av ulike forbindelser i bioolje undersøkes ved ^1H - og ^{13}C -NMR, med hensyn på temperatur, tid, tilsatt maursyre og tilsatt katalysator.

3. METODE OG EKSPERIMENTELT

3.1 HTL

3.1.1 Metode

Hydrotermisk omdanning (HTL) er metoden som ble brukt i konverteringen av biorest til bioolje. Metoden går ut på at våt biorest, maursyre (hydrogendonor) og vann (reaksjonsmedium) blir varmet opp i en lukket reaktor under høyt trykk og temperatur. Produktene fra reaksjonen er en flytende fase, faststoff og litt gass. Den faste fasen som er igjen etter HTL prosessen blir omtalt som koks.

Råstoff

Bioresten som ble brukt som råstoff i HTL prosessen er hentet fra Bergen biogassanlegg og er resten som gjenstår etter dannelsen av metangass fra avløpsslam. TS-innholdet i bioresten ble funnet på lab ved å måle vektforskjellen av våt biorest og tørr biorest etter noen dager i varmeskap. VS-innholdet ble oppgitt av Bergen biogassanlegg. Figur 3.1.1 viser et bilde av den våte bioresten fra biogassanlegget.



Figur 3.1.1: Våt biorest

Utregninger av utbytter fra HTL prosessen

Utbytter fra HTL prosessen er gitt som to verdier. Det første utbytte ble beregnet ut ifra andel tørr biorest tilsatt i hvert forsøk. I resultatdelen blir dette beskrevet som «olje (%)» og «koks (%)». Videre ble det beregnet utbytte av andel organisk materiale i tørr biorest tilsatt i forsøkene. Dette blir beskrevet som «olje DAF (%)» og «koks DAF (%)» i resultatdelen.

Massegjenvinningen er gitt som summen av koks- og oljeutbytte og gir et mål på hvor mye av den tilsatte bioresten som blir gjenvunnet i form av olje og koks. Massebalansen er gitt som summen av produkt i gram dividert på summen av reaktanter i gram.

Til utregningene ble det antatt at alt uorganisk materiale fra råstoffet ender opp som fast stoff i koksen. I forsøk der katalysator ble tilsatt, ble det antatt at all katalysator tilsatt ender opp i koksen.

3.1.2 Eksperimentelt

4 gram våt biorest ble tilsatt en 25 ml Parr høytrykksreaktor. Maursyre, destillert vann og katalysator (Ru/Al) ble tilsatt reaktoren i en gitt mengde. Katalysator og biorest ble tilsatt reaktoren vekselvis for å få mest mulig homogen løsning. Lokket i reaktoren er pakket med en grafitt ring som ble smurt med WD-40 for å bevare holdbarheten på ringen. Skruene ble smurt med Loctite før reaktoren ble skrudd sammen. Reaktoren ble plassert i en forvarmet ovn i et gitt antall timer, ved en gitt temperatur. Reaktoren ble veid før og etter oppvarming for å kontrollere eventuelle lekkasjer.

Etter oppvarmingen ble reaktoren kjølt ned til romtemperatur. Ventilen på reaktoren ble åpnet og reaktoren ble veid på nytt for å bestemme hvor mye gass som hadde blitt dannet i reaksjonen. EtAc og THF ble blandet i forholdet 90:10 og brukt som løsemiddel til prøveopparbeidingen. Etter åpningen av reaktoren ble innholdet overført til et vakuumfilter for å ekstrahere det faste stoffet (koksen) i løsningen. Koksen ble overført til et forhåndsveid prøveglass. Prøveglasset med koksen ble stående i avtrekkskap til avdamping i 1-2 dager før det ble veid på nytt. Rester av koksen i løsningen ble filtrert gjennom forhåndsveide 0,2 µl sprøytefiltre.

Vannfri Na_2SO_4 ble tilsatt som tørkemiddel til løsningen for å fjerne vannrester. Etter 1 time ble tørkemiddelet fjernet ved vakuumfiltrering. Deretter ble den resterende løsningen av olje og løsemiddel overført til en rotavaporkolbe, der løsemiddelet ble fordampet ved 40 °C og redusert trykk på rundt 200 mbar. Oljen ble overført til et forhåndsveid prøveglass og plassert i et avtrekkskap til avdamping i 1-2 dager, før ny veiing.

Reaktoren som ble brukt i forsøkene kan sees i figur 3.1.2. Det ferdige produktet av olje og koks kan sees i figur 3.1.3.



Figur 3.1.2: 25 ml Parr høytrykksreaktor



Figur 3.1.3: Olje- og koks produkt fra HTL av våt biorest

Utfordringer

Det var forventet å få en vannfase fra reaksjonen, da det i noen tilfelle ble tilsatt ekstra vann i tillegg til at bioresten inneholdt en del vann i utgangspunktet (28,2 – 28,9 % TS). Etter filtreringen av koksrester ble det forsøkt å skille olje- (organisk fase) og vannfase i en skilletrakt, da man kunne se tegn til vann i løsningen. På grunn av svært lite vannfase ble separeringen av fasene en utfordring og det var vanskelig å unngå å få olje i vannfasen. Det kunne også se ut som at vannfasen forsvant i løpet av prosessen. En av årsakene som ble diskutert i forskningsgruppen rundt dette var om vannet ble løst opp i løsemiddelet EtAc:THF som ble brukt undervegs. Vi vet at THF løser vann og at EtAc også har en evne til å ta opp vann. Da det ble brukt rundt 200-300 ml løsemiddel til hvert forsøk er det ikke usannsynlig at vannfasen

har blitt løst opp i løsemiddelet og deretter fordampet i rotavaporen. Det var viktigere i denne oppgaven å kvantifisere og analysere oljene fra forsøkene, og etter et par prøvinger ble det dermed ikke forsøkt å skille ut vannfasen videre.

I hovedserien ble de tre første forsøkene med katalysator utført uten å blande sammen bioresten og katalysatoren før reaktoren ble satt i ovn. Det var uvisst om dette ville påvirke utbyttene, men det ble bestemt at videre skulle man vekselvis tilsette biorest og katalysator. Resultater fra de tre første forsøkene med katalysator ble erstattet av tre nye forsøk utført etter den nye metoden.

Ved starten av pilotserie 2 ble reaktoren testet for lekkasje da det var nesten et år siden den sist hadde blitt brukt i pilotserie 1. Det viste seg at reaktoren lakk og grafittingen ble byttet i tillegg til at reaktoren ble strammet ekstra godt igjen ved neste forsøk. Ved andre forsøk viste det seg at den lakk igjen og det ble da forsøkt å pusse pluggen i ventilen med stålull. Det ble også strammet ekstra godt til før reaktoren ble satt i ovn. Det ble nå en liten, men minimal forskjell i vekt slik at forsøket kunne opparbeides. Ved tredje forsøk lekte reaktoren igjen og det ble da bestemt at den skulle byttes ut med en annen men lik type reaktor. Fra forsøk 3.P2.360 er det altså brukt en annen reaktor.

3.2 Elementanalyse

3.2.1 Metode

Elementanalyse, som er det tidligere navnet for forbrenningsanalyse, er en teknikk for bestemmelse av mengden karbon, nitrogen, hydrogen og svovel i en organisk forbindelse. Dette skjer ved en fullstendig forbrenning av en prøve i en strøm av oksygen [27]. Produktene som blir dannet fra oksideringen i forbrenningen skilles og detekteres, og vekten av hvert element kan beregnes ut ifra innveid masse av prøven. Rådataene fra elementanalysen gis som vektprosent, og den resterende massen til prøven antas å være oksygen og aske. Videre finner man mol/100 g ved å dividere på molar massen til de ulike elementene. Ofte ønsker man å se på forholdet av ulike element gitt per karbon, og man finner da H/C og O/C. I denne oppgaven er det også ønsket å se på forholdet (O+N)/C da det er antatt at oljene inneholder en del nitrogen.

Elementanalyse brukes til å undersøke den atomære sammensetningen i prøver, og det vil være interessant og se på endringer fra råstoff til produkt, som sier noe om graden av hydrogenering og deoksygenering av prøvene. Ideelt ønsker man lavt O/C forhold og høyt H/C i oljene for at de skal egne seg til bruk som drivstoff. Da kan det være gunstig å sammenligne med et van Krevelen diagram som viser forholdet H/C mot O/C av organiske forbindelser.

3.2.2 Eksperimentelt

Ca. 5 mg prøve ble tilført tinnkapsler og pakket sammen. Oljeprøver ble overført med kapillarrør og koksprøver ble overført med en liten spatel. Det ble pakket to paralleller av samme prøve hver gang for å kontrollere avviket mellom parallellene. Prøver med avvik på over 5 % burde tas på nytt.

Selve kjøringen av prøvene ble utført av overingeniør Inger Johanne Fjellanger på kjemisk institutt ved UiB. Instrumentet som ble benyttet var Vario EL III, fra Elementar, produsert i 2005. Instrumentet måler svovelinnhold i prøver, men er ikke kalibrert for svovel.

Til utregninger av oksygeninnholdet i prøvene ble det antatt at all aske fra råstoffet ender opp i koksen, da det ikke ble utført TOC analyser av koksprøvene.

Utfordringer

Mange av koksprøvene fra elementanalysen gav svært høye avvik mellom paralleller av samme prøve. Dette gjaldt hovedsakelig for oksygen og hydrogen. Det ble dermed kjørt et par prøver av koks på nytt for å teste om det kunne være pakkingen av prøvene som førte til stort avvik. Dette gav ingen bedre resultater og et gjennomsnitt av alle parallellene ble brukt videre.

3.3 GC-MS

3.3.1 Metode

GC-MS er et analyseinstrument som kombinerer gasskromatografi og massespektroskopi.

Analysemetoden brukes til analyse av mindre og flyktige molekyler, som for eksempel alkoholer, aromater og enkle molekyler som blant annet steroler og fettsyrer [28]. Metoden baserer seg på forskjeller i kjemiske og fysiske egenskaper til molekyler. Separasjon i GC-MS skjer hovedsakelig etter ulike kokepunkt til molekyl [29].

Selve analysen går ut på at en prøve blir fordampet til gassfase og deretter separeres ulike komponenter i prøven ved hjelp av en kapillær kolonne pakket med en stasjonær fase. Stoffer med lavt kokepunkt vil eluere raskere gjennom kolonnen enn de med høyere kokepunkt. De separerte komponentene blir ført gjennom kolonnen av en bæregass (mobil fase), ofte helium, hydrogen eller nitrogen. Tiden det tar for en forbindelse å eluere ut av kolonnen kalles retensjonstid. Når de ulike komponentene kommer ut av GC-kolonnen, blir de ionisert i et massespektrometer. Der blir ionene separert basert på et masse til ladnings forhold (m/z). Ved hjelp av et massespekterbibliotek kan de ulike forbindelsene identifiseres [28].

For at en forbindelse skal kunne bli analysert ved GC-MS må den være tilstrekkelig flyktig og termisk stabil. I noen tilfeller må derfor prøver bli derivatisert før analysen. Derivatisering går ut på at polare grupper, som N-H og O-H, blir gjort om til mindre polare grupper og dermed mer flyktige og termisk

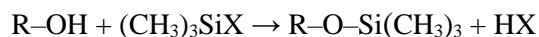
stabile, noe som gjør de bedre egnet til GC-MS analyse. De mest vanlige derivatiseringsmetodene for gasskromatografi er silylering, acylering og alkylering [30].

3.3.2 Eksperimentelt

Oljeprøvene ble silylert før GC-MS analysen, da tidligere forsøk på GC-MS gav dårlige separerte topper i kromatogrammene.

10 mg oljeprøve ble tilsatt en 3 ml indre standard løsning av 0,01 mg/ml heksadekan i EtAc:THF (90:10). Prøven ble silylert ved å blande 1 ml av oljeløsningen med 150 µl pyridin og 150 µl BSTFA og deretter varmet opp til 70 °C i 30 min før avkjøling til romtemperatur. 0,5 ml av den silylerte oljen ble fortynnet i 0,5 ml pentan og ble stående i kjøleskap over natten. Løsningen ble filtrert med 0,2 µl sprøytefilter før analyse på GC-MS.

Reaksjonsligningen nedenfor viser hva som skjer under silyeringen av en hydroksylgruppe. Hydrogenet fra hydroksylgruppen blir byttet ut med den mer stabile trimetylsilylgruppen fra BSTFA.



Instrumentet som ble benyttet til GC-MS analysen var Agilent 7890A gasskromatograf og Agilent 5977A MSD massespektrometer fra Agilent Technologies. Helium ble brukt som bæregass. Tabell 3.3.1 viser en oversikt over temperaturprogrammet brukt i kolonnen.

Tabell 3.3.1: Temperaturprogram GC-MS

	Rate (°C/min)	Temperatur (°C)	Holde-tid (min)
Start		40	5
Trinn 1	6	73	5
Trinn 2	6	280	0
Trinn 3	40	300	5

Instrument og metodebetingelser er de samme for alle prøvene analysert ved GC-MS

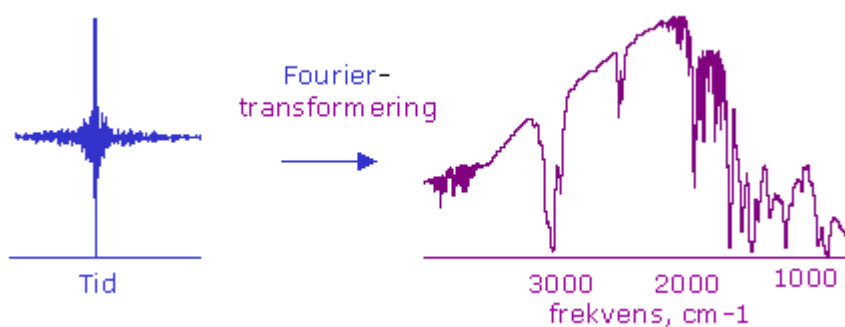
De ulike forbindelsene fra GC-MS kromatogrammene ble identifisert ved hjelp av søkebiblioteket NIST MS. Forbindelser under 50 % sannsynlighet fra NIST ble utelatt fra resultatene.

3.4 IR

3.4.1 Metode

IR-spektroskopi er en analysemetode som oftest blir brukt til identifisering av organiske forbindelser. Metoden baserer seg på vibrasjoner i molekyler, der vibrasjonene skjer ved at kovalente bindinger mellom atomene i et molekyl strekkes og bøyes. De fleste molekyler har en eller flere vibrasjoner med frekvenser som ligger innenfor den infrarøde delen av det elektromagnetiske spekteret. Ved å sende infrarødt lys gjennom en forbindelse vil de lysfrekvensene som er lik frekvensene av molekylevibrasjonene enten absorberes eller hindres i å trenge gjennom prøven og føre til at intensiteten av lysfrekvensene avtas. Disse endringene gir grunnlag for å kunne finne det infrarøde spekteret til en forbindelse [31].

Infrarød spektroskopi går ut på å sende flere infrarøde lysbølger mot en prøve samtidig. Endringen i lysbølgene etter at de har trengt gjennom eller blir reflektert av prøven blir målt. Deretter foretas det en omregning fra signaler målt i tidsområdet til frekvensområdet, som kalles Fouriertransformering [31].



Figur 3.4.1: Fouriertransformering [32]

Når man har målt et IR-spekter må spekteret tolkes og funksjonelle grupper kan identifiseres. De funksjonelle gruppene i et molekyl vil gi opphav til ulike frekvenser på grunn av ulike vibrasjoner mellom atomene i molekylet. Ved å se på posisjonen og intensiteten til signaler kan funksjonelle grupper identifiseres. Spektre fra IR-analysen ble tolket ved hjelp av tabell 3.4.1, som viser bølgetallet (cm^{-1}) for ulike funksjonelle grupper.

Tabell 3.4.1: Oversikt over bølgetall for ulike funksjonelle grupper, kopiert fra *Introduction to Spectroscopy* av Pavia et al. [33]

TABLE 2.3
A SIMPLIFIED CORRELATION CHART

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

3.4.2 Eksperimentelt

Spektrometeret som ble benyttet i IR-analysen var et Nicolet Protege 460 FTIR instrument, som har et bølgetallområde på $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. For oljeprøver ble analysen utført ved å dryppe en liten del av prøven direkte på krystallen. For koksprøver ble partikler plassert direkte på krystallen og et stempel ble presset ned på prøven til man fikk gode spektrere (65 % refleksjon). Det ble tatt opp et bakgrunnsspekter som referanse før hver prøve. Løsemiddelet EtAc:THF (90:10) ble brukt til å vaske krystallen før og etter hver prøve.

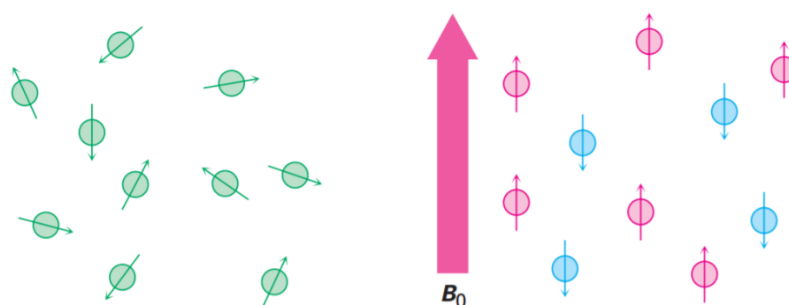
Spektrene fra IR-analysen ble analysert ved hjelp av programvaren OMNIC.

3.5 NMR

3.5.1 Metode

Kjernemagnetisk resonans (NMR) er en spektroskopisk analysemetode basert på en magnetisk egenskap til atomkjernene som man kaller for spinn. Denne egenskapen gjør at elektromagnetisk stråling i radiobølgeområdet med den rette frekvensen kan vekselvirke med atomkjernene. Resultatet er et spekter som viser det magnetiske fingeravtrykket til molekylet. NMR-spektrene kan også gi informasjon om hvilke omgivelser molekylet befinner seg i [34].

Atomkjerner med odde antall protoner og nøytroner vil ha en spinnverdi som gjør at de kan oppfattes som bittesmå magneter, som blant annet ^1H og ^{13}C . Når molekyler som inneholder disse atomene blir utsatt for et ytre magnetisk felt vil de rette seg etter magnetfeltet, der noen vil ligge parallelt og noen antiparallelt med det ytre feltet. Dersom en slik magnetisert prøve blir utsatt for elektromagnetisk stråling i radiofrekvensområdet, vil noen av disse kjernene absorbere energi og flippe over til en antiparallell orientering. Denne endringen i atomkjernen detekteres, forsterkes og kan illustreres i NMR-spektre [25, 35].



Figur 3.5.1: Atomkjerner før og etter de er utsatt for et magnetisk felt (B_0) [35]

I ^1H -NMR er arealet under hver topp proporsjonal til antall proton som utgjør toppen. Ved å integrere dette arealet for hver topp er det mulig å måle det relative antallet av ulike proton i et molekyl. NMR kan derfor brukes til både kvalitativ og kvantitativ analyse [36]. Ulike områder i NMR-spektre viser til ulike funksjonelle grupper. Det sammenlagte integralet av toppene i ulike områder vil kunne gi et forhold av mengdene som finnes av de ulike funksjonelle gruppene i en prøve. Tabell 3.5.1 viser en oversikt over type proton i ^1H -spektre og tilhørende kjemiske skift definert av Ingram et al. [37].

Tabell 3.5.1: Kjemisk skift, type proton og symbol i ^1H -spekter

Kjemisk skift, δ (ppm)	Type proton	Symbol
0,0 – 1,6	$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$	CH_X , der $X = 2, 3$
1,6 – 2,2	$-\text{CH}_2-$, alifatisk OH	CH_2 , OH
2,2 – 3,0	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{-Ar}$, $-\text{CH}_2\text{Ar}$	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, CH_XAr , der $X = 2, 3$
3,0 – 4,2	$\text{CH}_3\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $=\text{CHO}-$	$\text{CH}_X\text{-O}$, der $X = 1, 2, 3$
4,2 – 6,4	$=\text{CHO}-$, ArOH , HC=C (ikke konjugert)	CH-O , ArOH , HC=C
6,4 – 6,8	HC=C (konjugert)	HC=C*
6,8 – 8,0	ArH , HC=C (konjugert)	ArH , HC=C*
8,0 – 10,0	$-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, downfield ArH	CHO , COOH , ArH

*Konjugert til karbonyl

Kjemiske skift for ulike proton kan overlappe, avhengig av kjemiske miljø, pH, konsentrasjon, temperatur og løsemiddel [33]. Kjemisk skift for proton i hydroksylgrupper i vann, alkoholer og karboksylsyrer varierer en del med pH. Proton i karboksylsyrer kan sees fra 10 til 13 ppm. Proton i fenoler kan sees fra 4.0 til 8.0 ppm [37]. Symbolene i tabell 3.5.1 vil bli brukt videre i tabeller og grafer.

^{13}C -NMR er en del mindre sensitiv enn ^1H -NMR, da bare 1,08 % av alt karbon i naturen finnes som ^{13}C -atomer. Til fordel har den et mye større området av kjemiske skift, noe som fører til mindre overlapp av signaler [33].

For å undersøke innholdet av komponenter fra fettsyrer i biooljeprøvene sammenlignes ^{13}C -NMR spektre av biooljene og ^{13}C -NMR spekter av olivenolje. Det ble bare undersøkt de områdene som er

interessante for fettsyrer. I tabell 3.5.2 kan man se en oversikt over de fire utvalgte hovedområdene det gjelder [26].

Tabell 3.5.2: Gruppe forbindelse og tilhørende kjemisk skift i ^{13}C -spekter

Forbindelse	Kjemisk skift, δ (ppm)
Metyl og metylen	14-35
Glyserol (metoksy/hydroksey)	50-75
Alken	120-135
Karbonyl	170-180

Tabell 3.5.2 viser bare en grov inndeling av de ulike gruppene. Når det kommer til biooljeprøvene som man antar inneholder en del flere forbindelser enn olivenolje, må man tenke på at noen områder kan overlape med andre forbindelser. Alken er for eksempel vanskelig å skille fra aromater, som har et kjemisk skift på 110-175 ppm [33].

^{13}C -spektre som er brukt i denne oppgaven kalles DEPTQ-135. Dette spekteret skiller seg fra vanlige ^{13}C -spektre (C13CPD) ved at det er mer sensitivt og gir mer informasjon. I tillegg viser DEPTQ-135 positive og negative signal som gir informasjon om hvor mange proton som er koblet til karbonatomet. Positive signaler viser til CH og CH₃, og negative signal viser til CH₂ og C. DEPTQ-135 skiller seg fra DEPT-135 ved at den i tillegg viser kvarternære karbon. Det beste spekteret for kvantifisering er C13IG, men dette spekteret gir dårligere sensitivitet i tillegg til at alle signalene er i samme fase og det tar lenger tid å ta opp spekteret.

3.5.2 Eksperimentelt

75 mg av oljeprøven ble løst i 0,75 ml deuterert dimetylsulfoksid (0,03 % TMS). Løsningen ble overført til NMR-rør. På grunn av lite mengde olje igjen fra forsøkene ble det ikke veid inn fullt ønsket mengde olje i alle prøvene. Oversikt over nøyaktig innveide mengder kan sees i vedlegg D. NMR-prøvene ble kjørt på et 850 MHz spektrometer ved den norske NMR-plattformen (NNP) ved UiB. Det ble tatt opp ^1H -spekter og ^{13}C -spekter (DEPT-135) av alle prøvene.

Det ble også laget en NMR-prøve av 75 mg olivenolje løst i 1 ml deuterert kloroform (0,03 % TMS) som en referanseprøve til oljeprøvene for å undersøke innholdet av fettsyrer, da olivenolje hovedsakelig består av fettsyrer. Eksakt innveid mengde kan sees i vedlegg D. NMR-prøven av olivenoljen ble kjørt på et 600 MHz spektrometer ved NNP. Det ble tatt opp både ^1H -spekter og ^{13}C -spekter (DEPTQ-135) av prøven. I tillegg ble de 13 biooljeprøvene kjørt på nytt ved 600 MHz, der det ble tatt opp nye ^{13}C -spekter, denne gangen DEPTQ-135, for å bedre kunne sammenligne med olivenoljeprøven og for å kunne identifisere kvarternære karbon.

¹H-spektrene av biooljene ble integrert etter de kjemiske skiftene i tabell 3.5.1. Spektrene ble først baselinjekorrigert og deretter kalibrert ved å sette TMS til $\delta=0$. TMS-toppen ble integrert først og gitt integralverdien 1,000. Integralverdiene til resten av toppene ble gitt som et forholdstall til TMS, med unntak av kvintetten på rundt 2,50 ppm som er bidraget til løsemiddelet DMSO-d₆ [38].

DEPTQ-135 spektrene av biooljene og olivenoljeprøven ble fasejustert og baselinjekorrigert. Spektret av olivenoljeprøven ble kalibrert ved å sette TMS til $\delta=0$. Signalet av TMS i spektrene av biooljeprøvene var for lavt til at kalibrering ved TMS var mulig. Spektrene ble dermed kalibrert manuelt ved å sette DMSO-d₆ (septett) til $\delta=39,51$ [38]. Spektrene ble deretter integrert etter de kjemiske skiftene i tabell 3.5.2.

Programvaren som ble brukt til tolking av NMR-spektrene var Topspin fra Bruker.

4. FORSØKSPLANLEGGING OG EKSPERIMENTELLE OPPSETT

Forsøksplanleggingen og det eksperimentelle oppsettet ble utarbeidet i samarbeid med veileder og forskningsgruppe.

4.1 Pilotserie 1

Våren 2018 ble det startet en forsøksserie, kalt pilotserie 1. Det ble etablert en baselinje av data for konverteringen av biorest ved faste betingelser og med en temperaturserie på temperaturer mellom 280-380 °C, samt et replikat av det første forsøket for å undersøke reprodusebarheten. For å undersøke effekten av tilsatt vann som reaksjonsmedium i konverteringen av bioresten ble det ikke tilsatt vann i denne forsøksserien. Alle forsøkene er tilsatt 1 ml maursyre og en konstant mengde biorest på ca. 4 gram. Tabell 4.1.1 viser en oversikt over alle forsøkene som ble utført i pilotserie 1 og gitte tilhørende navn.

Tabell 4.1.1: Eksperimentelt oppsett og navn, pilotserie 1

Forsøk nr.	Temperatur (°C)	Tid (t)	Navn
1	280	2	1.P1.280
2	300	2	2.P1.300
3	320	2	3.P1.320
4	340	2	4.P1.340
5	360	2	5.P1.360
6	380	2	6.P1.380
7	280	2	7.P1.280

*Navn er gitt ut ifra forsøksnummer, navn på forsøksserie og temperaturen forsøkene ble kjørt på.

Oljene fra forsøkene i pilotserie 1 ble analysert ved elementanalyse og GC-MS. Koksen fra forsøkene ble analysert ved elementanalyse.

Resultater fra EA og utbytter fra pilotserie 1 ble sammenlignet med resultater fra masterstudent og labpartner Maren Paulsen, som har utført samme forsøksserie, men med 2,5 ml vann tilsatt som reaksjonsmedium.

4.2 Pilotserie 2

For å undersøke effekten av årstidsvariasjon av råstoffet ble det utført en ny forsøksserie, kalt pilotserie 2, som ble utført tidlig i vårsemesteret 2019. Pilotserie 2 ble utført under samme betingelser som i

pilotserie 1, men med råstoff fra en annen årstid. I pilotserie 2 ble råstoffet hentet ut fra biogassanlegget i november 2018, og i pilotserie 1 ble råstoffet hentet ut i mars 2018. Tabell 4.2.1 viser en oversikt over alle forsøkene som ble utført i pilotserie 2.

Tabell 4.2.1: Eksperimentelt oppsett og navn pilotserie 2

Forsøk nr.	Temperatur (°C)	Tid (t)	Navn
1	320	2	1.P2.320
2	340	2	2.P2.340
3	360	2	3.P2.360
4	380	2	4.P2.380
5	320	2	5.P2.320
6	380	2	6.P2.380

*Navn er gitt ut ifra forsøksnummer, navn på forsøksserie og temperaturen forsøkene ble kjørt på.

Det ble utført fire forsøk med samme betingelser som de fire forsøkene med høyest oljeutbytte fra pilotserie 1. Det ble også utført et replikat av forsøk 1.P2.320 da oljeutbytte ble betydelig lavere enn oljeutbytte fra tilsvarende forsøk 3.P1.320. I tillegg ble det utført et replikat av forsøk 4.P2.380 for å bekrefte om oljeutbytte ble lavere enn oljeutbytte fra forsøk 3.P2.360.

Oljene og koksen fra forsøkene i pilotserie 2 ble undersøkt ved elementanalyse.

Resultater fra EA og utbytter fra pilotserie 2 ble også sammenlignet med resultater fra tilsvarende forsøksserie av Maren Paulsen, med 2,5 ml vann tilsatt i forsøkene sine.

4.3 Hovedserie

Forsøksserien der tyngden av den analytiske delen ble utført, er kalt hovedserien. Det ble satt opp en fraksjonert forsøksdesign ved hjelp av programvaren Sirius. Det ble valgt fire faktorer som skulle undersøkes ved to nivå. Altså et 2^{4-1} fraksjonell faktoriell design, som gir 8 ulike forsøk. De ulike faktorene som ble undersøkt er listet opp i tabell 4.3.1 med verdier for høyt og lavt nivå fra forsøksdesignen.

Tabell 4.3.1: Nivå til faktorer i forsøksdesign

	-	+
X1: Temperatur (°C)	280	340
X2: Tid (t)	2	6
X3: Maursyre (ml)	0	1
X4: Katalysator, Ru/Al₂O₃ (g)	0	0,2

Det ble benyttet en lavere del av temperaturområdet fra pilotseriene for å kunne se en eventuell effekt av katalysatoren. Med tid menes det oppholdstid av reaktor i varmeovn. Forsøkene der det ikke ble tilsatt maursyre ble erstattet med 1 ml vann for å holde et konstant volum i alle forsøkene gjennom forsøksserien. Mengde biorest som ble tilsatt er konstant i alle forsøkene. Mengde tilsatt katalysator ble regnet som 5 % av mengden tilsatt biorest på ca. 4 gram.

Forsøksserien ble utvidet først med to nye forsøk, ett forsøk med de parameterne som gav høyest oljeutbytte og ett forsøk med de som gav lavest oljeutbytte. Og deretter tre nye forsøk med de parameterne som gav høyest oljeutbytte igjen, for å undersøke reproduserbarheten. Totalt 13 forsøk. Tabell 4.3.2. viser en oversikt over den fraksjonerte forsøksdesignen inkludert de replikate forsøkene, der objektene er ført opp i rekker og de uavhengige variablene (faktorene) er ført opp i kolonner.

Tabell 4.3.2: Matrise av forsøksdesign

	X1: Temperatur	X2: Tid	X3: Maursyre	X4: Katalysator
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+
9	+	+	+	+
10	-	-	+	+
11	+	+	+	+
12	+	+	+	+
13	+	+	+	+

Oljene fra forsøkene i hovedserien ble analysert ved elementanalyse, GC-MS, IR, ¹H-NMR og ¹³C-NMR. Koksen fra forsøkene i hovedserien ble analysert ved elementanalyse og IR.

4.4 Multivariat dataanalyse

Multivariat dataanalyse er en analysemetode som brukes i store datasett der flere variabler blir endret samtidig. Dette er en god metode for å undersøke flest mulige faktorer fordelt på minst mulig forsøk, men fortsatt bevare den viktige informasjonen fra datasettet. I denne oppgaven vil dette være et nyttig

verktøy for å kunne gi et bilde av hvordan biooljen oppfører seg i forhold til ulike faktorene som blir undersøkt.

Til behandling av dataene ble Sirius versjon 10.0 benyttet. Sirius er en grafisk programpakke for multivariat analyse og modellering. Sirius ekstraherer verdifull informasjon fra store datasett, selv om disse er beheftet med støy, og konverterer dataen til lett forståelig grafikk [39].

Den eksperimentelle forsøksdesignen i hovedserien ble laget i Sirius. Som tidligere nevnt ble det satt opp en 2^{4-1} fraksjonell faktoriell design, der Sirius regner ut krysstermer ut ifra de fire faktorene. Krysstermene som er tatt med i denne oppgaven er 1x2, 1x3 og 1x4, og overlapper med 3x4, 2x4 og 2x3, henholdsvis. Tredje- og høyere ordenseffekter er ikke tatt med, da de antas som mindre betydelige.

PCA – Prinsipalkomponentanalyse

Et kjemisk datasett består ofte av svært mange variabler og objekter, og mye av den samme informasjonen kan finnes igjen i flere av variablene i et slikt datasett. Avhengigheten mellom variabler og objekter gjør at vi kan finne et lite antall såkalte latente variabler som kan forklare all systematisk variasjon i et datasett. Dette kalles for variabelreduksjon. Prinsipalkomponentanalyse (PCA) er et verktøy som brukes til å beskrive den systematiske variasjonen i et datasett med så få latente variabler som mulig, og fremstille denne informasjonen grafisk i enkle, tolkbare og informasjonsrike plott. De latente variablene i PCA kalles for prinsipalkomponenter. Den første prinsipalkomponenten (PC1) er lineærkombinasjonen av de opprinnelige variablene som forklarer mest mulig av variansen. PC2 forklarer mest mulig av variansen som PC1 ikke forklarer. PC3 forklarer mest mulig av restvariansen. Man kan ekstrahere PC-er til den øvre grensen er nådd, men da hensikten med PCA er variabelreduksjon, stopper man før man har nådd den opprinnelige matrisen. Man forsøker å ekstrahere så mange PC-er slik at all informasjon i dataene er forklart ved hjelp av disse [39]. Fra PCA-analysen i denne oppgaven ble det benyttet biplott og ladningsplott med standardiserte verdier der den systematiske variasjonen i plottene blir forklart av PC1 og PC2. Et biplott viser sammenhengen mellom objekter og variabler, mens et ladningsplott gir en oversikt over variablene (faktorer og responser) fra biplottet.

PLS – Delvis minste kvadraters metode

I tilfeller der man ikke ønsker å fokusere på maksimum varians i et datasett, men heller sammenhengen mellom to variabler, kan man bruke delvis minste kvadraters metode (PLS). Denne metoden forsøker å trekke ut den informasjonen fra faktoren (uavhengig variabel) som samsvarer mest mulig med informasjonen fra responsen (avhengig variabel) [39]. Resultater fra PLS-analysen kan også evalueres i grafiske plott, der man kan finne korrelasjonskoeffisienten (R) mellom faktoren og responsen. Ideelt sett skal R være lik 1, da beskriver modellen systemet godt. Fra PLS-analysen kan

man finne vektete regresjonskoeffisienter for hver faktor som beskriver den responsen man ser på. I denne oppgaven er disse koeffisientene ført opp i tabeller og kan presenteres på formen:

$$Y = B_0 + B_1 * X_1 + B_2 * X_2 + B_3 * X_3 + \dots$$

Der B_0 = konstant ledd.

5. RESULTAT

5.1 Råstoff

Biorest som ble brukt som råstoff i HTL ble mottatt i to omganger. I tabell 5.1.1 kan man se en oversikt over når bioresten ble tatt ut av biogassanlegget og TS- og VS-innholdet i de to biorestene. I tillegg er det ført opp noen elementforhold fra elementanalyse av biorestene.

Tabell 5.1.1: TS, VS, H/C og (O+N)/C innhold i råstoff

Dato	TS (%)	VS (%)	H/C	(O+N)/C
13.03.18	28,2	61,3	1,630	0,598
08.11.18	28,9	58,1	1,908	0,687

Fuktig biorest ble brukt direkte i HTL uten tørking på forhånd.

5.2 Pilotserie 1

5.2.1 Resultat HTL

Biorest fra mars 2018 ble brukt som råstoff i pilotserie 1. Utbytter DAF, som beskriver andelen av tørr aksefri biorest, blir brukt videre i diagram og til sammenligninger av utbytter. Tabell 5.2.1 gir en oversikt over alle utbyttene og mengden gass i gram som ble produsert i hvert forsøk i pilotserie 1.

Tabell 5.2.1: Utbytter fra pilotserie 1

Forsøk	Olje (%)	Koks (%)	Olje DAF (%)	Koks DAF (%)	Gass (g)
1.P1.280	21,9	65,0	35,7	42,9	1,0
2.P1.300	24,5	61,2	39,9	36,7	1,0
3.P1.320	27,6	59,2	45,1	33,5	1,2
4.P1.340	26,2	52,8	42,7	23,0	1,3
5.P1.360	30,7	50,7	50,1	19,5	1,2
6.P1.380	32,8	69,5	53,5	50,3	1,2
7.P1.280	18,7	68,4	30,5	48,4	1,0

I tabell 5.2.2 kan man se massegjenvinningen fra forsøkene i form av olje og koks av tørt råstoff og olje og koks av tørt askefritt råstoff, henholdsvis. I tillegg er massebalansen ført opp som gir den totale mengden produkter som prosent av den totale mengden reaktanter fra forsøkene.

Tabell 5.2.2: Massegjenvinning og massebalanse fra P1

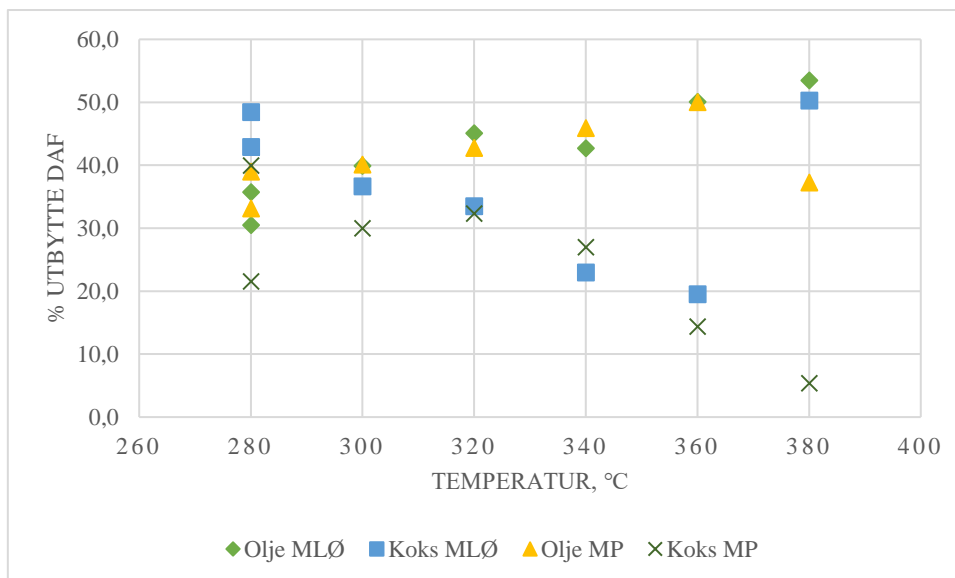
Forsøk	Massegjenvinning		Massebalanse
	Total (%)	Total DAF (%)	(%)
1.P1.280	86,9	78,7	38,1
2.P1.300	85,6	76,6	37,8
3.P1.320	86,9	78,6	41,6
4.P1.340	79,0	65,7	41,9
5.P1.360	81,4	69,6	40,7
6.P1.380	102,3	103,8	45,1
7.P1.280	87,1	78,9	38,3

Tabell 5.2.3. viser en oversikt over koks- og oljeutbytter DAF fra pilotserie 1 og tilsvarende forsøksserie av Maren Paulsen, med unntak av 2,5 ml vann tilsatt i forsøkene. Forsøkene fra pilotserie 1 vil bli kalt MLØ og forsøkene fra Maren Paulsen sin forsøksserie vil bli kalt MP.

Tabell 5.2.3: Sammenligning av utbytter MLØ og MP fra P1

Forsøk	Olje DAF (%)		Koks DAF (%)	
	MLØ	MP	MLØ	MP
1.P1.280	35,7	39,0	42,9	21,6
2.P1.300	39,9	40,1	36,7	30,0
3.P1.320	45,1	42,7	33,5	32,3
4.P1.340	42,7	45,9	23,0	27,0
5.P1.360	50,1	50,0	19,5	14,4
6.P1.380	53,5	37,3	50,3	5,4
7.P1.280	30,5	33,1	48,4	40,0

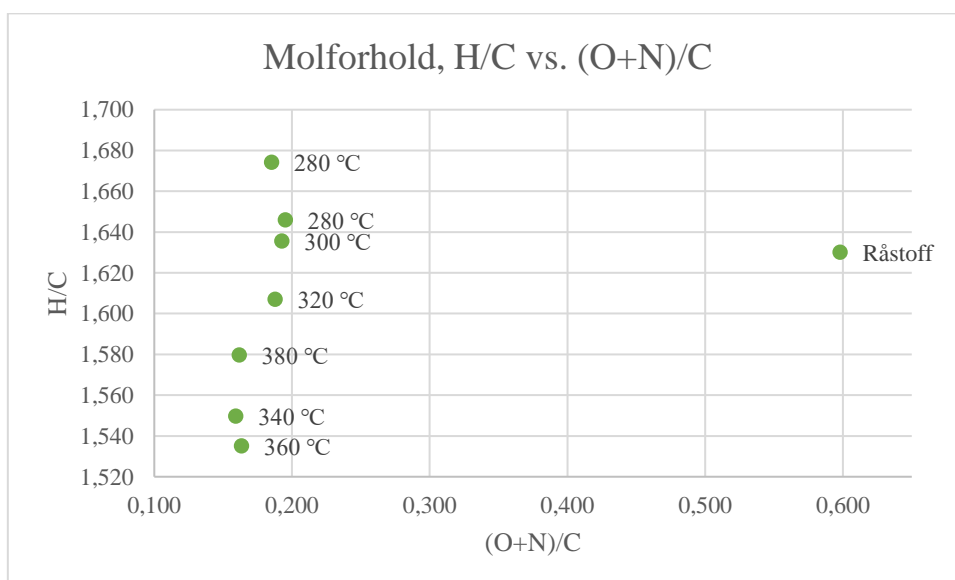
Figur 5.2.1 viser koks- og oljeutbytte DAF fra begge forsøksseriene plottet mot temperaturen forsøkene ble kjørt på.



Figur 5.2.1: Utbytter DAF fra P1 plottet mot temperatur

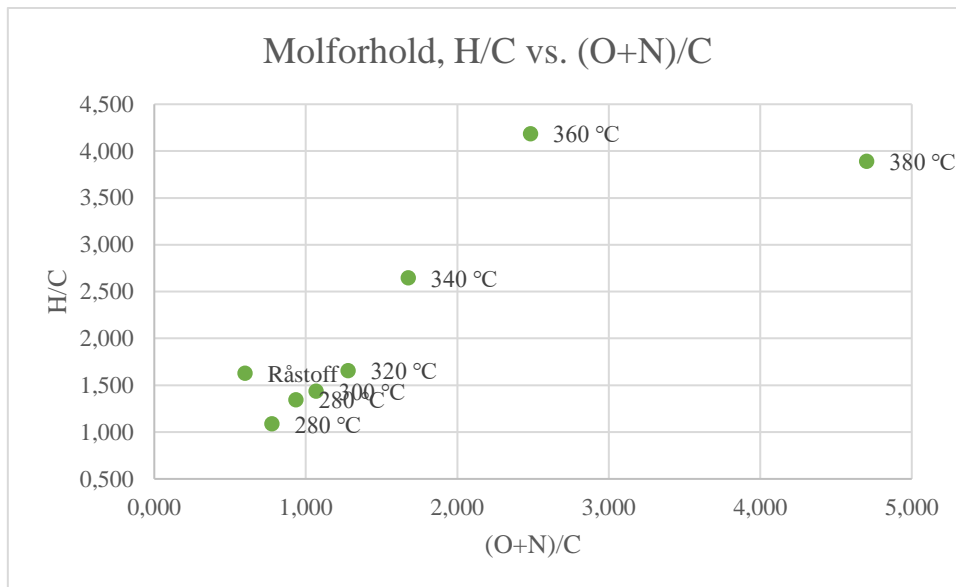
5.2.2 Resultat elementanalyse

For å undersøke den atomære sammensetningen i oljen og koksen ble det utført elementanalyse. Det ble også utført elementanalyse av bioresten som ble brukt i forsøkene. Alle diagrammene fra elementanalysen viser forholdet H/C plottet mot forholdet (O+N)/C, gitt i mol/100g. Figur 5.2.2 viser et EA-diagram med alle oljene fra P1, inkludert råstoffet. De ulike oljene er merket med temperaturen som ble brukt under HTL for å vise variasjonen i oljene variert med temperatur.



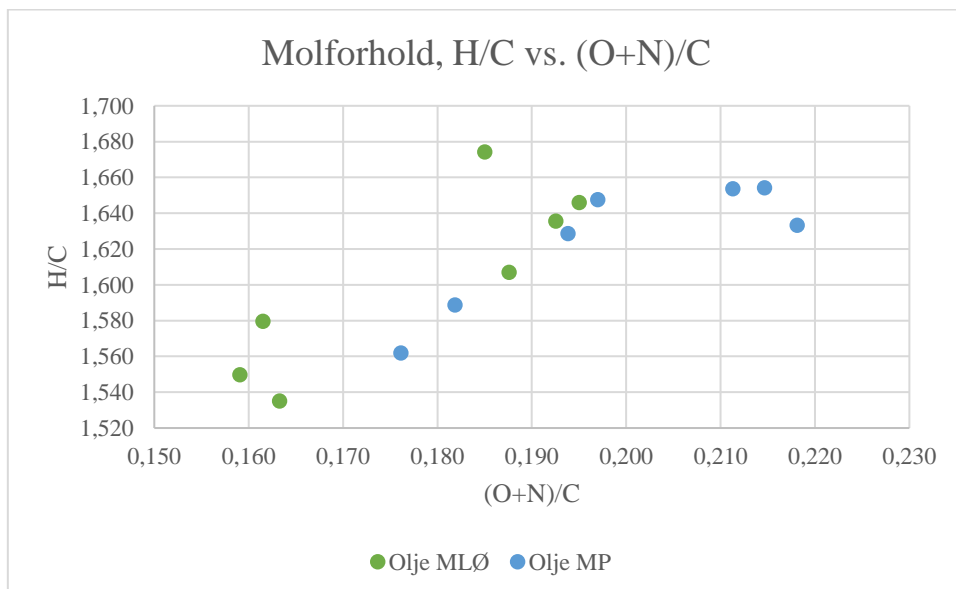
Figur 5.2.2: EA-diagram av oljer fra P1 inkludert råstoff

Figur 5.2.3 viser EA-diagrammet av de ulike koksprøvene fra P1, inkludert råstoffet.



Figur 5.2.3: EA-diagram av koks fra P1 inkludert råstoff

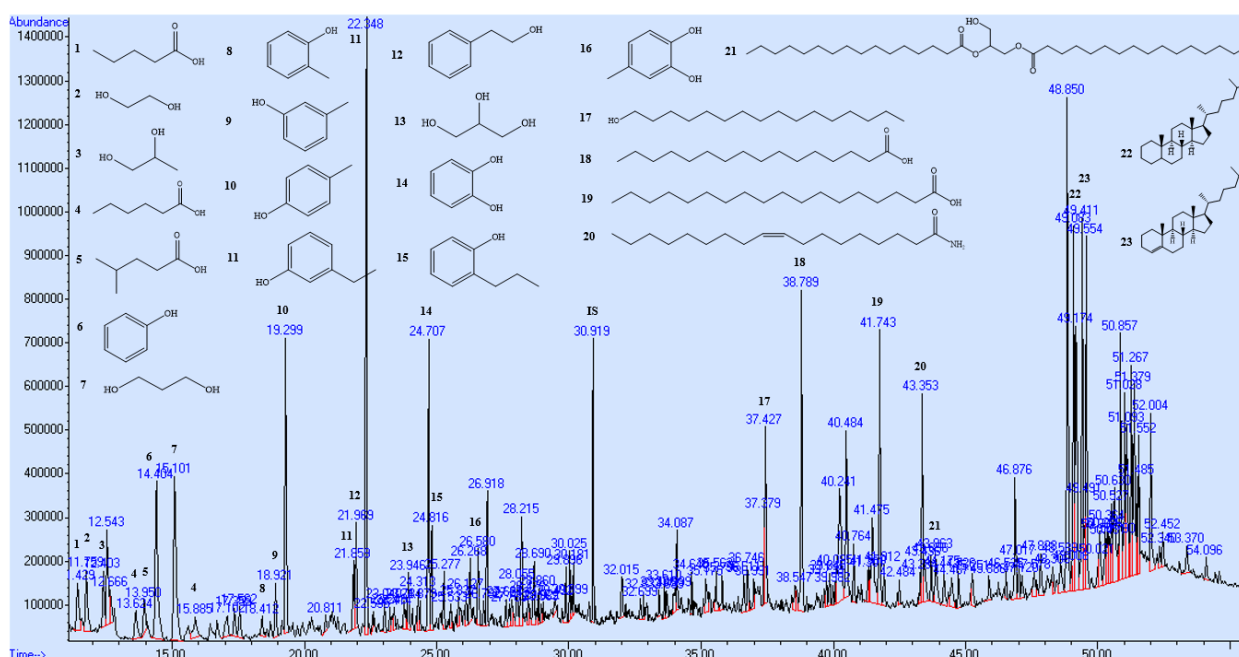
EA-diagram i figur 5.2.4 viser en sammenligning av oljeprøvene fra P1 og oljeprøver fra tilsvarende forsøksserie av Maren Paulsen, med unntak av at olje MP er tilsatt 2,5 ml vann til forsøkene. Råstoffet er ikke inkludert i denne sammenligningen, da det er samme råstoff brukt i begge forsøksseriene, og kan sees i figur 5.2.2 og 5.2.3.



Figur 5.2.4: EA-diagram av oljer MLØ (fuktig biorest) fra P1 og oljer MP (fuktig biorest + 2,5 ml vann)

5.2.3 Resultat GC-MS

Alle oljene fra pilotserie 1 ble analysert ved GC-MS. Kromatogram av oljene kan sees i vedlegg A i tillegg til en tabell over identifiserte forbindelser og tilhørende retensjonstider i vedlegg B. Det ble satt en grense for hvor mange topper som skulle undersøkes, og ved biblioteksøk i NIST ble de under 50 % sannsynlighet utelatt. Selv om intensiteten til toppene er høy, ble de dermed ikke nødvendigvis tatt med i resultatene. Figur 5.2.5 viser kromatogram av olje fra forsøk 6.P1.380, som gav det høyeste oljeutbytte. Strukturene som er ført i kromatogrammet opp gir en omtrentlig oversikt over identifiserte forbindelser i oljene fra P1.



Figur 5.2.5: GC-MS kromatogram av olje fra forsøk 6.P1.380

I tabell 5.2.4 kan man se en oversikt over de nummererte forbindelsene fra figur 5.2.5, tilhørende navn og retensjonstider.

Tabell 5.2.4: Identifiserte forbindelser i olje fra forsøk 6.P1.380

Nr.	Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)
1	Pentansyre/valeriansyre	11,429
2	Etandiol/glykol	11,759
3	Propan-1,2-diol/propylenglykol	12,403
4	Heksansyre/kapronsyre	13,624, 15,885
5	4-metylpentansyre/isokapronsyre	13,95
6	Fenol	14,404
7	Propan-1,3-diol	15,101
8	2-metylphenol/o-kresol	18,412
9	3-metylphenol/m-kresol	18,921

10	4-metylphenol/p-kresol	19,299
11	3-etylphenol	21,859, 22,348
12	2-fenyletanol/fenetylalkohol	21,969
13	Propantriol/glyserol	23,946
14	1,2-benzendiol/pyrokatekol	24,707
15	2-propylfenol	24,816
16	4-metylkatekol	26,58, 26,792
17	Heksadekanol/cetylalkohol	37,427
18	Heksadekansyre/palmitinsyre	38,789
19	Oktadekansyre/stearinsyre	41,743
20	(Z)-9-oktadekenamid/oleamide	43,353
21	1,2-dipalmitin	43,863
22	Coprostane	49,083
23	Kolest-4-ene	49,411

5.3 Pilotserie 2

5.3.1 Resultat HTL

Biorest fra november 2018 ble brukt som råstoff i pilotserie 2. Tabell 5.3.1 viser alle utbyttene fra pilotserien samt mengden gass produsert fra reaksjonene i hvert forsøk.

Tabell 5.3.1: Utbytter fra pilotserie 2

Forsøk	Olje (%)	Koks (%)	Olje DAF (%)	Koks DAF (%)	Gass (g)
1.P2.320	20,1	57,4	34,5	26,7	1,1
2.P2.340	24,8	56,6	42,7	25,3	1,0
3.P2.360	27,4	51,8	47,1	17,0	1,1
4.P2.380	26,9	43,5	46,3	2,8	1,1
5.P2.320	22,5	63,4	38,8	37,0	1,1
6.P2.380	26,8	49,2	46,2	12,6	1,2

Tabell 5.3.2 viser massegevinnningen av tørt råstoff og av tørt askefritt råstoff i tillegg til massebalansen fra forsøkene i pilotserie 2.

Tabell 5.3.2: Massegjenvinning og massebalanse fra P2

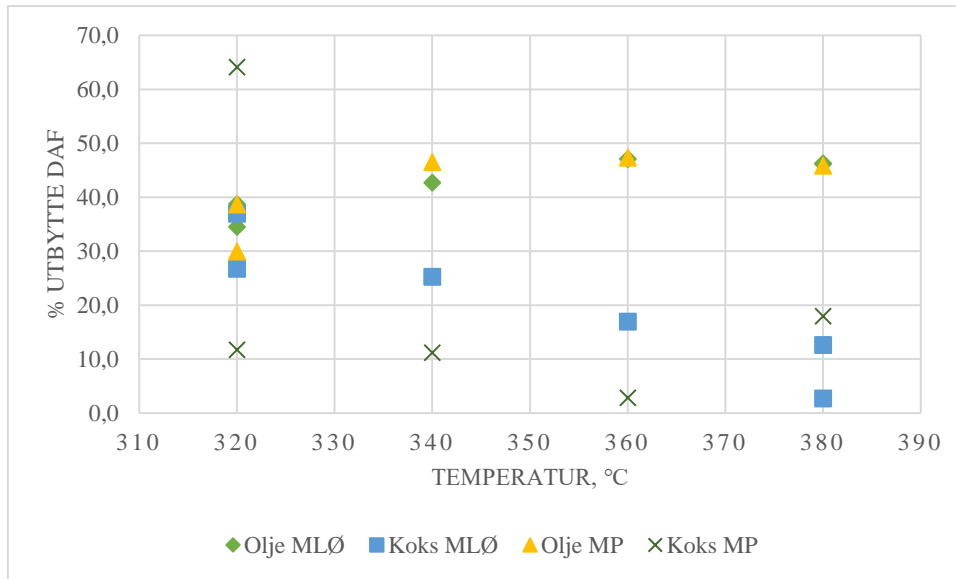
Forsøk	Massegjenvinning		Massebalanse
	Total (%)	Total DAF (%)	(%)
1.P2.320	77,5	61,3	38,4
2.P2.340	81,4	68,0	36,9
3.P2.360	79,1	64,1	38,7
4.P2.380	70,4	49,0	36,2
5.P2.320	85,9	75,8	39,9
6.P2.380	76,1	58,8	39,4

Tabell 5.3.3 sammenligner koks- og oljeutbytter DAF fra pilotserie 2 med tilsvarende forsøksserie av Maren Paulsen, med unntak av 2,5 ml vann tilsatt i forsøkene.

Tabell 5.3.3: Sammenligning av utbytter MLØ og MP fra P2

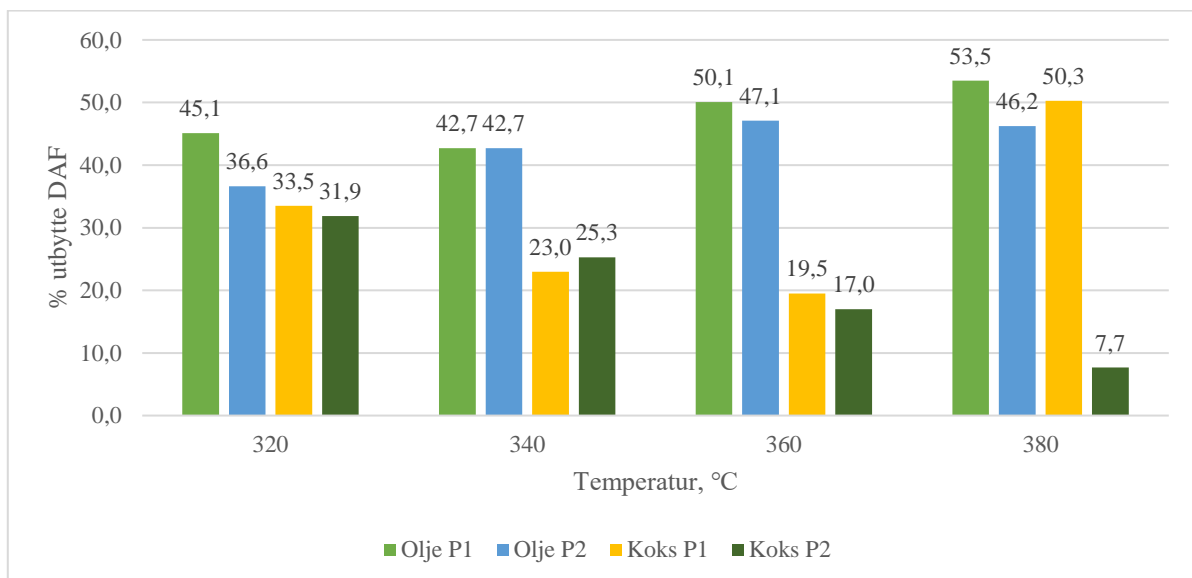
Forsøk	Olje DAF (%)		Koks DAF (%)	
	MLØ	MP	MLØ	MP
1.P2.320	34,5	30,0	26,7	64,1
2.P2.340	42,7	46,5	25,3	11,2
3.P2.360	47,1	47,3	17,0	2,8
4.P2.380	46,3	45,9	2,8	18,0
5.P2.320	38,8	38,7	37,0	11,7
6.P2.380	46,2		12,6	

I figur 5.3.1. kan man se koks- og oljeutbytte DAF fra begge forsøksseriene plottet mot temperaturen forsøkene ble kjørt på.



Figur 5.3.1: Utbytter DAF fra P2 plottet mot temperatur

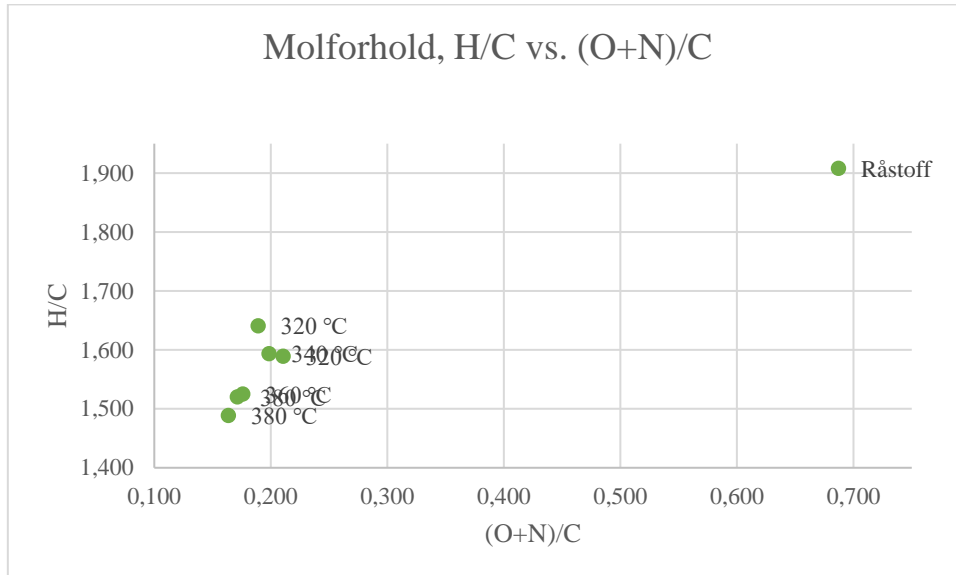
Figur 5.3.2 viser en sammenligning av olje- og koksutbytter fra P1 og P2, for å se om ulik årstid på råstoffet har hatt noe å si for utbyttene. Biorest brukt i P1 er fra mars 2018 og biorest brukt i P2 er fra november 2018. For replikate forsøk fra P2 ble det brukt et gjennomsnitt av utbyttene i sammenligningen med P1.



Figur 5.3.2: Olje- og koksutbytter fra P1 og P2

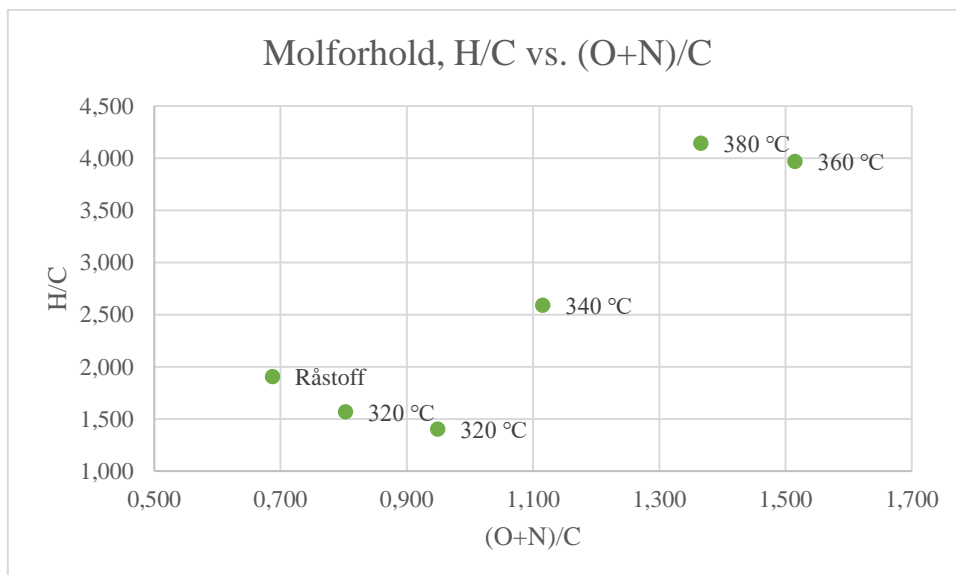
5.3.2 Resultat elementanalyse

Alle olje- og koksprøvene fra forsøkene i pilotserie 2 inkludert råstoffet ble analysert ved elementanalyse. Molforholdet er regnet ut ifra mol/100g for hvert atom. Figur 5.3.3 viser EA-diagram av oljene fra P2 inkludert råstoffet. Oljene er merket med temperaturen som ble brukt under HTL.



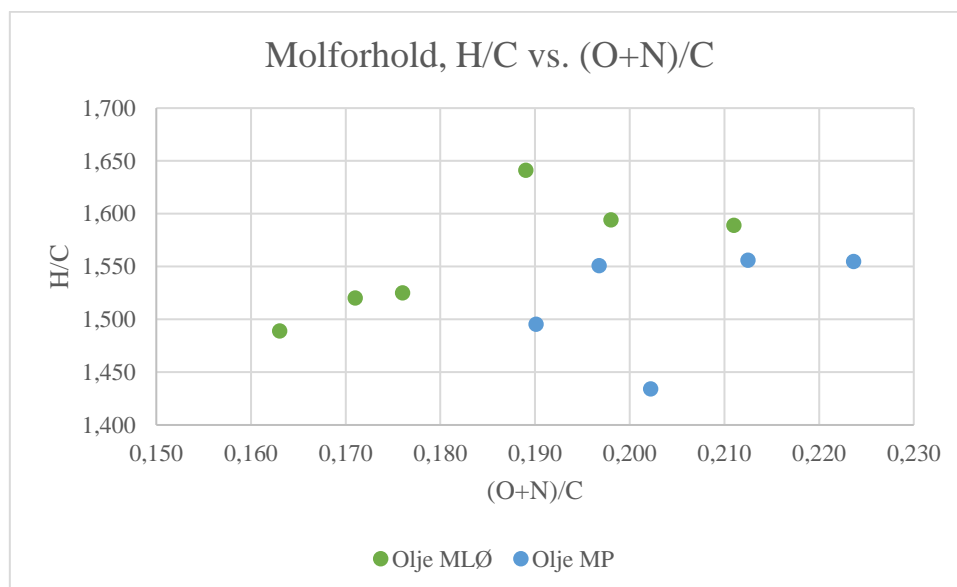
Figur 5.3.3: EA-diagram av oljer fra P2 inkludert råstoff

Figur 5.3.4 viser EA-diagram av koksen fra P2 og råstoffet, ekskludert koks fra forsøk 4.P2.380, da verdiene for oksygen kom under deteksjonsgrensen.



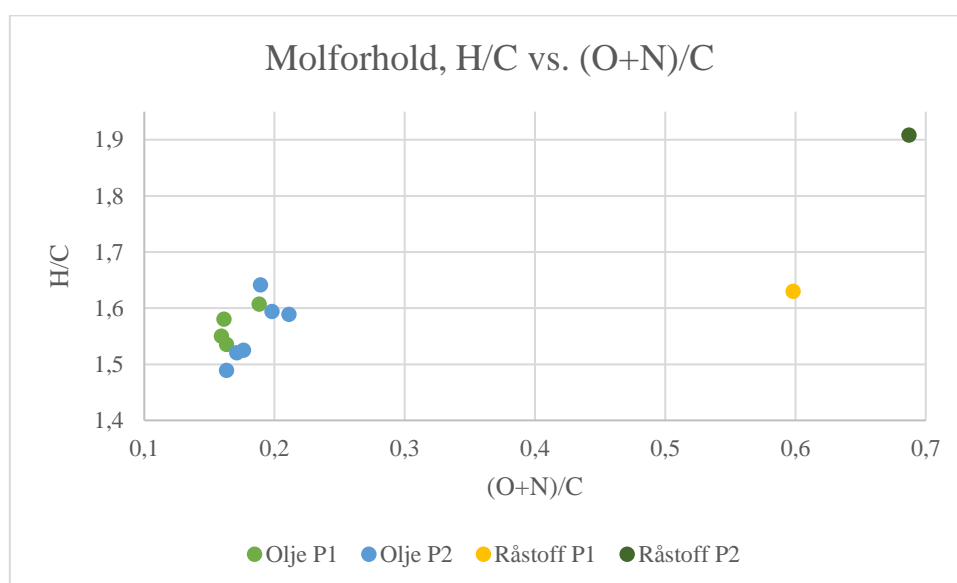
Figur 5.3.4: EA-diagram av koks fra P2 inkludert råstoff

Det ble også gjort en sammenligning av elementanalysen av oljer MLØ fra P2 og oljer MP fra tilsvarende forsøksserie, med unntak av tilsatt vann, for å se etter lignende trender som i P1. Råstoffet er det samme brukt i begge forsøksseriene og er dermed ikke tatt med i diagrammet, men kan sees i figur 5.3.3 og 5.3.4.



Figur 5.3.5: EA-diagram av oljer MLØ (fuktig biorest) fra P2 og oljer MP (fuktig biorest + 2,5 ml vann)

EA-diagram i figur 5.3.6 sammenligner oljene fra P1 og P2 i tillegg til råstoffene fra de to forsøksseriene, for å se om ulik årstid på råstoffet har hatt noe å si for den atomære sammensetningen i oljene. Det er bare tatt med sammenligning av de oljene som ble kjørt på like temperaturer fra de to forsøksseriene. Bioresten brukt i P1 er fra mars 2018 og bioresten brukt i P2 er fra november 2018.



Figur 5.3.6: EA-diagram av oljer fra P1 og P2 inkludert råstoff

5.4 Hovedserie

5.4.1 Resultat HTL

Biorest fra november 2018 ble brukt i forsøkene fra hovedserien. Kodingen i forsøkene viser til høy og lav verdi av faktorer som ble undersøkt i forsøkene, som er temperatur, tid, maursyre og katalysator, henholdsvis. Tabell 4.3.1 viser en detaljert oversikt over nivåene til de ulike faktorene. Tabell 5.4.1 viser alle utbyttene fra hovedserien og mengden gass produsert fra reaksjonene i hvert forsøk.

Tabell 5.4.1: Utbytter fra hovedserie

Forsøk	Olje (%)	Koks (%)	Olje DAF (%)	Koks DAF (%)	Gass (g)
1(- - - -)	23,0	63,3	39,5	36,8	0,1
2(+ - - +)	22,5	53,4	38,7	19,8	0,1
3(- + - +)	15,3	67,0	26,4	43,2	0,1
4(+ + - -)	18,5	53,2	31,9	19,5	0,1
5(- - + +)	13,9	60,4	23,9	31,8	1,2
6(+ - + -)	25,7	48,6	44,3	11,6	1,2
7(- + + -)	22,7	54,5	39,0	21,6	1,2
8(+ + + +)	25,8	48,5	44,4	11,4	1,2
9(+ + + +)	26,1	44,1	45,0	3,8	1,2
10(- - + +)	11,5	61,5	19,8	33,7	1,2
11(+ + + +)	24,3	45,8	41,8	6,6	1,2
12(+ + + +)	24,8	45,3	42,6	5,9	1,2
13(+ + + +)	25,2	46,4	43,3	7,7	1,2

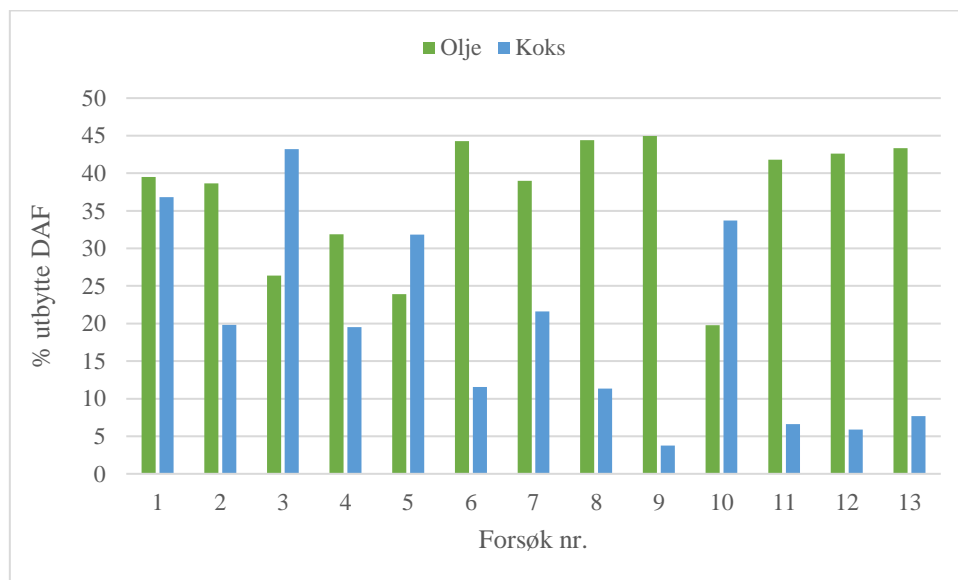
Forsøk 9, 11, 12 og 13 er replikate forsøk av forsøk 8 som gav det høyeste oljeutbytte av de åtte forsøkene fra den fraksjonerte forsøksdesignen. Forsøk 10 er et replikat av forsøk 5 som gav det laveste oljeutbytte av forsøkene.

Tabell 5.4.2 viser massegevinnningen av tørt råstoff og av tørt askefritt råstoff i tillegg til massebalansen fra forsøkene i hovedserien.

Tabell 5.4.2: Massegjenvinning og massebalanse fra hovedserie

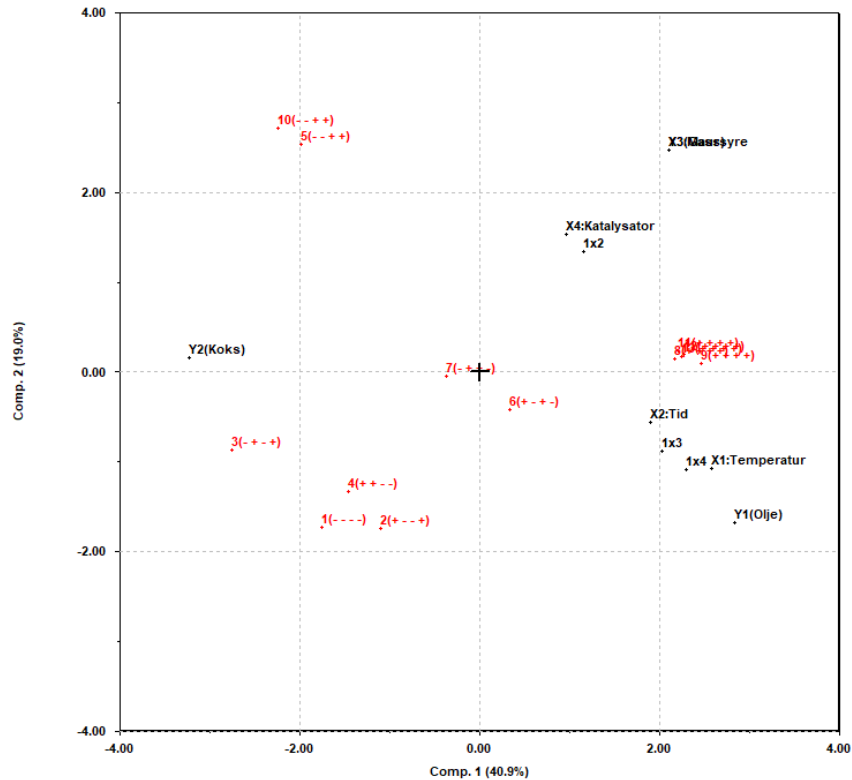
Forsøk	Massegjenvinning		Massebalanse
	Total (%)	Total DAF (%)	(%)
1(- - - -)	86,3	76,4	21,9
2(+ - - +)	75,9	58,5	22,6
3(- + - +)	82,3	69,6	24,3
4(+ + - -)	71,8	51,4	18,7
5(- - + +)	74,3	55,7	41,6
6(+ - + -)	74,3	55,8	39,1
7(- + + -)	77,1	60,6	39,6
8(+ + + +)	74,3	55,8	41,8
9(+ + + +)	70,2	48,7	40,5
10(- - + +)	73,0	53,5	41,2
11(+ + + +)	70,0	48,4	40,5
12(+ + + +)	70,1	48,5	40,7
13(+ + + +)	71,5	51,0	40,7

Figur 5.4.1 viser et stolpediagram med olje- og koksutbyttet DAF fra alle forsøkene i hovedserien, for å gi en bedre oversikt over utbyttene fra de ulike forsøkene.



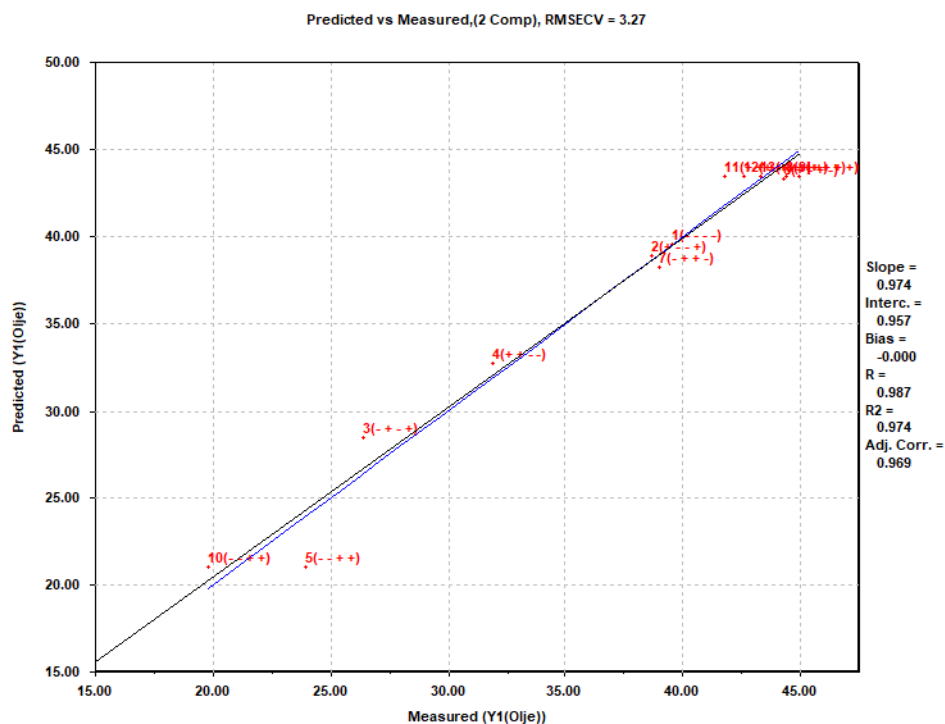
Figur 5.4.1: Olje- og koksutbytte DAF fra hovedserie

For å kunne se nærmere på sammenhengen mellom faktorene og responsene fra forsøkene ble DAF utbyttene for olje og koks samt mengden gass i gram fra tabell 5.4.1 lagt inn i Sirius. Det ble utført en multivariat datanalyse med standardiserte verdier og i figur 5.4.2 kan man se et biplott (PCA) som resultat av dette.



Figur 5.4.2: Biplott av utbytter fra hovedserie

Det ble også utført en PLS-analyse av de samme dataene for å se nærmere på sammenhengen mellom hver respons og de ulike faktorene. Figur 5.4.3 viser den målte verdien plottet mot den predikerte verdien for oljeutbytte.



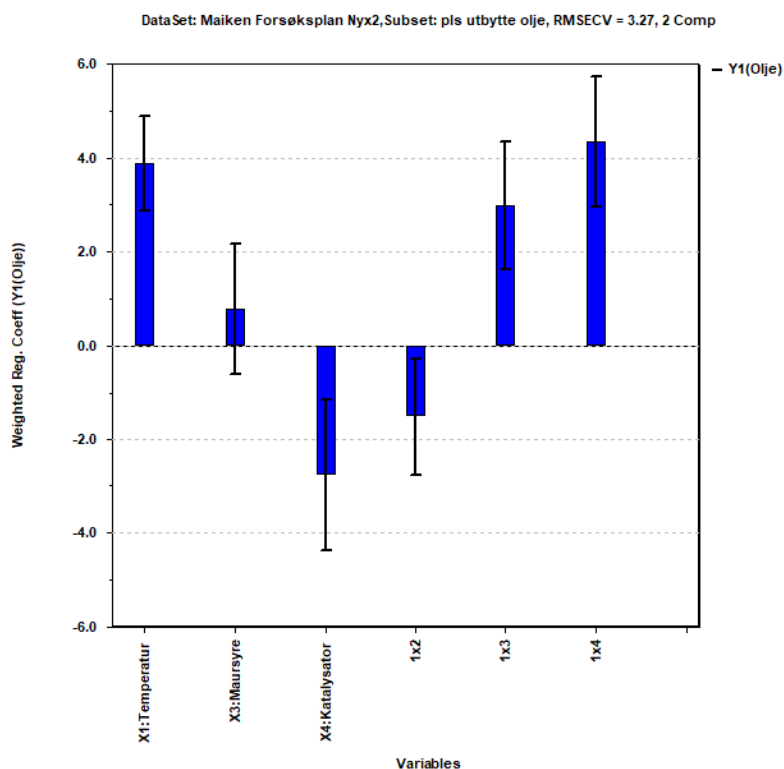
Figur 5.4.3: Målt vs. predikert verdi for oljeutbytte

Korrelasjonskoeffisienten (R) gir et mål på hvor godt modellen beskriver datasettet. For en perfekt tilpasset modell skal R være lik 1. Figur 5.4.3 viser en korrelasjonskoeffisient på 0,987 som vil si at modellen beskriver oljeutbytte godt. Tabell 5.4.3 viser korrelasjonskoeffisientene for alle responsene i datasettet.

Tabell 5.4.3: Korrelasjonskoeffisienter fra PLS-analysen

	Y1: Olje	Y2: Koks	Y3: Gass
R	0,987	0,992	0,989
R²	0,974	0,984	0,979

Figur 5.4.4 viser de vektete regresjonskoeffisientene fra PLS-analysen av oljeutbytte. Positive faktorer vil øke oljeutbytte og negative faktorer vil senke oljeutbytte. Modellen viser også usikkerheten i påvirkningen faktorene har til oljeutbytte.



Figur 5.4.4: Regresjonskoeffisienter for oljeutbytte

I tabell 5.4.4 kan man se de vektete regresjonskoeffisientene fra PLS-analysen for alle utbyttene. Tomme felt i tabellen indikerer svak korrelasjon mellom faktoren og responsen, og faktoren er derfor tatt ut av modellen for å kunne gi en enklere og bedre ligning.

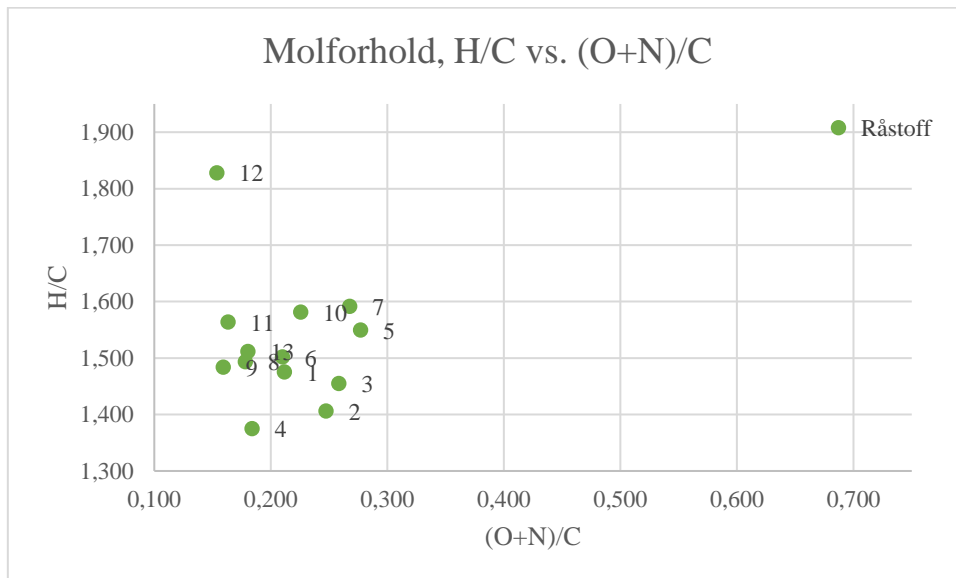
Tabell 5.4.4: Regresjonskoeffisienter for utbyttene fra HTL

	Konst. ledd	X1: Temp.	X2: Tid	X3: Maursyre	X4: Kat.	1x2	1x3	1x4
Y1: Olje	35,7	3,89	-	0,80	-2,76	-1,51	2,98	4,35
Y2: Koks	24,1	-9,53	-1,18	-5,86	1,60	-	0,63	-2,70
Y3: Gass	0,64	-0,01	-0,01	0,52	0,05	0,05	-0,01	-0,01

For mengden gass er alle faktorene tatt med i ligningen for å vise små variasjoner, selv om de fleste faktorene like godt kunne blitt ekskludert fra ligningen, da det er hovedsakelig maursyre som påvirker mengden gass.

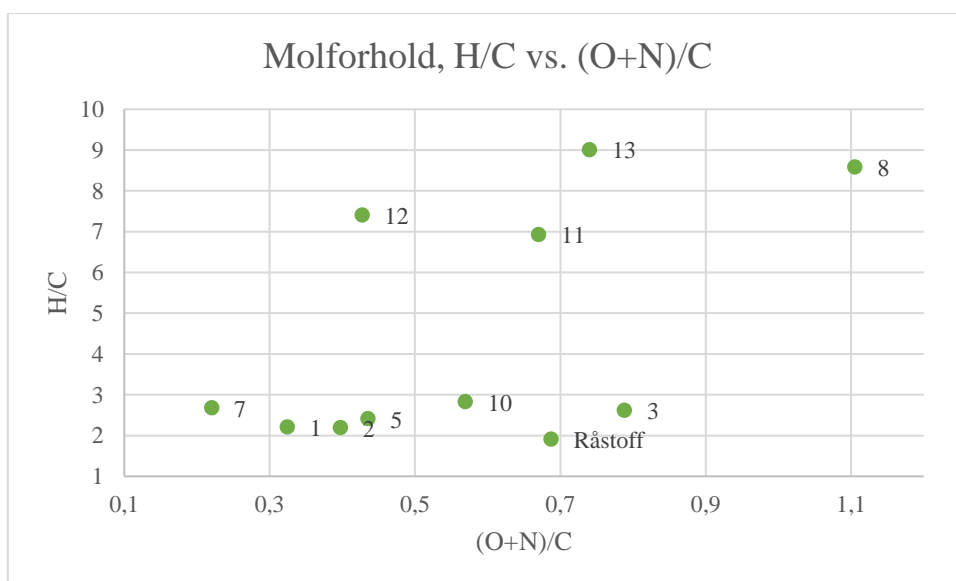
5.4.2 Resultat elementanalyse

Alle olje- og koksprøver fra forsøkene fra hovedserien ble analysert ved elementanalyse. Råstoffet er det samme som ble brukt i P2 og vises i EA-diagrammene for hovedserien også, for å gi et bilde på endringen i den atomære sammensetningen fra råstoff til olje og koks. Oljene og koksen er merket med nummeret på forsøket. Kodingen av faktorene i de ulike forsøkene kan sees i tabell 4.3.2. Figur 5.4.5 viser EA-diagrammet av alle oljene fra hovedserien inkludert råstoffet.



Figur 5.4.5: EA-diagram av oljer fra hovedserie inkludert råstoff

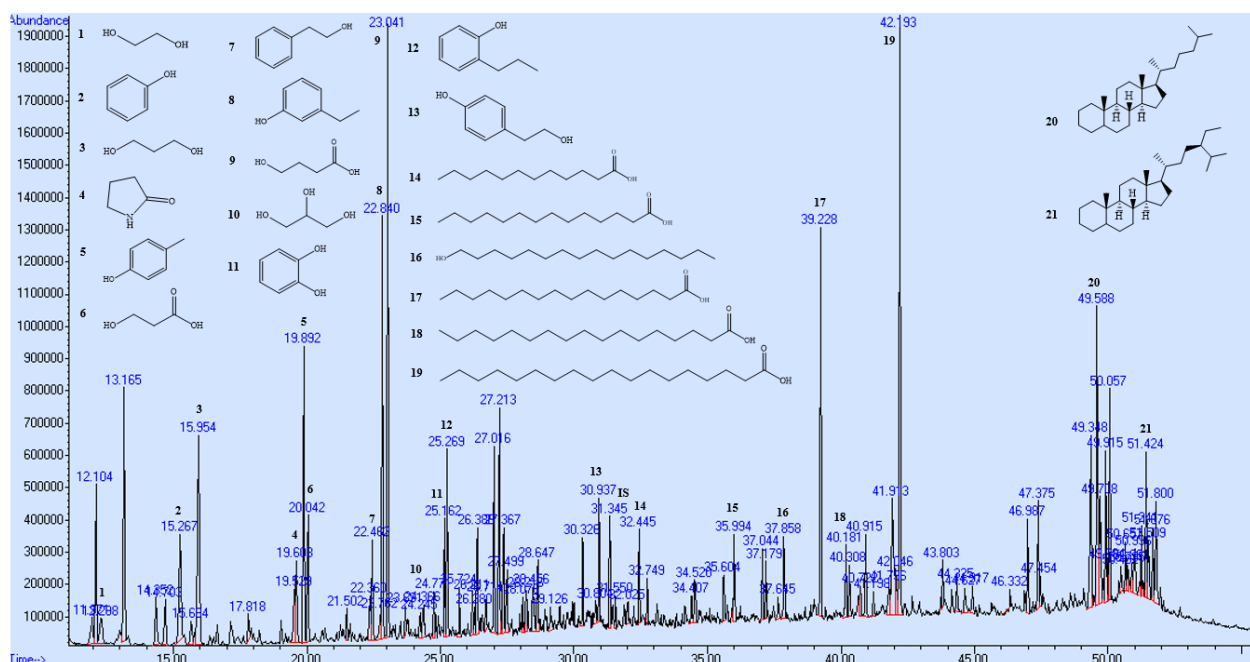
Figur 5.4.6 viser EA-diagrammet av koksen fra hovedserien og råstoffet, ekskludert koks fra forsøk 4, forsøk 6 og forsøk 9 da verdiene for oksygen kom under deteksjonsgrensen.



Figur 5.4.6: EA-diagram av koks fra hovedserie inkludert råstoff

5.4.3 Resultat GC-MS

GC-MS kromatogram av alle oljene fra hovedserien kan sees i vedlegg A og tabeller over identifiserte forbindelser og tilhørende retensjonstider fra hvert forsøk kan sees i vedlegg B. Alle forbindelser under 50 % sannsynlighet ved biblioteksøk i NIST ble ikke ført opp i resultater eller vedlegg. Tabellene viser altså et utvalg av de mest sannsynlige forbindelsene som finnes i oljene, ikke nødvendigvis de største toppene fra kromatogrammene. Kromatogram av olje fra forsøk 9(+ + + +) kan sees i figur 5.4.7. Dette forsøket gav det høyeste oljeutbytte fra hovedserien. Ikke alle identifiserte forbindelser fra forsøk 9(+ + + +) er vist i kromatogrammet, men et utvalg av de toppene med høyest intensitet. En mer detaljert oversikt kan sees i vedlegg B.



Figur 5.4.7: GC-MS kromatogram av olje fra forsøk 9(+ + + +)

Tabell 5.4.5 gir en oversikt over de nummererte forbindelsene fra figur 5.4.7, tilhørende navn og retensjonstider.

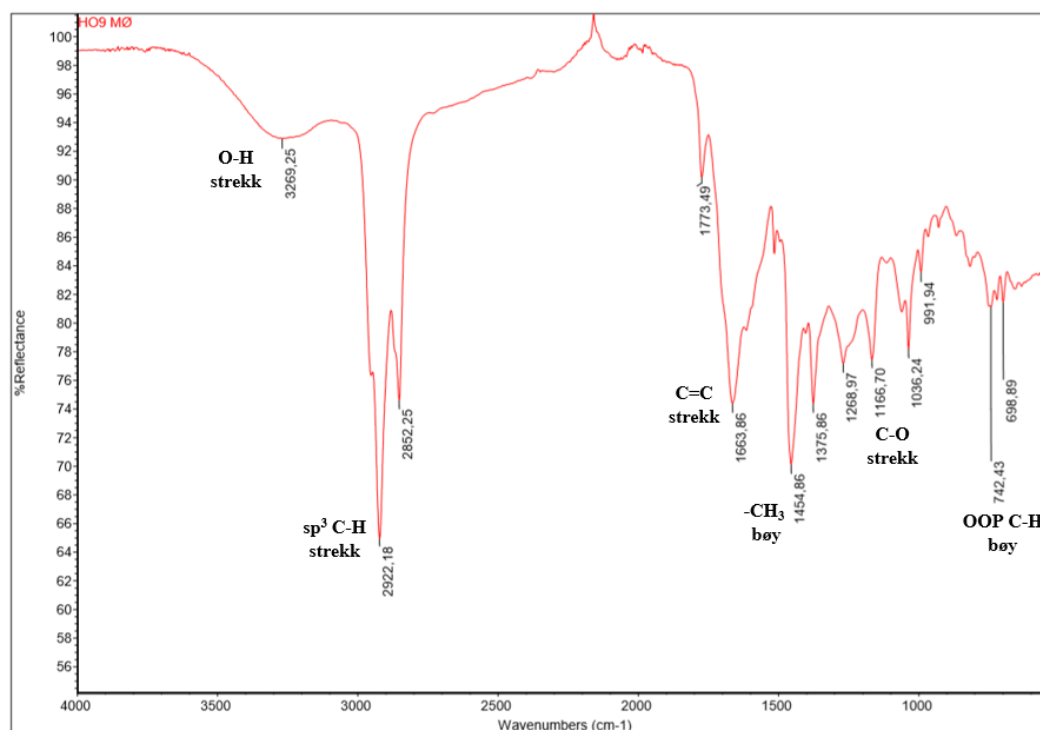
Tabell 5.4.5: Identifiserte forbindelser i olje fra forsøk 9(+ + + +)

Nr.	Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)
1	Etandiol/glykol	12,298
2	Fenol	15,267
3	Propan-1,3-diol	15,954
4	Pyrrolidin-2-on	19,608
5	4-metylfenol/p-kresol	19,892
6	3-hydroksypropansyre	20,042
7	2-fenyletanol/fenetylalkohol	22,462

8	3-etylfenol	22,360, 22,840
9	4-hydroksybutansyre	23,041
10	Glyserol	24,366
11	1,2-benzendiol/pyrokatekol	25,162
12	2-propylfenol	25,269
13	4-hydroksyfenyletanol	30,937
14	Dodekansyre/laurinsyre	32,445
15	Tetradekansyre	35,994
16	Heksadekanol/cetylalkohol	37,858
17	Heksadekansyre/palmitinsyre	39,228
18	Heptadekansyre	40,181
19	Oktadekansyre/stearinsyre	42,193
20	Coprostane	49,588
21	Stigmastane	51,424

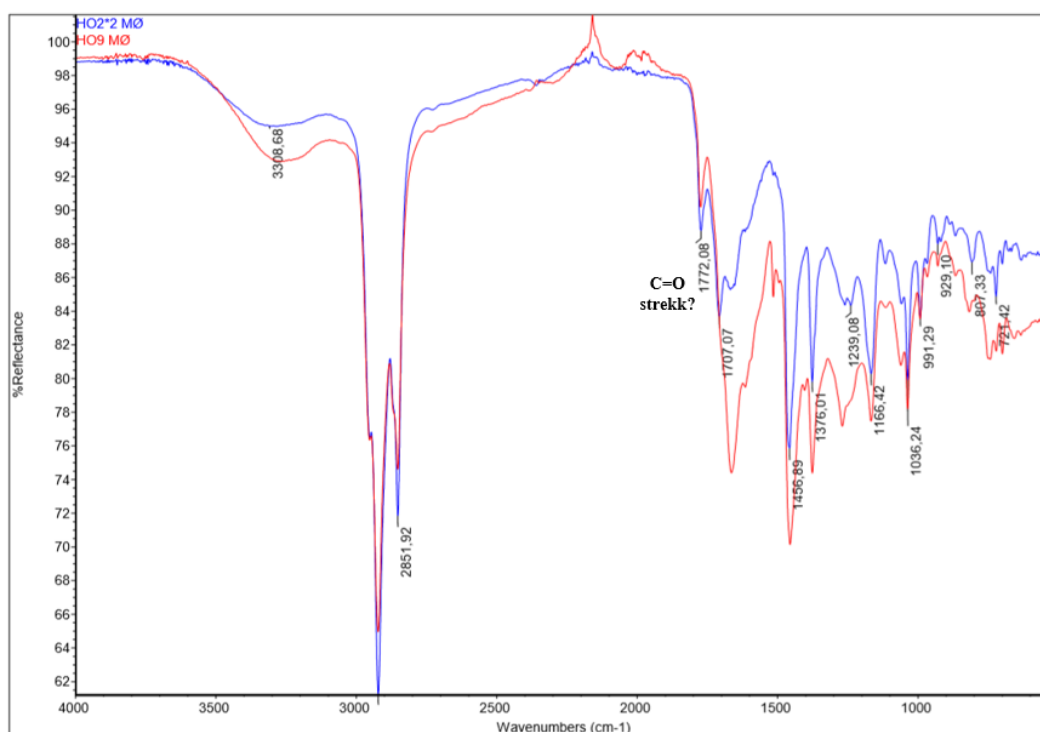
5.4.4 Resultat IR

Spektre av alle olje- og koksprøvene kan sees i vedlegg C. Figur 5.4.8 viser IR-spekter av oljeprøven fra forsøk 9(+ + +) fra hovedserien som gav det høyeste oljeutbytte. Toppene som er identifisert er merket med de mest sannsynlige funksjonelle gruppene.



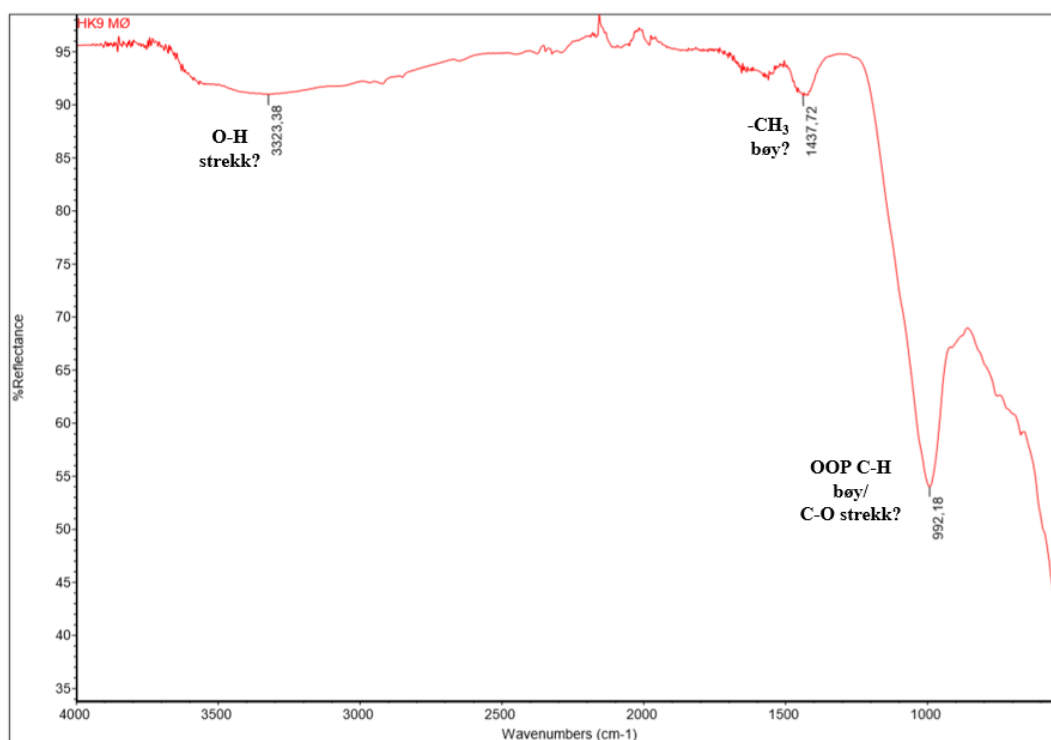
Figur 5.4.8: IR-spekter av olje fra forsøk 9(+ + +)

Som man ser fra spekteret av oljen er det noen funksjonelle grupper som dominerer, da spesielt utslag fra C-H fra alkaner som gir signal i områder 3000-2840 cm^{-1} . O-H gir tydelig signal i en bred topp på 3269 cm^{-1} . Og man ser en tydelig topp på rundt 1663 cm^{-1} som mest sannsynlig er et C=C strekk fra alken. I noen spektre av oljene, spesielt spekter av olje fra forsøk 2(+ - - +), kan det se ut som at C=C strekket overlapper med noe som kan se ut som et C=O strekk, som hovedsakelig gir signal ved bølgetall mellom 1800-1700 cm^{-1} . Spekteret viser også tydelig signal på metylgrupper ved 1454 cm^{-1} og 1375 cm^{-1} i tillegg til mindre signal i områder mellom 1300-1000 som tyder på C-O strekk. Signal under 1000 cm^{-1} kan tyde på C-H bøy fra enten alken eller aromat. I figur 5.4.9 kan man se en sammenligning av spektre av olje fra forsøk 9(+ + + +) merket i rødt og forsøk 2(+ - - +) merket i blått, som gav de mest ulike IR-spektrene av oljene. Bølgetallene som er merket gjelder for spekter av olje fra forsøk 2(+ - - +). Sammenligning av spektre er skalert likt.



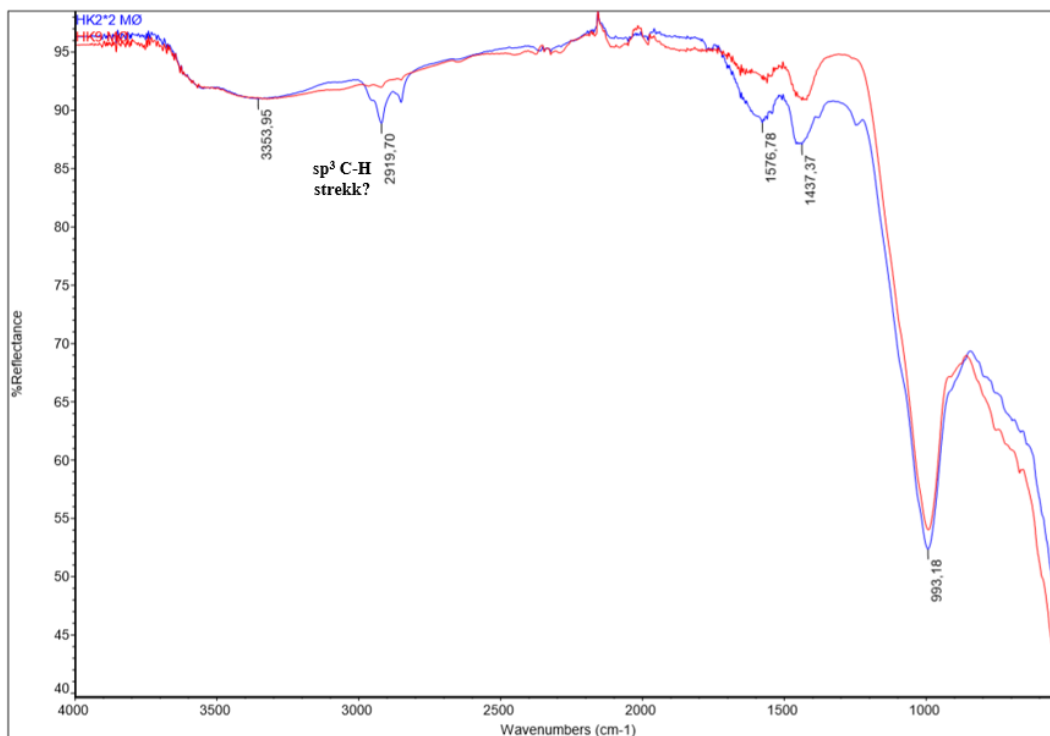
Figur 5.4.9: IR-spekter av olje fra forsøk 9(+ + + +) og forsøk 2(+ - - +)

IR-spekter av koksen gav signal som var noe mer vanskelig å tolke enn signal fra olje-spektrene. Figur 5.4.10 viser spekter av koksprøven fra forsøk 9(+ + + +), samme forsøk som i figur 5.4.9, som også gav det laveste koksutbytte. Toppene i spekteret er merket med alternativer til funksjonelle grupper.



Figur 5.4.10: IR-spekter av koks fra forsøk 9(+ + + +)

Signal på rundt 990 cm^{-1} dominerer i alle spektrene av koksprøvene. Signalet har bølgetall rett under området for C-O strekk og rett innenfor C-H bøym for alkener. Det er også tegn til O-H strekk i koksprøvene, men da et mye svakere signal enn for oljeprøvene. Signal på 1437 cm^{-1} og oppover kan stamme fra metyl. Figur 5.4.11 viser en sammenligning av spekter av koks fra forsøk 9(+ + + +) merket i rødt og forsøk 2(+ - - +) merket i blått, som også gav litt ulike spektrere. Bølgetallene som er merket gjelder for spekter av koks fra forsøk 2(+ - - +), som gir tegn til C-H strekk for alkaner på rundt 2919 cm^{-1} , noe man så vidt kan se antydning til i spekter av olje 9(+ + + +). I tillegg ser man mer tydelig signal på 1437 cm^{-1} og 1576 cm^{-1} .

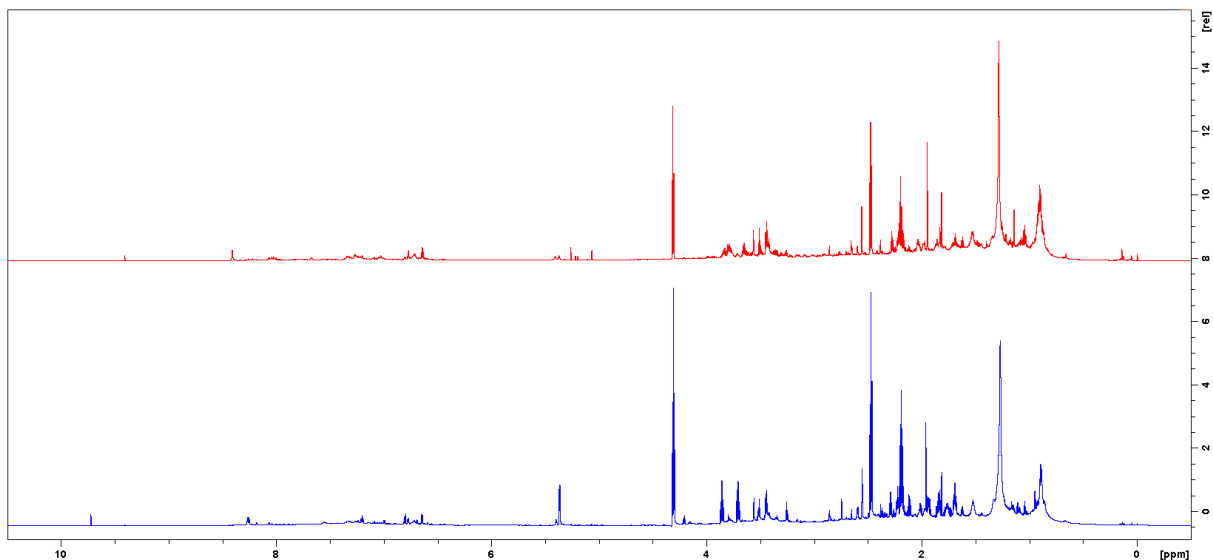


Figur 5.4.11: IR-spekter av olje fra forsøk 9(+ + + +) og forsøk 2(+ - - +)

5.4.5 Resultat NMR

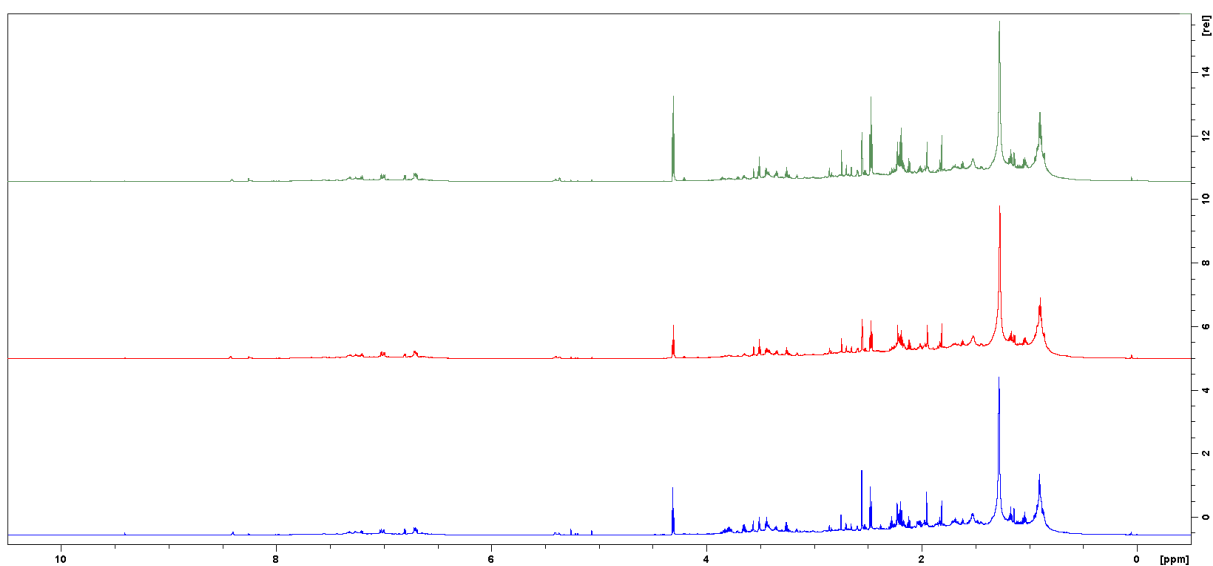
^1H -NMR

^1H -spektre av alle oljene fra hovedserien kan sees i vedlegg D. Figur 5.4.12 viser en sammenligning av ^1H -spektrene av oljene fra forsøk 2(+ - - +) i blått og fra forsøk 7(- + + -) i rødt. Oljene fra disse forsøkene er produsert ved motsatte parametere. Bidraget til løsemiddelet DMSO- d_6 kan sees som en kvintett rundt 2,50 ppm. i alle ^1H -spektrene.



Figur 5.4.12: ^1H -spektre av olje fra forsøk 2(+ - +) og forsøk 7(- + + -)

Figur 5.4.13 viser en sammenligning av ^1H -spektrene av oljene fra forsøk 8(+ + +) i blått, forsøk 11(+ + +) i rødt og forsøk 13(+ + +) i grønt. Oljene fra disse forsøkene er produsert ved like parametere og gir et bilde av reproduserbarheten av forsøkene.



Figur 5.4.13: ^1H -spektre av olje fra forsøk 8(+ + +), 11(+ + +) og 13(+ + +)

^1H -spektre av oljer fra forsøk 9(+ + +) og forsøk 12(+ + +), som også er replikater av forsøk 8(+ + +), kan sees i vedlegg D.

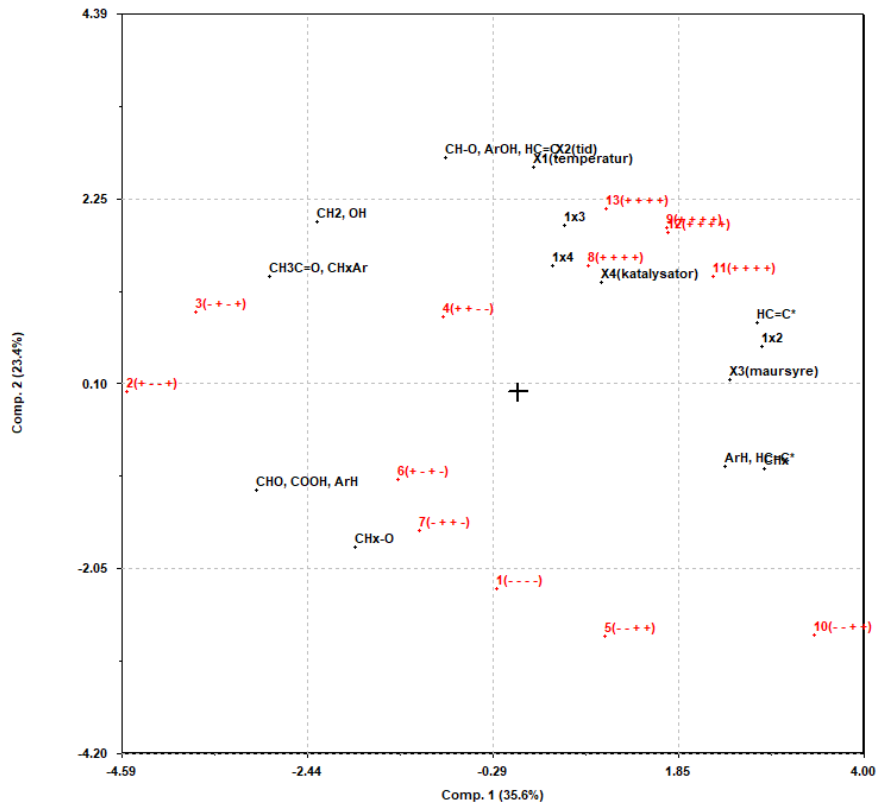
^1H -spekterene av alle oljene ble integrert etter de kjemiske skiftene i tabell 3.5.1. Tabell 5.4.6 viser integralverdiene som prosentandel av de ulike integrerte områdene.

Tabell 5.4.6: Integralverdier (%) av ¹H-spektre av biooljer

	CH_x	CH₂, OH	CH₃C=O, CH_xAr	CH_x-O	CH-O, ArOH, HC=C	HC=C*	ArH, HC=C*	CHO, COOH, ArH
1(- - - -)	69,0	8,6	5,7	10,0	2,0	1,3	2,4	1,0
2(+ - - +)	44,7	20,2	9,9	18,3	2,8	1,5	1,6	1,0
3(- + - +)	53,2	16,6	10,4	9,1	6,4	0,9	2,2	1,1
4(+ + - -)	59,8	17,0	7,3	6,0	5,2	1,8	2,3	0,6
5(- - + +)	61,9	10,5	5,2	14,9	1,6	1,9	3,4	0,7
6(+ - + -)	56,6	15,3	7,9	14,0	1,3	2,1	2,2	0,8
7(- + + -)	52,2	15,2	7,9	16,3	1,3	2,0	4,1	0,9
8(+ + + +)	59,0	14,7	6,5	10,9	3,7	2,0	2,7	0,5
9(+ + + +)	60,8	14,0	7,5	7,1	4,1	2,7	3,4	0,5
10(- - + +)	70,9	8,1	4,1	8,9	1,0	2,5	4,1	0,4
11(+ + + +)	65,1	15,3	4,4	6,7	2,6	2,5	2,9	0,4
12(+ + + +)	62,1	13,0	7,2	7,5	4,3	2,5	3,0	0,4
13(+ + + +)	58,0	14,9	7,9	8,0	5,0	2,2	3,4	0,5

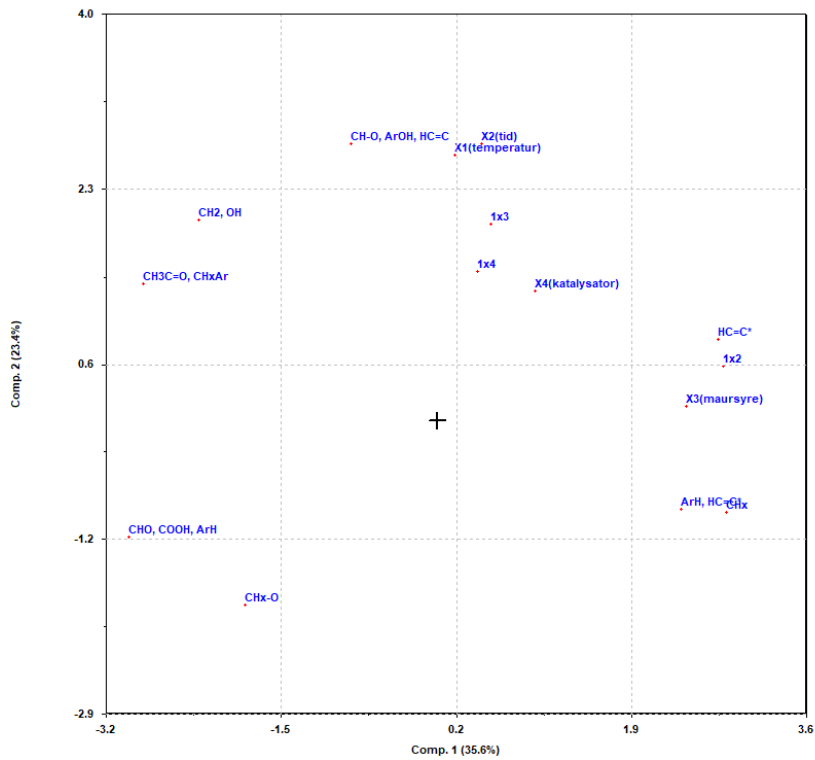
Etter en sammenligning av alle ¹H-spektrene ble det oppdaget at kalibreringen av spektrene av alle prøvene utenom prøve fra forsøk 1, forsøk 3 og forsøk 10 hadde en feil i integreringen. Det viser seg at den automatiske kalibreringen av TMS i Topspin ble satt til en topp mellom ca. 0,05 – 0,14 ppm høyere enn den egentlige toppen for TMS. Det kjemiske skiftet til toppene i disse spektrene er dermed litt lavere enn forventet, og fører til at områdene som har blitt integrert er noe forskjøvet. Deteksjonen av TMS ser ut til å ha sammenheng med mengden olje i NMR-prøvene. I vedlegg D kan man se at prøver fra forsøk 1, forsøk 3 og forsøk 10 har mindre mengde olje i NMR-prøvene. Figurer av ¹H-spektre vist i resultater og i vedlegg er kalibrert på nytt ved å manuelt sette TMS til δ=0.

Det ble antatt at denne feilkilden ville ha lite å si for resultatene, og verdiene i tabell 5.4.6 ble brukt videre til behandling i dataprogrammet Sirius. Det ble utført en multivariat analyse for å se nærmere på sammenhengen mellom variablene. Figur 5.4.14 viser et biplott (PCA) av integralverdiene, med standardiserte verdier.



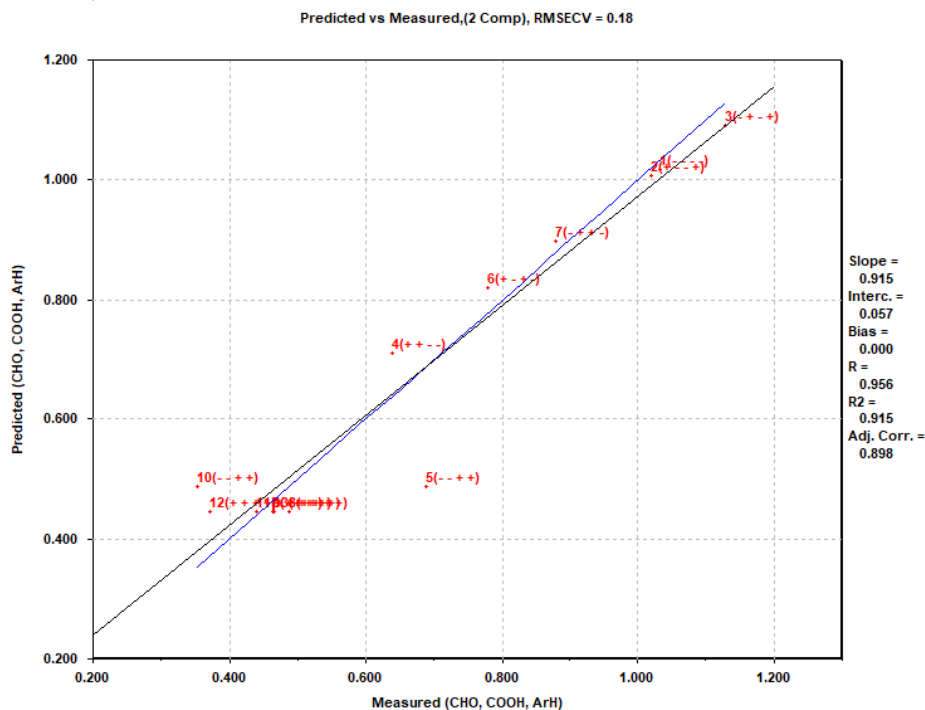
Figur 5.4.14: Biplott av integralverdier fra $^1\text{H-NMR}$

Figur 5.4.15 viser et ladningsplott, som gir en bedre oversikt over variablene fra biplottet.



Figur 5.4.15: Ladningsplott av integralverdier fra $^1\text{H-NMR}$

Det ble også utført en regresjonsanalyse (PLS) av de samme dataene. Figur 5.4.16 viser den målte verdien plottet mot den predikerte verdien for proton i aromater ved høye kjemiske skift og aldehyd. Karboksylsyrer er også ført opp i denne gruppen, tross høyere kjemisk skift. Verdiene ble ikke standardiserte i PLS-analysen da det ble brukt vektete verdier for de uavhengige variablene.



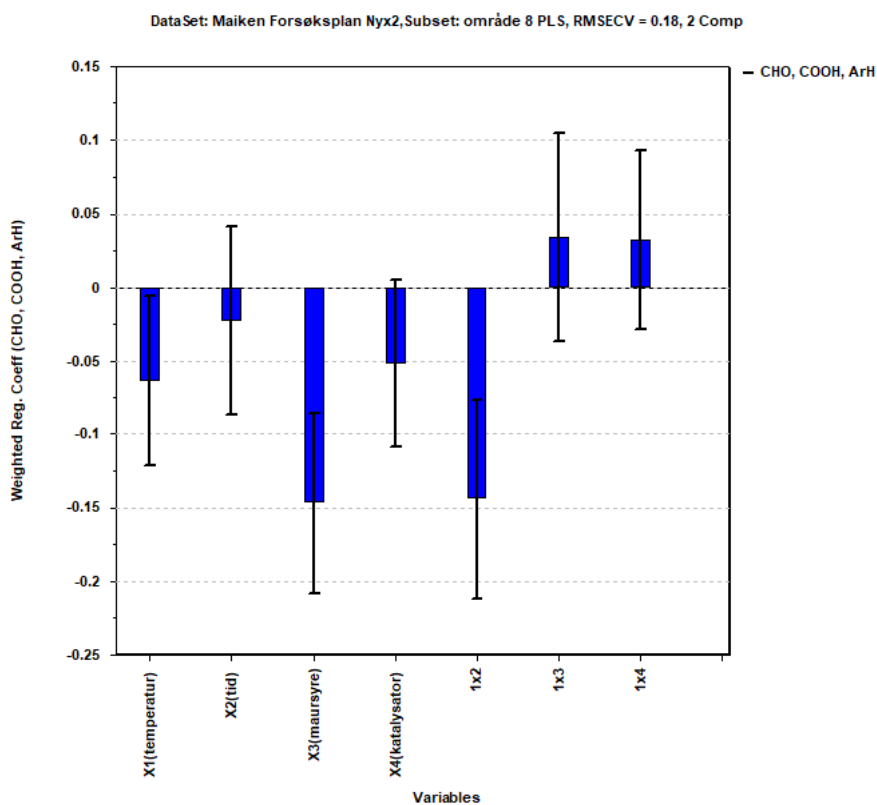
Figur 5.4.16: Målt vs. predikert verdi for proton i aromat og aldehyd

Figur 5.4.16 viser en korrelasjonskoeffisient på 0,956 og beskriver altså mengden av aromat og aldehyd godt. Tabell 5.4.7 viser korrelasjonskoeffisientene for alle responsene.

Tabell 5.4.7: Korrelasjonskoeffisienter fra PLS-analysen

	CH_x	CH_2 , OH	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, CH_xAr	$\text{CH}_x\text{-O}$	CH-O , ArOH , $\text{HC}=\text{C}$	$\text{HC}=\text{C}^*$	ArH , $\text{HC}=\text{C}^*$	CHO , COOH , ArH
R	0,928	0,971	0,894	0,920	0,952	0,914	0,950	0,956
R²	0,861	0,942	0,800	0,846	0,906	0,835	0,903	0,915

Figur 5.4.17 viser de vektete regresjonskoeffisientene fra PLS-analysen av mengde aromat og aldehyd.



Figur 5.4.17: Regresjonskoeffisienter for proton i aromat og aldehyd

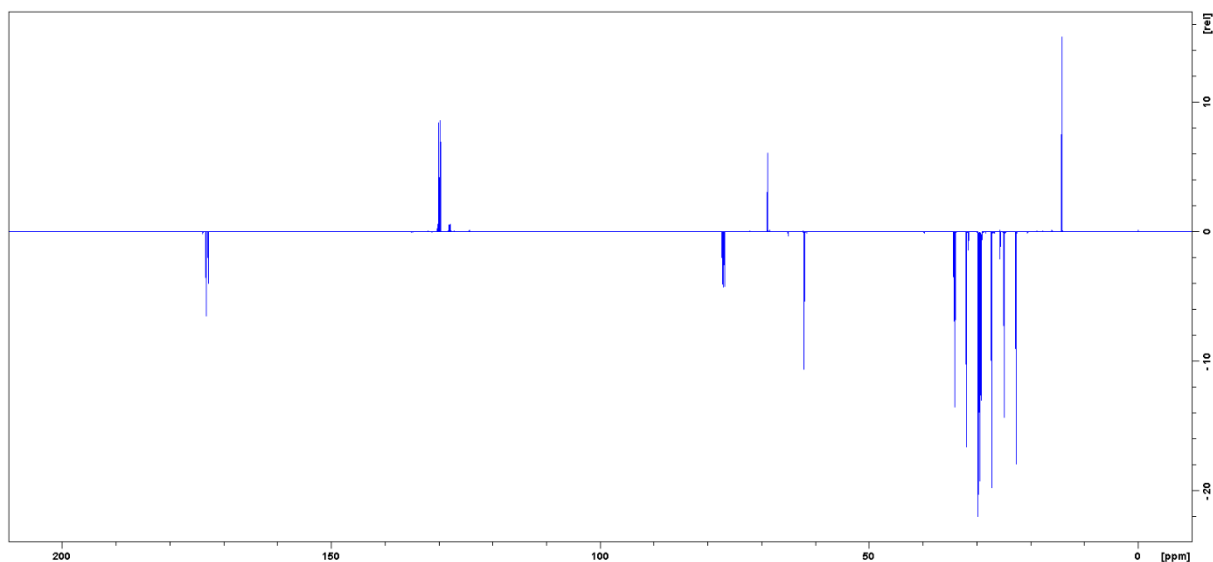
I tabell 5.4.8 kan man se de vektete regresjonskoeffisientene fra PLS-analysen for alle responsene fra integreringen av ^1H -spektrene. Tomme felt i tabellen indikerer tilnærmet null korrelasjon mellom faktoren og responsen, og faktoren er derfor tatt ut av modellen for å kunne gi en bedre ligning.

Tabell 5.4.8: Regresjonskoeffisienter for alle responsene fra ^1H -NMR analysen

	CH_X	CH_2 , OH	$\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, CH_XAr	$\text{CH}_X\text{-O}$	CH-O , ArOH , $\text{HC}=\text{C}$	$\text{HC}=\text{C}^*$	ArH , $\text{HC}=\text{C}^*$	CHO , COOH , ArH
Konst. ledd	57,9	14,7	7,52	11,8	3,09	1,77	2,72	0,81
X1: Temp.	-2,44	2,02	0,45	-0,09	0,30	0,15	-0,41	-0,06
X2: Tid	-1,52	1,20	0,57	-1,79	1,18	-	0,17	-0,02
X3: Maursyre	1,48	-1,16	-0,78	0,76	-1,11	0,39	0,57	-0,15
X4: Kat.	-0,96	0,25	0,23	0,03	0,49	-	-	-0,05
1x2	5,96	-2,27	-1,38	-2,77	-	0,16	0,20	-0,14
1x3	1,54	-0,69	0,22	-1,37	0,40	-0,10	-0,25	0,03
1x4	-1,35	-	-	1,50	-0,45	-	0,04	0,03

^{13}C -NMR

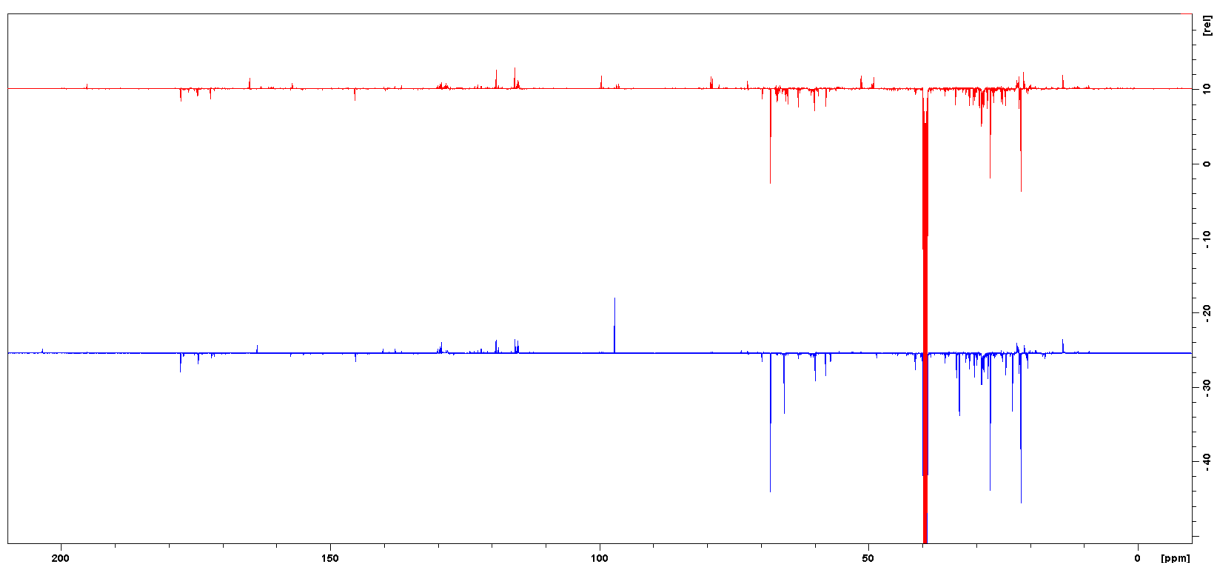
Figur 5.4.18 viser DEPTQ-135 spekter av olivenolje. Den negative tripletten på rundt 77 ppm er bidraget til løsemiddelet CDCl_3 . CDCl_3 gir et negativt signal da den ansees som et kvarternært karbon, siden hydrogenet i kloroform er byttet ut med isotopen deuterium.



Figur 5.4.18: DEPTQ-135 spekter av olivenolje

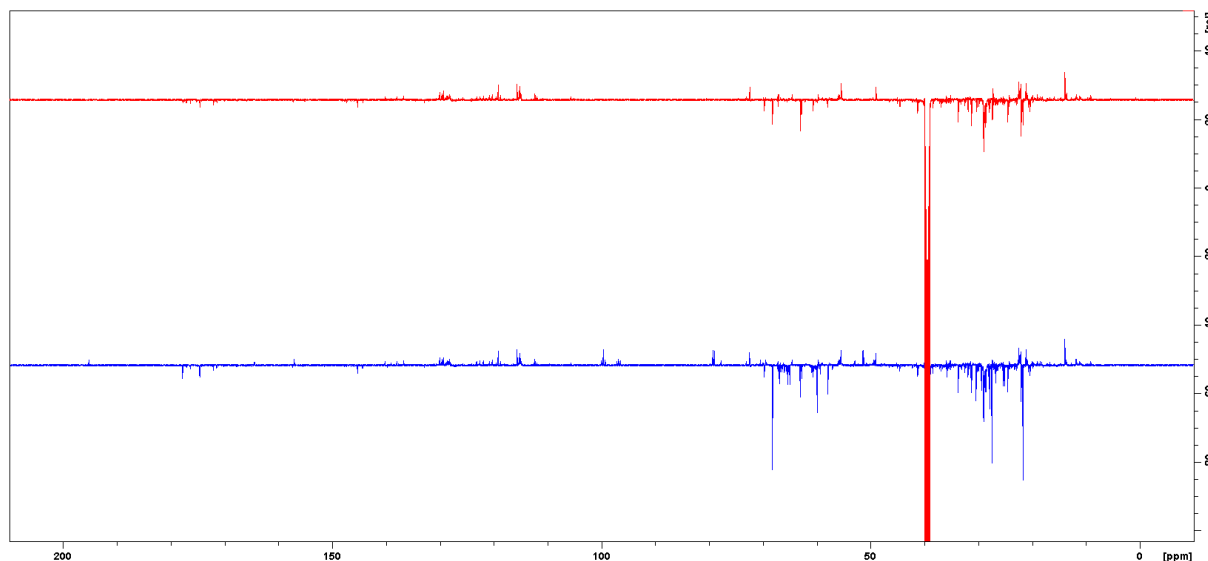
DEPTQ-135 spektrere av alle oljene fra hovedserien kan sees i vedlegg D.

Figur 5.4.19 viser et eksempel av to DEPTQ-135 spektrere av olje fra forsøk 2(+ - - +) i blått og 7(- + + -) i rødt. Likt som eksemplene i figur 5.4.12 er oljene fra disse forsøkene produsert ved motsatte parametere. Den negative septetten på 39,51 ppm er bidraget til løsemiddelet DMSO-d_6 . Denne toppen gir også et negativt signal, slik som CDCl_3 , da alle hydrogenatomene er byttet ut med deuterium.



Figur 5.4.19: DEPTQ-135 spektrere av olje fra forsøk 2(+ - - +) og forsøk 7(- + + -)

Figur 5.4.20 viser en sammenligning av DEPTQ-135 spektre av olje fra replikate forsøk 5(- - + +) i blått og forsøk 10(- - + +) i rødt.



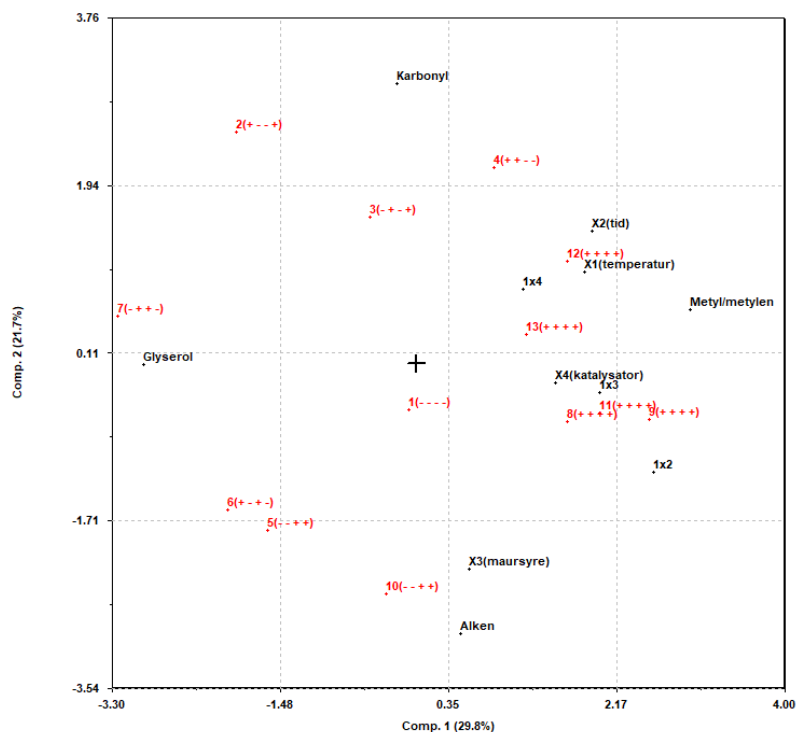
Figur 5.4.20: DEPTQ-135 spektre av olje fra forsøk 5(- - + +) og forsøk 10(- - + +)

Tabell 5.4.9 gir en oversikt over integralverdiene, gitt i prosent, av DEPTQ-135 spektrene av biooljene og olivenolje. Områdene er integrert etter de kjemiske skiftene i tabell 3.5.2. Integreringen dekker ikke alle toppene som finnes i spektrene av biooljene, og beskriver dermed ikke totalbildet, men heller noen gitte områder av interesse.

Tabell 5.4.9: Integralverdier (%) av ^{13}C -spektre av biooljer og olivenolje

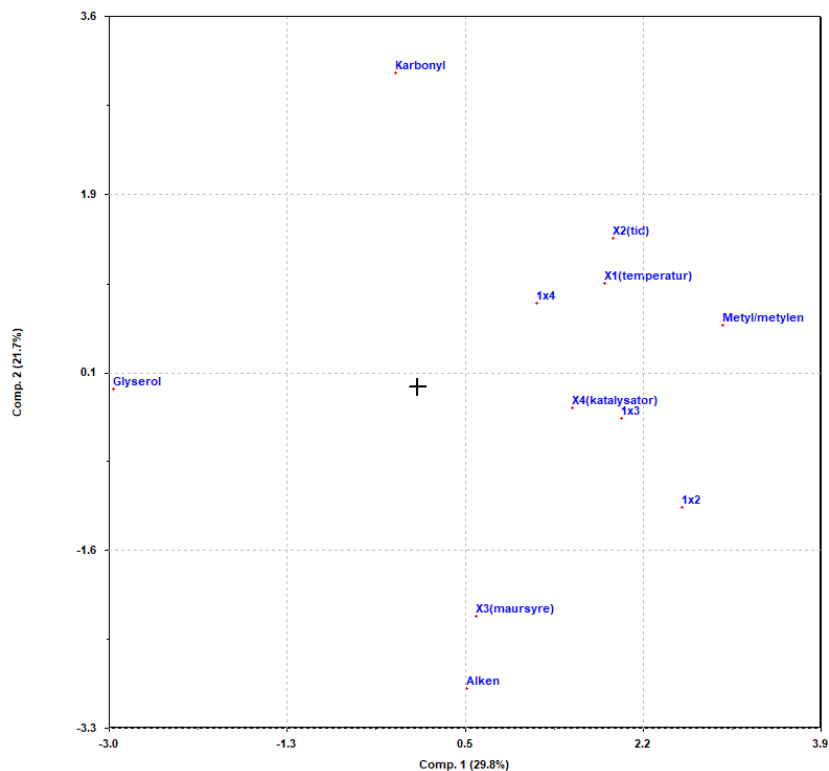
	Metyl/metylen	Glyserol	Alken	Karbyl
1(- - - -)	76,1	12,8	7,7	3,4
2(+ - - +)	72,8	18,2	4,8	4,2
3(- + - +)	77,1	14,6	4,8	3,5
4(+ + - -)	79,2	9,6	6,7	4,6
5(- - + +)	71,7	17,2	7,7	3,4
6(+ - + -)	70,6	18,4	7,9	3,0
7(- + + -)	68,2	21,6	6,4	3,8
8(+ + + +)	76,1	13,7	7,1	3,1
9(+ + + +)	78,7	10,2	7,8	3,4
10(- - + +)	76,3	13,1	7,8	2,7
11(+ + + +)	77,1	12,2	7,4	3,3
12(+ + + +)	77,1	13,6	5,4	3,9
13(+ + + +)	75,0	15,2	6,2	3,6
Olivenolje	82,4	8,3	6,5	2,9

Integralverdiene fra tabell 5.4.9 ble lagt inn i Sirius, med unntak av verdiene for olivenolje da den kunne forstyrret modellen. Figur 5.4.21 viser et biplott (PCA) av integralverdiene, og gir et bilde på korrelasjonen mellom variablene. Verdiene er standardiserte.



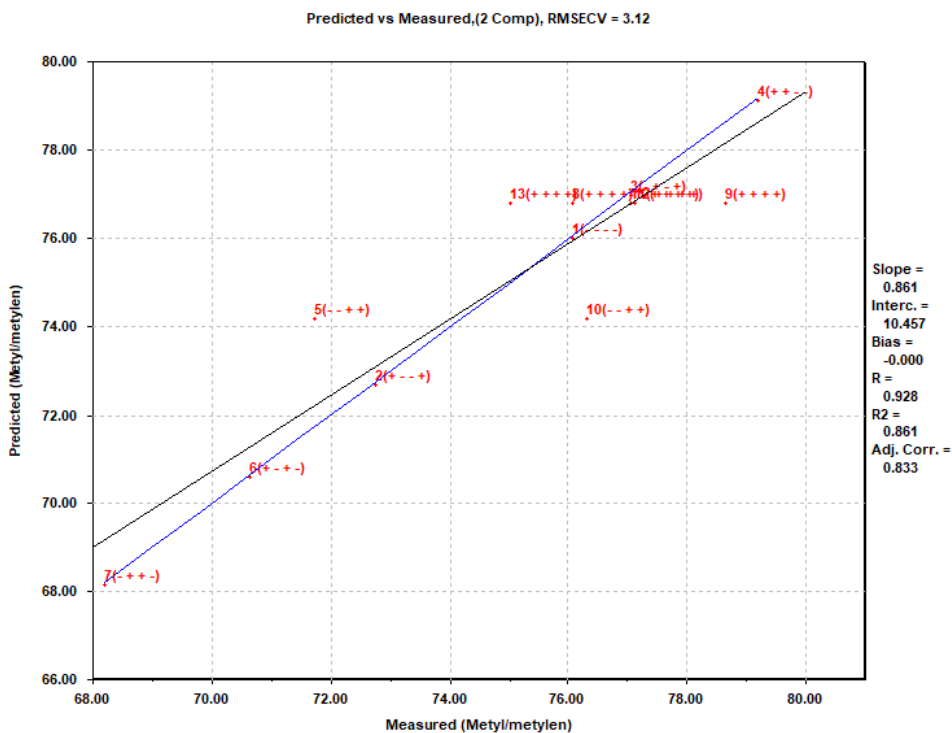
Figur 5.4.21: Biplott av integralverdier fra ^{13}C -NMR

Figur 5.4.22 viser et ladningsplott av variablene.



Figur 5.4.22: Ladningsplott av integralverdier fra ^{13}C -NMR

Det ble også utført en PLS-analyse av integralverdiene, med unntak av verdiene for olivenolje. Figur 5.4.23 viser den målte verdien plottet mot den predikerte verdien for ^{13}C i metyl/metylen.



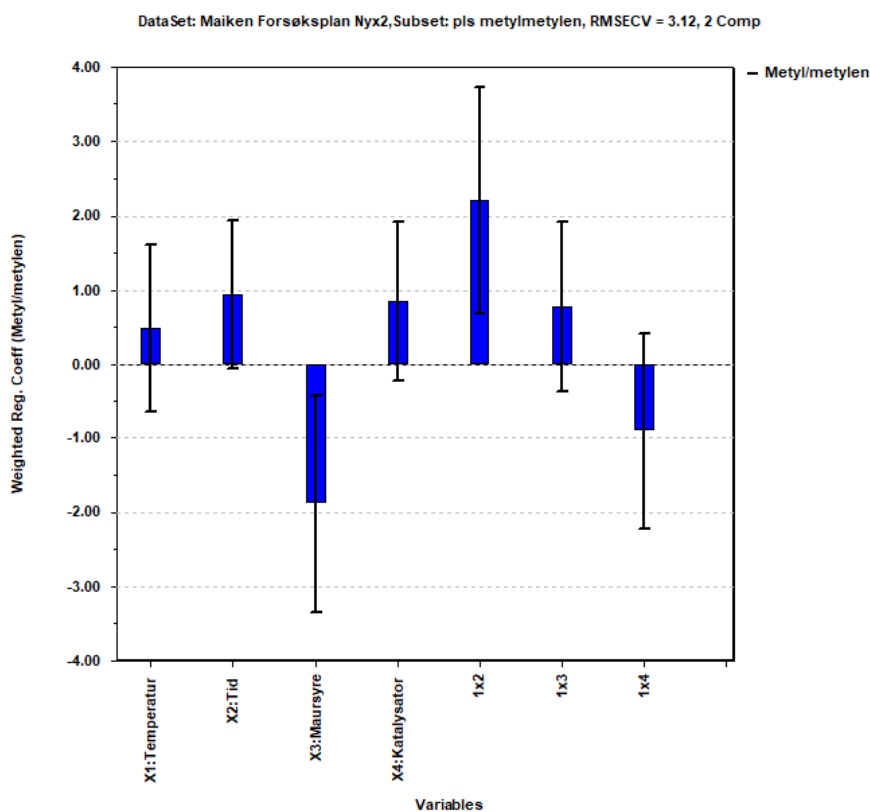
Figur 5.4.23: Målt vs. predikert verdi for ^{13}C i metyl/metylen

Figur 5.4.23 viser en korrelasjonskoeffisient på 0,928 som vil si at modellen beskriver mengden ^{13}C i metyl/metylen godt. Tabell 5.4.10 viser korrelasjonskoeffisientene for de integrerte områdene i ^{13}C -NMR.

Tabell 5.4.10: Korrelasjonskoeffisienter fra PLS-analysen

	Metyl/metylen	Glyserol	Alken	Karbonyl
R	0,928	0,916	0,866	0,894
R²	0,861	0,836	0,751	0,799

Figur 5.4.24 viser de vektete regresjonskoeffisientene fra PLS-analysen av integralverdiene for metyl/metylen. Positive faktorer vil øke dannelsen av metyl/metylen og negative faktorer vil minke dannelsen av metyl/metylen. Modellen viser usikkerheten i påvirkningen de ulike faktorene har til dannelsen av metyl/metylen.



Figur 5.4.24: Regresjonskoeffisienter for ^{13}C i metyl/metylen

I tabell 5.4.11 kan man se de vektete regresjonskoeffisientene fra PLS-analysen for alle utbyttene. Tomme felt i tabellen indikerer svak korrelasjon mellom faktoren og responsen, og faktoren er derfor tatt ut av modellen for å kunne gi en enklere og bedre ligning.

Tabell 5.4.11: Regresjonskoeffisienter for de integrerte områdene av ^{13}C -NMR

	Konst. ledd	X1: Temp.	X2: Tid	X3: Maursyre	X4: Kat.	1x2	1x3	1x4
Metyl/metylen	74.3	0.48	0.95	-1.89	0.85	2.21	0.78	-0.90
Glyserol	15.5	-0.59	-0.68	1.52	-0.26	-2.85	-0.67	1.01
Alken	6.60	-	-0.46	0.60	-0.56	0.61	0.18	-0.21
Karbonyl	3.63	+ 0.19	+ 0.20	- 0.29	- 0.08	-	- 0.27	+ 0.10

6. DISKUSJON

6.1 HTL – utbytter

Utbytter fra HTL ble oppgitt som både andel tørrstoff tilsatt og andel tørt askefritt stoff (DAF) tilsatt. Utbytter av andel tørrstoff gav høyere utbytter av koks enn olje, og utbytter DAF gav høyere utbytter av olje enn koks. Det ble antatt at alt uorganisk materiale fra råstoffet endte opp i koksen, der råstoffet inneholdt 38,7 – 41,9 % uorganisk materiale (aske).

Utbytter koks DAF varierte en del i alle forsøksseriene. Dette kan tyde på at antagelser som ble gjort ved utregningene ble for enkle. TOC-analyser av alle koksprøvene ville gitt en bedre tilnærming på hvor mye av koksen som faktisk bestod av uorganiske komponenter.

I diskusjonen av utbytter vil DAF-verdier blir brukt videre, da det interessante er å se på gjenvinningen av det organiske materiale fra bioresten.

6.1.1 Pilotserie 1

Forsøk 6.P1.380 gav det høyeste oljeutbytte fra pilotserie 1 (se tabell 5.2.1). Massegjenvinningen fra dette forsøket var over 100 %, noe som gav usikkerhet rundt det høye oljeutbytte (se tabell 5.2.2). Den høye massegjenvinningen kan ha kommet av at oljeprøven og/eller koksprøven ikke var tilstrekkelig avdampet før de ble veid, og dermed gitt for høyt utbytte.

Oljeutbytter viser en økende trend med økende temperatur samtidig som koksutbytter viser en synkende trend med økende temperatur gjennom hele forsøksserien. Det største unntaket er koksutbyttet fra forsøk 6.P1.380, der man kan se at koksutbyttet har økt betraktelig igjen og faktisk gir det høyeste koksutbyttet fra hele forsøksserien (se tabell 5.2.1). Dette kan bety at koksutbyttet er årsaken til den høye massegjenvinningen fra forsøket.

Når det kommer til replikate forsøk 1.P1.280 og 7.P1.280, kan man se at det totale utbytte er tilnærmet likt mellom de to forsøkene. Forsøk 1.P1.280 viser litt høyere oljeutbytter i tillegg til litt lavere koksutbytter enn utbytter fra forsøk 7.P1.280. Det er vanskelig å si om forskjellen i utbyttene skyldes eksperimentelle avvik eller om bioresten faktisk har blitt nedbrutt på grunn av lagring over lengre tid. Man kan forventet at metoden for opparbeiding av produkter fra HTL var bedre innarbeidet i forsøk 7.P1.280 enn i forsøk 1.P1.280 som var det første forsøket som ble utført. Dette vil da minke den eksperimentelle usikkerheten og bygge opp under teorien om at råstoffet kan ha blitt nedbrutt over tid.

Tilsatt vann som reaksjonsmedium

Ved sammenligning av forsøksserie med tilsatt vann som reaksjonsmedium kan man se noen ulikheter (se tabell 5.2.3 og figur 5.2.1). Forsøk ved 360 °C og tilsatt vann gav det høyeste oljeutbyttet, i motsetning til forsøksserien uten vann tilsatt der forsøk ved 380 °C gav det høyeste oljeutbytte. Forsøk

6.P1.380 uten tilsatt vann gav som sagt svært høy massegjenvinning, mens forsøk ved 380 °C og tilsatt vann gav svært lav massegjenvinning. Dette gjør det vanskelig å si med sikkerhet hvilke temperaturer som faktisk ville gitt det høyeste oljeutbytte fra de to forsøksseriene.

Figur 5.2.1 viser at de to forsøksseriene følger hverandre ganske tett frem til 360 °C. Begge forsøksseriene viser økt oljeutbytte og senket koksutbytte ved økende temperatur, med unntak av forsøk ved 380 °C. Man ser ingen tydelige forskjeller i oljeutbytte fra de to forsøksseriene, noe som kan bety at tilsatt vann som reaksjonsmedium har lite å si for oljeutbytte. Likevel viser forsøksserien med tilsatt vann (MP) litt lavere koksutbytter jevnt over.

6.1.2 Pilotserie 2

Utbytter fra pilotserie 2 viser samme trender som observert i P1, der økende temperatur gav økende oljeutbytte og synkende koksutbytte (se tabell 5.3.1). I tillegg gir nå forsøk ved 380 °C det laveste koksutbyttet. En annen forskjell er at forsøk 3.P2.360 gav det høyeste oljeutbytte, og ikke forsøk ved 380 °C slik som i pilotserie 1. Dette ble til en viss grad bekreftet med forsøk 6.P2.380 som fremdeles gav lavere oljeutbytte enn forsøk 3.P2.360.

Forsøk 1.P2.320 gav et oljeutbytte på 34,5 %. Dette var betydelig lavere enn forsøk 3.P1.320 (45,1 %) fra pilotserie 1 med samme betingelser. Det ble dermed utført et replikat av forsøk 1.P2.320, forsøk 5.P2.320, som gav et litt høyere oljeutbytte (38,8 %) enn det første forsøket ved 320 °C. Det litt lavere oljeutbytte fra 1.P2.320 kan komme av eksperimentelle avvik, spesielt da det var gått over et halvt år siden siste forsøk fra P1 ble utført. Likevel var det fortsatt store forskjeller fra forsøk 3.P1.320, som kan tyde på at forskjellen i råstoffet i de to forsøksseriene kan ha hatt betydning for oljeutbytte.

Årstidsvariasjon av råstoff

Figur 5.3.2, som sammenligner utbytter fra P1 og P2, viser at både olje- og koksutbytter fra P2 gir generelt lavere utbytter jevnt over i forhold til utbytter fra P1. Det eneste unntaket er utbytter fra forsøk ved 340 °C, der oljeutbyttene gir tilnærmet like verdier, mens koksutbyttet fra P2 nå er høyere enn koksutbyttet fra P1. Når både olje- og koksutbytter generelt er lavere i P2 fører det naturligvis til en lavere massegjenvinning (se tabell 5.3.2). Det samme gjelder for massebalansen. Dette kan bety at bioresten i P2 har vært vanskeligere å gjenvinne i form av olje og koks. Man kan ikke utelukke at dette kommer av eksperimentelle avvik, da forskjellene i utbyttene fra parallelle forsøk fra de to forsøksseriene ikke nødvendigvis er større enn forskjeller i utbytter mellom replikate forsøk fra samme forsøksserie. Selv om forskjellen er liten, er den i stor grad jevn, noe som kan bety at biorest fra mars gir høyere gjenvinning fra HTL enn biorest fra november.

Avvik mellom parallelle forsøk fra P1 og P2 kan også komme av det inhomogene råstoffet. Slammet som inngår i biogassanlegget kan variere stort til enhver tid, noe som vil påvirke bioresten og de

kjemiske komponentene den består av. Dette vil kunne gi ulikheter når det kommer til hvor mye olje og koks det er mulig å produsere fra bioresten samt den kjemiske sammensetningen i produktene. Inhomogent råstoff vil også kunne påvirke forsøk fra samme forsøksserie, da biorest fra samme batch ikke nødvendigvis er homogent.

Tilsatt vann som reaksjonsmedium

Forsøk ved 360 °C og tilsatt vann gav fortsatt det høyeste oljeutbytte i pilotserie 2. Dette betyr at begge forsøksseriene med og uten tilsatt vann gav høyest oljeutbytte ved 360 °C (se tabell 5.3.3).

Forsøkene viser de samme trendene som i pilotserie 1, men med mindre avvikende trender ved 380 °C (se figur 5.3.1). Igjen ser man minimale forskjeller i oljeutbytter mellom de to forsøksseriene. Samtidig er koksutbyttet generelt litt lavere i forsøk med tilsatt vann (MP) på samme måte som i P1, med få unntak. Til tross for mindre avvikende trender ved 380 °C ser man at koksutbyttet har økt igjen i forsøk med tilsatt vann, men minket i forsøksserien uten tilsatt vann. Det blir dermed vanskelig å si med sikkerhet at 360 °C er vendepunktet for høyest oljeutbytte og lavest koksutbytte. Økt temperatur vil på et tidspunkt øke dannelsen av gasser til fordel for olje. Det kan likevel antas at forsøk med tilsatt vann som reaksjonsmedium generelt gir litt lavere koksutbytter.

6.1.3 Hovedserie

Fra den fraksjonerte forsøksdesignen med åtte forsøk, var det forsøk 8(+ + + +) som gav det høyeste oljeutbyttet i tillegg til det laveste koksutbyttet (se tabell 5.4.1). Det ble derfor tatt replikater av dette forsøket for å undersøke om det var mulig å reproducere det høye oljeutbyttet og det lave koksutbyttet. Forsøk 6(+ - + -) fra forsøksdesignen gav minimale forskjeller fra forsøk 8(+ + + +) i utbyttene, både når det gjaldt olje og koks. Felles for begge forsøkene er at de ble kjørt ved høy temperatur og med tilsatt maursyre. Forsøk 6(+ - + -) ble kjørt ved lav oppholdstid i ovn og ingen katalysator tilsatt, i motsetning til forsøk 8(+ + + +) som ble kjørt på høyt nivå for alle faktorene. Forsøk 9(+ + + +), replikat av forsøk 8, gav det høyeste oljeutbyttet i tillegg til det laveste koksutbyttet fra hele hovedserien.

Forsøk 5(- - + +) fra den fraksjonerte forsøksdesignen gav det laveste oljeutbyttet. Replikate forsøk 10(- - + +) gav enda lavere oljeutbytte i tillegg til høyere koksutbytte. Forsøk 3(- + - +) gav også svært lavt oljeutbytte i tillegg til høyest koksutbytte fra hovedserien. Felles for disse forsøkene er det de ble kjørt ved lav temperatur og med tilsatt katalysator. Forsøk 3(- + - +) ble kjørt ved høy oppholdstid i ovn og uten maursyre tilsatt, i motsetning til forsøk 5 og 10.

Mengden gass produsert i forsøkene viser sterk sammenheng med tilsatt maursyre. 1 ml maursyre tilsvarer 1,2 gram maursyre, som er mengden gass som ble målt fra forsøkene. Likevel kan man ikke si at all gass kommer fra dekomponering av maursyre, da man får 0,1 gram gass produsert i de forsøkene uten tilsatt maursyre.

En annen observasjon er at forsøk med tilsatt vann i stedet for tilsatt maursyre gav svært lave massebalanser (se tabell 5.4.2). Dette gjelder forsøk 1-4 og kommer av utfordringene med gjenvinningen av vannet under opparbeidingen av produktene fra HTL. I forsøk med tilsatt maursyre vil forsøkene gi mer produkt i form av gass.

Prinsipalkomponent 1 og 2 i biplottet av utbyttene forklarer til sammen 59,9 % av den systematiske variasjonen i datasettet (se figur 5.4.2). Biplotet viser at replikate forsøk ligger nærme hverandre noe som viser til god reproducerbarhet. Dette er og naturlig da replikate forsøk er påvirket av de samme faktorene. Faktorer som temperatur og tid korrelerer positivt med oljeutbyttet og gir negativ korrelasjon med koksutbyttet. Som forventet er oljeutbyttet og koksutbyttet negativt korrelert med hverandre samtidig som gass og maursyre korrelerer sterkt med hverandre. Krysstermene er vanskeligere å tolke, da de overlapper med andre to-faktoreffekter. Krysstermen 1x2 (temp. x tid) ligger nært katalysator og maursyre, og da 1x2 overlapper med 3x4 (maursyre x kat.) vil det være mer sannsynlig at 3x4 er pådriveren til korrelasjonen.

Ved å se nærmere på hver enkelt respons i PLS kunne man se sammenhenger som ikke kom frem ved PCA. Tid viser tilnærmet null korrelasjon med oljeutbyttet og ble tatt ut av ligningen (se tabell 5.4.4). Temperatur er den faktoren som påvirker oljeutbyttet mest positivt, mens katalysator påvirker mest negativt. Dette gjør det usikkert hva den sterkt positive korrelerte krysstermen 1x4 (temp. x kat.) kommer av. Krysstermen 1x3 påvirker også oljeutbyttet positivt, som betyr at høy temperatur i kombinasjon av tilsatt maursyre gir høyere oljeutbytter. Samtidig er maursyre sterkt negativt korrelert med koksutbyttet. Koksutbyttet er også sterkt negativt korrelert med temperatur. De andre faktorene gav svak korrelasjon med koksutbyttet og stor usikkerhet. Produsert gass er nesten utelukkende påvirket av maursyre.

6.2 Elementanalyse

Da det ikke ble utført TOC-analyser av koksen, ble som sagt askeinnholdet i koksen antatt å være det samme som i råstoffet tilsatt i hvert forsøk. Og siden all aske ble antatt å ende opp i koksen, ble dette forholdet brukt til å regne ut oksygeninnholdet i hver koksprøve fra elementanalysen.

Det ble ikke tatt hensyn til katalysator i koksen i elementanalysen av de prøvene fra hovedserien der katalysator ble tilsatt. Det vil derfor vises litt høyere oksygeninnhold i de prøvene det gjelder.

Elementanalysen av koks fra forsøk uten tilsatt katalysator antas derfor å være mer representative.

6.2.1 Pilotserie 1

Elementanalyse av oljer fra pilotserie 1 viser et høyere H/C forhold i oljer ved lave temperaturer i forhold til høye temperaturer (se figur 5.2.2). Elementanalysen viser også et lavere (O+N)/C forhold i

oljer ved høye temperaturer i forhold lave, som betyr at oljer ved høye temperaturer gir en større deoksygenering.

Det har skjedd en tydelig deoksygenering fra råstoff til olje i løpet av HTL-prosessen, da oljer har et betydelig lavere (O+N)/C enn råstoffet. Om det har skjedd en hydrogenering kan diskuteres da noen av oljene har høyere H/C mens andre har lavere. Det vil ikke være unaturlig at både hydrogeninnholdet og oksygeninnholdet har minket fra råstoff til olje da det kan ha blitt spaltet av vannmolekyl og karbondioksid/karbonmonoksid under oppvarming.

Det kan se ut som at koks produsert ved høye temperaturer har økt både i H/C og (O+N)/C i forhold til lavere temperaturer, der det har skjedd mindre endringer fra råstoff til koks (se figur 5.2.3). Det høyeste forholdet H/C som er mulig i en organisk forbindelse er 4:1, som gir CH₄. En bedre sammenligning vil være til alkylkjeder som har forholdet 2:1. Og det høyeste forholdet O/C som er mulig er 2:1, som gir CO₂. Biomasse forenkles ofte til summeformelen CH₂O, som da har et 2:1 forhold av H/C og 1:1 forhold av O/C. Selv om nitrogen er inkludert i (O+N)/C, bidrar denne svært lite og man kan dermed anta at nitrogen ikke vil påvirke dette forholdet i stor grad. Likevel har flere av koksprøvene høye H/C- og (O+N)/C-forhold, spesielt koksprøver ved 360 °C og 380 °C som har et høyere (O+N)/C-forhold enn hva som i teorien er mulig. I tillegg viser koksprøve ved 360 °C høyere H/C enn teoretisk mulig. Grunnen til dette er fortsatt ikke kjent, og bør undersøkes nærmere. En mulighet er at bioresten som tilsettes forsøkene ikke fullstendig konverteres til produkter, da spesielt i forsøk ved lave temperaturer, og vil dermed ligge seg som fast stoff i koksen. En annen mulighet er at vann inkorporeres i askekomponentene i koksen. Dette vil kunne øke både H/C og O/C i koksen.

Tilsatt vann som reaksjonsmedium

Figur 5.2.4 av EA-diagram som sammenligner oljer med og uten tilsatt vann viser ingen tydelig forskjell i H/C mellom de to forsøksseriene. Man kan derimot se et lavere gjennomsnittlig (O+N)/C-forhold i forsøksserien uten tilsatt vann.

6.2.2 Pilotserie 2

Elementanalyse fra pilotserie 2 viser samme trender som i pilotserie 1. Oljer ved høye temperaturer har lavere H/C og lavere (O+N)/C enn oljer ved lavere temperaturer og omvendt (se figur 5.3.3). Og koks ved lave temperaturer har lavere H/C og lavere (O+N)/C enn koks ved høyere temperaturer (se tabell 5.3.4). Koksprøvene viser dog et mye lavere (O+N)/C enn koksprøver fra P1, som er mer reelt.

Årstidsvariasjon av råstoff

Ved sammenligning av elementanalyse av oljer fra P1 og P2 kan det se ut som at oljer fra P1 har litt lavere (O+N)/C enn oljer fra P2 (se figur 5.3.6). Man ser også at råstoffet i P1 har mye lavere

(O+N)/C i utgangspunktet i forhold til råstoffet brukt i P2. Sammenligningen viser ingen tydelige forskjeller i H/C i oljene fra de to forsøksseriene, selv om råstoff i P2 har mye høyere H/C enn råstoff i P1. Selv om de to råstoffene har ulike utgangspunkt i den atomære sammensetningen gir de nokså like sammensetninger i oljene som blir produsert.

Man ser altså en liten forskjell i både utbytter og (O+N)/C fra pilotserie 1, noe som kan tyde på at råstoff fra mars 2018, ut ifra sin atomære sammensetning, har gitt bedre resultater fra HTL, enn råstoff fra november 2018.

Tilsatt vann som reaksjonsmedium

Ved sammenligning av oljer med og uten tilsatt vann i pilotserie 2 ser man fremdeles at forsøksserien uten tilsatt vann generelt gir litt lavere (O+N)/C (se figur 5.3.5). Det ser også ut som at oljer uten tilsatt vann har litt høyere H/C, i forhold til oljer med tilsatt vann. Dette er en ny observasjon som ikke kom frem ved sammenligning av oljer med og uten tilsatt vann fra P1, og er dermed mer usikker. Dersom man tar små forskjeller i betraktning betyr det altså at oljer uten tilsatt vann som reaksjonsmedium har gått gjennom en større hydrodeoksygenering.

6.2.3. Hovedserie

Det ble vanskeligere å se systematiske forskjeller i elementanalysen fra en forsøksserie med så mange variabler. Det eneste som utpekte seg ved oljene var at alle forsøk med tilsatt maursyre (1-4) gav lavere H/C enn resten av forsøkene (se figur 5.4.5). Man kan dermed anta at maursyre ikke har fungert tilstrekkelig som hydrogen donor for dette systemet. I tillegg kan det se ut som at forsøk 12 (+ + +) er en uteligger, da replikate forsøk (8, 9, 11, 13) har en god del lavere H/C. Elementanalysen av oljene viser en betraktelig deoksygenering fra råstoff, men ingen tydelig hydrogenering. Et lavere O/C-forhold enn råstoff kan, som tidligere nevnt, komme av frigjøring av gass og vann under HTL, der vann også spalter av hydrogen som kan føre til lavere H/C.

Flere av koksprøvene kom under deteksjonsgrensen for oksygen, og ble dermed ikke tatt med i resultatene. Dette er mest sannsynlig på grunn av høyt askeinnhold ved utregningene av oksygen i koks, da det ble antatt at all aske fra råstoffet som ble tilsatt endte opp i koksen. Dette er nok også grunnen til at flere av koksprøvene fra hovedserien viser lavere (O+N)/C enn råstoffet.

Replikate forsøk 8, 11, 12, og 13 viser et mye høyere H/C-forhold enn teoretisk mulig (se figur 5.4.6). Grunnen til dette er som sagt ukjent, men fra elementanalysen har koksprøver tydelig vist seg å være ustabile. I tillegg gav flere paralleller av koksprøve fra samme forsøk store avvik.

På en stor skala har oljene fra alle forsøksseriene relativt høyt H/C og lavt (O+N)/C, noe som gir de et godt utgangspunkt til bruk som biodrivstoff, men med rom for optimalisering.

6.3 GC-MS

GC-MS ble brukt til å få en oversikt over de ulike forbindelsene i oljene fra HTL. Analysemetoden vil ikke kunne gi en fullstendig oversikt av alle forbindelsene i oljene, da bare flyktige forbindelser kan separeres ved GC-MS. I tillegg ble forbindelser under 50 % sannsynlighet i identifikasjon fra biblioteket NIST MS ikke vist i resultater eller vedlegg.

6.3.1 Pilotserie 1

Fra vedlegg A av GC-MS kromatogram fra pilotserie 1, kan man se en tydelig økning i antall topper ved økende temperatur gjennom forsøksserien. Dette kan tyde på at oljer produsert ved høyere temperaturer gir opphav til flere ulike forbindelser. Likevel ble det ikke i særlig stor grad identifisert flere forbindelser i disse kromatogrammene ved hjelp av NIST MS, og de forbindelsene som ble identifisert var for det meste de samme som ved lave temperaturer. Heksadekan, som ble brukt som indre standard, kan man se i alle kromatogram med retensjonstid på rundt 30,9 min.

Forbindelsene som ble identifisert i oljene fra pilotserie 1 var hovedsakelig fenoler, fettsyrer og steroler samt mindre syrer, glykoler og amid (se figur 5.2.5). Elueringsrekkefølgen følger i stor grad kokepunktet til de ulike forbindelsene, men den vil også påvirkes av polariteten til forbindelsene. Mindre forbindelser som korte dioler og syrer elueres først, etterfulgt av fenoliske forbindelser. Deretter elueres fettsyrer og fettalkoholer og til slutt steroler.

Høy intensitet i topper betyr større mengde av forbindelsen som utgjør toppen. De høyeste toppene i kromatogrammene varierte en del mellom de ulike forsøkene, men i forhold til indre standard ble de identifisert som hovedsakelig 3-etylphenol, glyserol, pyrokatekol, heksadekansyre, coprostane, kolest-4-ene og kolestan-3-ol. Glyserol ble funnet i alle kromatogrammene med en retensjonstid på rundt 23,9 min. Glyserol er en bestanddel av fett (triglyserider), som blant annet finnes i vegetabiliske og animalske oljer.

6.3.2 Hovedserie

GC-MS analysen ble i hovedsak brukt til å få en oversikt over ulike forbindelser i oljene. Det ble dermed ikke fokusert på å finne forskjeller basert på faktorene temperatur, tid, maursyre og katalysator i hovedserien. Likevel viste kromatogram fra P1 en variasjon basert på temperatur.

GC-MS analysen av oljer fra hovedserien viste for det meste de samme gruppene forbindelser som fra pilotserie 1, som glykoler, fenoler, fettsyrer og steroler (se figur 5.4.7). Likevel var det noen forbindelser som ikke ble funnet i P1, som for eksempel 2-hydroperoxytetrahydrofuran med retensjonstid på 15,6 – 15,7 min (se vedlegg B). Denne forbindelsen ble funnet i de fleste kromatogrammene fra hovedserien, og kan komme av nedbrytningen av suktermolekyler i biomassen. Det ble også funnet flere nitrogenholdige forbindelser i oljene, som kan stamme fra aminosyrer i proteiner.

Oljer fra replikate forsøk 8(+ + + +), 9, 11, 12 og 13 gav svært like kromatogram og identifiserte forbindelser (se vedlegg A og vedlegg B). Kromatogram av olje fra forsøk 10(- - + +) skilte seg ut fra de andre kromatogrammene, inkludert kromatogram av replikat forsøk 5(- - + +), da mange flere topper ble identifisert i NIST MS. Over 50 ulike forbindelser ble identifiserte og kan sees i vedlegg B. Mange av de «nye» forbindelsene var nitrogenholdige komponenter og substituerte fenoler, men ingen av de utpekte seg med særlig høye topper. Forsøk 10(- - + +) var også det forsøket som gav lavest oljeutbytte fra hele hovedserien.

De høyeste toppene varierte fra kromatogram til kromatogram, men de vanligste ble identifisert som 3-etylphenol, 4-hydroksybutansyre, glyserol, pyrokatekol, heksadekansyre, oktadekansyre og coprostane. GC-MS analysen viste et større innhold av mettede fettsyrer enn umettede fettsyrer.

I kromatogrammet av olje fra forsøk 11(+ + + +) ble det funnet et ruthenium kompleks i en liten topp med retensjonstid på 42,665 min. Dette stammer mest sannsynlig fra katalysatoren Ru/Al som ble brukt i forsøket. Ruthenium komplekset er vist i vedlegg B og er tatt direkte fra NIST MS. Bildet av komplekset er altså den foreslåtte strukturen fra NIST, med en sannsynlighet på 36,6 %. Det ble antatt at forbindelsen finnes i så små mengder at det ikke har påvirket den kjemiske analysen av oljen i stor grad. Og det kan likevel antas at mesteparten av katalysatoren ender opp som fast stoff i koksen.

6.4 IR

Oljene som analyseres består av en kompleks blanding av ulike funksjonelle grupper, noe som er sett fra GC-MS analysen. Dette gjør det vanskelig å se systematiske forskjeller fra IR-analysen da spektrene av oljene er såpass like. Det samme gjelder for koksen. IR-analysen er derfor brukt i denne oppgaven til å bekrefte tilstedeværelse av funksjonelle grupper. Alle spektrene av olje hadde nokså like absorpsjonsmønstre, og det samme gjaldt for alle koksprøvene (se vedlegg C). Likevel var det noe ulik intensitet (% refleksjon) på signalene. Dette kan komme av ulik konsentrasjon eller mengde prøve av olje/koks som treffer diamanten ved den eksperimentelle delen av analysen, men det kan også komme av ulikt innhold i prøvene.

IR-spektre av oljene viser tydelige tegn på alkylgrupper med sp^3 C-H strekk, $-CH_3$ bøy, C=C strekk og OOP C-H bøy (5.4.8). Selv om vi vet fra GC-MS analysen at oljene består av en god del aromatiske forbindelser, viser ikke IR-spektrene sp^2 C-H strekk over 3000 cm^{-1} som er typisk for aromater og alkener. Likevel ser man flere signal mellom $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ som kan komme av OOP C-H bøy fra både alkener og aromatiske forbindelser. C=C strekket stammer hovedsakelig fra alkener og ikke aromater, da typiske signal for C=C strekk for aromat ligger på 1600 cm^{-1} og 1475 cm^{-1} .

Typisk for alle oljespektrene er O-H strekket, som kan komme av alkohol, fenol, og karboksylsyrer. Det mest naturlige ville vært at O-H strekket tilhørte en alkohol, da det ikke er tydelige tegn til aromater

eller karboksylsyrer. Selv om oljespektrene viser tegn til overlappende C=O strekk skulle man trodd at disse signalene ville vært mer dominerende (se figur 5.4.9). I så fall ville C=O strekket stammet fra karboksylsyrer eller ketoner da disse signalene har lavere bølgetall enn andre funksjonelle grupper som inneholder karbonyl. I tillegg ville O-H strekket forbundet med en karboksylsyre typisk overlappet med C-H strekk rundt 3000 cm^{-1} og ikke flatet ut før 2400 cm^{-1} , noe som ikke er tilfelle i disse spektrene.

Oljespektrene gir flere små signaler i området $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ som er typisk for C-O strekk, som kan komme av alkoholer, etere, estere og karboksylsyrer. Karboksylsyrer og estere er delvis utelukket fra IR-analysen på grunn av fravær av karbonyl, og det er altså mer sannsynlig at C-O strekket kommer av en av de andre overnevnte gruppene. Det er vanskelig å si om det kommer fra en eter da O-H strekket kan tyde på alkohol.

Det er sett fra både GC-MS og EA at oljeprøvene inneholder nitrogen, men i IR-analysen kan disse være kamuflert av de andre signalene i spektrene. I tillegg stemmer de observerte signalene bedre overens med signal fra andre påviste funksjonelle grupper.

IR-spektre av olje og koks viser tydelige forskjeller, der oljen inneholder en god del flere forbindelser. Spektre av olje har også mer definerte topper og gir sterkere signal, noe som gjør det enklere å finne tilhørende funksjonelle grupper. Fra EA vet vi at koksen inneholder oksygen og det er dermed ikke umulig at signalet på rundt 990 cm^{-1} i spektre av koksen kommer fra et C-O strekk, selv om signal fra denne gruppen hovedsakelig forekommer ved $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (se figur 5.4.10). Likevel ser man fra spekter av olje fra forsøk 5(- - + +) i vedlegg C at signalet er observert ved 1000 cm^{-1} . Dette signalet kan også komme av OOP C-H bøy for alkener, som pleier å gi utslag ved $1000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. IR-spektre av koksen viser også signal ved ca. 1437 cm^{-1} og 1576 cm^{-1} , som trolig kan komme av C-H bøy (se figur 5.4.11). Disse signalene er mer tydelige i spekter av koks fra forsøk som gav høyere koksutbytter (forsøk 2(+ - - +)) i forhold til lave (forsøk 9(+ + + +)). Det samme gjelder for sp³ C-H strekk som man ser tydeligere antydninger til i koks fra forsøk 2(+ - - +).

Spektre av koks viser også tegn til O-H strekk ved ca. 3300 cm^{-1} . Denne er ganske svak og bred og ikke like definert som O-H strekket fra oljespektrene. Da spekteret ikke viser så mange andre signal kan man utelukke en del funksjonelle grupper som inneholder OH og står da igjen med alkohol, evt. fenol selv om spektrene ikke viser tydelige tegn til dette. Likevel er det kjent at sp² C-H strekk for aromater og alkener kan overlappes av en bred O-H strekk. Et annet alternativ er at O-H strekket stammer fra vann da koksen kan ha vært fuktig, eller tiltrukket seg fuktighet under den eksperimentelle delen av analysen. Det er ikke gjort like mange analyser av koksen som av oljen og det gjør det vanskeligere å tolke IR-spektrene av koks.

IR-analysen kan bekrefte innhold av grupper som -O-H, -C-H, -C=C, -C-O i oljen, men klarer ikke bekrefte innhold av karbonyl eller aromatiske forbindelser. IR-analysen av koksen er noe mer usikker.

6.5 NMR

Overlapping av signaler er et kjent problem i ^1H -NMR. I tillegg til overlapping av kjemiske skift i både ^1H -NMR og ^{13}C -NMR gjør dette det vanskelig å definere spesifikke strukturer i en slik kompleks olje som er analysert i denne oppgaven. Oljene som er analysert er ikke et isolert, rent stoff og er antatt å inneholde et stort spekter av ulike komponenter. Når det er sagt, er overlapping et større problem i ^1H -NMR enn i ^{13}C -NMR.

Ved å se på definerte områder av NMR-spektrene vil man likevel kunne få et bilde av innholdet i oljene og likheter og ulikheter mellom spektrene. Og hvilke faktorer som påvirker dannelsen av ulike grupper forbindelser. Integreringen av spektrene gir også et mengdeforhold av de ulike type forbindelsene spektrene er integrert etter.

Integreringen av ^1H -spektrene ble en utfordring på grunn av overlappingen, og det var vanskelig å vurdere hvor nøyaktig man skulle være, da man kunne risikere å få med støy og eller å utelate noe. Generelt er ^1H -spektre bedre egnet til kvantifisering enn ^{13}C -spektre, men i dette tilfelle der mange av toppene i ^1H -spektrene overlapper kan ^{13}C -spektrene gi en bedre tilnærming. For en bedre kvantitativ analyse finnes det bedre egnede spektre å ta opp enn de som ble brukt i denne oppgaven, men det ville også vært mye mer tidkrevende å ta opp slike spektre.

Felles for alle ^1H - og ^{13}C -spektre av oljene er at de viser sterkest signal i områdene for alifatiske hydrokarboner. Spektrene er nokså like og har for det meste de samme toppene, men med ulik signalstyrke.

6.5.1 ^1H -NMR

Likevel ser man ulikheter mellom noen spektre, spesielt da mellom spektre av oljer produsert ved motsatte parametere, slik som i Figur 5.4.12. ^1H -spekter av olje fra forsøk 2(+ - - +) gav flere topper og sterkere signal av topper i området for metoksy og andre etere ($\delta = 3,0 - 4,2$ ppm.), i tillegg til litt svakere signal av topper i området for alifatiske hydrokarboner ($\delta = 0 - 1,6$ ppm.), enn spekter av olje fra forsøk 7(- + + -). Dette ser man også ut fra verdiene i tabell 5.4.6. Man ser også en sterk duplett på 5,37 ppm., i forhold til flere små dupletter i spekteret av olje fra forsøk 7(- + + -). Dette signalet kan stamme fra proton i hydroksylgruppen i fenol eller fra proton i et alken. Det er vanskelig å skille disse typene proton da det kjemiske skiftet for proton for disse funksjonelle gruppene overlapper, men fra GC-MS analysen ble det identifisert flere fenoliske forbindelser enn alkener.

Ingen av ^1H -spektrene viser tydelige tegn på karboksylsyrer, men dette vil være påvirket av at protonet i $-\text{COOH}$ -grupper gir svakt signal. Dersom man forstørrer spektrene en god del kan man se tegn til topper mellom 10-12 ppm., som er det kjemiske skiftet for proton i hydroksylgruppen i karboksylsyrer. Karboksylsyrer er ført opp sammen med aldehyd og aromater, da det kjemiske skiftet for hydroksylgrupper varierer en del. I teorien ville det gitt signal ved høyere kjemisk skift.

Reproduserbarheten i replikate forsøk av forsøk 8(+ + + +) kan ansees som god. Figur 5.4.13 viser ingen nye topper og i tillegg svært lite forskjell i signalstyrken mellom de tre spektrene av oljer fra replikate forsøk. Dette vil si at forsøkene gir noenlunde samme mengde innhold og har samme kjemisk miljø i oljene produsert ved disse betingelsene. Det samme viser biplottet i figur 5.4.14, der man kan se at replikate forsøk av forsøk 8(+ + + +) ligger nære hverandre. Replikate forsøk 5(- - + +) og 10(- - + +) viser derimot litt større spredning. Prinsipalkomponentene i dette biplottet forklarer til sammen 59,0 % av den systematiske variasjonen i datasettet

Ladningsplottet i figur 5.4.15 viser blant annet sterk positiv korrelasjon mellom både temperatur og tid med proton i fenoler og alkener ($\delta = 4,2 - 6,4$ ppm.), da disse variablene ligger nært hverandre på samme side av origo. Temperatur og tid ser ut som de faktorene som generelt påvirker responsene fra ^1H -integringene mest da de ligger lengst vekk fra origo. Variabler som ligger på tvers av origo gir negativ korrelasjon, som blant annet dannelse av aromatiske proton og proton i aldehyd med katalysator og maursyre.

For å se nærmere på enkelt responser i forhold til faktorene, må man se på PLS-analysen. Figur 5.4.17 bekrefter at aromatiske proton og proton i aldehyd korrelerer sterkt negativt med maursyre, i tillegg til negativ korrelasjon med de andre hovedfaktorene. Man ser også en sterk negativ korrelasjon med krysstermen 1x2 (temperatur x tid), som igjen overlapper med krysstermen 3x4 (maursyre x katalysator). I dette tilfelle kan det tenkes at korrelasjonen skyldes 3x4 da maursyre har såpass sterk negativ korrelasjon.

6.5.2 ^{13}C -NMR

Figur 5.4.19 av ^{13}C -spektre viser mer tydelige tegn til karbonyl, i motsetning ^1H -spektrene. De negative toppene i området 170-180 ppm. kan tyde på kvarternære karbon i blant annet karboksylsyrer eller estere. Man ser en del variasjon i ^{13}C -spektrene av oljene fra forsøk 2(+ - - +) og 7(- + + -), på samme måte som ^1H -spektrene i figur 4.5.1. Spektrene viser for det meste de samme toppene, men har mer definerte og sterkere intensitet i toppene i spekter av olje fra forsøk 2(+ - - +).

Figur 5.4.18 av olivenolje viser tydelig definerte topper i de fire områdene som er integrert. Ved sammenligning av ^{13}C -spektrene av biooljene ser man få identiske topper, men flere signaler i samme områder. Integreringen ført opp i tabell 5.4.9 viser også den samme trenden av fordelingen av de ulike gruppene mellom spektre av oljene og spekter av olivenolje. Det kjemiske skiftet for alkener overlapper med aromater som vi vet finnes en del av i oljen fra blant annet GC-MS analysen, og man kan dermed ikke påstå at topper i det kjemiske skiftet for alken utelukkende kommer av dobbeltbinding i umetta fettsyrer.

Figur 5.4.20 av olje fra replikate forsøk 5(- - - -) og 10(- - - -), viser større variasjon enn andre replikate forsøk. Dette kan ha sammenheng med konsentrasjonen av olje i NMR-prøvene, da det ble tilsatt ulike mengder olje fra forsøk 5 og 10 (se vedlegg D). Replikate forsøk 8(+ + + +), 9, 11, 12 og 13 derimot,

viser svært like spektre, og har i tillegg ganske lik konsentrasjon i NMR-prøvene. Variasjonen i forsøk 5 og 10 kan også ha sammenheng med at oljen ikke ble ordentlig løst opp i løsemiddelet ved tillaging av prøvene. Utbytte fra forsøk 5 og 10 var det laveste og gjorde det vanskelig å få ut tilstrekkelig med olje til prøvene. Man kan anta at lik konsentrasjon av alle NMR-prøvene ville vært ideelt.

Prinsipalkomponentene i ladningsplottet i figur 5.4.22 forklarer til sammen 51,5 % av den systematiske variasjonen i datasettet. Plottet viser positiv korrelasjon mellom metyl/metylen og både temperatur og tid. I tillegg viser disse faktorene negativ korrelasjon med alken. PLS-analysen av metyl/metylen gir sterk positiv korrelasjon med $1x2$ (temperatur x tid), der alken gir negativ korrelasjon med tid og tilnærmet null korrelasjon med temperatur (se tabell 5.4.11). Dette kan tyde på at hydrogenering skjer i større grad ved høye temperaturer og ved lengre oppholdstid i ovn. Maursyre ser også ut til å påvirke hydrogeneringen, men negativt, noe som er et uventa resultat, da man venter å øke hydrogeneringen ved tilsats av maursyre. Likevel vil bioresten oppføre seg noe annerledes enn ligning, som metoden er basert på, og det er derfor ikke usannsynlig at metoden gir ulike resultat ved bruk av ulike råstoff. Man ser også at dannelse av karbonyl er sterkt negativ korrelert med tilsats av maursyre. Katalysatoren som ble benyttet ser ikke ut til å ha påvirket dannelsen av ulike funksjonelle grupper i noe stor grad, i tillegg til at PLS-analysen av både ^1H -NMR og ^{13}C -NMR viser stor usikkerhet rundt katalysator. Man kan påstå at PLS-analysen av ^1H - og ^{13}C -spektre gir gode modeller da korrelasjonskoeffisientene er ganske høye (se tabell 5.4.7 og tabell 5.4.10).

7. KONKLUSJON

Hydrotermisk omdanning av biorest produserer biooljer som har gjennomgått en tydelig deoksygenering. Oljeutbytter er i stor grad påvirket av temperatur, der innledende pilotserier gav høyest oljeutbytter ved 360 °C og 380 °C fra temperaturserier på mellom 280 – 380 °C.

Forsøksserie med tilsatt vann som reaksjonsmedium gir minimale forskjeller i oljeutbytter, men gjennomsnittlig lavere koksutbytter, sammenlignet med forsøksserie uten tilsatt vann. Forsøksserie uten tilsatt vann viser derimot en større grad av deoksygenering.

Variasjon av årstid fra råstoffet viser forskjeller i utbytter og elementsammensetning, der råstoff fra mars gir høyere gjenvinning i form av olje og koks, og oljer viser i større grad deoksygenering i forhold til oljer produsert fra råstoff fra november. Elementsammensetningen i de to råstoffene er i utgangspunktet ulike.

Høyest oljeutbytte fra hovedserien ble produsert ved høy temperatur, lang oppholdstid i ovn, tilsatt maursyre og tilsatt katalysator. Den multivariate analysen viser at temperatur er den avgjørende faktoren, mens tid og maursyre har mindre å si. Katalysatoren som ble brukt har påvirket oljeutbytter negativt og systemet bør dermed optimaliseres med tanke på katalysator. Tilsatt maursyre har påvirket koksutbytter sterkt negativt.

GC-MS er den metoden som gir mest informasjon om hvilke forbindelser oljene består av, mens IR bekrefter funnene. GC-MS viser hovedsakelig innhold av glykoler, fenoler, fettsyrer og steroler.

¹H- og ¹³C-NMR spektre viser størst dannelse av alkylgrupper i biooljene. Både multivariat analyse av ¹³C-NMR og elementanalyse viser at tilsatt maursyre påvirker hydrogeneringen negativt. ¹³C-NMR viser også at temperatur og tid påvirker hydrogeneringen i større grad positivt, ved dannelse av flere alkylgrupper og mindre alken-grupper. Maursyre bør derfor revurderes som hydrogenonor for dette systemet. Katalysator har generelt mindre å si for dannelsen av ulike forbindelser i oljene. Den multivariat analysen av NMR gir gode modeller og mye informasjon kan innhentes ved videre arbeid.

Biorest som råstoff i hydrotermisk omdanning til bioolje gir lovende resultater med rom for videre optimalisering.

8. VIDERE ARBEID

- TOC-analyser av koks vil være nyttig for å måle det organiske innholdet i koksen og dermed kunne gi mer presise utbytter (DAF) og resultater fra elementanalyse av koks.
- Undersøke et høyere temperaturområde ved HTL av biorest. På et tidspunkt vil høyere temperatur øke dannelsen av gasser til fordel for olje og det vil være nyttig å vite hvilken temperatur som gir maksimalt oljeutbytte.
- Utføre forsøksserier med ulike katalysatorer for å finne en godt egnet katalysator for omdanning av biorest, som gir økt oljeutbytte og bedre kvalitet i form av mindre oksygeninnhold og høyere hydrogeninnhold.
- Utvikle metoder for bedre gjenvinning av vann fra biorest, der det undersøkes andre løsemidler som løser vann i mindre grad.
- Utvidet analyse av biooljer ved NMR, som blant annet todimensjonale spektre (HSQC og HMBC) som viser korrelasjonen mellom ^1H og ^{13}C i ulike kjemiske skift.
- Storskala konvertering av HTL av biorest i 5 liters reaktor ved UiB. Dette kan være nyttig med tanke på utnyttelse av store mengder biorest i fremtiden.

LITTERATURLISTE

- [1] British Petroleum. 2019. *Bp statistical review of world energy (68. utg.)*. Hentet fra: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>. Lastet ned: 11.11.2019.
- [2] M. Sviland. 2006. *Olje, gass og kull*. Hentet fra: https://www.naturfag.no/artikkel/vis.html?tid=619150&within_tid=616447. Lastet ned: 11.11.2019.
- [3] K. A. Rosvold og K. Hofstad. 2018 *Fossilt brensel* Hentet fra: https://snl.no/fossilt_brensel. Lastet ned: 11.11.2019.
- [4] K. Hofstad. 2019. *Ikke-fornybare energikilder*. Hentet fra: https://snl.no/ikke-fornybare_energi. Lastet ned: 11.11.2019.
- [5] NTNU. u.å. *Energi* Hentet fra: <https://www.ntnu.no/aktuelt/skapende/energi/biomasse>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [6] T. J. Brænd og K. Hofstad. 2019 *Bioenergi*. Hentet fra: <https://snl.no/bioenergi>. Lastet ned: 11.11.2019.
- [7] K. Bøhle og Å. Guddingsmo. 2019 *Fotosyntese* Hentet fra: <https://ndla.no/nb/subjects/subject:21/topic:1:183551/topic:1:4780/resource:1:7655>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [8] UngEnergi. 2019. *Hva er bioenergi?* Hentet fra: <https://ungenergi.no/energi/energi/bioenergi/hva-er-bioenergi/>. Lastet ned: 11.11.2019.
- [9] SINTEF. u.å. *Biodrivstoff*. Hentet fra: <https://www.sintef.no/biodrivstoff/>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [10] Miljødirektoratet. 2019. *Fakta om biodrivstoff* Hentet fra: <http://tema.miljodirektoratet.no/no/Tema/Energi/Biodrivstoff/Fakta-om-biodrivstoff/>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [11] J. Sandquist. 2017 *Alt du trenger vite om biodrivstoff*. Hentet fra: <https://blogg.sintef.no/sintefenergy-nb/alt-du-trenger-vite-om-biodrivstoff/>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [12] J. Sadhukhan, K. S. Ng og E. M. Hernandez, *Biorefineries and chemical processes: Design, integration and sustainability analysis*. Chichester, UK: Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- [13] UngEnergi. 2016. *Biodrivstoff* Hentet fra: <https://ungenergi.no/energi/energi/bioenergi/biodrivstoff/>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [14] H. Schobert, *Chemistry of fossil fuels and biofuels* (Cambridge series in chemical engineering). Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
- [15] Energigården. u.å. *Biogass*. Hentet fra: <http://www.energigarden.no/om-bioenergi/biodrivstoff/biogass/>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [16] J.-L. Wertz og O. Bédué, *Lignocellulosic biorefineries*. Lausanne: EPFL, 2013.
- [17] K. Martinussen. 2017. *Biogass - verdifullt, effektivt og med dobbel klimanytte* Hentet fra: <https://www.avfallnorge.no/bransjen/nyheter/biogass-verdifullt-effektivt-og-kliman%C3%B8ytralt>. Lastet ned: 17.11.2019.
- [18] Scientific Figure on ResearchGate. 2017. *Biomass-based chemical looping technologies: The good, the bad and the future*. Hentet fra: https://www.researchgate.net/figure/a-van-Krevelen-diagram-for-various-fuels-Adapted-from-ref-38-and-39-b-Effect-of_fig4_317089553. Lastet ned: 17.11.2019.

- [19] H. E. Hatland, "Biogassprosessen i rådalene " 10.10.2019.
- [20] K. Akervold. u.å. *Bergen biogassanlegg - slambehandlingsanlegget i rådalene* Hentet fra: https://www.bergen.kommune.no/bk/multimedia/archive/00300/biogassanlegget_i_R_300368a.pdf. Lastet ned: 16.11.2019.
- [21] Hordaland fylkeskommune. 2017 *Biogass i hordaland - faktagrunnlag* Hentet fra: <https://www.hordaland.no/globalassets/for-hfk/pdf-til-nyheter-2017-og-2018/biogassfakta.pdf>. Lastet ned: 16.11.2019.
- [22] SINTEF. u.å. *Hydrotermisk flytendegjøring - htl* Hentet fra: https://www.sintef.no/hydrotermisk_flytendegjoring_htl/. Lastet ned: 17.11.2019.
- [23] P. A. Marrone *et al.*, "Bench-scale evaluation of hydrothermal processing technology for conversion of wastewater solids to fuels: Marrone *et al.*," *Water Environment Research*, vol. 90, nr. 4, s. 329-342, 2018.
- [24] Y. Pu, B. Hallac og A. J. Ragauskas, "Plant biomass characterization: Application of solution- and solid-state nmr spectroscopy," *Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals*, s. 369-390, 2013.
- [25] Norsk kjemisk selskap. 2007. *Kjerneromagnetisk resonans* Hentet fra: <https://www.naturfag.no/artikkel/vis.html?tid=686155>. Lastet ned: 08.11.2019.
- [26] J. Li, T. Vosegaard og Z. Guo, "Applications of nuclear magnetic resonance in lipid analyses: An emerging powerful tool for lipidomics studies," *Progress in lipid research*, vol. 68, s. 37-56, 2017.
- [27] G. Wibetoe. 2009. *Forbrenningsanalyse*. Hentet fra: <https://snl.no/forbrenningsanalyse>. Lastet ned: 09.11.2019.
- [28] Thermo Fisher Scientific. u.å. *Gas chromatography mass spectrometry (gc/ms) information*. Hentet fra: <https://www.thermofisher.com/no/en/home/industrial/mass-spectrometry/mass-spectrometry-learning-center/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms-information.html>. Lastet ned: 10.11.2019.
- [29] G. Wibetoe. 2019. *Kromatografi* Hentet fra: <https://snl.no/kromatografi>. Lastet ned: 10.11.2019.
- [30] Chemistry LibreTexts. 2019. *Derivatization* Hentet fra: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Active_Learning/Contextual_Modules/Sample_Preparation/06_Derivatization](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Active_Learning/Contextual_Modules/Sample_Preparation/06_Derivatization). Lastet ned: 10.11.2019.
- [31] Universitetet i Bergen. 2009. *Infrarød spektroskopi*. Hentet fra: <https://www.uib.no/kj/57286/infrar%C3%B8d-spektroskopi>. Lastet ned: 09.11.19.
- [32] Universitetet i Bergen. u.å. *Vibrasjonsspektroskopi* Hentet fra: <https://www.uib.no/fg/kmetrianalys/130177/vibrasjonsspektroskopi?step=4>. Lastet ned: 09.11.2019.
- [33] D. L. Pavia, *Introduction to spectroscopy*, 5th ed. utg. Stamford, Conn: Cengage Learning, 2015.
- [34] Universitetet i Bergen. u.å. *Nmr-spektroskopi*. Hentet fra: <https://www.uib.no/fg/nmrspektro>. Lastet ned: 23.08.2019.
- [35] J. McMurry, *Fundamentals of organic chemistry*, 7th ed. utg. Belmont, Calif: Brooks/Cole, 2011.
- [36] B. Pedersen. 2017. *Kjerneromagnetisk resonans (nmr)*. Hentet fra: [https://snl.no/kjerneromagnetisk_resonans_\(NMR\)](https://snl.no/kjerneromagnetisk_resonans_(NMR)). Lastet ned: 08.11.2019.
- [37] L. Ingram *et al.*, "Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: Physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils," *Energy & Fuels*, vol. 22, nr. 1, s. 614-625, 2007.

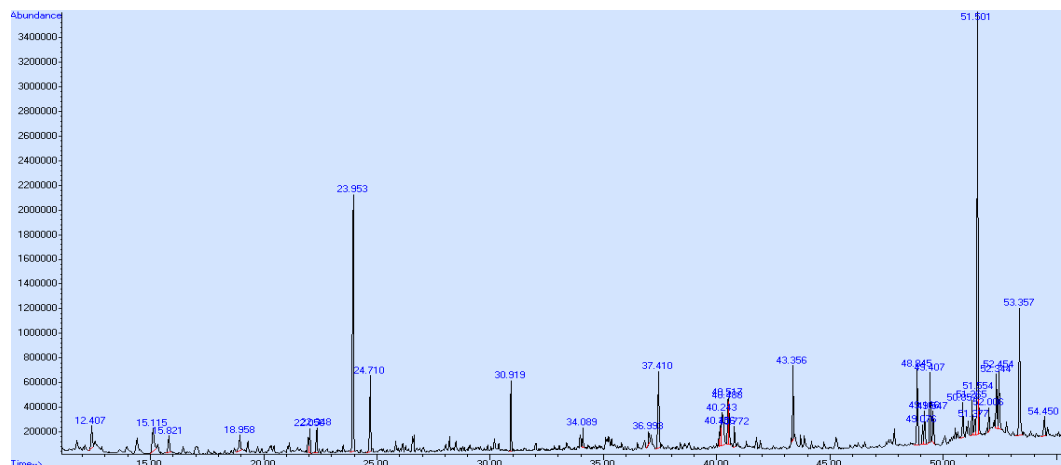
- [38] Cambridge Isotope Laboratories. u.å. *Nmr solvent data chart* Hentet fra: http://www2.chem.umd.edu/nmr/reference/isotope_solvent.pdf. Lastet ned: 27.08.2019.
- [39] R. Nortvedt, k. Norsk kjemisk selskap Faggruppe for og k. Svenska, *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri*. Oslo: Tidsskriftforlaget Kjemi, 1996.

VEDLEGG

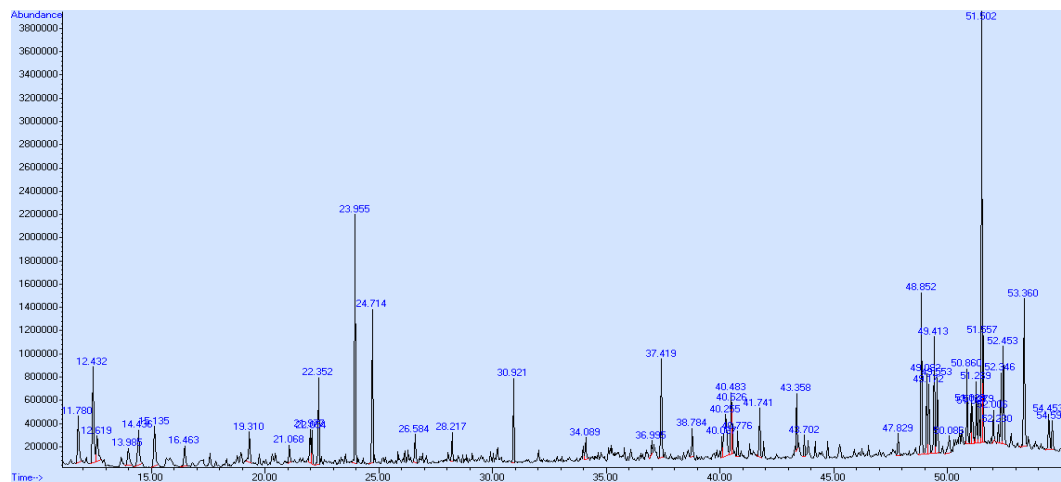
Vedlegg A: GC-MS kromatogram

Pilotserie 1

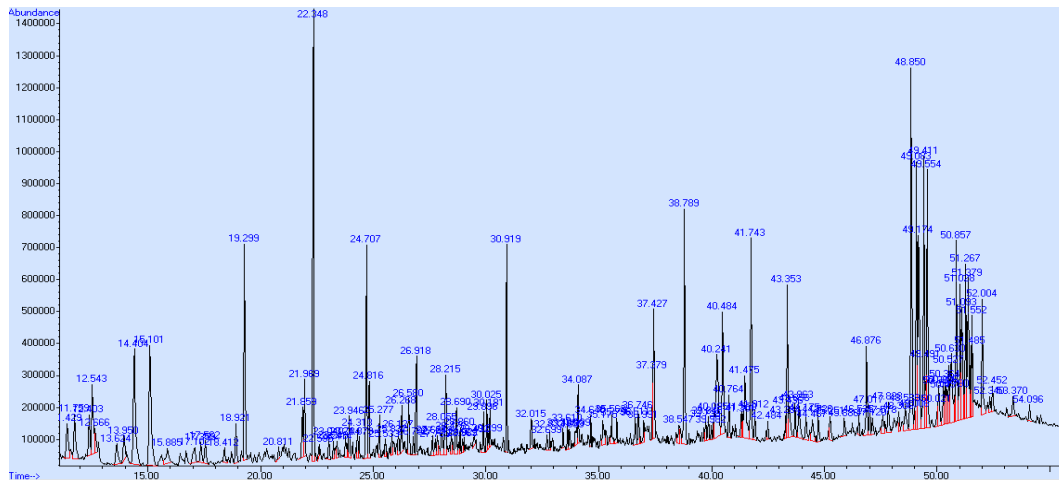
1.P1.280



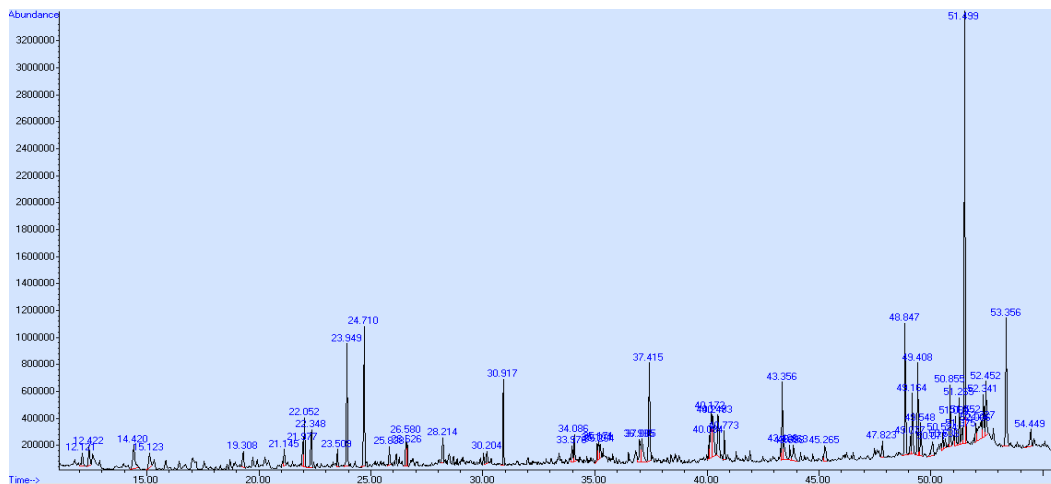
2.P1.300



6.P1.380

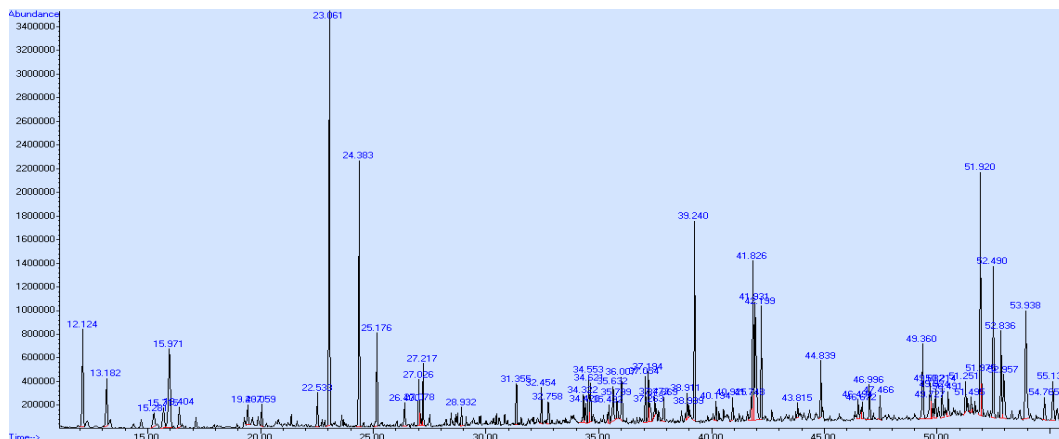


7.P1.280

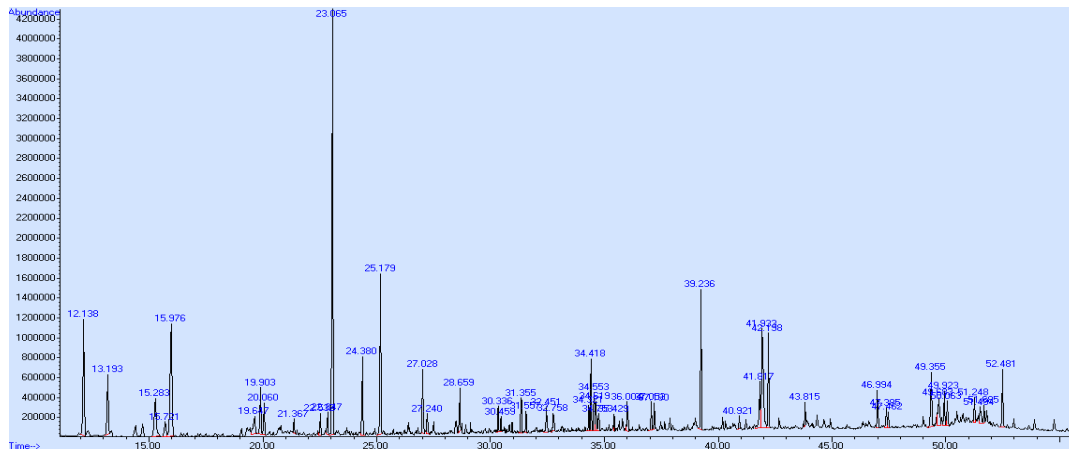


Hovedserie

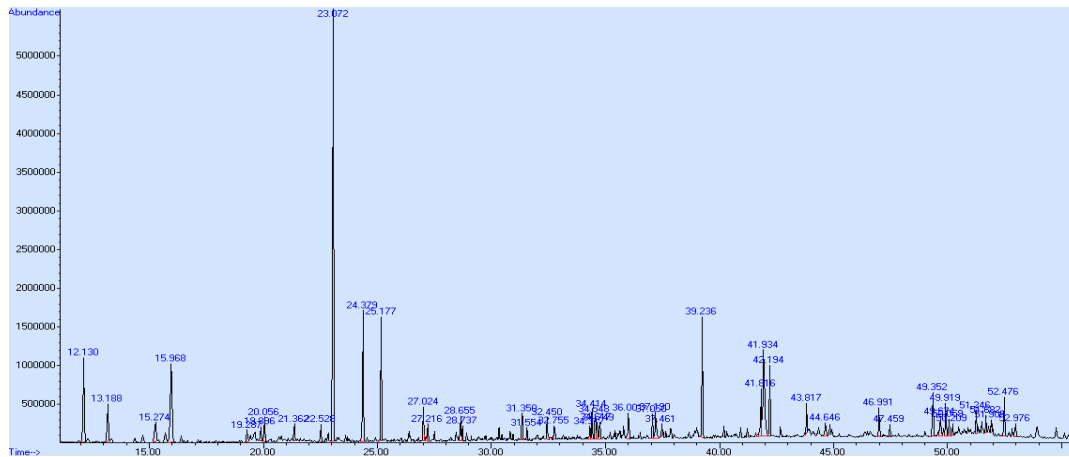
1(- - -)



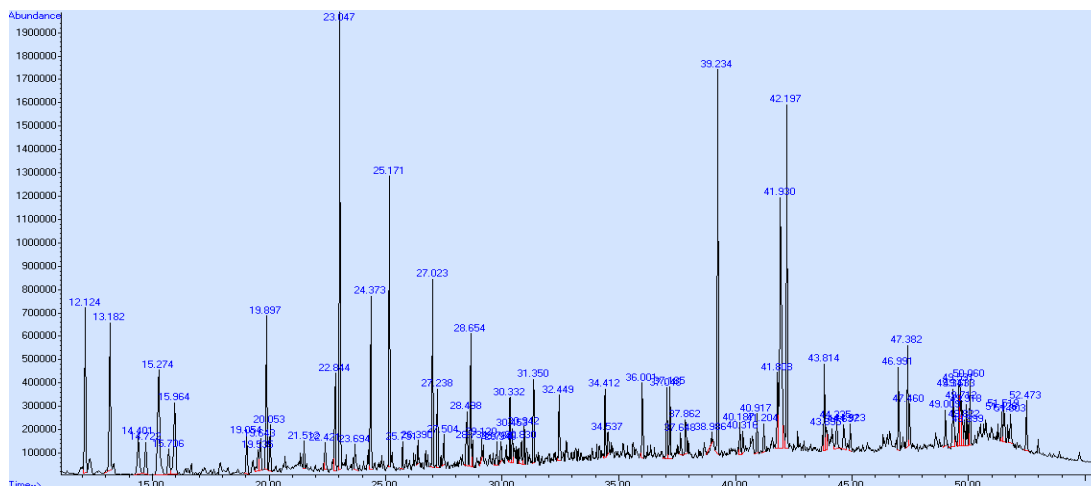
2(+ - - +)



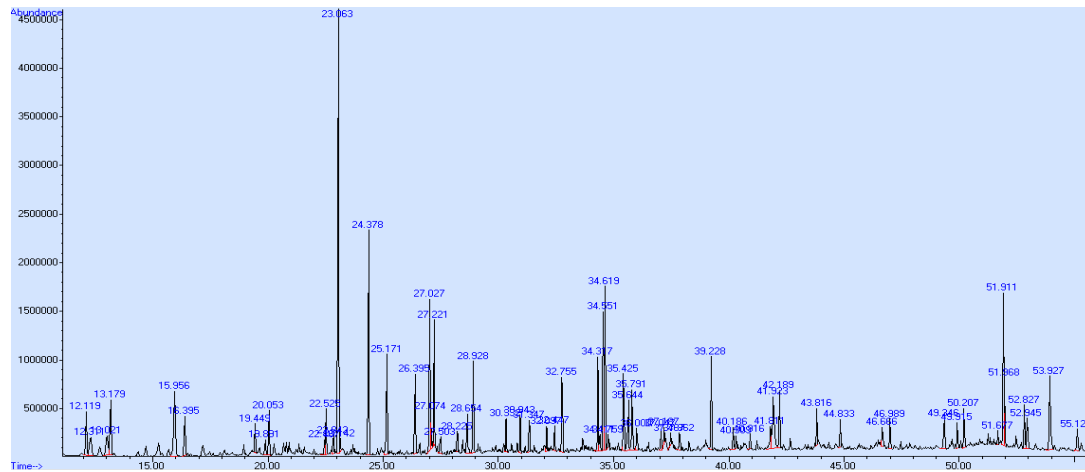
3(- + - +)



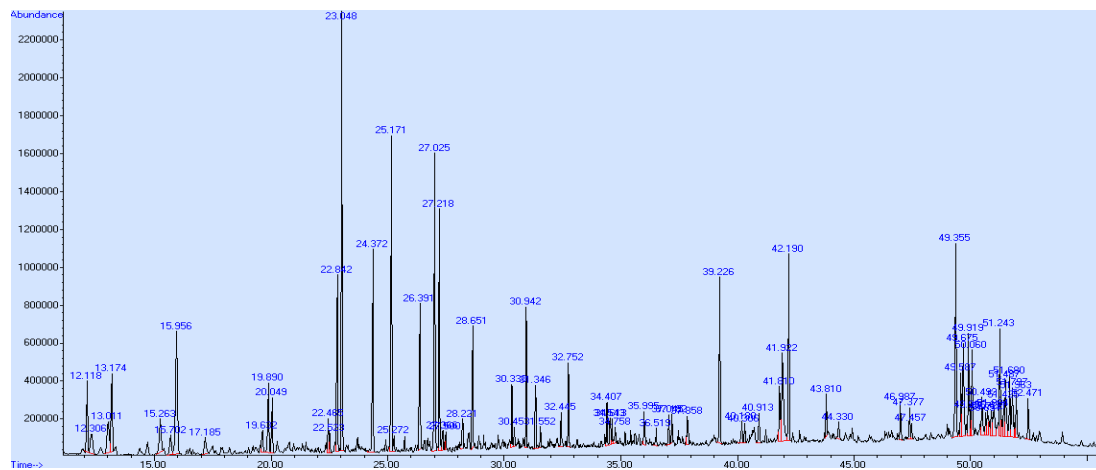
4(+ + - -)



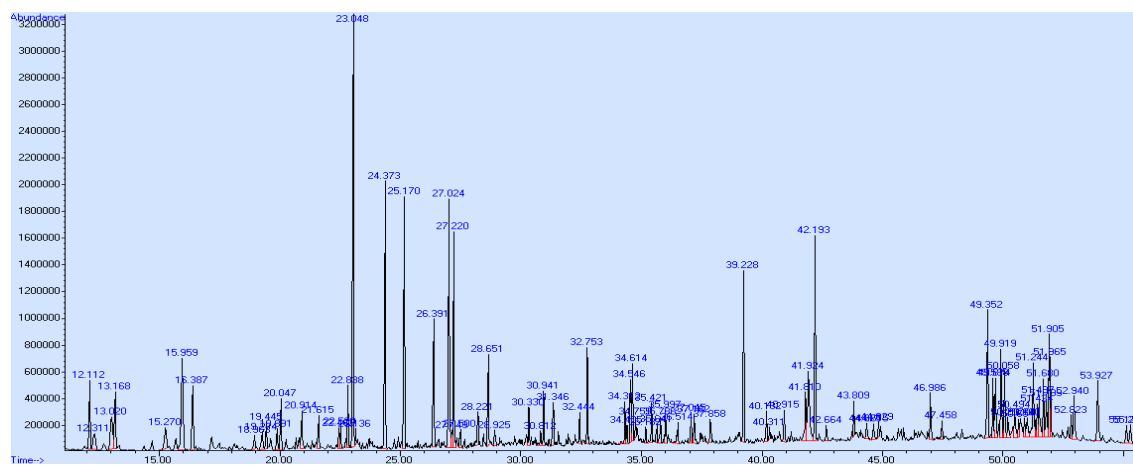
5(- - +)



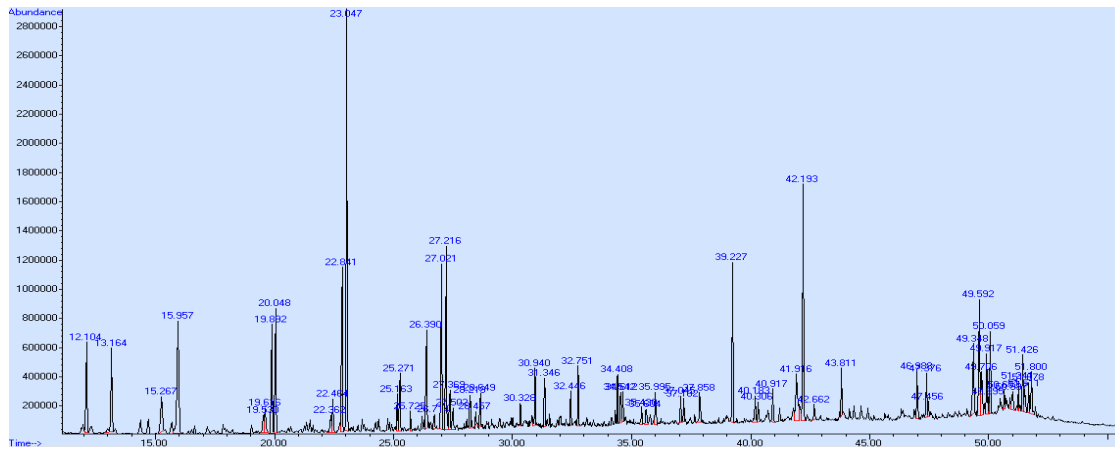
6(+ - +)



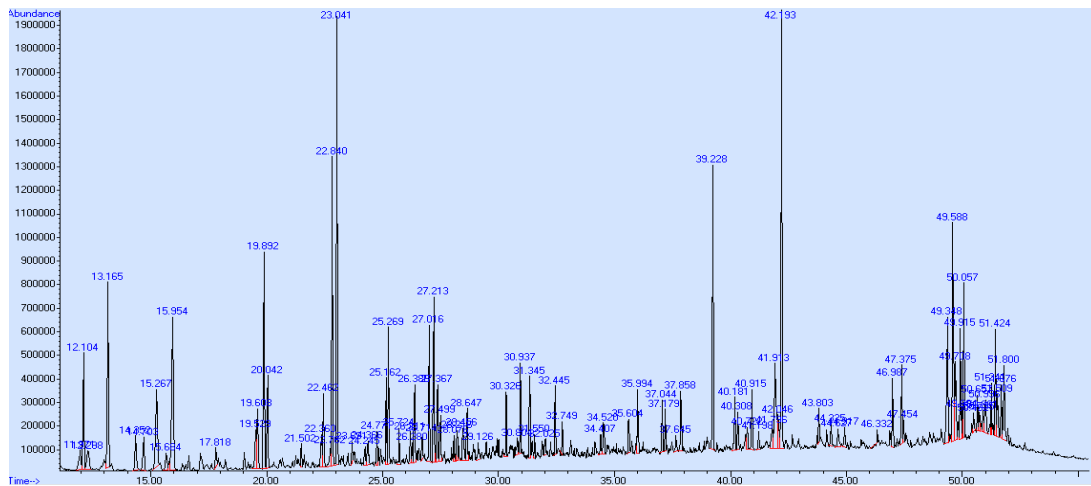
7(- + +)



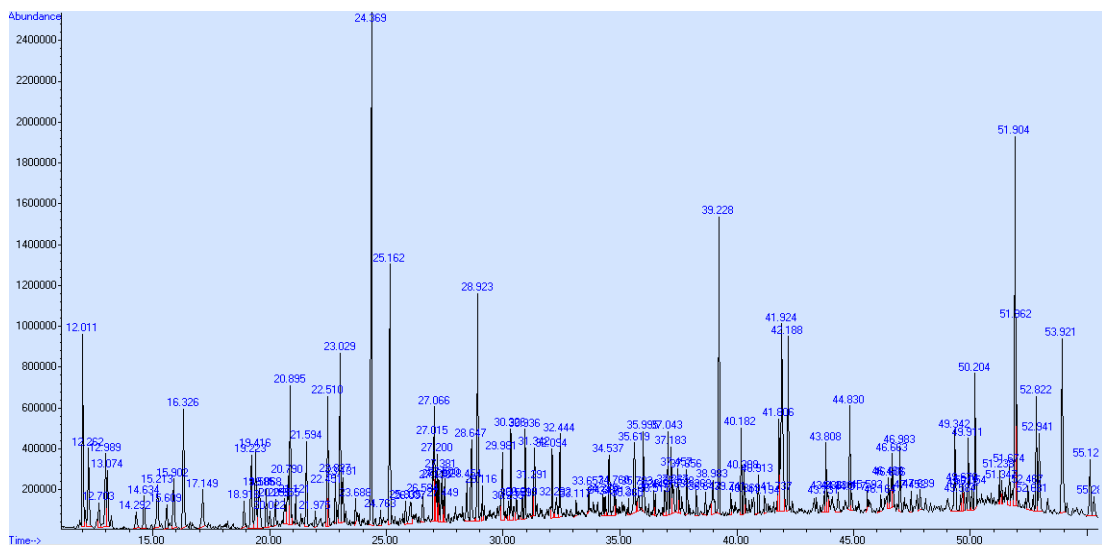
8(++++)



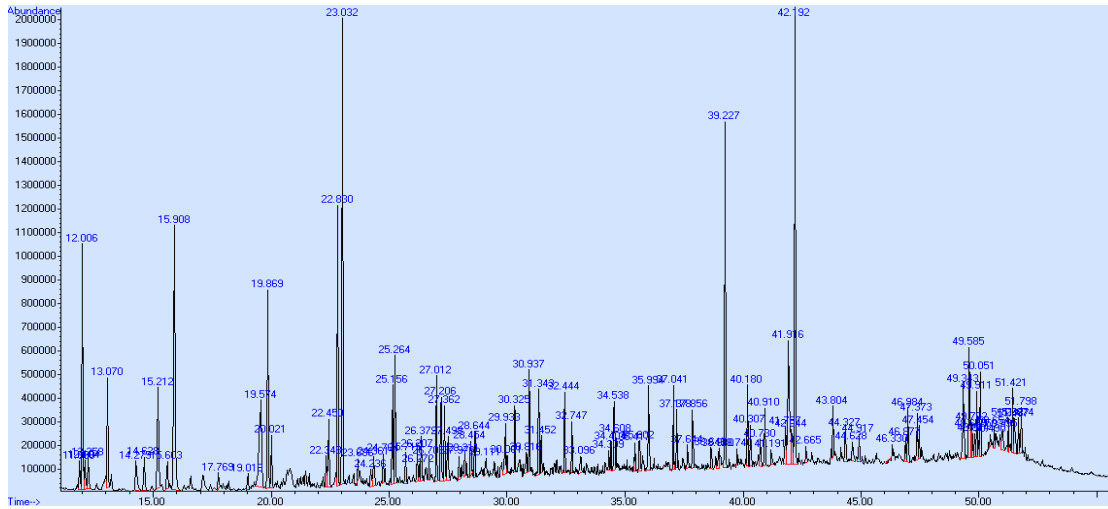
9(++++)



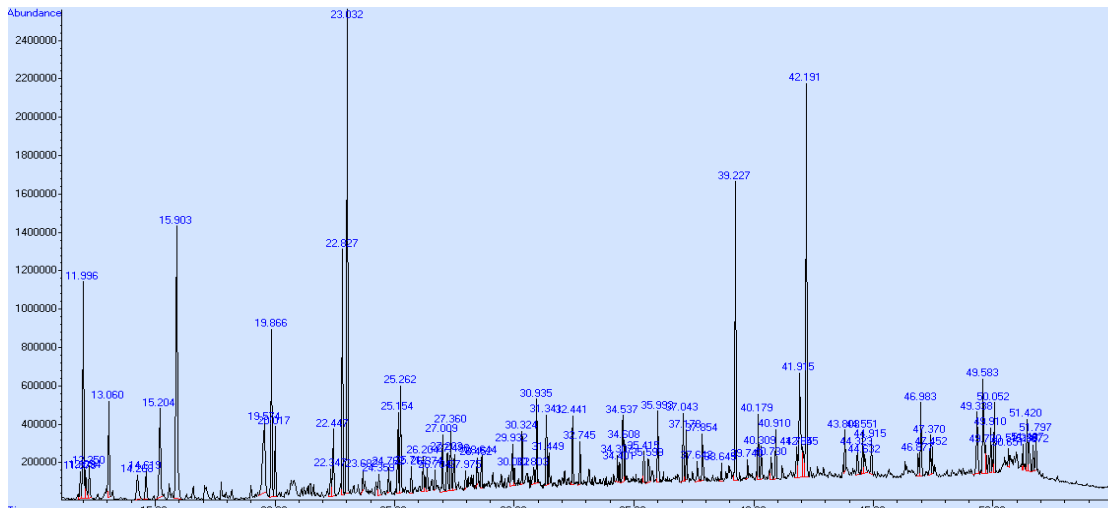
10(--++)



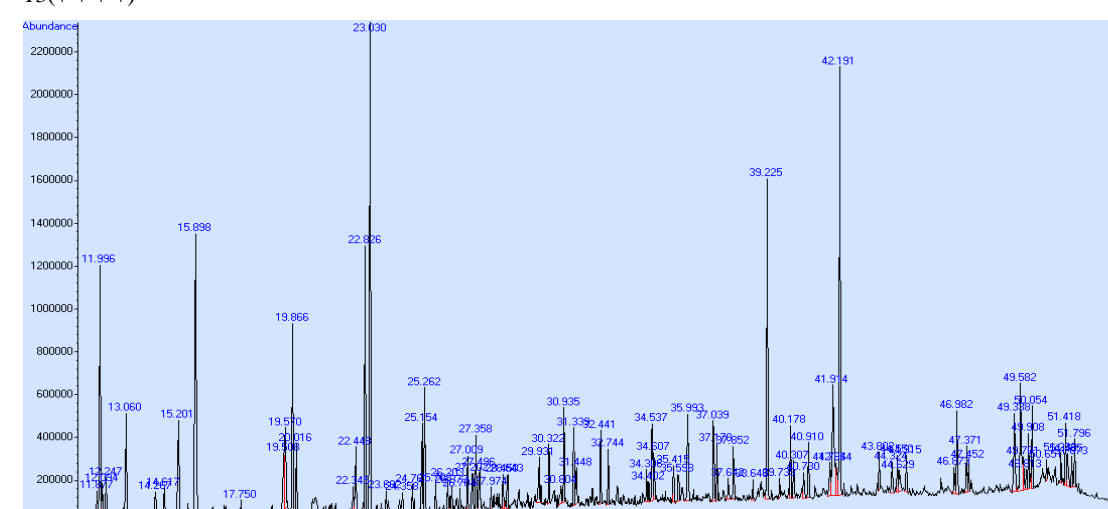
11(+ + +)



12(+ + +)

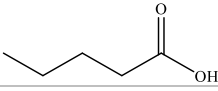
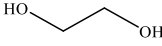
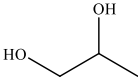
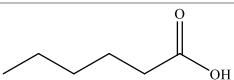
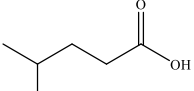
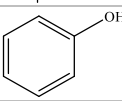

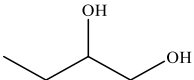
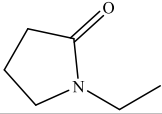
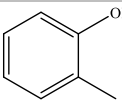
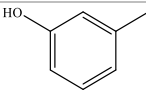
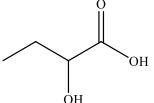
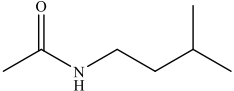
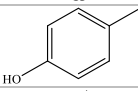
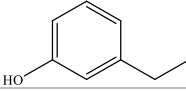
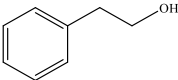
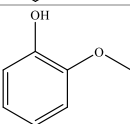
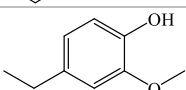


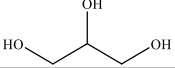
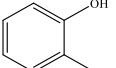
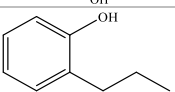
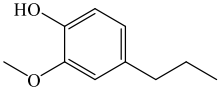
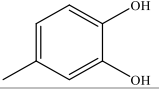
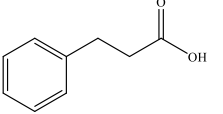
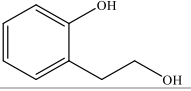
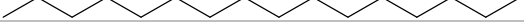
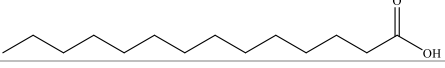


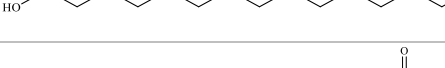
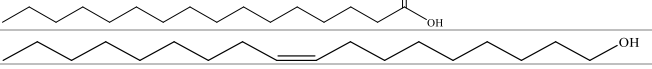

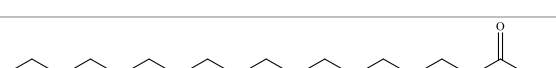
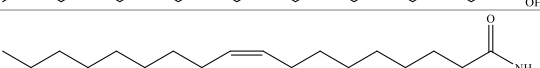
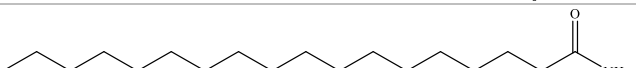
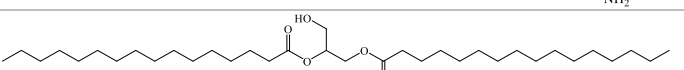
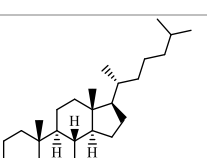
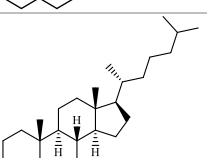
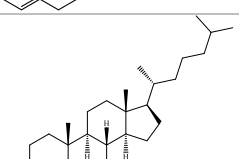
13(+ + +)

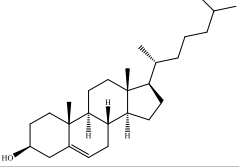
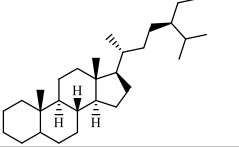
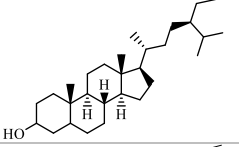
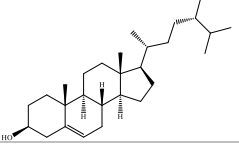


Vedlegg B: Forbindelser identifisert ved GC-MS

Pilotserie 1

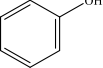
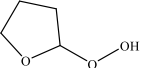
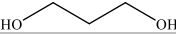
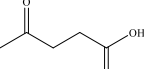
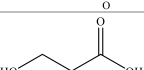
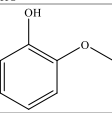
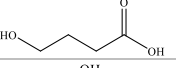
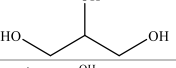
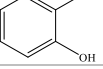
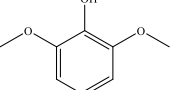
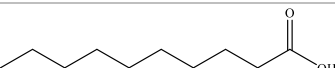

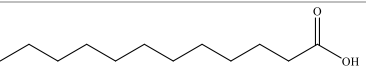
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Pentansyre/ valeriansyre	11,420 – 11,429	
Etandiol/ glykol	11,752 – 11,860	
Propan-1,2-diol/ propylenglykol	12,403 – 12,498	
Heksansyre/ kaprønsyre	13,624 – 15,885	
4-metylpentansyre/ isokaprønsyre	13,950	
Fenol	14,404 – 14,485	
Propan-1,3-diol	15,101 – 15,408	
1,2-butandiol	16,443 – 16,464	
1-etyl-2-pyrrolidon	17,373	
2-metylphenol/ o-kresol	18,412	
3-metylphenol/ m-kresol	18,921	
2-hydroksybutansyre	18,958	
N-isopentylacetamide	18,984	
4-metylphenol/ p-kresol	19,299 – 19,331	
3-etylphenol	21,860 – 22,367	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	21,968 – 22,000	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,050 – 22,054	
4-etyl-2-metoksyfenol/ 4-etylguaiacol	23,509	

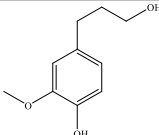
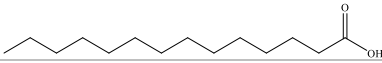
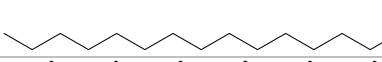
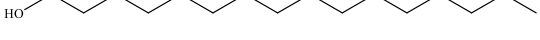
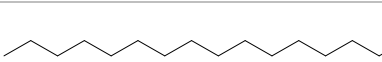


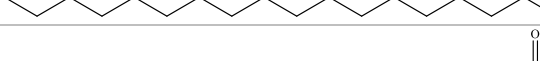
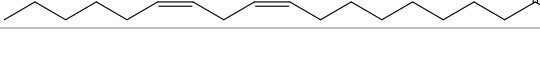
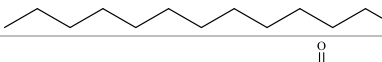
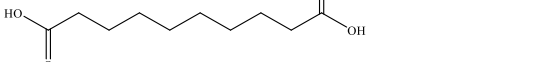
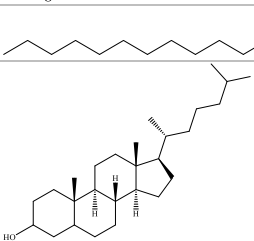
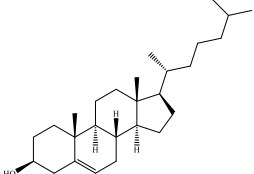
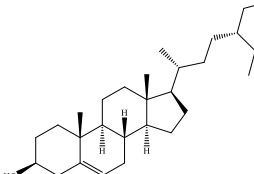
Glyserol	23,945 – 23,963	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	24,707 – 24,718	
2-propylfenol	24,816 – 24,821	
2-metoksy-4-propylfenol/ 4-propylguaiacol	25,838	
4-metylkatekol	26,580 – 26,799	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,077	
2-(2-hydroksyetyl)fenol	28,214 – 28,217	
Heksadekan (IS)	30,917 – 30,924	
Tetradekansyre	33,991	
Tetradekanol/ myristylalkohol	34,089	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,419 – 37,427	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	37,410 – 38,789	
Oktadek-9Z-enol	40,084 – 40,087	
Oktadekanol/ stearinalkohol	40,483	
Oktadekansyre/ stearinsyre	40,517 – 41,743	
(Z)-9-oktadekenamid/ oleamide	43,352 – 43,363	
Oktadekanamid	43,701 – 43,703	
1,2-dipalmitin	43,863 – 43,864	
Coprostane	49,076 – 49,092	
Kolest-4-ene	49,407 – 49,421	
Kolestan-3-ol/ Coprostanol	51,499 – 51,502	

Kolesterol	52,344 – 52,346	
Stigmastane	51,032 – 51,033	
Stigmastanol	53,356 – 54,599	
β -sitosterol	54,453	

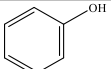
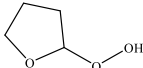
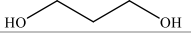
Hovedserie

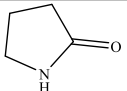
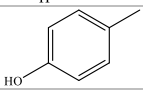
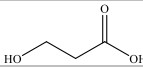
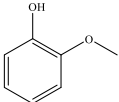
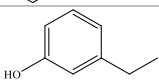
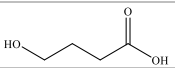
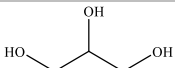
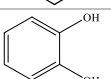
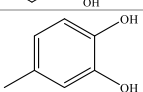
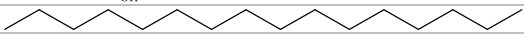
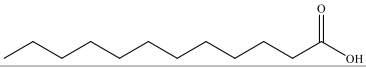
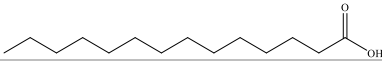
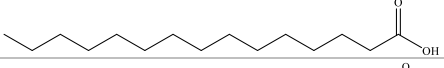
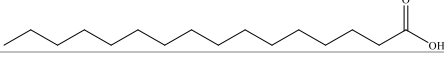
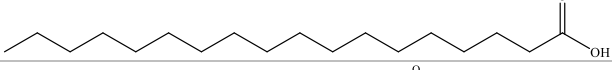
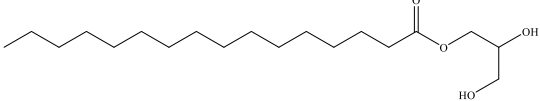
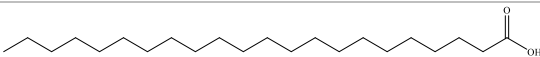
1(- - -)

Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Fenol	15,281	
2-hydroperoxytetrahydrofuran	15,715	
Propan-1,3-diol	15,971	
4-oxopentansyre/ Levulinsyre	19,437	
3-hydroksypropansyre	20,059	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,533	
4-hydroksybutansyre	23,061	
Glyserol	24,383	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,176	
2,6-dimetoksyfenol	27,217	
Dekansyre/ Kaprinsyre	28,466	
Heksadekan (IS)	31,355	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,454	

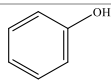

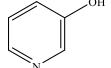
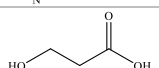
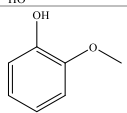
4-(3-hydroksypropyl)-2-metoksyfenol	35,632	
Tetradekansyre	36,007	
Pentadekansyre	37,054 37,194	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,869	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	38,659 39,240 46,996	
Palmitoleinsyre	38,911	
Heptadekansyre	40,194	
Linolsyre	41,748	
Oktadekansyre/ Stearinsyre	42,199	
Dekandisyre/ Sebacinsyre	44,839	
Dokosansyre/ Behensyre	47,466	
Kolestan-3-ol/ Coprostanol	51,920	
Kolesterol	52,836	
β -sitosterol	55,139	

2(+ - - +)

Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Fenol	15,283	
2-hydroperoxytetrahydrofuran	15,721	
Propan-1,3-diol	15,976	

pyrrolidin-2-on	19,647	
4-metylphenol/ p-kresol	19,903	
3-hydroksypropansyre	20,060	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,532	
3-etylphenol	22,847	
4-hydroksybutansyre	23,065	
Glyserol	24,380	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,179	
4-metylkatekol	27,028	
Heksadekan (IS)	31,355	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,451	
Tetradekansyre	36,004	
Pentadekansyre	37,053, 37,190	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,236	
Oktadekansyre/ Stearinsyre	42,198	
2,3-dihydroksypropyl palmitat	46,994	
Dokosansyre/ Behensyre	47,462	

3(- + +)

Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Fenol	15,274	
Propan-1,3-diol	15,968	
pyridin-3-ol	19,287	
3-hydroksypropansyre	20,056	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,528	

4-hydroksybutansyre	23,072	
Glyserol	24,379	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,177	
4-metylkatekol	27,024	
Heksadekan (IS)	31,350	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,450	
Tetradekansyre	36,001	
Pentadekansyre	37,050, 37,190	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,236	
Oktadekansyre/ Stearinsyre	42,194	
(Z)-9-oktadekenamid/ oleamide	43,817	
2,3-dihydroksypropyl palmitat	46,991	
Dokosansyre/ Behensyre	47,459	

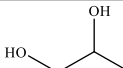
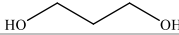
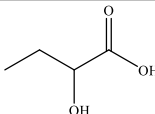
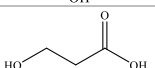
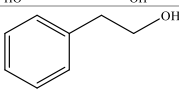
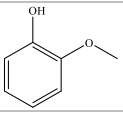
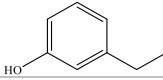
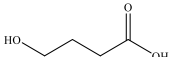
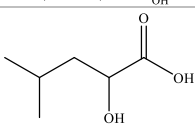
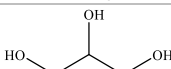
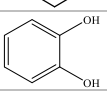
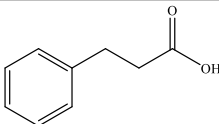
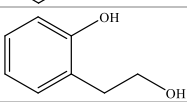
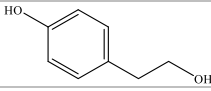
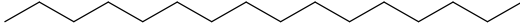
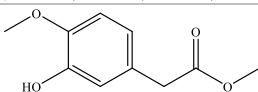
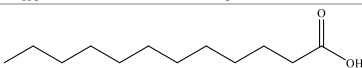
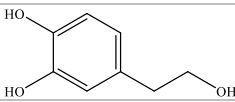
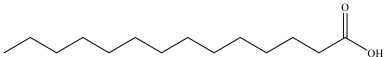
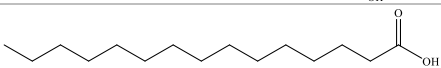
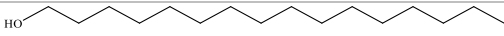
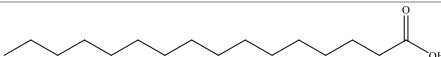
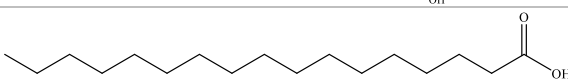
4(+ + - -)

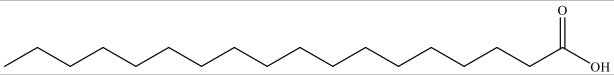
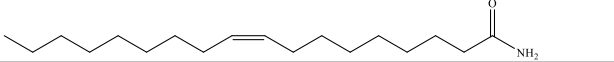
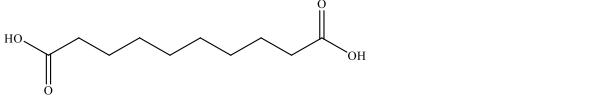
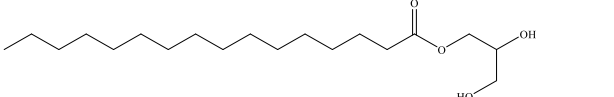
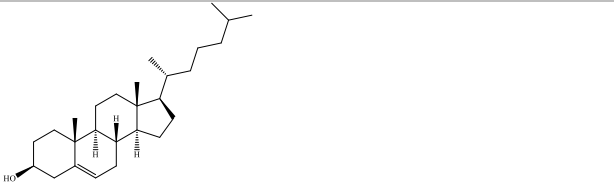
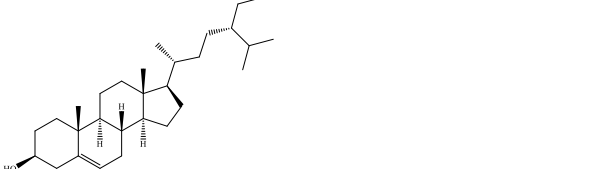
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
4-metylpentansyre/isokaprinsyre	14,722	
Fenol	15,274	
2-hydroperoxytetrahydrofuran	15,706	
Propan-1,3-diol	15,964	
2-metylphenol/o-kresol	19,054	
pyrrolidin-2-on	19,643	
3-hydroksypropansyre	20,053	
2-etylphenol	21,512	
3-etylphenol	22,844	
4-hydroksybutansyre	23,047	

Oktansyre/kaprylsyre	23,694	
Glyserol	24,373	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,171	
3-metylkatekol	27,238	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,504	
4-hydroksyfenyletanol	30,942	
Heksadekan (IS)	31,350	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,449	
Tetradekansyre	36,001	
Pentadekansyre	37,048, 37,185	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,234	
Oktadekansyre/ Stearinsyre	42,197	
2,3-dihydroksypropyl palmitat	46,991	
Kolest-14-ene	47,382	
Coprostane	49,591	
Kolestan-26-oic syre, 3,7,12- trihydroksy	49,822	


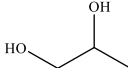
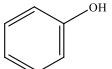
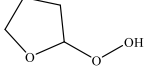

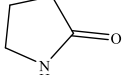
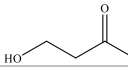
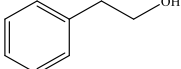
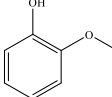
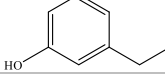
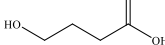
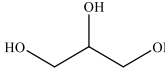
5(- - +)

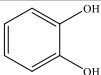
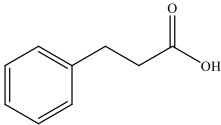
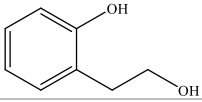
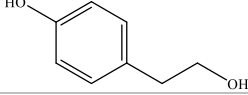

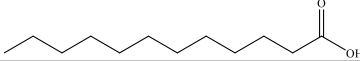
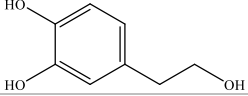
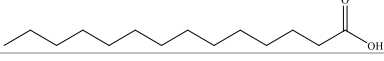
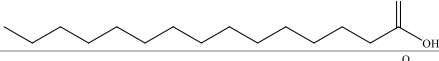
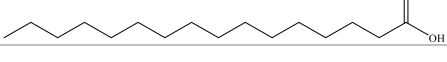
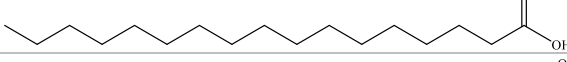
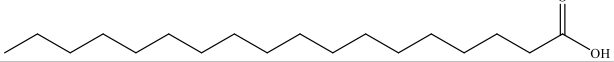
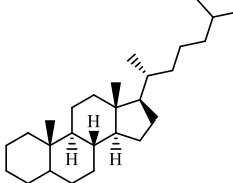
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Etandiol/ glykol	12,311	

Propan-1,2-diol/ propylenglykol	13,021	
Propan-1,3-diol	15,956	
2-hydroksybutansyre	19,449	
3-hydroksypropansyre	20,053	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,467	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,525	
3-etylfenol	22,842	
4-hydroksybutansyre	23,063	
2-hydroksy-4-metylpentansyre	23,142	
Glyserol	24,378	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,171	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,503	
2-(2-hydroksyetyl)fenol	28,654	
4-hydroksyfenyletanol	30,943	
Heksadekan (IS)	31,347	
metyl 2-(3-hydroksy-4- metoksyfenyl)acetat	32,097	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,447	
4-(2-hydroksyetyl)benzen-1,2- diol	34,759	
Tetradekansyre	36,000	
Pentadekansyre	37,047, 37,187	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,862	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,228	
Heptadekansyre	40,186	

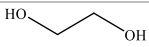
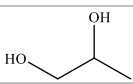
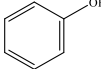
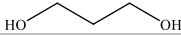
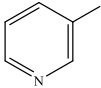
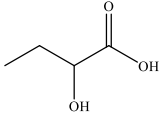
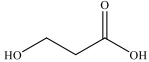
Oktadekansyre/ Stearinsyre	42,189	
(Z)-9-oktadekenamid/ oleamide	43,816	
Dekandisyre/ Sebacinsyre	44,833	
2,3-dihydroksypropyl palmitat	46,989	
Kolesterol	52,827	
β -sitosterol	55,125	

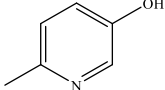
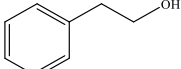
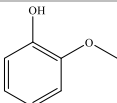
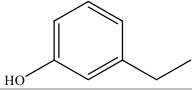
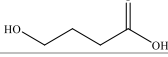
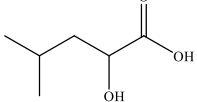
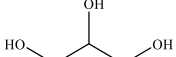
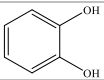
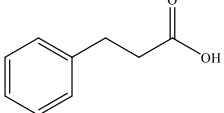
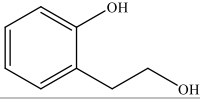
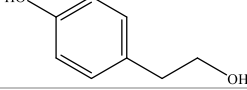

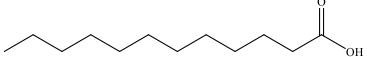
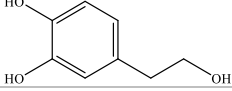
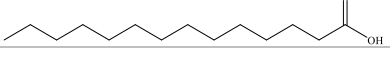
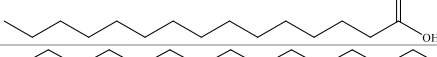

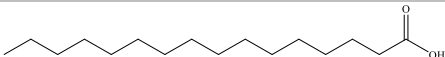
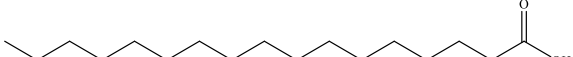
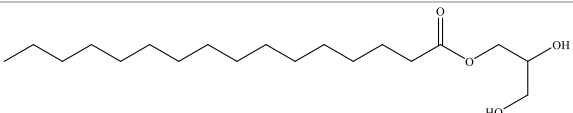
6(+ - -)

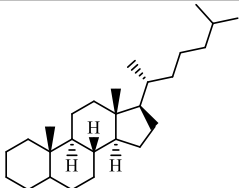
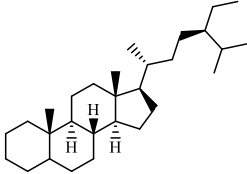
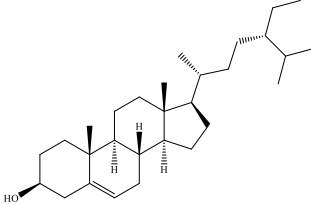
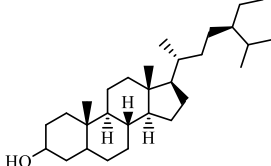
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Etandiol/ glykol	12,306	
Propan-1,2-diol/ propylenglykol	13,011	
Fenol	15,263	
2-hydroperoxytetrahydrofuran	15,702	
Propan-1,3-diol	15,956	
pyrrolidin-2-on	19,642	
3-hydroksypropansyre	20,049	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,465	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,523	
3-etylfenol	22,842	
4-hydroksybutansyre	23,048	
Glyserol	24,372	

1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,171	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,500	
2-(2-hydroksyetyl)fenol	28,651	
4-hydroksyfenyletanol	30,942	
Heksadekan (IS)	31,346	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,445	
4-(2-hydroksyetyl)benzen-1,2- diol	34,758	
Tetradekansyre	35,995	
Pentadekansyre	37,045, 37,182	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,226	
Heptadekansyre	40,180	
Oktadekansyre/ Stearinsyre	42,190	
Coprostane	49,587	

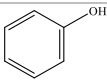
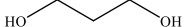
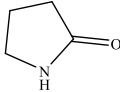
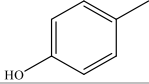
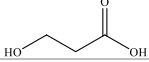
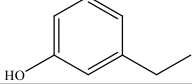
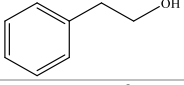
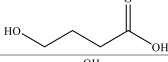
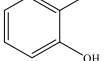
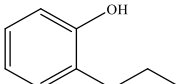
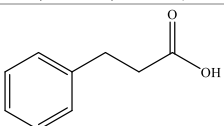
7(- + + -)

Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Etandiol/ glykol	12,311	
Propan-1,2-diol/ propylenglykol	13,020	
Fenol	15,270	
Propan-1,3-diol	15,959	
pyridin-3-ol	19,274	
2-hydroksybutansyre	19,445	
3-hydroksypropansyre	20,047	

6-metylpyridin-3-ol	21,615	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,462	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,520	
3-etylfenol	22,838	
4-hydroksybutansyre	23,048	
2-hydroksy-4-metylpentansyre	23,136	
Glyserol	24,373	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,170	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,500	
2-(2-hydroksyetyl)fenol	28,651	
4-hydroksyfenyletanol	30,941	
Heksadekan (IS)	31,346	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,444	
4-(2-hydroksyetyl)benzen-1,2- diol	34,759	
Tetradekansyre	35,997	
Pentadekansyre	37,045, 37,182	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,858	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,228	
Heptadekansyre	40,182	
2,3-dihydroksypropyl palmitat	46,986	

Coprostane	49,588	
Stigmastane	51,424	
β -sitosterol	55,122	
Stigmastanol	55,282	

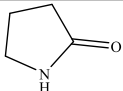
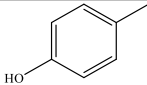
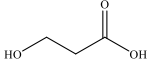
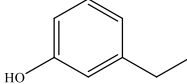
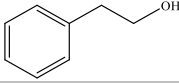
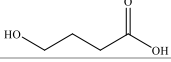
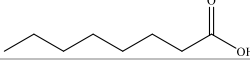
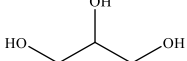
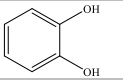
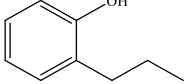
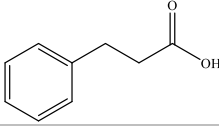
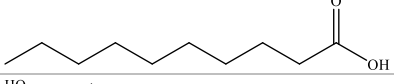
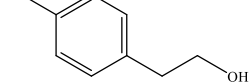
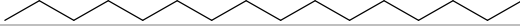
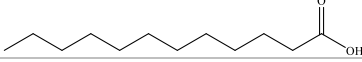
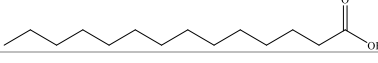
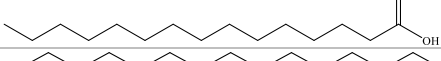

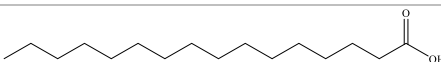
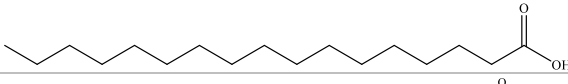
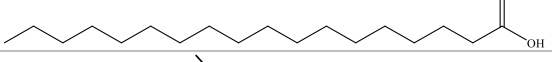
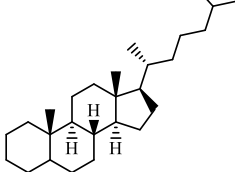
8(+ + +)

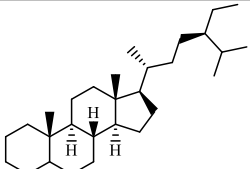
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Fenol	15,267	
Propan-1,3-diol	15,957	
pyrrolidin-2-on	19,616	
4-metylfenol/ p-kresol	19,829	
3-hydroksypropansyre	20,048	
3-etylfenol	22,362, 22,841	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,464	
4-hydroksybutansyre	23,047	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,163	
2-propylfenol	25,271	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,502	

Dekansyre/ Kaprinsyre	28,457	
4-hydroksyfenyletanol	30,940	
Heksadekan (IS)	31,346	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,446	
Tetradekansyre	35,995	
Pentadekansyre	37,045, 37,182	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,858	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,227	
Heptadekansyre	40,183	
Oktadekansyre/ stearinsyre	42,193	
(Z)-9-oktadekenamid/ oleamide	43,811	
Coprostane	49,592	
Stigmastane	51,426	

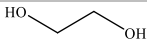
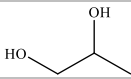
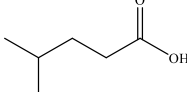
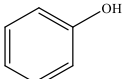
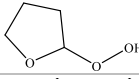
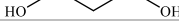
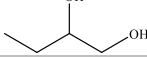
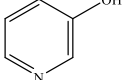
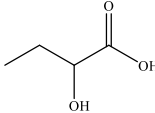
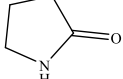
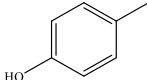
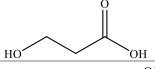
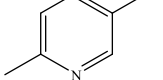
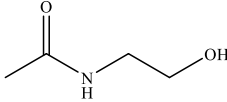
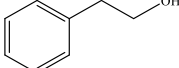
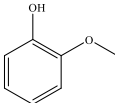
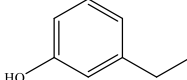
9(+ + + +)

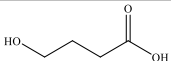
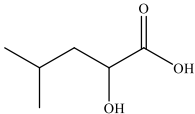
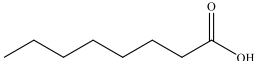
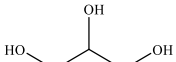
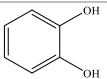
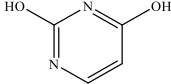
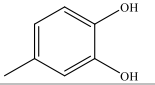
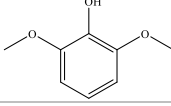
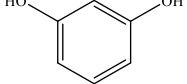
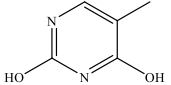
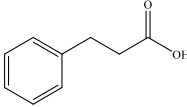
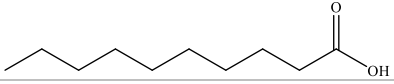
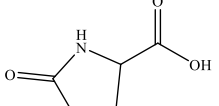
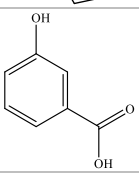
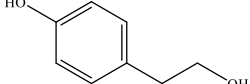
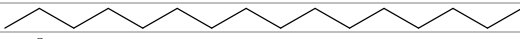
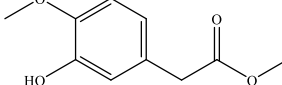
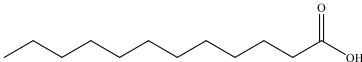
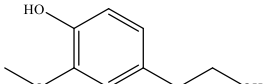
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Pentansyre/ valeriansyre	11,971	
Etandiol/ glykol	12,298	
4-metylpentansyre/ isokapronsyre	14,703	
Fenol	15,267	
2-hydroperoxytetrahydrofuran	15,684	
Propan-1,3-diol	15,954	
1-etyl-2-pyrrolidon	17,818	

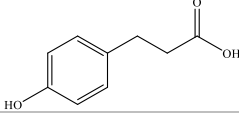
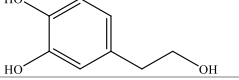
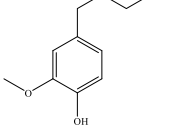
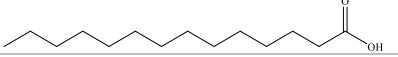
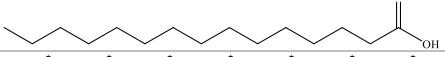

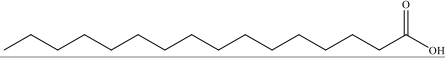
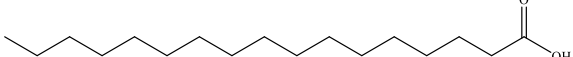
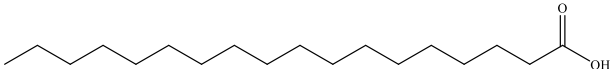
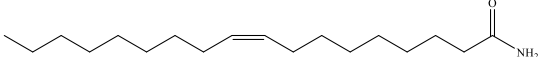
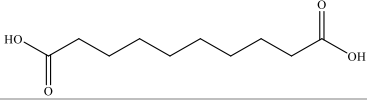
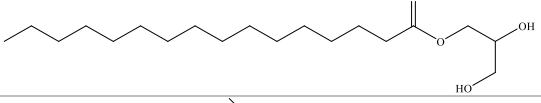
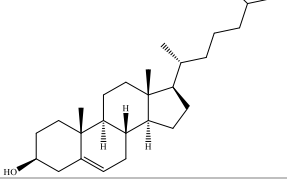
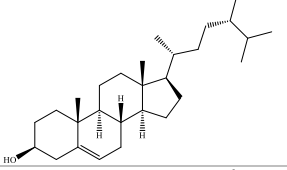
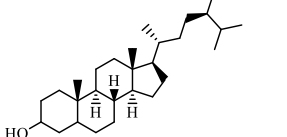
Pyrrolidin-2-on	19,608	
4-metylfenol/ p-kresol	19,892	
3-hydroksypropansyre	20,042	
3-etylfenol	22,360, 22,840	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,462	
4-hydroksybutansyre	23,041	
Oktansyre/kaprylsyre	23,691	
Glyserol	24,366	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,162	
2-propylfenol	25,269	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,499	
Dekansyre/ Kaprinsyre	28,456	
4-hydroksyfenyletanol	30,937	
Heksadekan (IS)	31,345	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,445	
Tetradekansyre	35,994	
Pentadekansyre	37,044, 37,179	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,858	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,228	
Heptadekansyre	40,181	
Oktadekansyre/ stearinsyre	42,193	
Coprostane	49,588	

Stigmastane	51,424	
-------------	--------	---

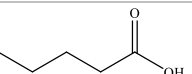
10(- - +)

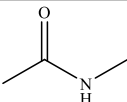
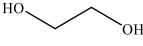
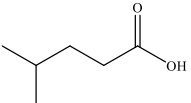
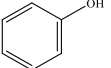
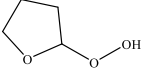
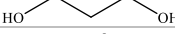
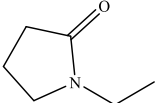
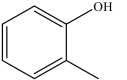
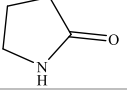
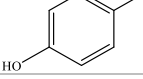
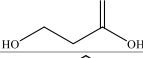
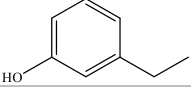
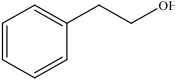
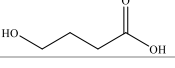
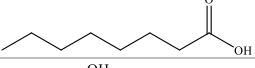
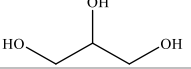
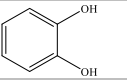
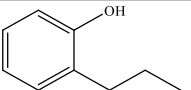
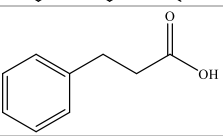
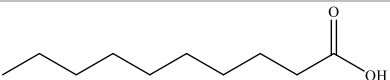
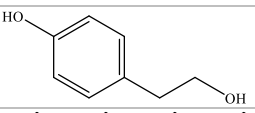
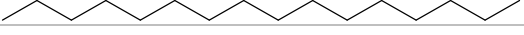
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Etandiol/ glykol	12,262	
Propan-1,2-diol/ propylenglykol	12,989	
4-metylpentansyre/ isokapronsyre	14,634	
Fenol	15,213	
2-hydroperoxytetrahydrofuran	15,609	
Propan-1,3-diol	15,902	
1,2-butandiol	17,149	
pyridin-3-ol	19,223	
2-hydroksybutansyre	19,416	
pyrrolidin-2-on	19,585	
4-metylphenol/ p-kresol	19,868	
3-hydroksypropansyre	20,022	
6-metylpyridin-3-ol	21,121, 21,594	
N-(2-hydroksyetyl)acetamid	21, 975	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,451	
2-metoksyfenol/ guaiacol	22,510	
3-etylphenol	22,827	

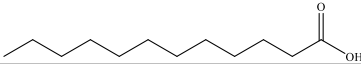
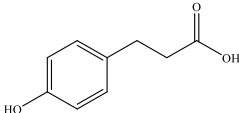
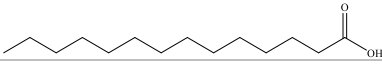
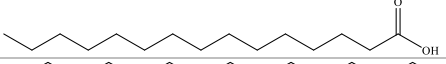
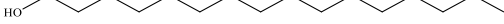
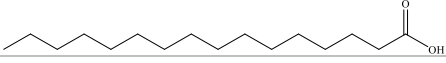
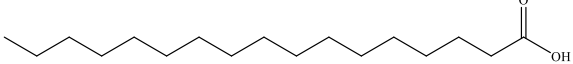
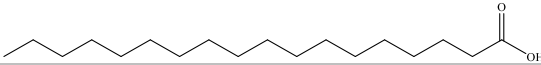
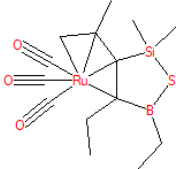
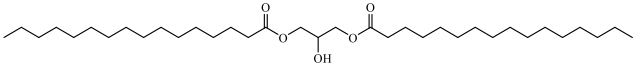
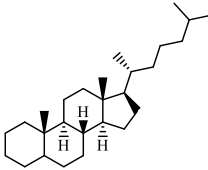
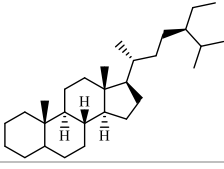
4-hydroksybutansyre	23,029	
2-hydroksy-4-metylpentansyre	23,131	
Oktansyre/kaprylsyre	23,688	
Glyserol	24,369	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,162	
pyrimidin-2,4-diol	25,835	
4-metylkatekol	27,015	
2,6-dimetoksyfenol	27,200	
Benzen-1,3-diol/ Resorcinol	27,262	
5-metylpyrimidin-2,4-diol	27,381	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,500	
Dekansyre/ Kaprinsyre	28,454	
5-oxopyrrolidin-2-syre	29,981	
3-hydroksybenzosyre	30,819	
4-hydroksyfenyletanol	30,936	
Heksadekan (IS)	31,342	
metyl 2-(3-hydroksy-4- metoksyfenyl)acetat	32,094	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,444	
4-(2-hydroksyetyl)-2- metoksyfenol	33,657	

3-(4-hydroksyfenyl)propansyre)	34,537	
4-(2-hydroksyetyl)benzen-1,2-diol	34,76	
4-(3-hydroksypropyl)-2-metoksyfenol	35,619	
Tetradekansyre	35,995	
Pentadekansyre	37,043, 37,183	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,856	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	38,647, 39,228	
Heptadekansyre	40,182	
Oktadekansyre/ Stearinsyre	42,188	
(Z)-9-oktadekenamid/ oleamide	43,808	
Dekandisyre/ Sebacinsyre	44,83	
2,3-dihydroksypropyl palmitat	46,983	
Kolesterol	52,822	
β-sitosterol	55,120	
Stigmastanol	55,281	

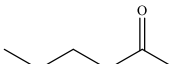
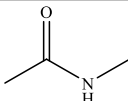

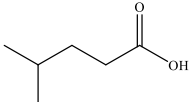
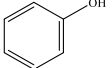
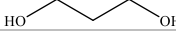
11(+ + +)

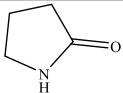
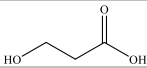
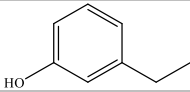
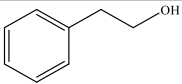
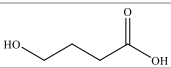
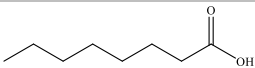
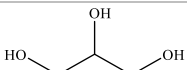
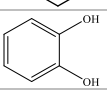
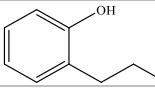
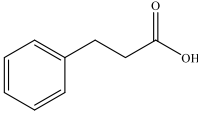
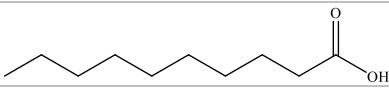
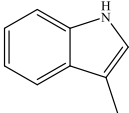
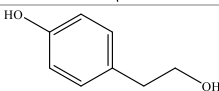
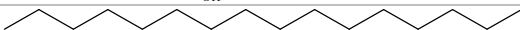
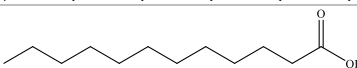
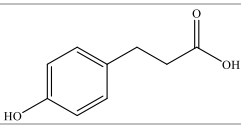
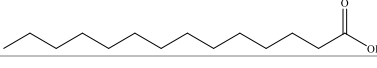
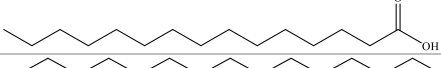

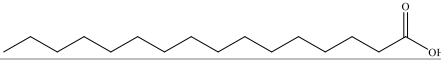
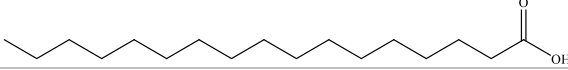
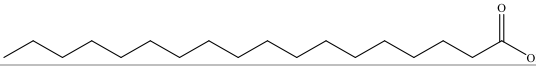
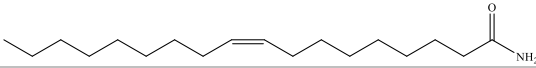
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Pentansyre/ valeriansyre	11,888	

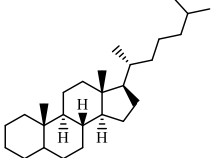
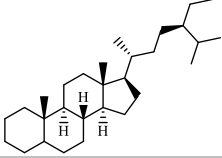
N-metylacetamid	12,104	
Etandiol/ glykol	12,258	
4-metylpentansyre/ isokapronsyre	14,628	
Fenol	15,212	
2-hydroperoxytetrahydrofuran	15,603	
Propan-1,3-diol	15,908	
1-etyl-2-pyrrolidon	17,769	
2-metylfenol/ o-kresol	19,019	
Pyrrolidin-2-on	19,574	
4-metylfenol/ p-kresol	19,869	
3-hydroksypropansyre	20,021	
3-etylfenol	22,348, 22,830	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,450	
4-hydroksybutansyre	23,032	
Oktansyre/kaprylsyre	23,686	
Glyserol	24,361	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,156	
2-propylfenol	25,264	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,498	
Dekansyre/ Kaprinsyre	28,454	
4-hydroksyfenyletanol	30,937	
Heksadekan (IS)	31,343	

Dodekansyre/ Laurinsyre	32,444	
3-(4- hydroksyfenyl)propansyre	34,538	
Tetradekansyre	35,994	
Pentadekansyre	37,041, 37,178	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,856	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,227	
Heptadekansyre	40,180	
Oktadekansyre/ stearinsyre	42,192	
Ruthenium kompleks	42,665	
1,3-dipalmitin	46,984	
Coprostane	49,585	
Stigmastane	51,421	

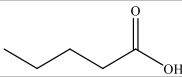
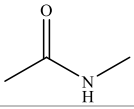
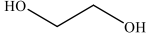
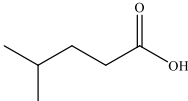
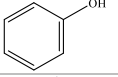
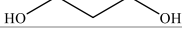
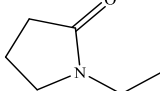
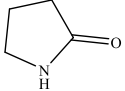
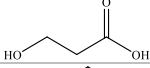
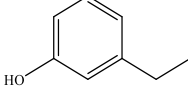
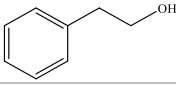
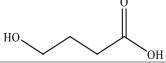
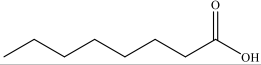
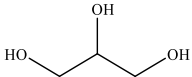
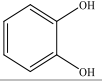
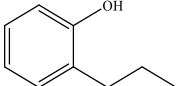
12(+ + + +)

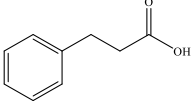
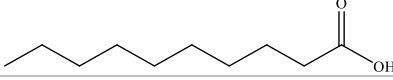
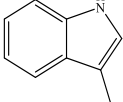
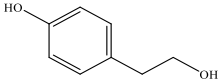

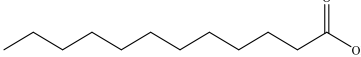
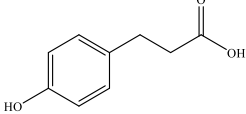
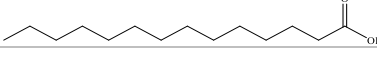
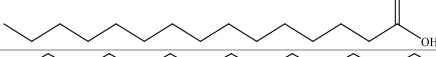

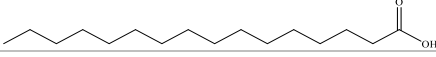
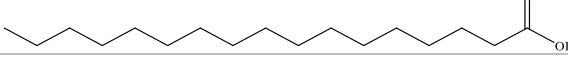
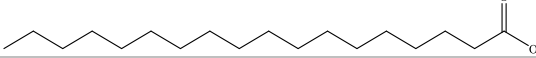
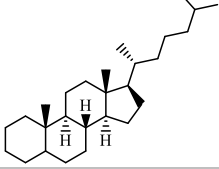
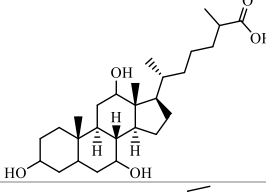
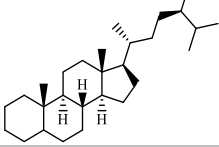
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Pentansyre/ valeriansyre	11,878	
N-metylacetamid	12,094	
Etandiol/ glykol	12,250	
4-metylpentansyre/ isokapronsyre	14,619	
Fenol	15,204	
Propan-1,3-diol	15,903	

Pyrrolidin-2-on	19,574	
3-hydroksypropansyre	20,017	
3-etylfenol	22,347, 22,827	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,447	
4-hydroksybutansyre	23,032	
Oktansyre/kaprylsyre	23,682	
Glyserol	24,359	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,154	
2-propylfenol	25,262	
Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,496	
Dekansyre/ Kaprinsyre	28,452	
3-metyлиндol/ Skatol	29,932	
4-hydroksyfenyletanol	30,935	
Heksadekan (IS)	31,341	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,441	
3-(4- hydroksyfenyl)propansyre)	34,537	
Tetradekansyre	35,993	
Pentadekansyre	37,043, 37,178	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,854	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,227	
Heptadekansyre	40,179	
Oktadekansyre/ stearinsyre	42,191	
(Z)-9-oktadekenamid/ oleamide	44,551	

Coprostane	49,583	
Stigmastane	52,420	

13(+ + + +)

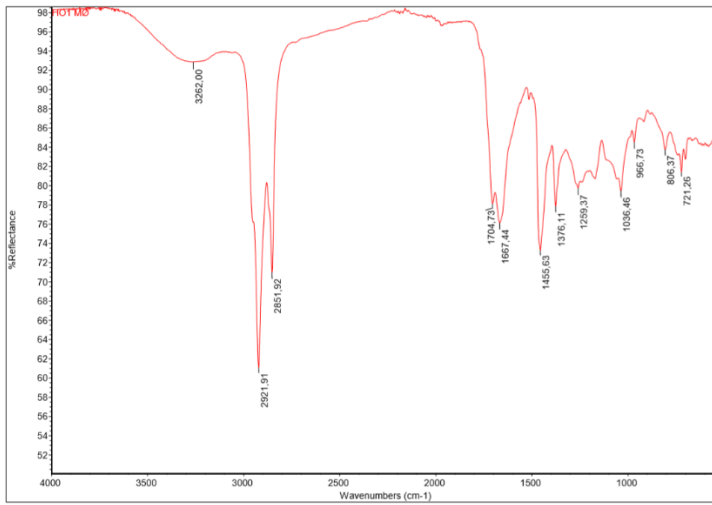
Navn på forbindelse	Retensjonstid (min)	Struktur
Pentansyre/ valeriansyre	11,877	
N-metylacetamid	12,094	
Etandiol/ glykol	12,247	
4-metylpentansyre/ isokapronsyre	14,617	
Fenol	15,201	
Propan-1,3-diol	15,898	
1-etyl-2-pyrrolidon	17,750	
Pyrrolidin-2-on	19,508, 19,570	
3-hydroksypropansyre	20,016	
3-etylfenol	22,354, 22,826	
2-fenyletanol/ fenetylalkohol	22,448	
4-hydroksybutansyre	23,030	
Oktansyre/kaprylsyre	23,682	
Glyserol	24,358	
1,2-benzendiol/ pyrokatekol	25,154	
2-propylfenol	25,262	

Benzenpropansyre/ 3-fenylpropansyre	27,496	
Dekansyre/ Kaprinsyre	28,450	
3-metyllindol/ Skatol	29,931	
4-hydroksyfenyletanol	30,935	
Heksadekan (IS)	31,399	
Dodekansyre/ Laurinsyre	32,441	
3-(4- hydroksyfenyl)propansyre)	34,537	
Tetradekansyre	35,993	
Pentadekansyre	37,039, 37,178	
Heksadekanol/ cetylalkohol	37,852	
Heksadekansyre/ palmitinsyre	39,225	
Heptadekansyre	40,178	
Oktadekansyre/ stearinsyre	42,191	
Coprostane	49,582	
Kolestan-26-oic syre, 3,7,12- trihydroksy	49,813	
Stigmastane	51,418	

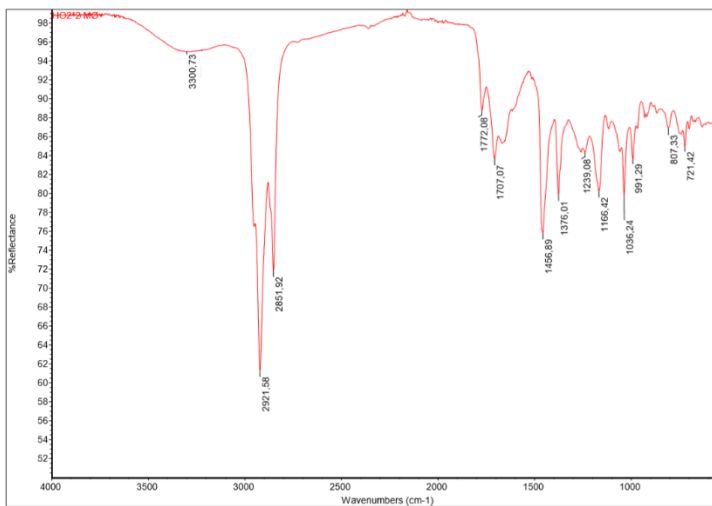
Vedlegg C: IR-spekter

Oljeprøver

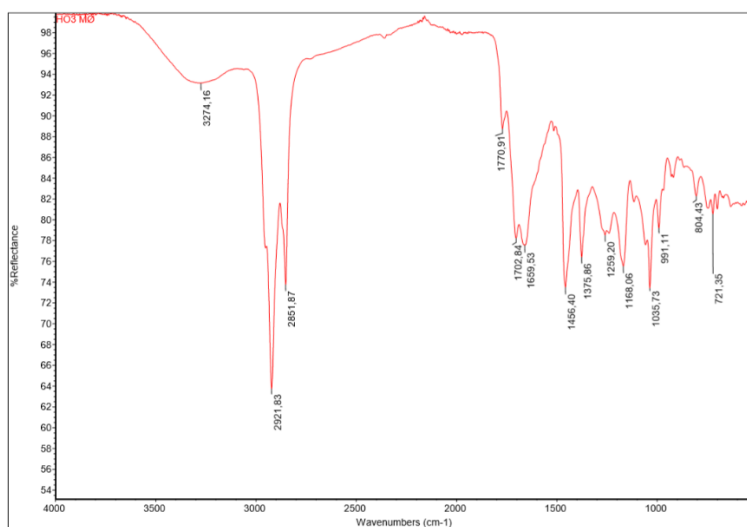
1(- - -)



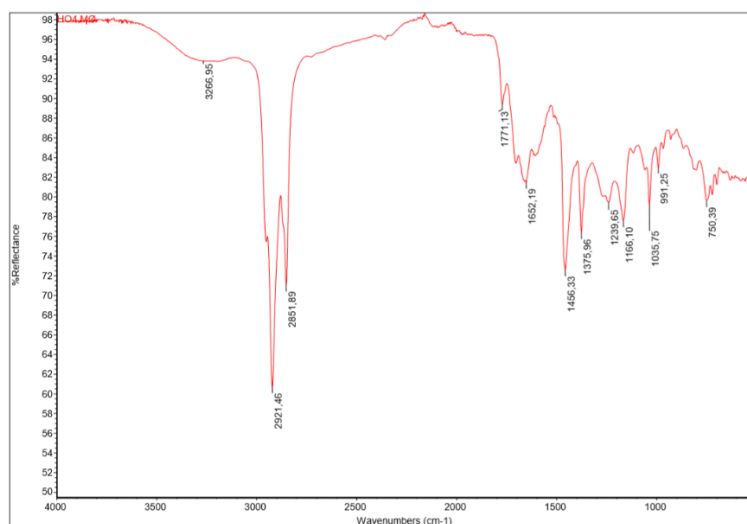
2(+ - - +)



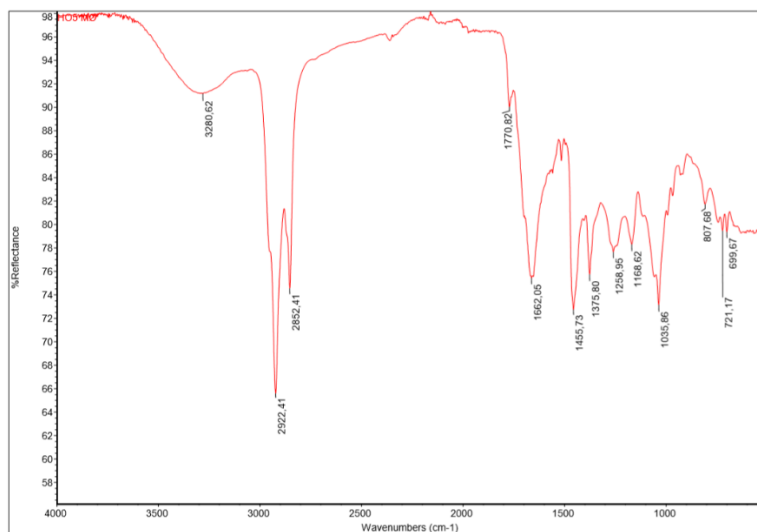
3(- + - +)



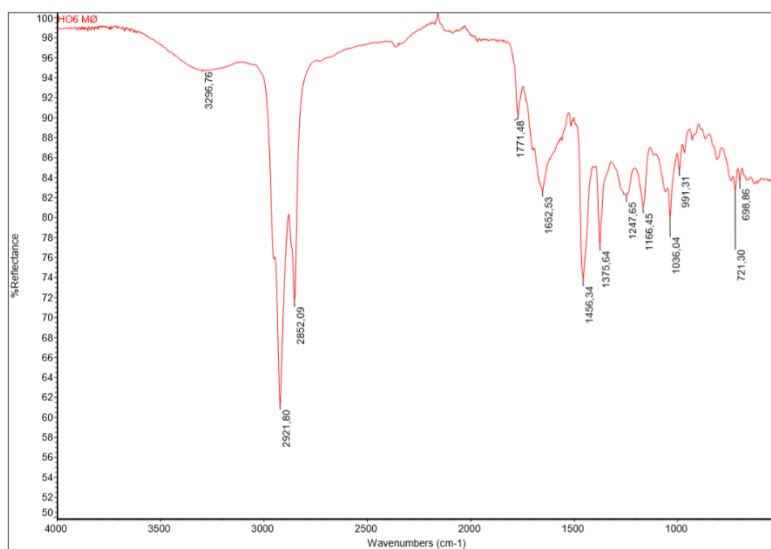
4(+ + - -)



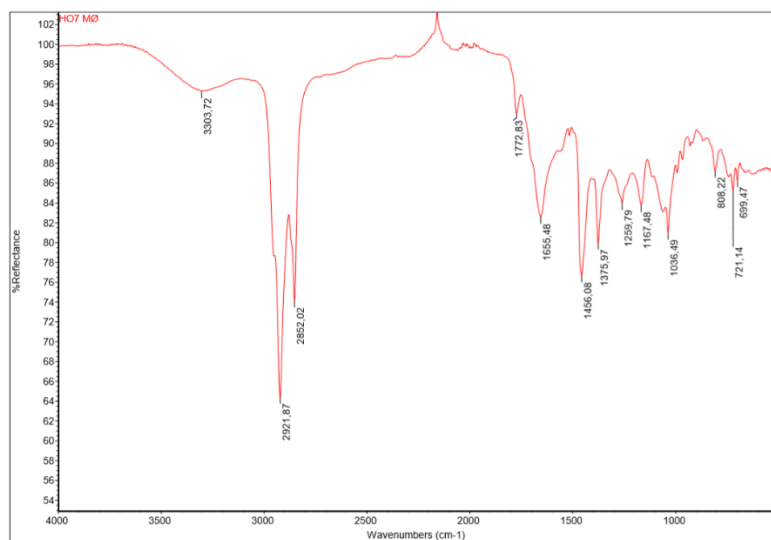
5(- - +)



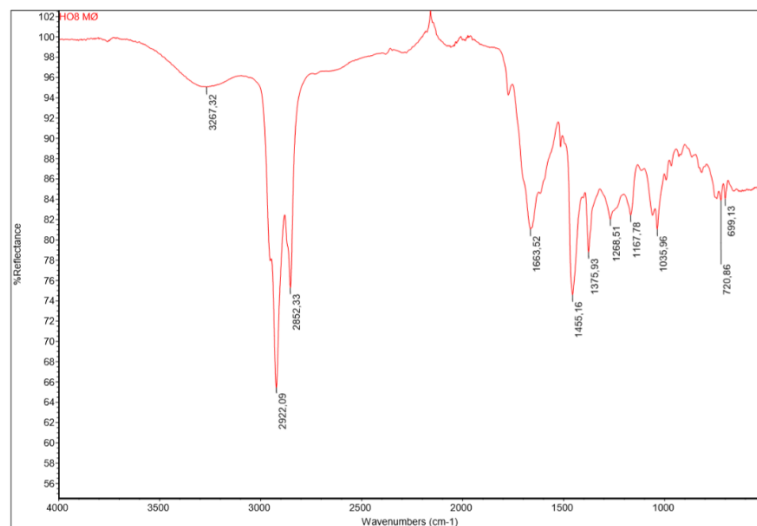
6(+ - + -)



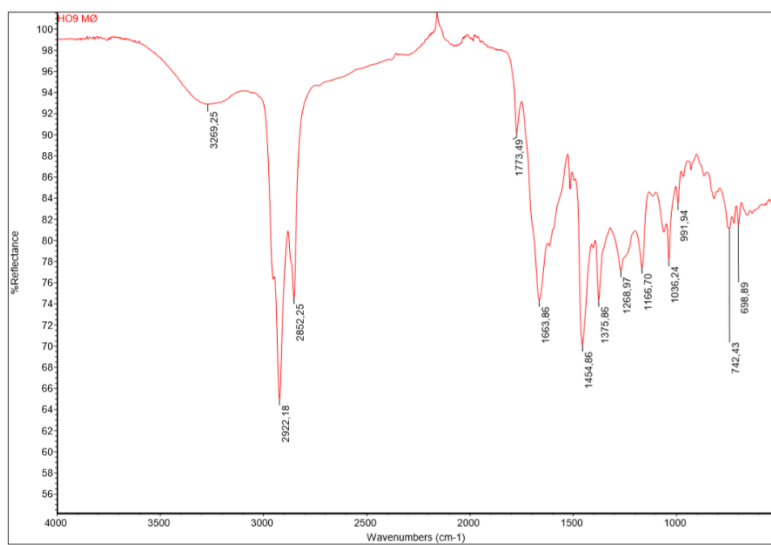
7(- + + -)



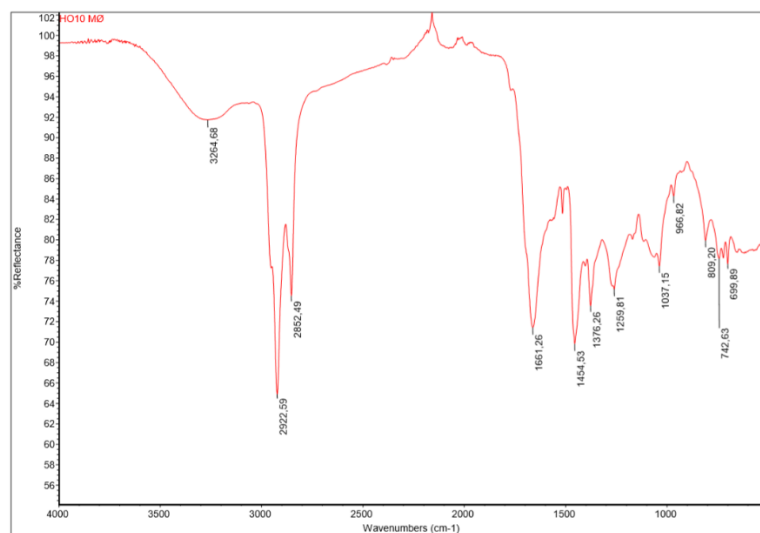
8(+ + + +)



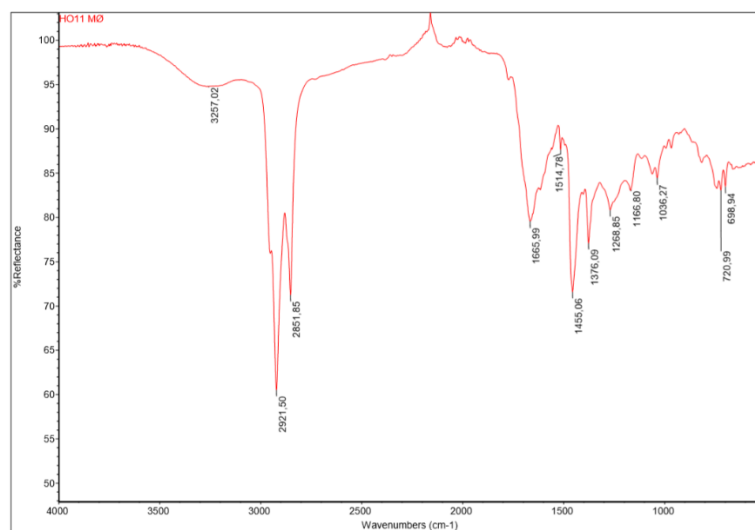
9(+ + +)



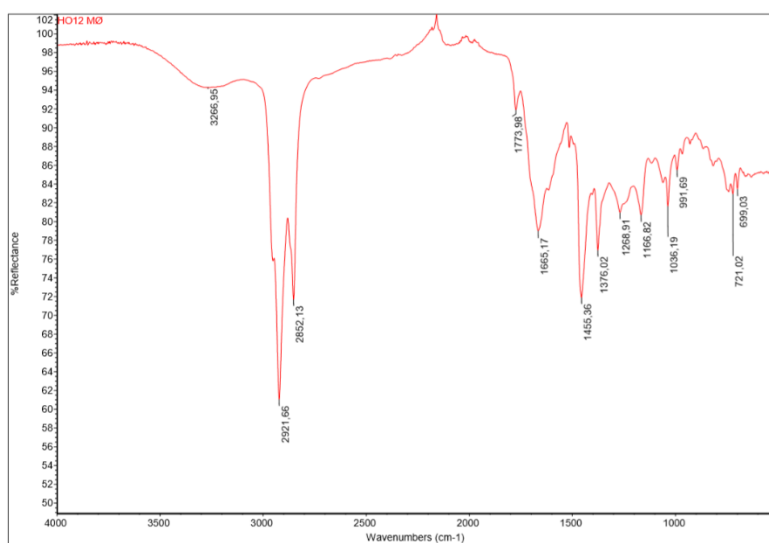
10(- - +)



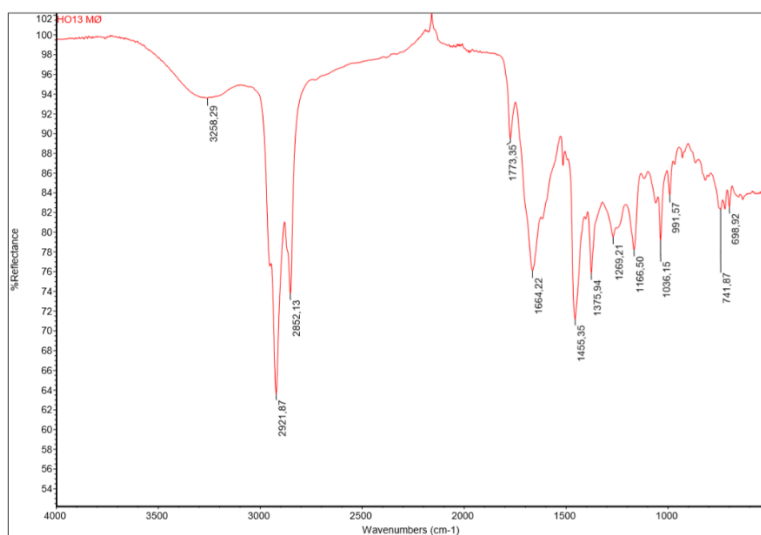
11(+ + +)



12(+ + + +)

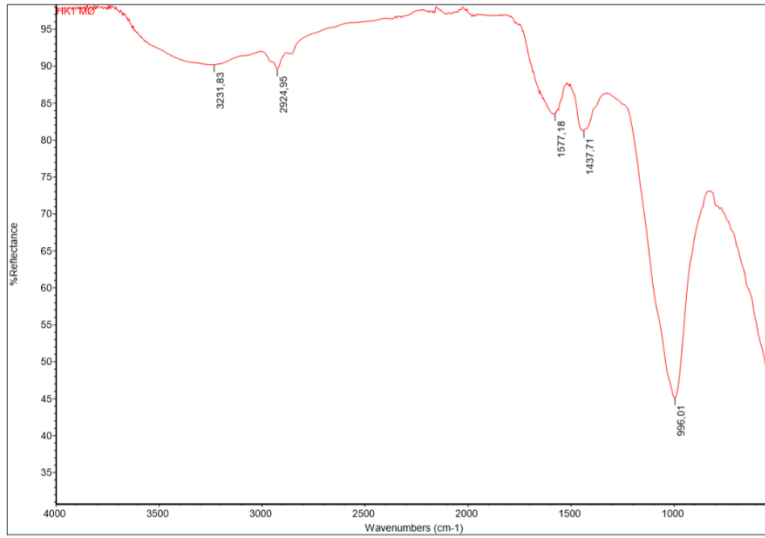


13(+ + + +)

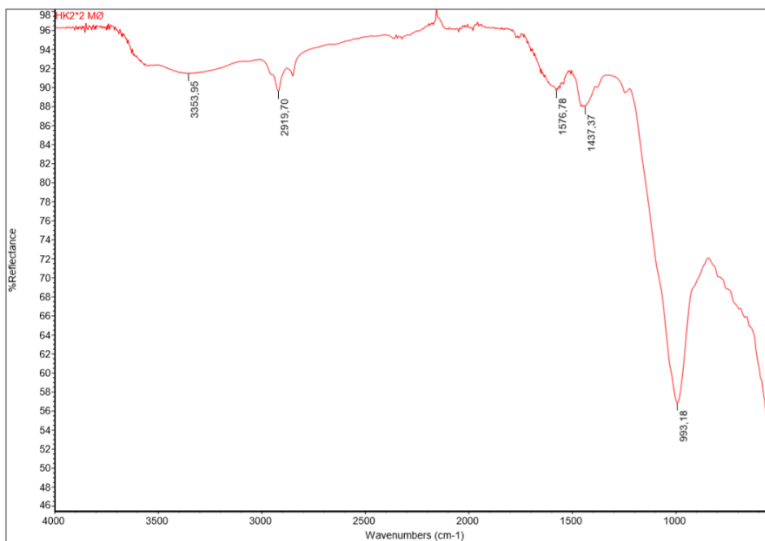


Koksprøver

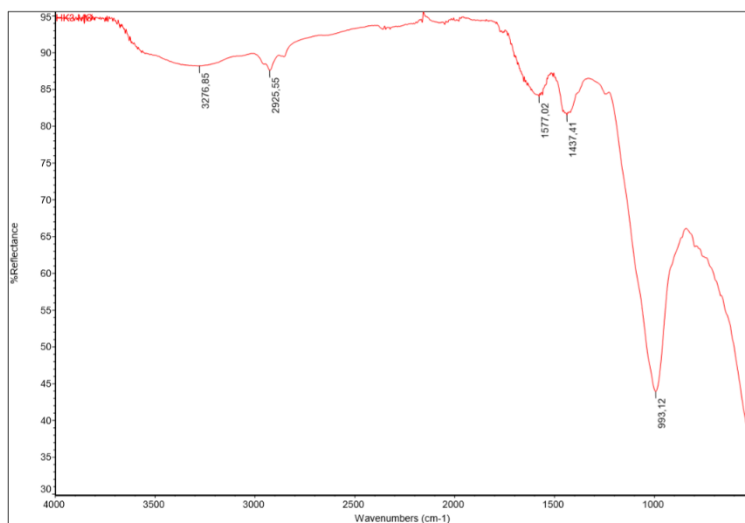
1(---)



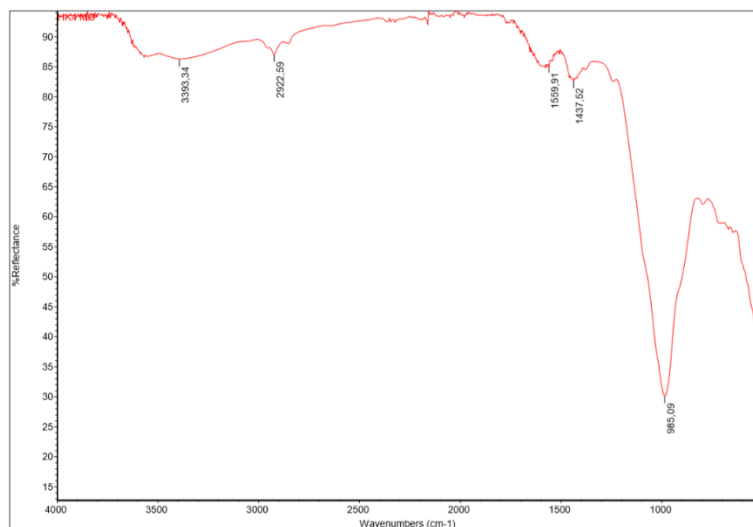
2(+--+)



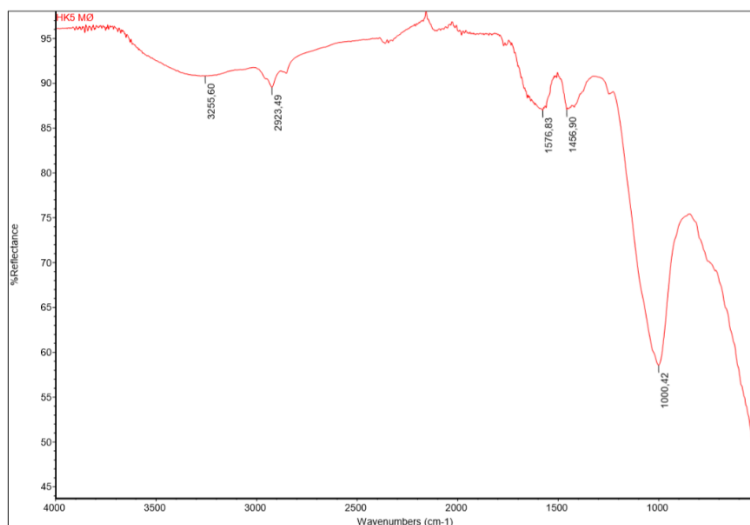
3(- + - +)



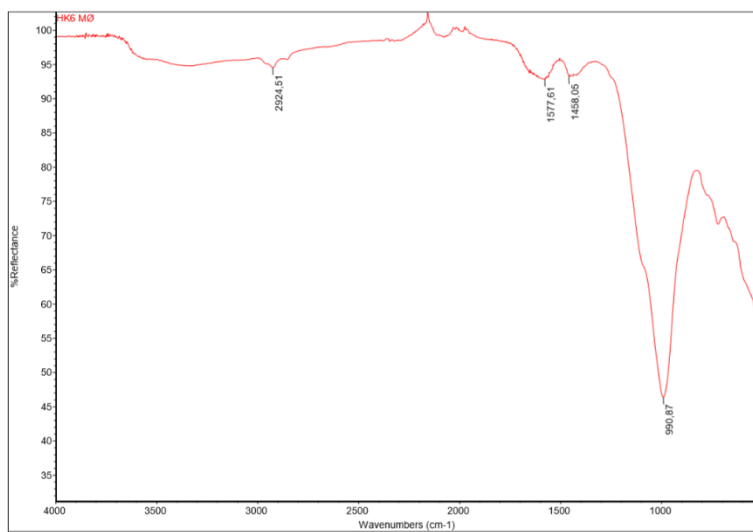
4(+ + - -)



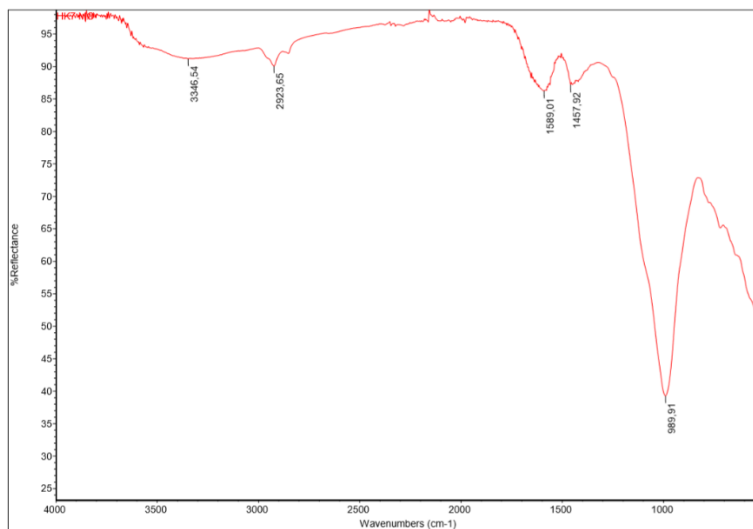
5(- - + +)



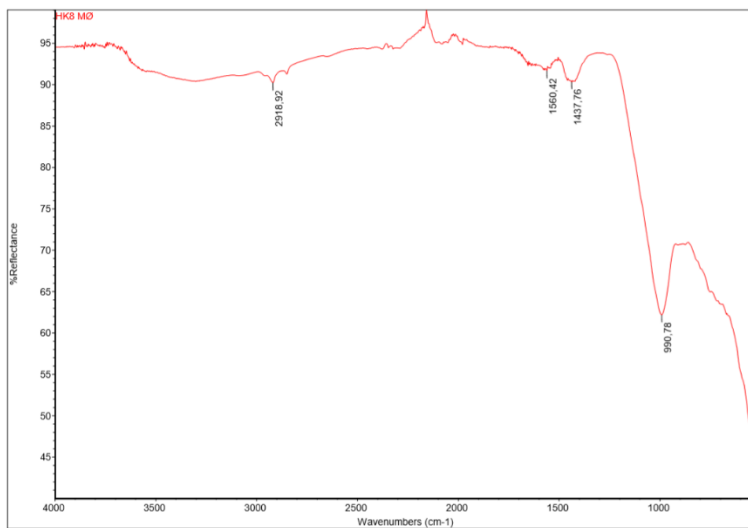
6(+ - + -)



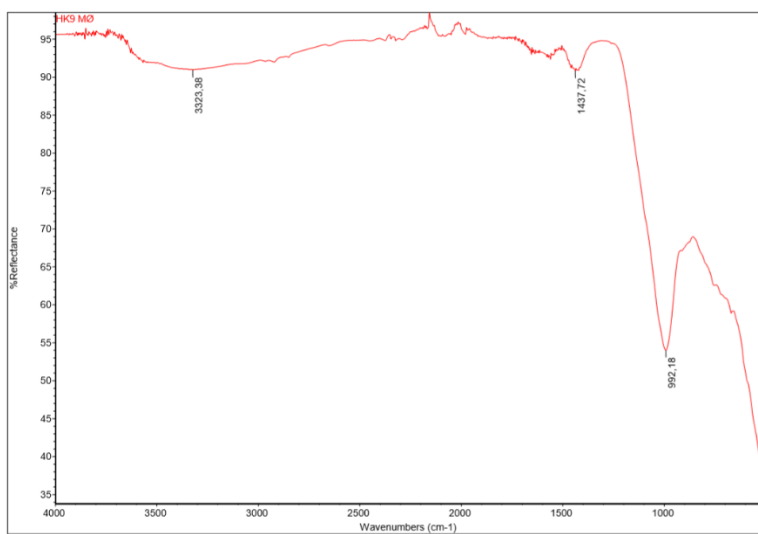
7(- + + -)



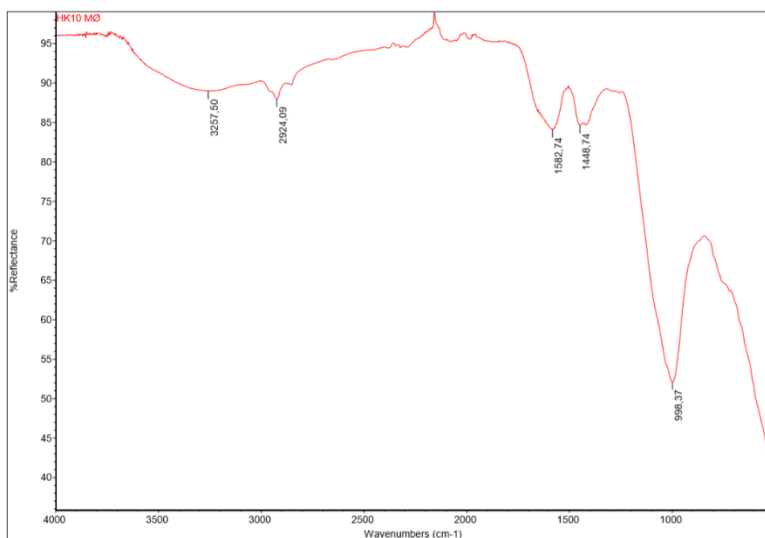
8(+ + + +)



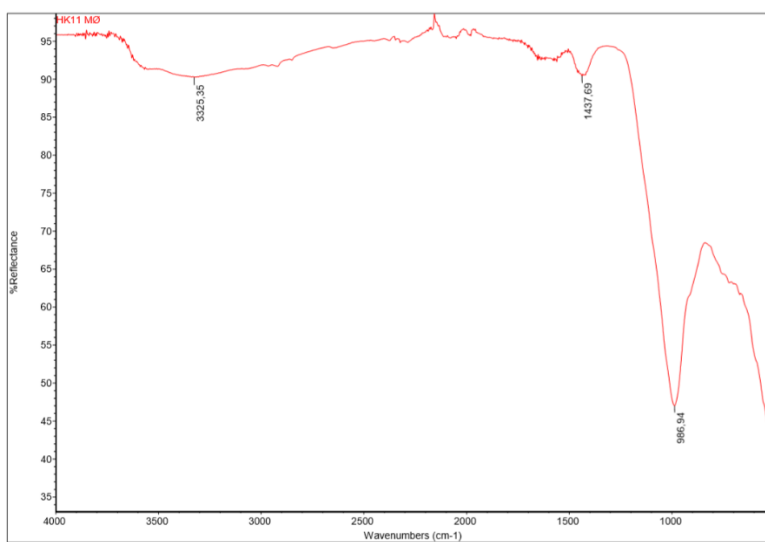
9(+ + +)



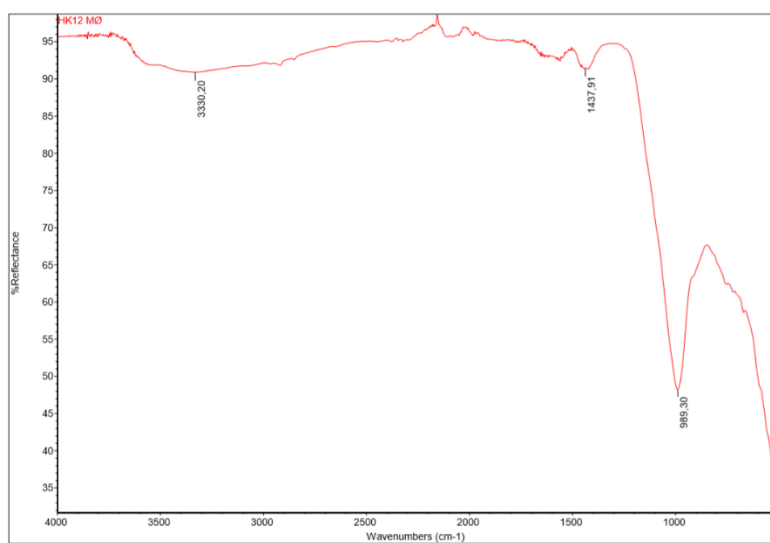
10(- - +)



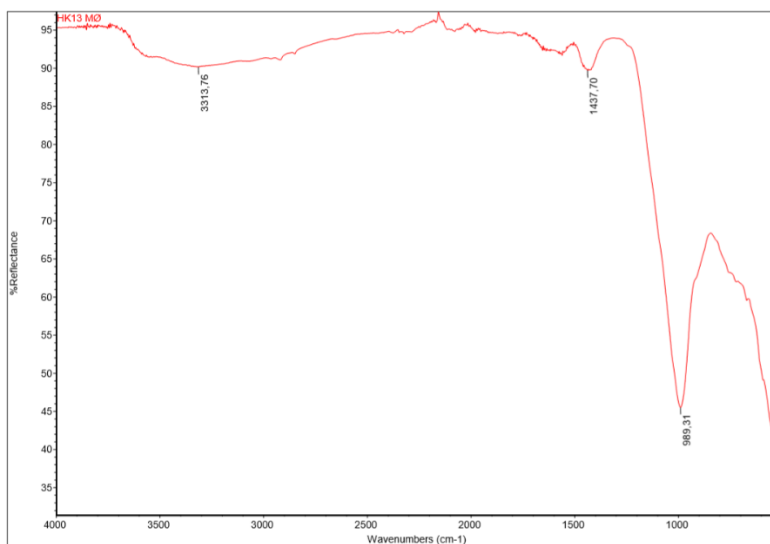
11(+ + +)



12(+ + +)



13(+ + +)



Vedlegg D: NMR

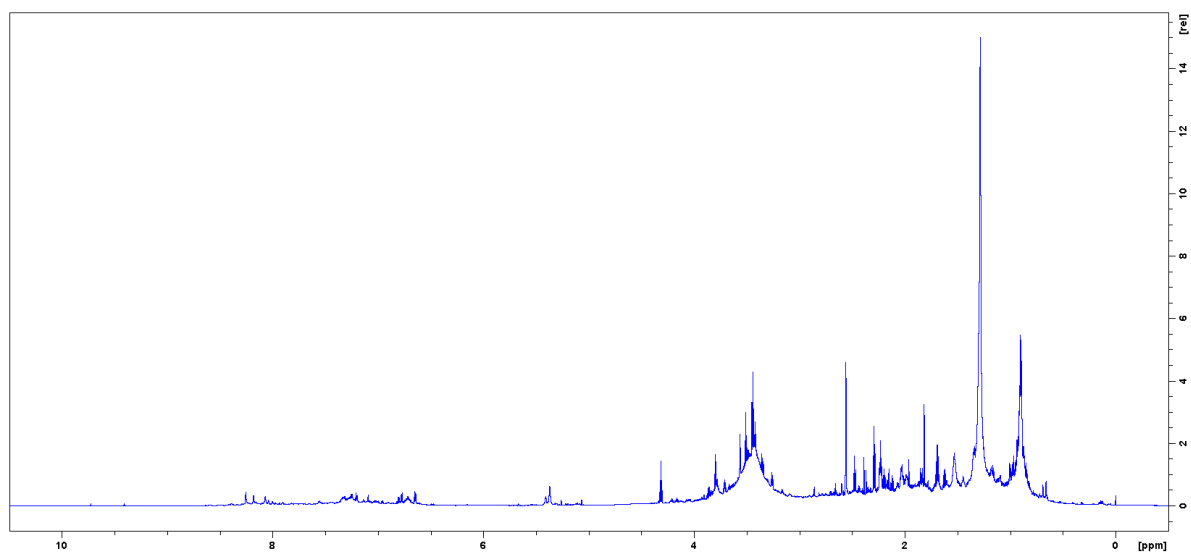
NMR-prøver: Innveide mengder

Forsøk	Olje (mg)	DMSO-d ₆ (ml)
1(- - - -)	42,3	0,75
2(+ - - +)	64,2	0,75
3(- + - +)	47,2	0,75
4(+ + - -)	59,2	0,75
5(- - + +)	50,6	0,75
6(+ - + -)	66,5	0,75
7(- + + -)	73,9	0,75
8(+ + + +)	74,0	0,75
9(+ + + +)	74,7	0,75
10(- - + +)	38,5	0,75
11(+ + + +)	73,4	0,75
12(+ + + +)	74,9	0,75
13(+ + + +)	74,7	0,75

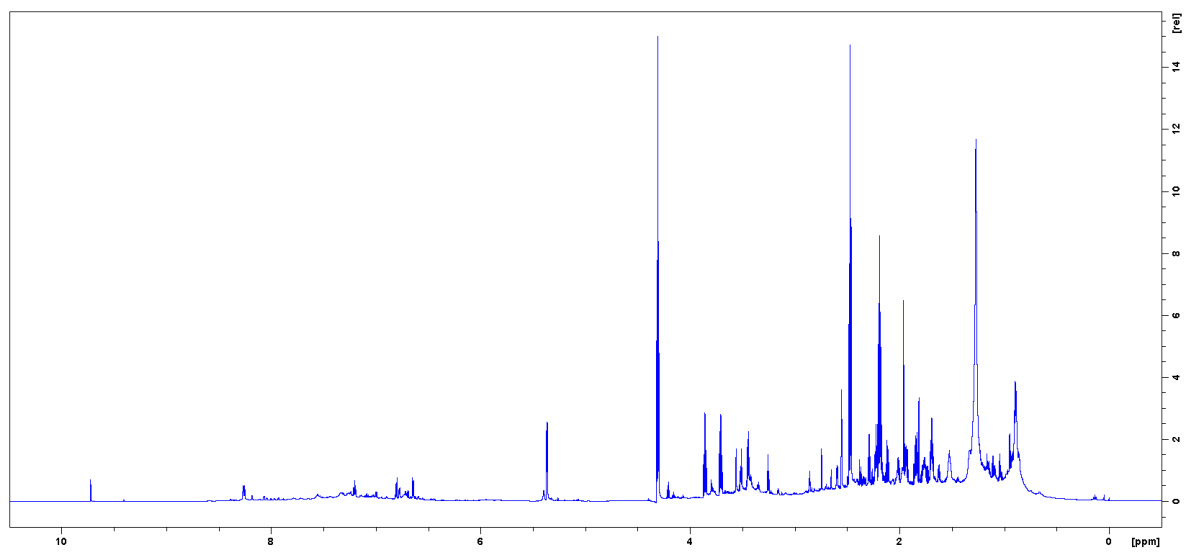
Prøve	Olje (mg)	CDCl ₃ (ml)
Olivenolje	75,6	1,00

¹H-spekter

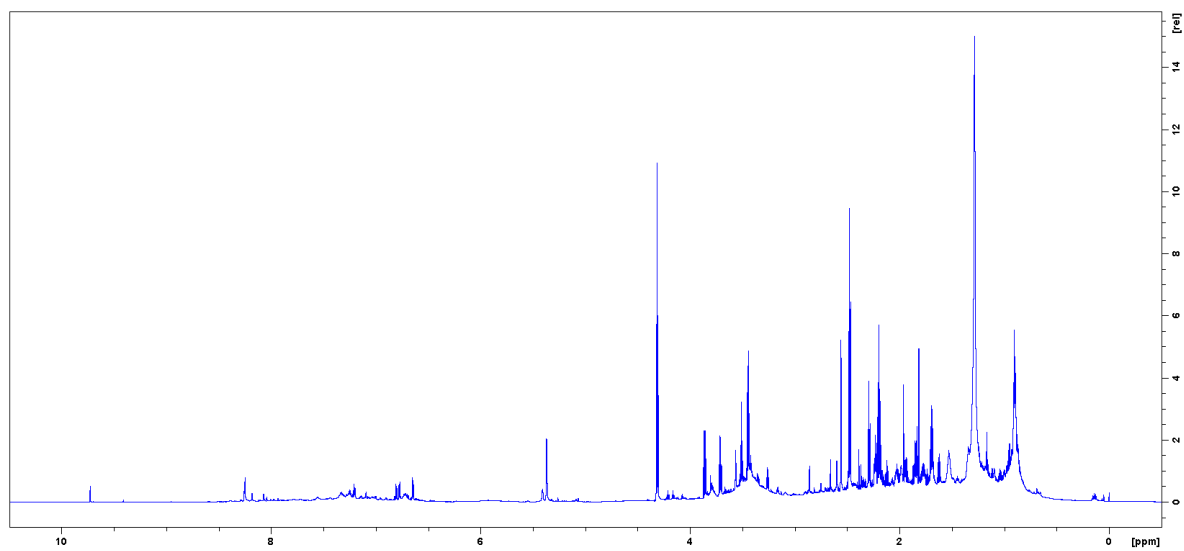
1(- - - -)



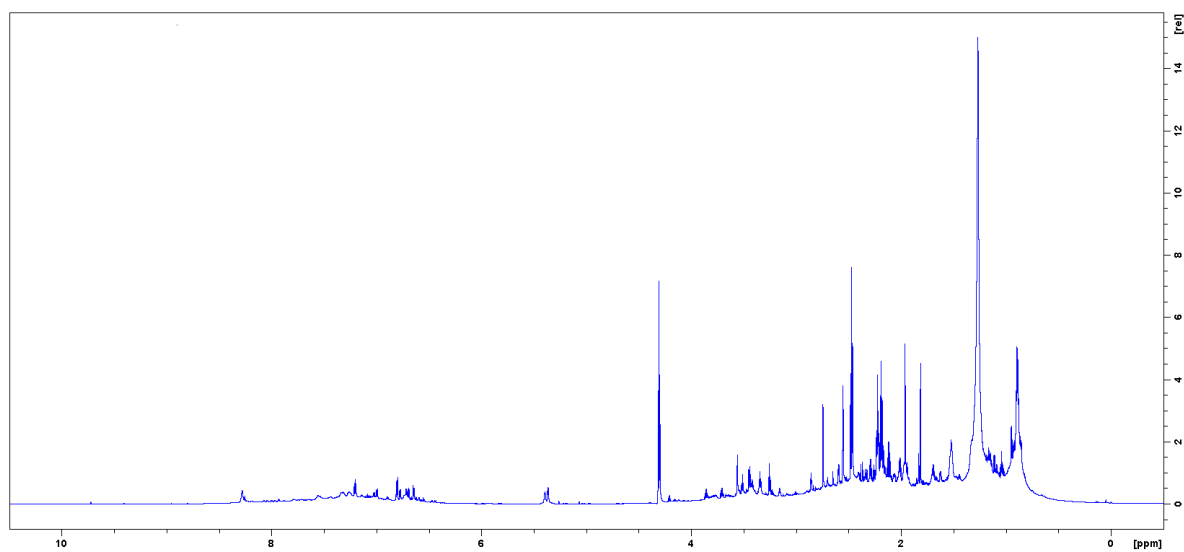
2(+ - - +)



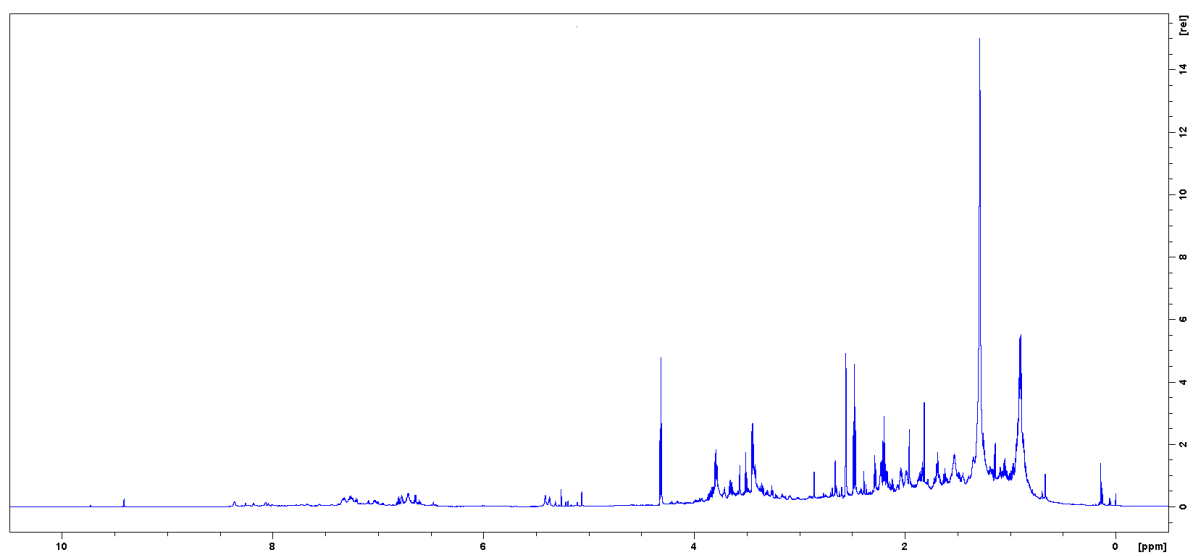
3(- + - +)



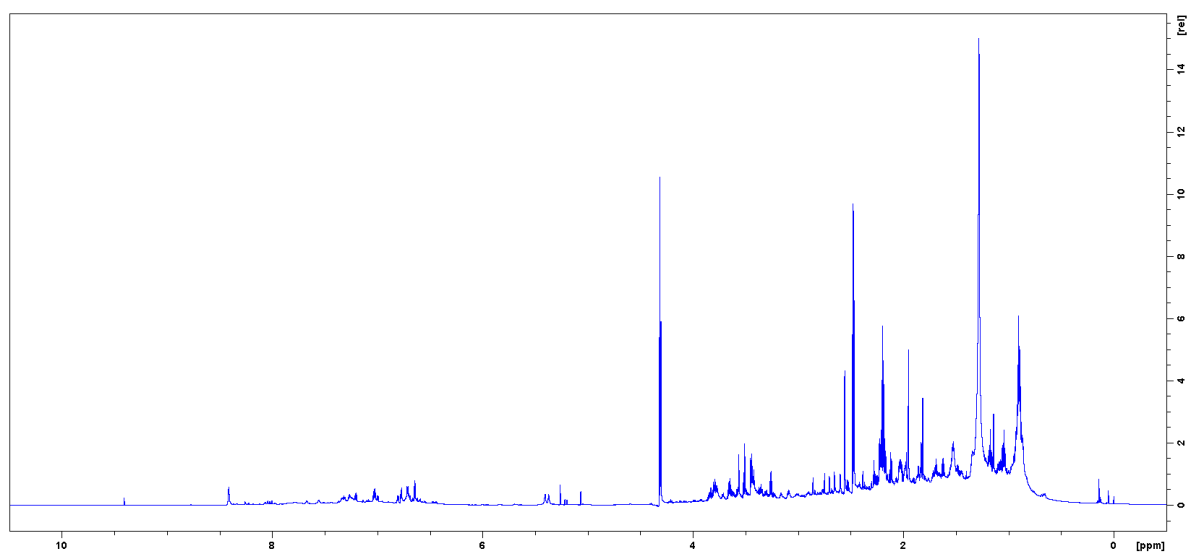
4(+ + - -)



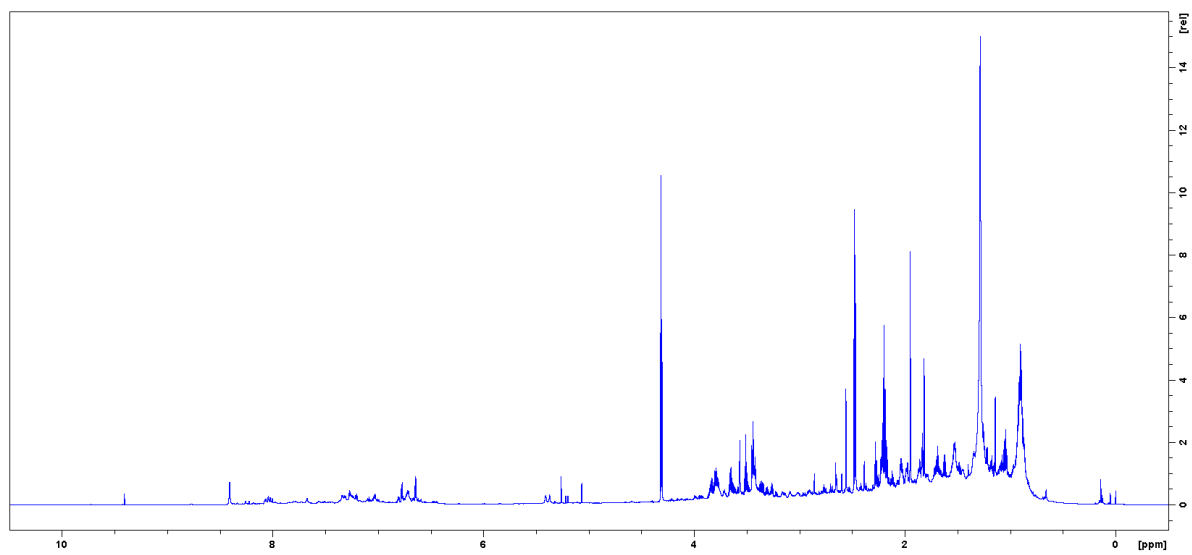
5(- - + +)



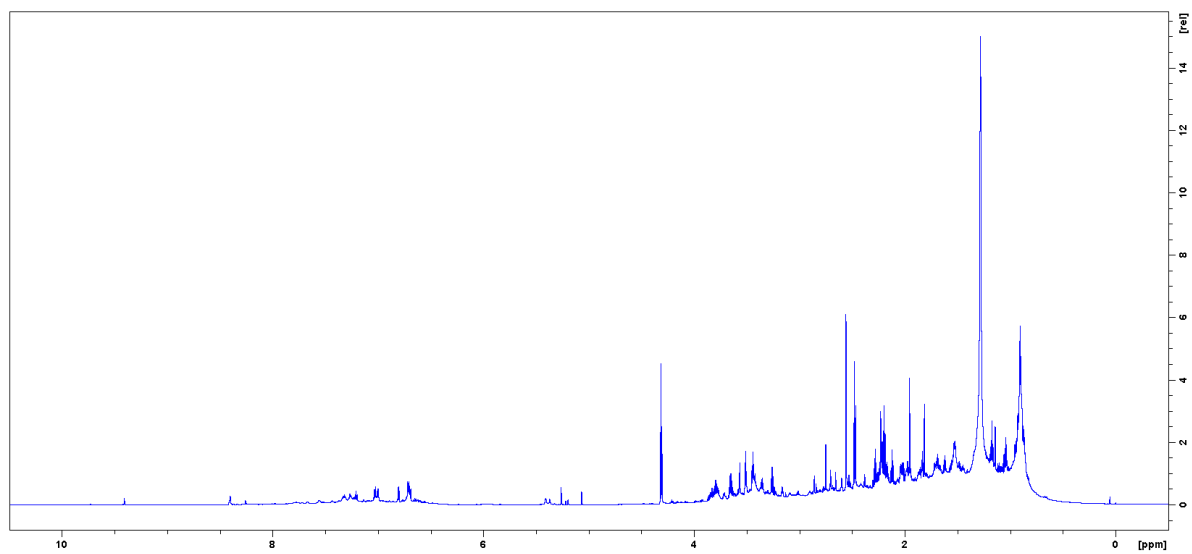
6(+ - + -)



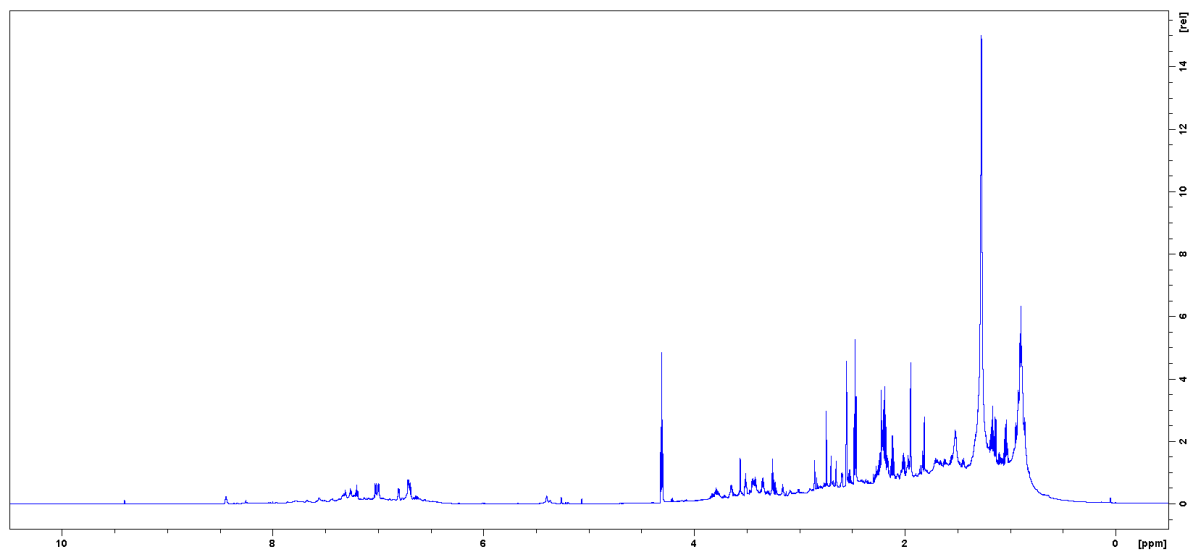
7(- + + -)



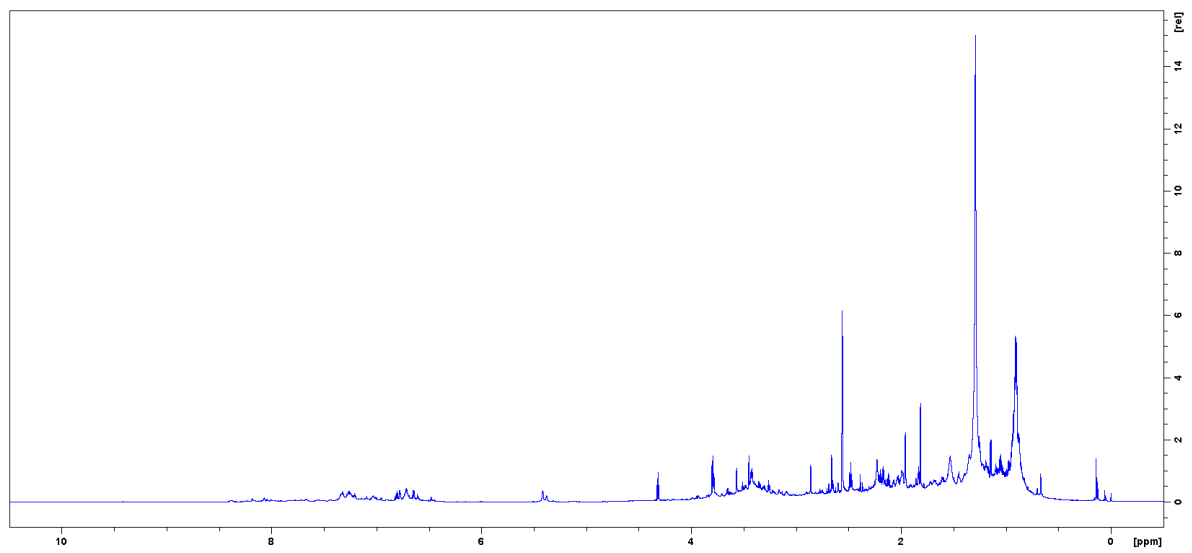
8(++++)



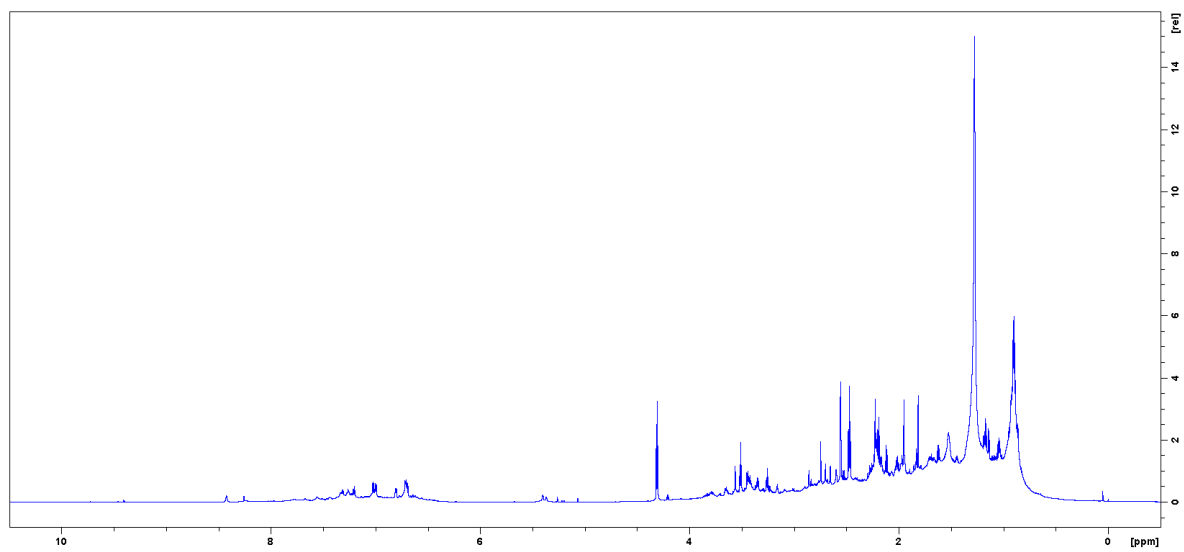
9(++++)



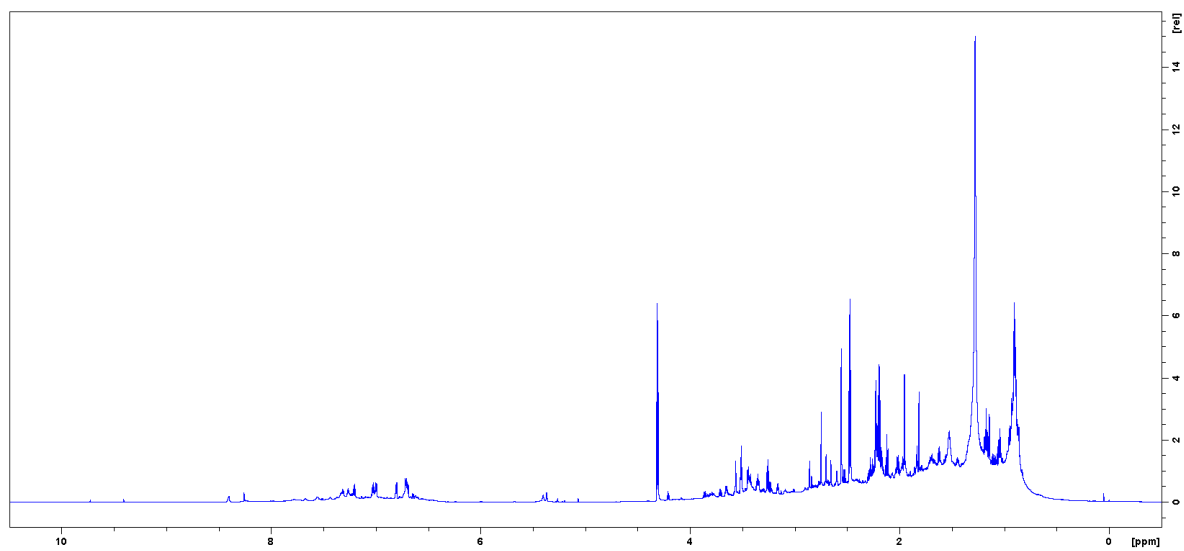
10(--++)



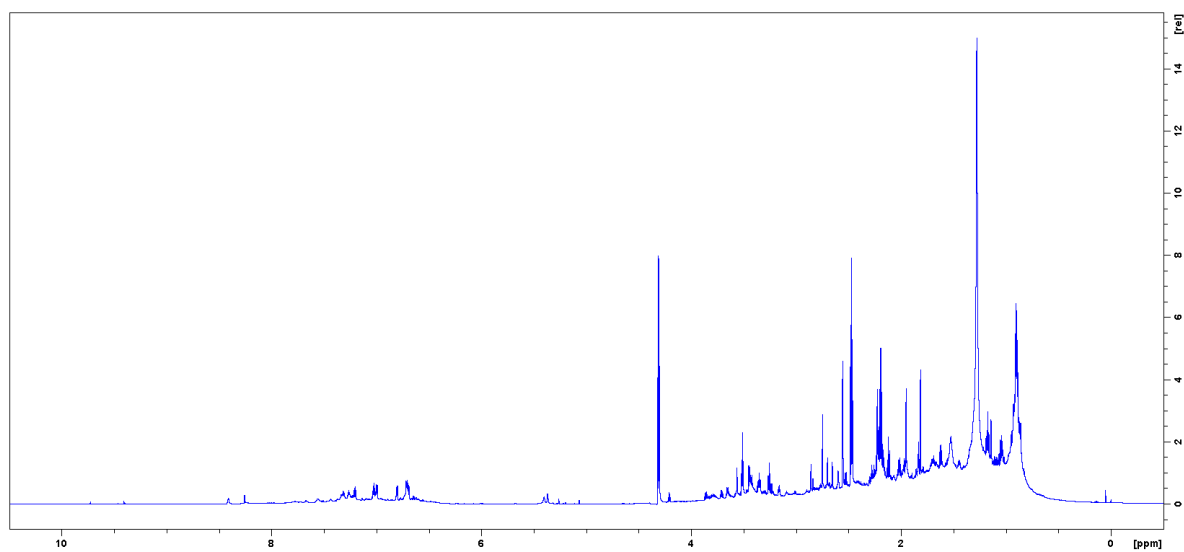
11(+ + + +)



12(+ + + +)

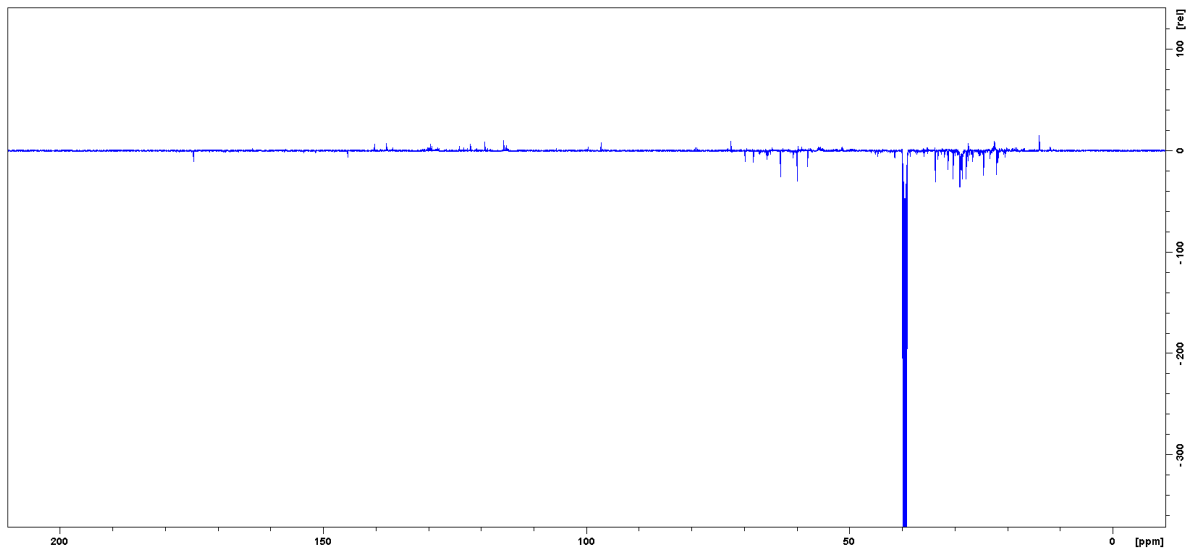


13(+ + + +)

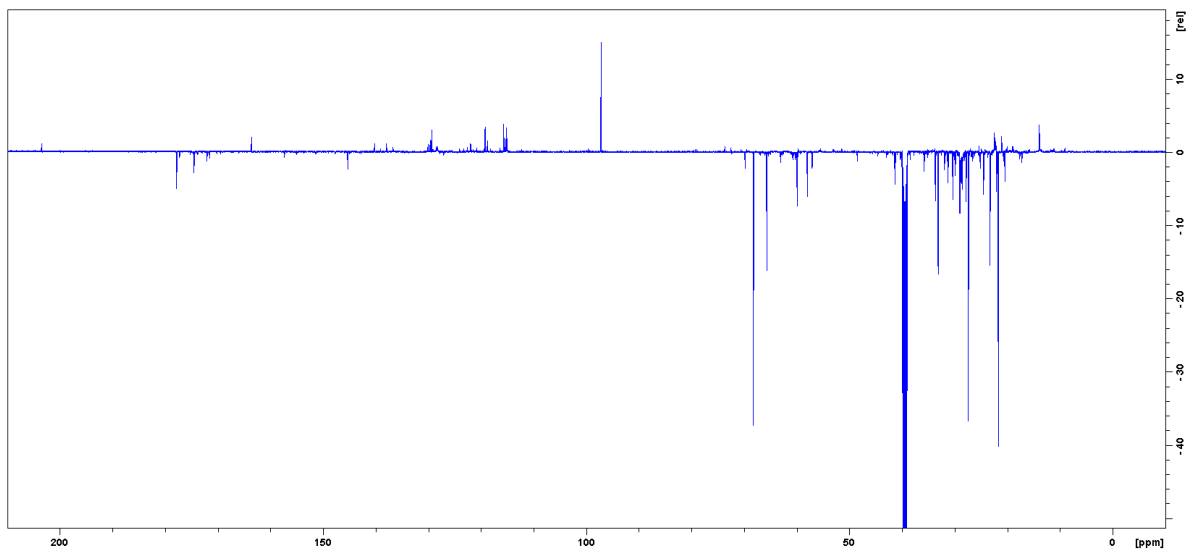


^{13}C -spekter

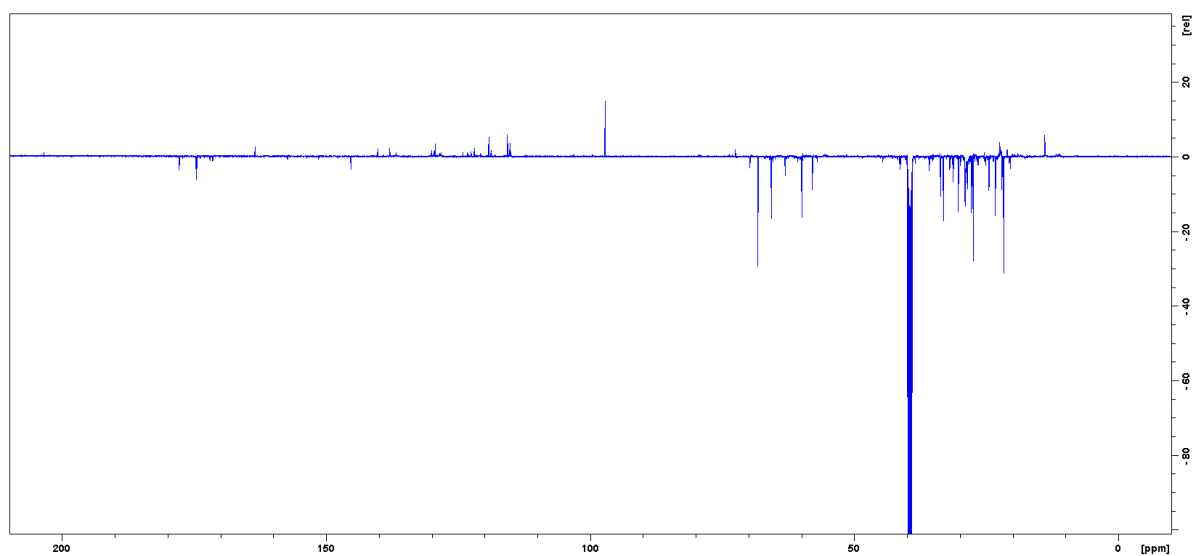
1(- - -)



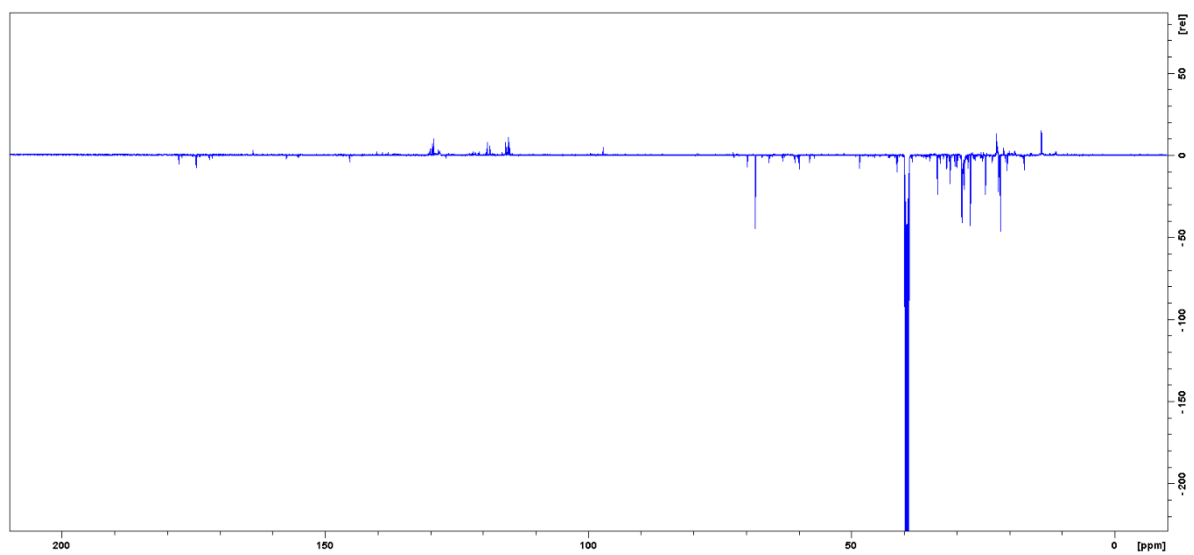
2(+ - - +)



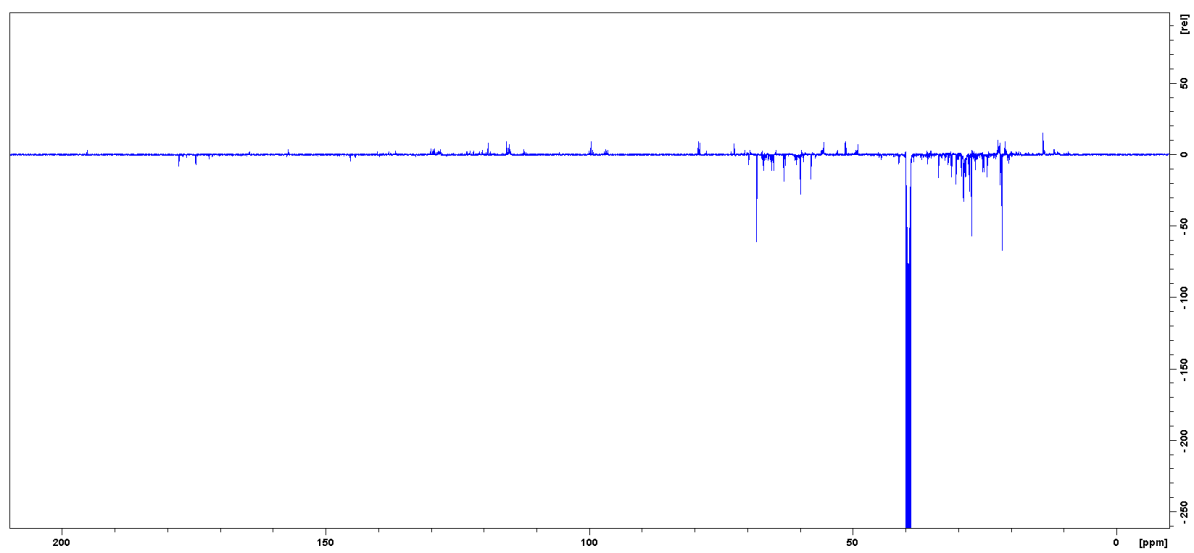
3(- + - +)



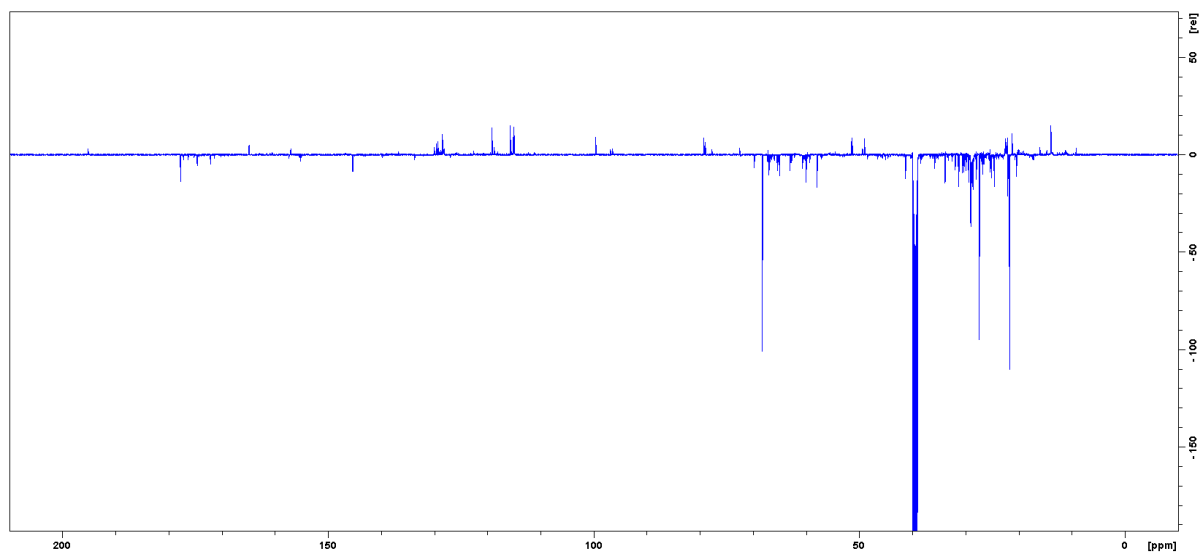
4(+ + - -)



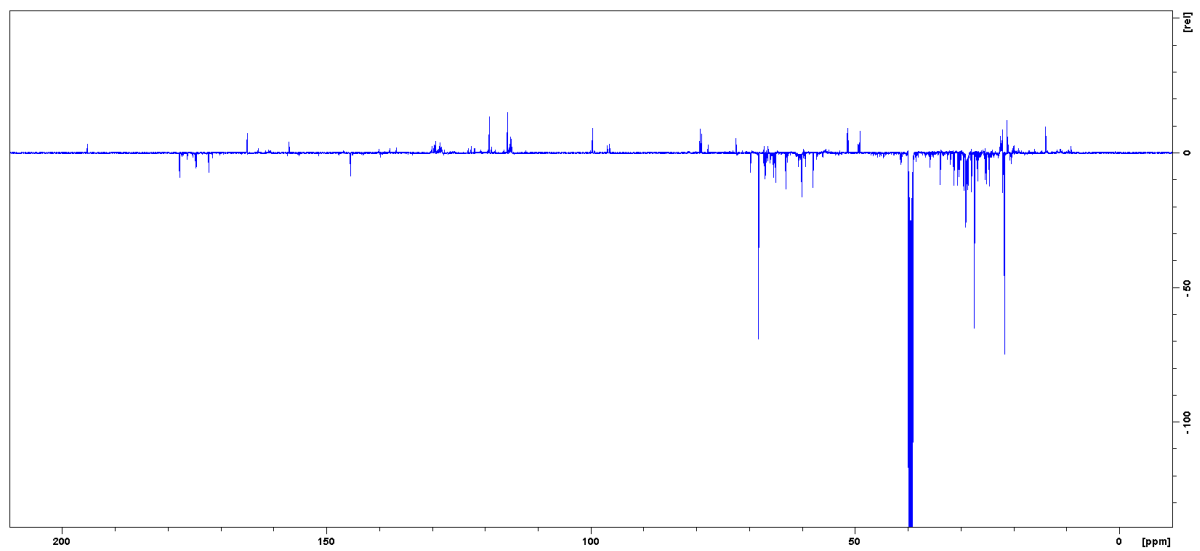
5(- - + +)



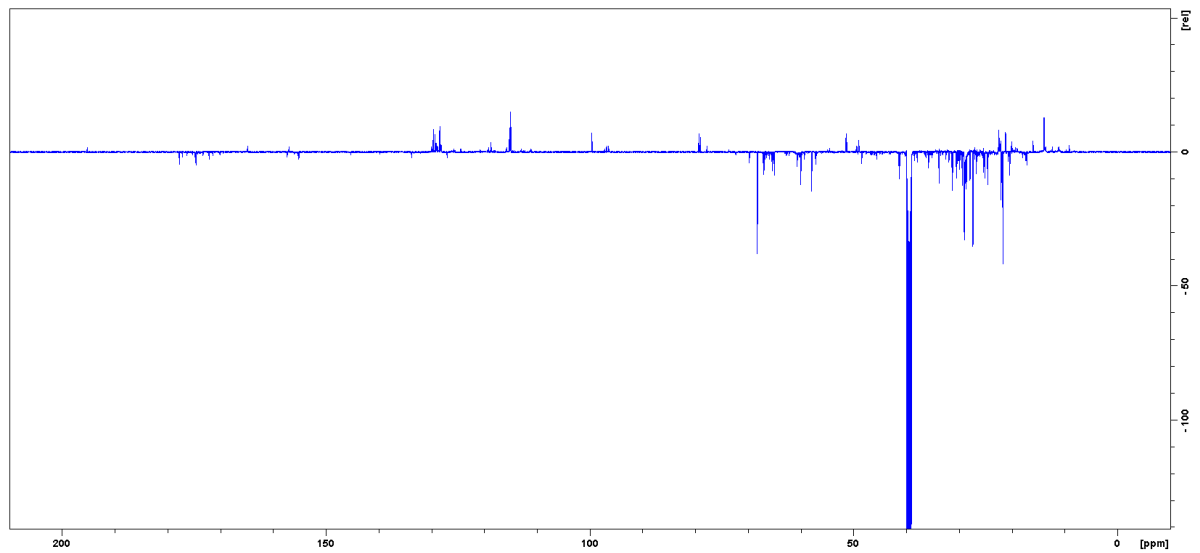
6(+ - + -)



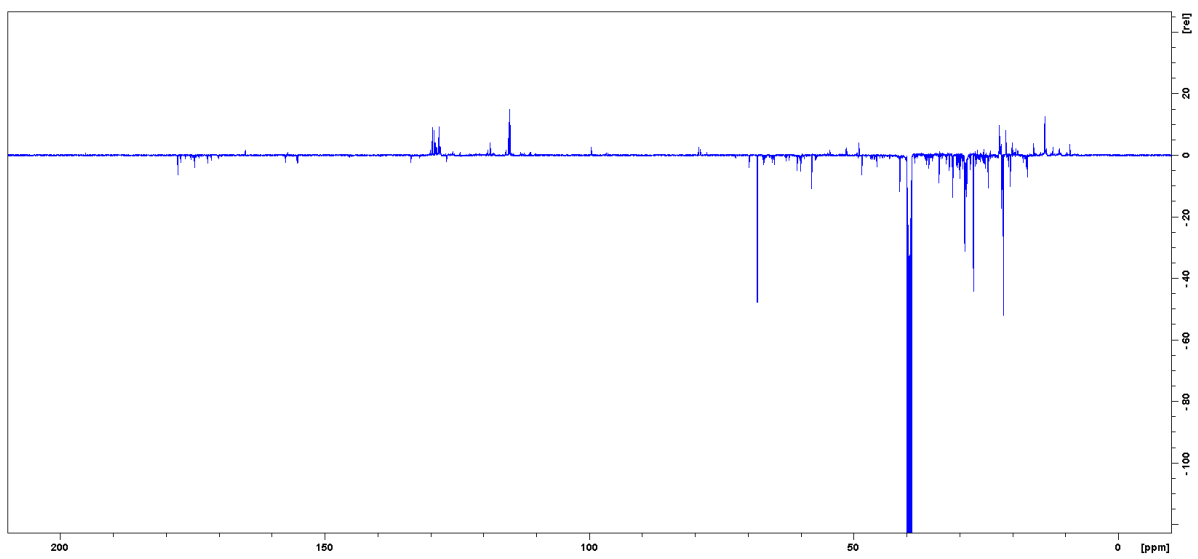
7(- + + -)



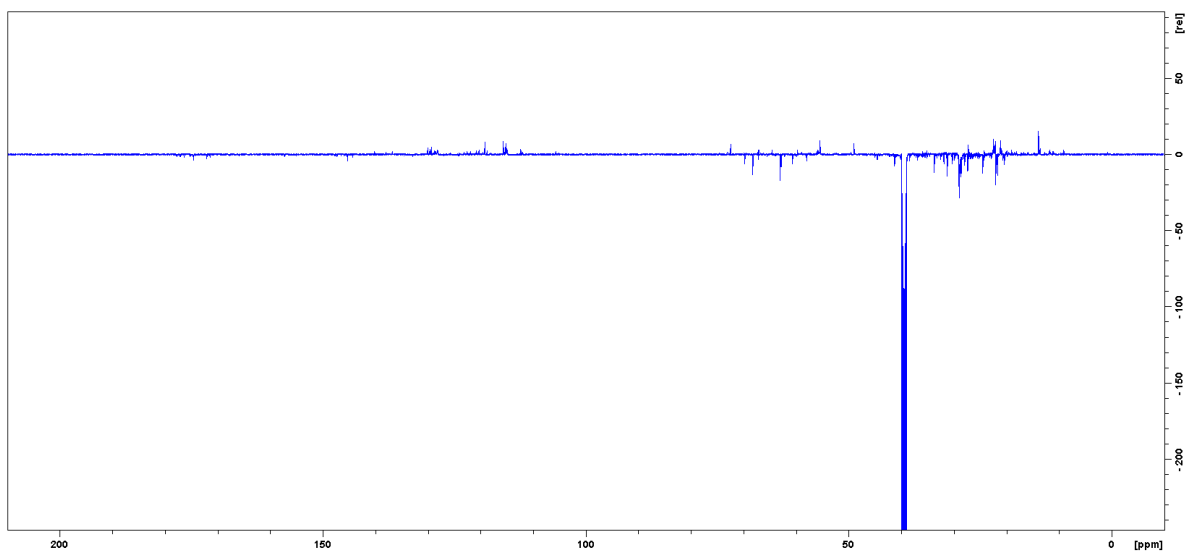
8(+ + + +)



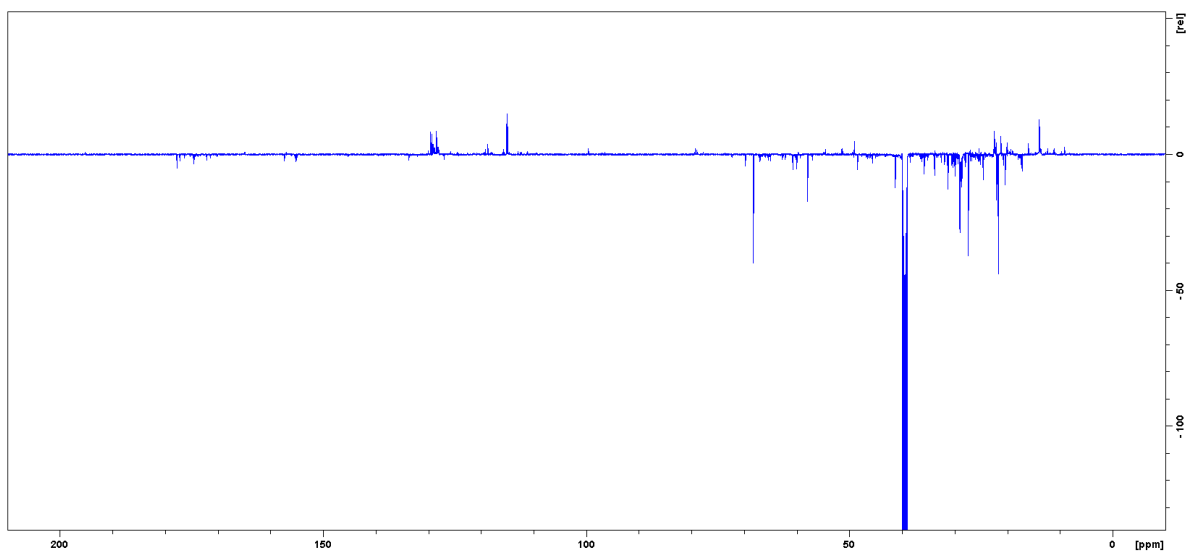
9(++++)



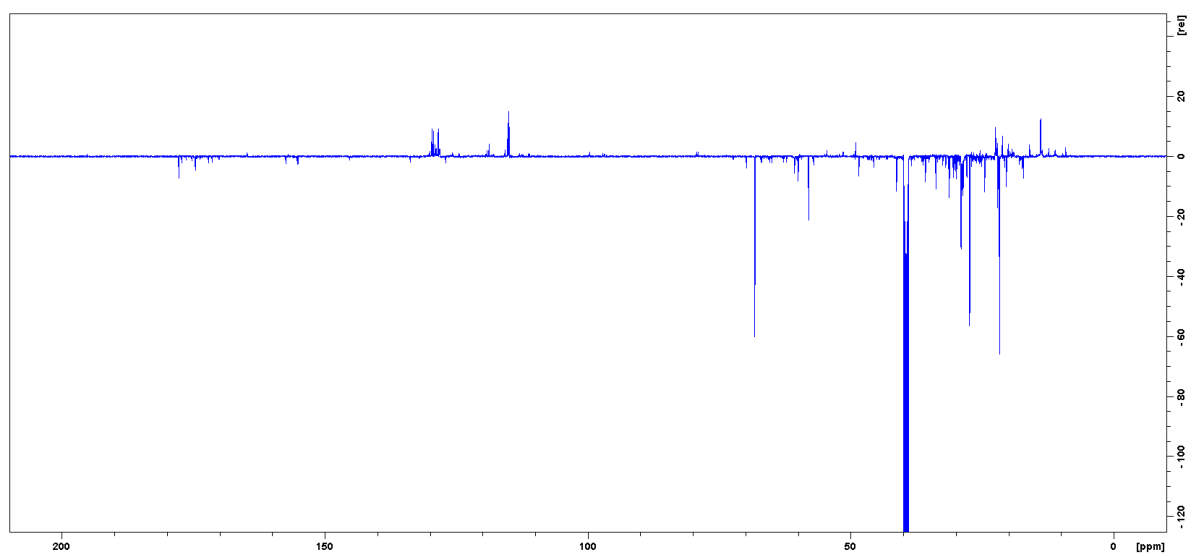
10(--++)



11(++++)



12(+ + + +)



13(+ + + +)

