

MASTEROPPGÅVE I MILJØKJEMI

ANALYSE OG DERIVATISERING AV FENOLAR I BIOOLJER

Av

Else Helle Bolstad

Juni 2011



Kjemisk Institutt
Universitetet i Bergen

Forord

Eg vil først og fremst rette ei stor takk til Tanja Barth for at ho gav meg moglegheita til å gjennomføre denne oppgåva på eit halvt år, og for støtte og rettleiing undervegs. Den positive innstillinga og omtanken har gjort arbeidet med masteren til ei utfordrande og kjekk oppleving.

Elles vil eg rette ei stor takk til Bjarte Holmelid og Lucia Liguori Bjørsvik for god opplæring på laben og hjelp undervegs. Det har vore til stor hjelp å ha så mange kvalifiserte personar tilgjengeleg for spørsmål.

Vidar vil eg også rette ei stor takk til resten av medlemmane av forskingsgruppa for trivelege stunder på laben, og hjelp undervegs i arbeidet. Ikkje minst er eg svært takksam til Camilla Løhre som har laga oljene som er nytta i det eksperimentelle arbeidet, og som alltid har stilt opp med gode råd og oppmuntrande ord. Ei stor takk går også til Hilde Vik Nilsen for hjelp med korrekturlesing og identifikasjonsarbeid, og til James Gasson for hjelp med programmeringsvanskar.

Utanom dette vil eg også takke Ann-Kristine Vange, Susanne Nåden og Maren Gramstad Larsen for mange hyggelege kaffipausar opp gjennom åra og for alltid å vere der når det har vore behov for det. Det er godt å ha nokon som stiller opp med positive ord og støtte når ting røyner litt på!

Til slutt vil eg takke familien og ikkje minst Erlend, for all støtta eg har fått gjennom heile studietida, og for at dei alltid har tru på meg.

Tusen takk!

Bergen, Juni 2011
Else Helle Bolstad

Samandrag

Dagens samfunn er i stor grad avhengige av fossile brensel for å kunne fungere, og med fleire folkerike land i rask økonomisk vekst, er det venta at forbruket av fossile brensel vil auke ytterlegare i åra framover. Dette skaper problem både med tanke på at det er behov for å redusere utsleppa av klimagassar som CO₂, og at dei fossile ressursane er avgrensa og ein dag vil ta slutt. Derfor er det lagt vekt på å finne alternativ til fossile brensel, og med tanke på bruk i transportsektoren er biooljar sett på som eit av dei mest lovande alternativa.

Oljene frå LtL-prosessen har vist seg å vere eit av dei mest lovande alternativa til råolje, då dette er den bioolja som er mest lik råolje kva elementinnhald og viskositet angår. Sidan LtL-oljane er eit produkt frå nedbryting av lignin, inneheld dei i stor grad alkylsubstituerte fenolar. Desse kan vise seg å ha stor økonomisk betydning, då dei kan vere viktige byggjesteinar i syntese av ei rekkje kjemikalium.

I denne oppgåva har fenolinnhaldet i oljer frå LtL-prosessen vorte analysert ved hjelp av GC-MS. Sidan fenolar generelt er for polare til å eigne seg for kromatografisk analyse, har derivatisering vorte brukt for å forsøke å betre dei kromatografiske eigenskapane til fenolane.

Ulike derivatiseringsmetodar har vorte testa ut for å prøve å kartlegge den som gjev best resultat. Silylering med BSTFA har vist seg å betre dei kromatografiske eigenskapane til fenolane, men på grunn av manglande databasar med spekter av trimetylsilylerte sambindingar, er samanlikningsgrunnlaget dårleg, og identifikasjonsarbeidet vert vanskeleg med mindre det vert tatt i bruk alternative analysemetodar.

Ei rekkje acetyleringsmetodar har også vorte prøvd ut. Det viste seg utfordrande å finne ei acetyleringsmetode som gav fullstendig acetylering av fenolinnhaldet i LtL-oljane, då desse inneheld ei kompleks blanding av sambindingar.

Forsøka viste oljene i stor grad består av alkylsubstituerte fenolar med alkylkjeder på opptil fire karbonatom. Dette var særleg tilfellet for oljene laga med vatn som løysemiddel. Desse sambindingane var enkle å identifisere både før og etter derivatisering, sjølv om det i nokre tilfeller var vanskeleg å avgjere plassering og fordeling av dei ulike alkylsubstituentane. Oljene som var laga med etanol som løysemiddel inneheldt ikkje i like stor grad dei same kortkjeda alkylsubstituerte fenolane. Desse oljene inneheldt svært mange sambindingar, noko som mest truleg er eit resultat av sidereaksjonar mellom løysemiddelet og dei ulike monomerane i lignin.

Sidan eit av argumenta mot bruk av LtL-oljar som drivstoff er at det sure hydrogenet i hydroksygruppa, er det ønskjeleg å finne ei metode for å deaktivere dette hydrogenet, utan å påverke eigenskapane til olja elles. Dette kan gjerast ved acetylering, men for at dette ikkje skal medføre så store ekstrakostnadar at drivstoffet ikkje vert konkurransedyktig, er det viktig å finne ei mest mogleg enkel og effektiv metode.

Ei rekkje katalysatorar har vorte prøvd ut, og den mest lovande viste seg å vere *N,N*-dimetylaminopyridin, som med korte reaksjonstider gav fullstendig acetylering av fenolinnhaldet i oljene frå LtL-prosessen. Denne metoden er ikkje optimal, men den kan i første omgang nyttast for å undersøke korleis acetylering påverkar drivstoffeigenskapane til olja.

Liste over forkortingar

BSTFA = N, O-bis(trimetylsilyl)trifluor-acetamid

BT = basetopp – viktigaste topp i spekter/kromatogram

DMAP = N,N-dimetyl-4-pyridinamin

EI = elektronionisering

Ekv. = ekvivalentar

FeS = jernsulfid

FeSO₄ = jernsulfat

FID = flammeionisasjons detektor

GC = gasskromatografi

HTU =hydrothermal upgrading

Id = identifikasjon

IR = infraraud spektroskopi

ISTD = indre standard

KAT = katalysator

KOH = kaliumhydroksyl

LtL = lignin to liquid

M⁺ = molekylært ion. Ionisert sambinding

MS = massespektrometri

MTBSTFA= N-metyl-N-(tert-butyldimetylsilyl)trifluoroacetamid

m/z = masse til ladning raten

Na₂CO₃ = natriumkarbonat

NaHCO₃ = natriumhydrogenkarbonat

NaOH = natriumhydroksyl

ppm = parts per million

p-TsCl = *p*-toluensulfonylklorid

RT = retensjonstid

TMCS = trimetylklorosilan

TMS = trimetylsilyl

Innhald

1. Innleiing	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Biomasse	4
1.2.1 Cellulose	4
1.2.2 Hemicellulose	5
1.2.3 Lignin	6
1.3 Omdanning av biomasse	7
1.3.1 Biokjemiske omdanningsprosessar	8
1.3.2 Termokjemiske omdanningsprosessar	9
1.3.3 Lignin-to-liquid prosessen	11
1.3.4 Bioraffineri	12
1.4 Biooljar	13
1.4.1 Eigenskapar til konvensjonelle petroleumsdrivstoff	14
1.4.2 Eigenskapar til biooljar	14
1.4.3 LtL-oljar	16
1.5 Derivatisering	18
1.5.1 Silylering	18
1.5.2 Acetylering	19
1.6 Mål for oppgåva	19
2. Metodar og eksperimentelt	21
2.1 Pyrolyse/solvolyse	21
2.1.1 Eksperimentelt	21
2.2 GC-MS	22
2.2.1 Massespektrometer	23
2.2.2 Eksperimentelt GC-MS	24
2.3 Infraraud spektroskopi (IR)	26
2.3.1 Eksperimentelt IR	26
2.4 Silylering	26
2.4.1 Eksperimentelt silylering	27
2.5 Acetylering	29
2.5.1 Eksperimentelt acetylering	29
2.6 Vilkår for forsøka	34
2.6.1 Forsøksserie 1	35
2.6.2 Forsøksserie 2	35
2.6.3 Forsøksserie 3	36
3. Resultat	39
3.1 Forsøksserie 1	39
3.2 Forsøksserie 2	42
3.3 Forsøksserie 3	44
3.3.1 Acetylering av standardfenolar	44
3.3.2 Acetylering av olje AdII	48
3.3.3 Konsentrasjonseffekta i acetyleringsreaksjon med DMAP	51
3.3.4 DMAP-acetylering av olje Ac – forsøk 3H og 3I	52
3.3.5 Identifikasjon av sambindingar i acetylererte oljar	55
4. Diskusjon	57
4.1 Forsøksserie 1	59
4.2 Forsøksserie 2	62
4.3 Forsøksserie 3	67

4.3.1	Identifisering av acetylerede fenolar i utvalde biooljar	67
4.3.2	Acetylering av standardfenolar	67
4.3.3	Acetylering av olje AdII.....	71
4.3.4	Konsentrasjonseffekta ved acetylering med DMAP	73
4.3.5	Acetylering av olje Ac.....	75
4.3.6	Vurdering av DMAP som katalysator for acetylering av fenolar i LtL-oljar...	76
5.	Konklusjon	79
6.	Vidare arbeid.....	81
	Litteraturliste.....	83
	Vedlegg A – GC-MS TIC kromatogram for forsøksserie 1-3	87
	Vedlegg B – massespekter for identifiserte sambindingar	100
	Vedlegg C – IR-spekter	113

1. Innleiing

1.1 Bakgrunn

Verdssamfunnet står ovanfor to store utfordringar i åra som kjem. Den eine er dei menneskeskapte endringane i klima som følgje av utslepp av klimagassar, og den andre er dei stadig minkande petroleumsressursane (Demirbas 2009, Koh *et al.*, 2008). I ei verd kor forbruket av fossile brensel er venta å stige i åra som kjem, er dei avgrensa fossile ressursane ei kjelde til bekymring. I boka Biofuels gjev Ayhan Demirbas ei oversikt over dei ulike alternativa som kan erstatte konvensjonelle petroleumsprodukt, då særleg med tanke på transportsektoren (Demirbas, 2009). Dette verket ligg til grunn for mykje av den vidare diskusjonen.

Dei siste tiåra har det vore mykje fokus på korleis utslepp av klimagassar fører til store endringar i klima. Desse endringane har vorte synlege gjennom stadig nye tilfelle av ”ekstrem-ver”, og verdssamfunnet prøver å sette i verk tiltak for å redusere utsleppa av klimagassar for å bremse den negative utviklinga. Kor mykje av desse endringane som er innanfor dei normale variasjonane i jorda sitt klima er usikkert (Kruger, 2008), men det er allment akseptert at det er betre å følgje ”føre var” prinsippet, og prøve å redusere andelen av menneskeskapte utslepp.

CO₂ er den mest omtala klimagassen, då vi slepp ut enorme mengder av denne gassen ved aktivitetar som jordbruk og forbrenning av organisk materiale. Målingar viser at konsentrasjonen av CO₂ i atmosfæren er 380 ppm, noko som er nesten 100 ppm høgare enn den høgaste målinga som er gjort dei siste 800 000 åra (Weber, 2008).

Europarådet sin såkalla ”20-20-20” resolusjon frå 2007 set som mål at andelen av fornybar energi i det totale energiforbruket i EU skal aukast frå 6,6% til 20% innan 2020 (Kohl, 2008). Ein nøkkelfaktor i å møte desse krava er auka bruk av fornybare energikjelder, som er potensielt karbonnøytrale.

Fornybare energikjelder er ressursar som enkelt kan fornyast i løpet av ei kort periode, og har potensial til å medføre nesten nullutslepp av drivhusgassar (Demirbas 2009). Dette inkluderer blant anna vindenergi, vasskraft, solceller, geotermisk varme og biomasse. Utviklinga av

desse teknologiane har vorte akselerert grunna behovet for energi frå fornybare kjelder, og det vert stadig gjort framskritt i produksjon av meir effektive innretningar. Den største utviklinga innan dette feltet er innan solceller og vindenergi (Demirbas 2009).

Medan vasskraft, geotermisk varme, sol- og vindenergi kan nyttast i produksjon av elektrisk kraft og oppvarming, er biomasse den einaste fornybare karbonkjelda som kan spele ei viktig rolle i produksjon av motordrivstoff og som startmateriale for kjemisk syntese (Dahmen *et al.*, 2008). Biodrivstoff kan innan kort tid erstatte ein andel fossile energikjelder, og på den måten vere med på å redusere CO₂-utsleppa (Dahmen *et al.*, 2008). Blandingar som inneheld ein viss andel bioetanol og biodiesel vert meir og meir vanlege, og krev ingen eller mindre endringar i motorrommet for å kunne nyttast.

Biodrivstoff produsert frå biomasse er sett på som karbonnøytrale på grunn av at all CO₂ som vert frigjort ved forbrenning, vert vege opp av det karbonet som har blitt fiksert ved plantevekst (Koh *et al.*, 2008). Med tanke på at CO₂-utsleppa frå vegtrafikken i Noreg i 2009 var 9,8 millionar tonn CO₂ ekvivalentar (url 1), har ein overgang til biodrivstoff potensial til å gje ein stor miljøgevinst.

Fossile brensel (olje, naturgass og kol) står for 80% av dei totale energiforsyningane i verda (Goldemberg, 2007). I tillegg er det venta at forbruket vil auke med meir enn 50% innan 2025 (Ragauskas *et al.*, 2006) på grunn av industrialisering og modernisering i folkerike land som Kina, India og land i Afrika. Denne auka er til bekymring, både på grunn av auka i klimagassutslepp det vil medføre, men også på grunn av dei avgrensa petroleumsressursane vi har tilgjengeleg. Avhengig av produksjon- og forbruksratene er det venta at dei kjende kjeldene til fossile brensel vil vare alt frå 41 til 700 år (Goldemberg, 2007). Uavhengig av at teknologisk utvikling kan gjere det mogleg å utvinne kjelder som ikkje er tilgjengelege i dag, er dei fossile ressursane avgrensa og vil ein dag ta slutt. Sidan petroleum er eit viktig råstoff både for drivstoff og for syntese av diverse kjemikalium, er det naudsynt å finne løysingar som kan erstatte petroleum den dagen ressursane tar slutt.

I den seinare tid har oljeprisane verda over stige på grunn av politisk uro i dei oljerike delane av verda. Dette er ikkje ei ny problemstilling, då ein heilt sidan 1970 talet har opplevd oljeblokkader og restriksjonar. Midtausten produserer 32 % av olja og har 64 % av petroleumsressursane i verda (Demirbas, 2009). Dei kjem med andre ord til å spele ei viktig

rolle i petroleumsproduksjon i lang tid framover. Samtidig er dette eit område som er prega av stor politisk uro, noko som er kjelde til bekymring (Demirbas, 2009).

Dei fornybare energikjeldene er jamnare fordelt i verda, og gjer at dersom desse vert nytta, kan ein minke avhengigheita av import av råolje. Dette vil føre til ei forskyving i maktbalansen, og dei oljerike landa vil ikkje lenger ha så mykje makt som dei har i dag. I Brasil vart det under oljekrisa på 1970-talet innført obligatorisk bruk av etanol-bensin blandingar for å redusere avhengigheita til oljeimport (Koh *et al.*, 2008). God tilgang til råstoff (sukkerroe) for produksjon av bioetanol, har ført til at Brasil framleis er eit av dei landa som er kome lengst i implementering av biodrivstoff, då 80% av bilane som vert selde er flex-fuel, som gjer at dei kan køyre på alle blandingar av etanol og bensin (Koh *et al.* 2008).

Ein overgang til bruk av biodrivstoff vil ha ein positiv miljøgevinst i form av reduksjon av utslepp av drivhusgassar. I tillegg vil det vere med på å redusere forbruket av dei fossile ressursane slik at dei ressursane vi har vil kunne vare lenger, då dei fleste biodrivstoffa kan blandast med konvensjonelle petroleumsbaserte drivstoff, og såleis vere med på å redusere forbruket av dei fossile ressursane. På trass av dette har biodrivstoff vorte møtt med ein del skepsis.

Noko av grunnen til denne skepsisen er at første generasjons biodrivstoff nyttar sukker, mais og planteoljar som råstoff (Demirbas 2009). Dette er også viktige næringskjelder, noko som medfører ein konkurranse om ressursane, som i sin tur er med på å auke prisen på råvare, og matprisane går opp. I eit verdssamfunn som allereie har problem med å fø alle innbyggjarane, er dette lite gunstig. I tillegg er dette med på å auke prisen på det produserte biodrivstoffet, som ikkje har kunne konkurrert med prisen på petroleumsbaserte drivstoff.

Andre generasjons biodrivstoff nyttar biomasseavfall og lignocellulosebaserte råvarer, og konkurrerer dermed ikkje direkte med matvareproduksjon. Dømer på slike avlingar er gras, tre, strå etc. Lignocellulosisk materiale består i hovudsak av cellulose, hemicellulose og lignin, og er den organiske ressursen det er mest av på jorda. Problemet med andre generasjons biodrivstoff er at dagens teknologi og råstoff ikkje gjer produksjonen kostnadseffektiv (Ragauskas 2006).

1.2 Biomasse

Biomasse er ei av dei eldste energikjeldene på jorda og kan verte ei av dei viktigaste storskala kjeldene til energi i framtida (Kruger, 2008). I dag står biomasse berre for 3% av primærenergi nytta i i-land (Goldemberg, Johnsson 2004), medan det i nokre utviklingsland står for heile 80% av energiforbruket. Det er venta at biomasse kjem til å spele ei viktig rolle som energikjelde i framtida, også i dei industrialiserte delane av verda då det er ei lett tilgjengeleg energikjelde, som kan omgjerst til enkelt nyttbare energiformer.

Biomasse er ein generisk term for alt vegetabilsk materiale, som gjennom vekst har lagra solenergi som kjemisk energi via fotosyntesen. Denne energien kan frigjerast ved direkte eller indirekte forbrenning (Demirbas 2009). Dømer på materiale som vert rekna som biomasse er gras, algevekstar, avfall frå jord- og skogbruk, kommunalt avfall og trevirke. Så lenge ikkje forbruket av biomasse overskrider vekst-/danningsrata, er det ein fornybar ressurs.

Biomasse består av ei rekke komponentar som blant anna enkle sukker, stivelse, vatn, protein, hydrokarbon, oske, cellulose, hemicellulose og lignin (Demirbas 2009). Desse tre siste er dei strukturelle komponentane til biomasse, og samansettinga av desse avgjer eigenskapane til biomassen. Figur 1.2.1 viser dei vanlegaste komponentane i plantebiomasse.

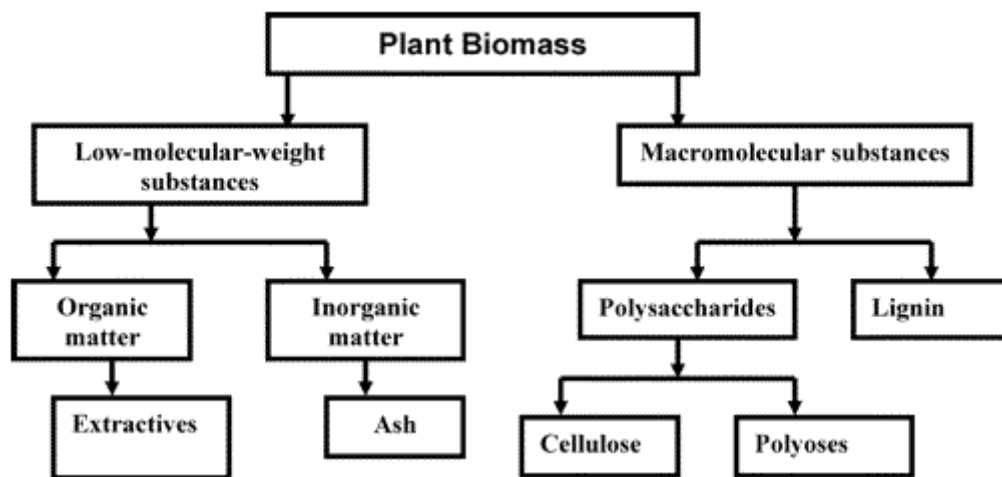


Fig.1.2.1: Generelle komponentar i plantebiomasse (Mohan og Pittman, 2006).

1.2.1 Cellulose

Cellulose er ein lineær polymer som utelukkande består av repeterande anhydroglukose einingar (sjå figur 1.2.2) som vert helde saman av β -(1,4)-glykosidiske bindingar (Demirbas 2009). Vanlegvis består cellulosepolymeren av mellom 5000 og 10000 repeterande einingar.

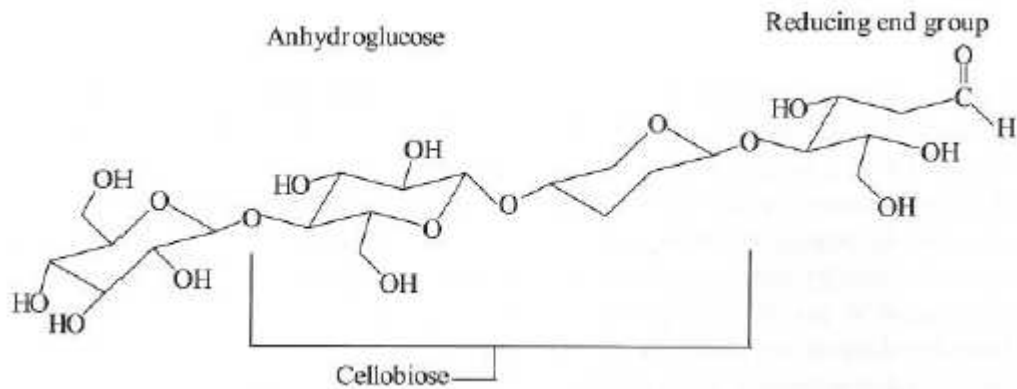


Fig.1.2.2: Utsnitt av strukturen til cellulosepolymeren, figur henta frå Demirbas, 2009.

Cellulose utgjør mellom 40 og 50 vektprosent av tørt trevirke, og er dermed den strukturelle komponenten det er mest av. Polymeren er uløseleg i dei fleste løysmiddel, og er lite påverka av både enzymatisk hydrolyse, og hydrolyse med syre (Demirbas 2009). Grunna dei mange hydroksylgruppene har cellulosekjeda lett for å danna inter- og intramolekylære hydrogenbindingar, noko som fører til danning av ein stabil krystallstruktur (Demirbas 2009). Dette gjer at cellulose også er uløseleg i vanlege vassløysingar. Nedbryting av cellulose til anhydrocellulose og levoglukosan skjer ved 240-350 °C. Før vidare fermentering til etanol, må polymeren hydrolyserast til glukose (Demirbas 2009).

1.2.2 Hemicellulose

Hemicellulose er ei blanding av polymerar av ulike monosakkarid, som glukose, mannose, galaktose, xylose og arabinose (Mohan og Pittman 2006). Til skilnad frå cellulose består hemicellulose av både heksoser (6-karbonsukker) og pentoser (5-karbon sukker) (sjå figur 1.2.3 for struktur).

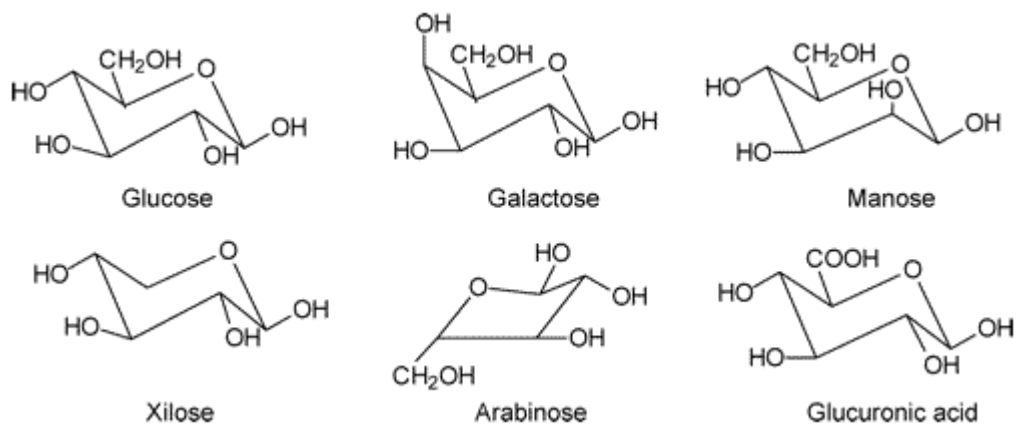


Fig.1.2.3: Dei viktigaste monomerane i hemicellulose

Hemicellulose har stort sett ein noko kortare, meir forgreina molekylær struktur enn cellulose, med cirka 150 repeterande einingar (Demirbas, 2009; Mohan og Pittman 2006).

Hemicellulose utgjer vanlegvis 25-35 prosent av massen til tørt trevirke. Dekomponering av polymeren skjer ved 200-260 °C, og resulterer i meir flyktige sambindingar og mindre tjære og koks enn cellulose (Mohan og Pittman 2006).

1.2.3 Lignin

Lignin er den kjemiske komponenten vi finn i celleveggar i plantar, og er ein viktig strukturell komponent. Det er ein kompleks polymer med høg molekylvekt, beståande av eit irregulært nettverk av hydrokso- og metoksy-substituerte fenylpropaneiningar. Einingane som er krysslinka i ligninpolymeren er i hovudsak p-coumaryl-, coniferyl- og sinapylalkohol (sjå figur 1.2.4 for struktur) (Mohan og Pittman, 2006).

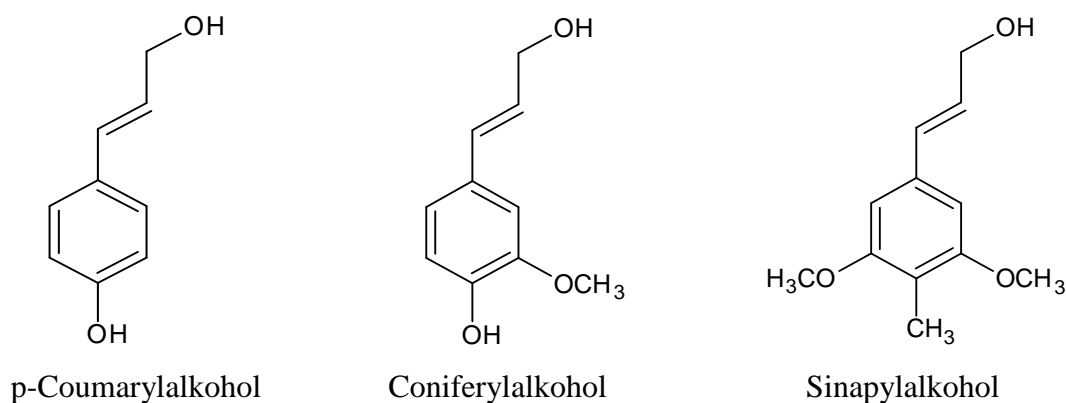


Fig.1.2.4: Dei viktigaste monomerane som utgjer ligninstrukturen (Henta frå Mohan og Pittman, 2006)

Tresortane kan delast inn i to klassar; mjuke og harde treslag. Mjuke treslag (*gymnospermae*) inkluderer blant anna bartre, medan harde treslag (*angiospermae*) er dekkfrøplantar som blant anna bøk og frukttre (url 2, url 3). Lignin utgjer 23-33% av massen til mjuke treslag, og 16-25% massen til harde treslag (Mohan og Pittman, 2006). Figur 1.2.5 viser korleis dei ulike einingane er krysslinka i strukturen til lignin frå bøk (*Fagus sylvatica*), som er eit typisk døme på eit hardt treslag. Strukturen viser at dei ulike einingane er krysslinka i eit tilfeldig system. Lignin frå bøk inneheld derivat av coniferyl alkohol, sinapyl alkohol og p-coumaryl i raten 100:70:7.

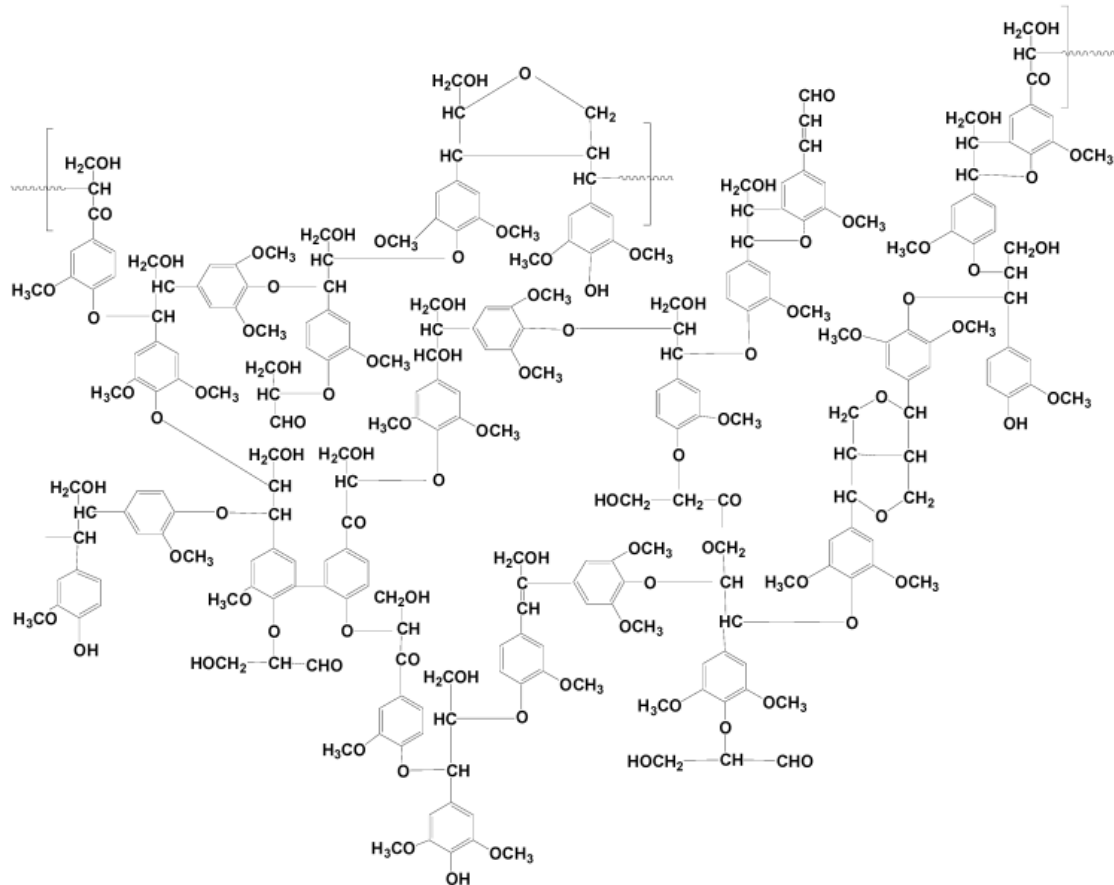


Fig.1.2.5: Delvis struktur til lignin frå bøk (*Fagus sylvatica*) (Mohan og Pittman 2006).

Til skilnad frå dei andre polysakkaride einingane i celleveggen til plantane er lignin hydrofob, og spelar ei viktig rolle i transport av vatn. Funksjonen til lignin er å syte for strukturell styrke, eit lukka vassystem som koplar saman røter og blad, i tillegg til å beskytte planten mot degradering (Demirbas, 2009). Lignin dekomponerer når det vert varma til 280 – 500 °C, og resulterer i fenolar (Mohan og Pittman, 2006). Det vert også danna ein del koks i prosessen. Den komplekse krosslinka strukturen til lignin gjer at det er vanskelegare å bryte ned enn både cellulose og hemicellulose.

1.3 Omdanning av biomasse

Grovt sett kan omdanningsmetodane frå biomasse til flytande brensel delast inn i to kategoriar; biokjemisk omdanning og termokjemisk omdanning (Koh *et al.*, 2008). For at biomasse skal kunne nyttast som kjelde til drivstoff i utstrakt grad, er det viktig at desse omdanningsprosessane er så effektive som mogleg.

1.3.1 Biokjemiske omdanningsprosesser

Biokjemiske omdanningsprosesser nyttast for å omdanne cellulosehaldig biomasse til biodrivstoff ved å bryte ned cellulose og hemicellulose til sukker, som vert fermentert for å produsere alkohol (Koh *et al.*, 2008). Det avgrensande trinnet i denne prosessen er nedbrytingsraten for cellulose (Demirbas, 2009). Fermentering er ein anaerob biologisk prosess kor sukker omdannast til alkohol ved hjelp av mikroorganismar, vanlegvis gjær, og det er ein veletablert teknikk (Demirbas, 2009).

Utfordringa ved bruk av biomasse er at den inneheld både cellulose og hemicellulose, noko som gjer at produktet etter nedbryting inneheld både pentoser og heksoser. For at prosessen skal vere økonomisk gunstig, er det viktig at ein får høgast mogleg utbytte, noko som gjer det viktig å også kunne omdanne 5-karbon sukकरa til alkohol, då desse utgjer ein viktig del av biomassen. Derfor har det blitt utvikla gjæringsopp som kan fermentere 5-karbonsukker til etanol (Demirbas, 2009).

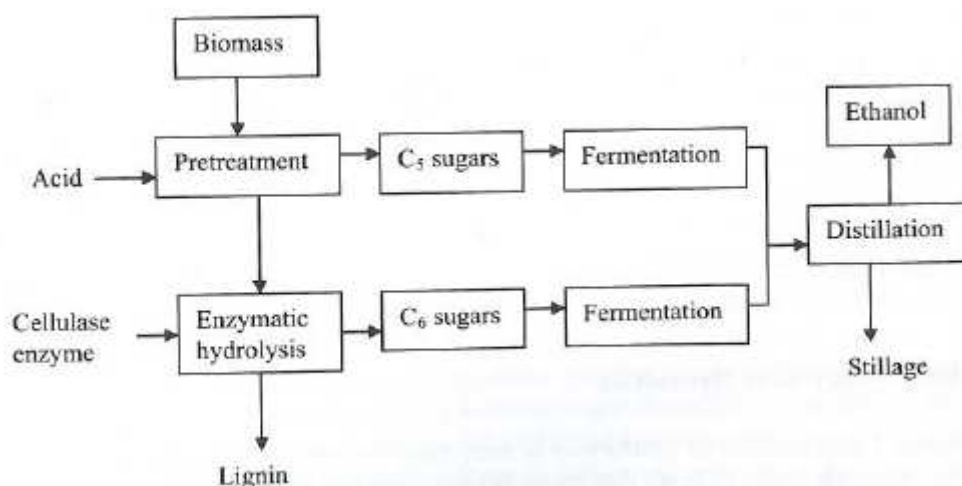


Fig.1.3.1: Enzymatisk hydrolyse av biomasse (henta frå Demirbas, 2009)

Diverse forbehandlingsmetoder har vorte utvikla for å effektivisere prosessen. Desse inkluderer hydrolyse av hemicellulose, tilgjengeleggjing og enzymatisk hydrolyse av cellulose og resulterer i dei enkle sukkerkomponentane til dei to polymerane.

Sjølve hydrolysen kan skje på to måtar, enten enzymatisk eller kjemisk. I den enzymatiske hydrolysen vert sukrose molekyla hydrolysert av ein type gjæringsopp, før ein annan type står for fermentering av glukose og fruktose til alkohol. Kjemisk hydrolyse kan skje enten med konsentrert syre, eller fortynna syre. Fortynna syre-prosessen skjer ved høg temperatur og

høgt trykk. Reaksjonen er rask, noko som gjer kontinuerlig prosessering mogleg (Demirbas, 2009). Prosessen som nyttar konsentrert syre føregår ved relativt låge temperaturar, og lågt trykk. Fordelen med desse ”milde” reaksjonsforholda er at ein får gode utbyttar, då ein unngår degradering av 5-karbon sukकरa, noko som er tilfelle i prosessen med fortynna syre, grunna dei ”harde” reaksjonsforholda.

1.3.2 Termokjemiske omdanningsprosessar

Termokjemiske omdanningsprosessar for konvertering av biomasse til biodrivstoff inkluderer blant anna gassifisering, ”omdanning til væske” (liquefaction) og pyrolyse (Koh, 2008). Medan hovudproduktet i pyrolyse og ”omdanning til væske” prosessane er ei væske (bioolje), er produktet ved gassifisering ei blanding av syntesegassar som kan nyttast i vidare prosessar for å danne flytande biodrivstoff.

1.3.2.1 Gassifisering

Gassifisering er ei metode som har stort potensiale på grunn av fleksibiliteten til produkta som enten kan nyttast i energiproduksjon, brenselceller eller omdannast til flytande drivstoff. I tillegg har gassifisering vist seg å vere den mest effektive termokjemiske omdanningsprosessen av biomasse, samanlikna med direkte forbrenning og pyrolyse (Demirbas, 2009).

I gassifisering vert biomasse omdanna til syntesegassar, hovudsakleg CO, H₂ og CH₄, ved delvis forbrenning (Demirbas, 2009). Desse gassane kan omdannast til flytande drivstoff ved hjelp av Fischer-Tropsch prosessen som nyttar ein katalysator i det som kan sjåast på som ein ideell polymeriseringsreaksjon (Demirbas, 2009). I tillegg til gass vert det også produsert ein del fast avfall, som slagg, koks og oske.

Det vert gjort mykje forskning innan gassifisering, særleg for å finne enda meir effektive prosessar. Den mest lovande av desse nye prosessane er gassifisering ved hjelp av superkritisk vatn. Dette opnar for å nytte biomasse med høgare fuktinnhald enn tidlegare (Briens *et al.*, 2008), då dei andre termokjemiske omdanningsprosessane krev tørt råmateriale.

1.3.2.2 "Omdanning til væske" (liquefaction)

Direkte "omdanning til væske" er ein termokjemisk prosess for omdanning av biomasse til verdifulle flytande produkt som fenolar, karboksylsyrer og esterar, ved temperaturar mellom 150 og 420 °C (Zhang, Champagne *et al.*, 2010). Reaksjonen krev høge temperaturar, høgt trykk og eit passande løysemiddel. I mange tilfelle er vatn nytta som løysemiddel, i det som kan sjåast på som ein solvolysereaksjon, kor vatn både fungerer som reaksjonsmedium, og hydrogendonor. Det gjeld til dømes i HTU prosessen (hydrothermal upgrading) kor vatn vert nytta i det som kan sjåast på som ein solvolysereaksjon.

"Omdanning til væske" reaksjonar kan enten skje direkte, via hydrotermiske prosessar som resulterer i danning av flytande olje og/eller kondenserbare gassar, eller indirekte med bruk av katalysatorar for å oppnå væskedanninga. I indirekte "omdanning til væske"-prosessar er katalysatoren med på å omdanne ikkje-kondensierbar gass frå pyrolyse eller gassifisering om til flytande produkt (Demirbas, 2009).

Sidan biomasse som nyttast som råstoff i "omdanning til væske" prosessen ikkje treng vere heilt tørr, slik som den må i pyrolyse og gassifiseringsreaksjonar, kan ein nytte biomasse som tidlegare var utelukka på grunn av høgt fuktinnhald (som til dømes slam) (Zhang, Champagne *et al.*, 2010). Det har vist seg at bruk av katalysator er med på å auke væskefraksjonen av produktet og redusere mengda fast avfall. Blant dei katalysatorane som er mykje brukt finn vi blant anna alkaliske løysingar (som KOH, NaOH, Na₂CO₃ etc.) og ein del jernbaserte katalysatorar (som FeS, FeSO₄ etc.) (Zhang, Champagne *et al.*, 2011).

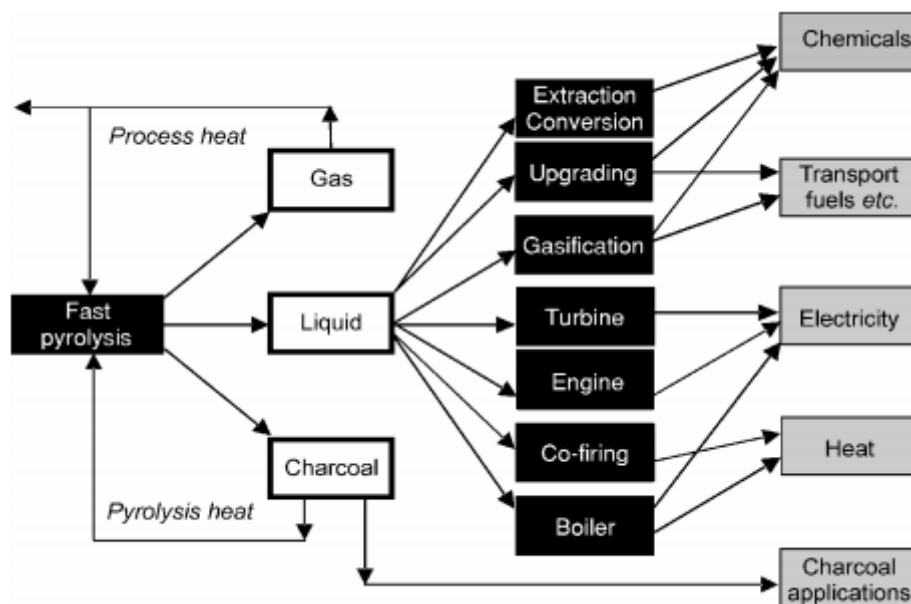
1.3.2.3 Pyrolyse

Pyrolyse er ein termokjemisk prosess kor biomasse vert varma i fråver av oksygen, noko som resulterer i ei hydrokarbonrik gassblanding, ei olje-liknande væske (pyrolyse-/ bioolje) og eit karbonrikt fast stoff. Væskedelen av produktet frå pyrolyse består av to faser. Ei vassfase som inneheld sambindingar med låg molekylvekt, og ei organisk fase, som inneheld organiske sambindingar med høg molekylvekt (Demirbas, 2009). Det er denne siste fasa som er av størst interesse, og vert kalla pyrolyseolje eller bioolje.

Flashpyrolyse, eller rask pyrolyse, er ei form for pyrolyse som er utvikla med tanke på å maksimere væskemengda i produktet. Biomasse vert då varma til 500 °C på under 10 sekund (Koh, 2008), noko som gjev stort utbytte av væskefraksjonen.

Pyrolyse er eit attraktivt alternativ, då det mogleggjer ei relativ enkel omdanning av biomasse og avfall til flytande brensel. Desse flytande brensla har fordelar i transport, lagring, forbrenning ”retrofitting” og fleksibilitet i produksjon og distribusjon (Demirbas 2009). Med andre ord kan dei tilpassast den eksisterande infrastrukturen innan transportsektoren, noko som er med på å forenkle overgangen frå dei konvensjonelle petroleumbrensla.

I figur 1.3.2 er det vist ei oversikt over dei ulike produkta frå rask pyrolyse kan nyttast. Det er særleg væskefasa som har eit stort potensiale og kan nyttast til ei rekkje føremål.



Figur 1.3.2: Rask pyrolyse og bruk av produkta (Bridgewater, 2004)

1.3.3 Lignin-to-liquid prosessen

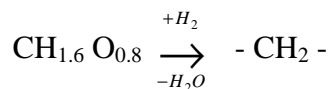
Dei tidlegare nemnte prosessane omdannar cellulose og hemicellulose til sambindingar med auka nytteverdi, medan lignin stort sett vert verande att som ein del av dei faste restane. Desse ligninrestane vert i mange tilfelle brent og gjev energi til prosessering, noko som er med på å trekke ned den totale effektiviteten for omdanninga av biomassen.

For at bruken av biomasse skal vere bærekraftig, er det viktig at alle komponentane i råmaterialet vert inkludert, ikkje berre dei enkelt konverterbare karbohydratdelane (Kleinert

og Barth, 2007). Lignin-to-liquid prosessen har som mål å omdanne ligninfraksjonen som er att etter etanolsyntese av karbohydratfraksjonane i trevirke, til ei væske som kan brukast som drivstoff i motorar (Barth *et al.*, 2008).

Lignin-to-liquid prosessen er ei metode for omdanning av lignin til bioolje med svært lågt oksygeninnhald. Sjølve reaksjonen er ein pyrolyse/solvolyse-reaksjon, som føregår ved høge temperaturar (300 °C) og høgt trykk. Depolymerisering og hydrolysing av lignin skjer parallelt. Den einaste naudsynte reaktanten er maursyre som fungerer som hydrogenonor, men ofte vert ein alkohol (som til dømes etanol) nytta som kosolvent saman med syra. Hydrogen deaktiverer dei reaktive radikalseta som vert danna ved dekomponering av lignin, og hindrar rekombinasjonar (Kleinert *et al.*, 2008).

Det høge oksygeninnhaldet, og den dominerende aromatiske strukturen i lignin krev ei høg grad av kjemisk transformasjon og tilføring av ekstra hydrogen for å gje stabile, upolare petroleumsløselege produkt (Kleinert og Barth, 2007). Støkiometrisk kan reaksjonen litt forenkla uttrykkast slik (henta frå Kleinert og Barth, 2007);



Produktet frå LtL-prosessen består av ei blanding komponentar med mono- til oligoalkylerte fenolar, kor substituentane hovudsakleg er korte alkylkjeder (Kleinert og Barth, 2007). Oljane inneheld også ei viss mengd metta alkylsambindingar, enten som forgreina, lineære eller sykliske alkan eller alkylesterar (Kleinert og Barth, 2007). Analyser av produktet viser at sjølv om det i stor grad framleis inneheld dei aromatiske ringane, er det alkylkjedene som dominerer, og dermed er avgjerande for eigenskapane til olja (Kleinert og Barth, 2007).

1.3.4 Bioraffineri

Biodrivstoff vil ikkje verte brukt i utstrakt grad før prisen på drivstoffet kan konkurrere med prisen på petroleumdrivstoff. Sidan første generasjons biodrivstoff vart produsert av råstoff som også vert brukt som matvarer, har konkurransen om ressursane vore med på å auke prisen. Hittil har det berre vore prisen på bioetanol produsert frå sukkerroe i Brasil, som har kunne konkurrere med petroleumprisane (Demirbas, 2009). Andre generasjons biodrivstoff nyttar råvarer som ikkje også er matavlingar. Dette gjer at prisen på råstoffet er lågare, men

sidan produksjonskostnadane framleis er høge er det ikkje venta at bioetanol vert konkurransedyktig før prisen på råolje passerer US\$ 70 pr fat (Demirbas, 2009).

For å gjere prosessen for omdanning av biomasse til biodrivstoff mest mogleg effektiv, kan det vere gunstig å prosessere biomassen på ein måte som separerer dei viktigaste fraksjonane (cellulose, hemicellulose og lignin), slik at dei kan vidarebehandlast i separate prosessar (Kleinert *et al.*, 2008). På same måten som vi i dag har petroleumsraffineri som foredlar råolje til diverse produkt (drivstoff, kjemiske produkt og energi), kan ein i framtida ha bioraffineri kor biomasse vert fraksjonert og vidarebehandla på ein mest mogleg effektiv måte (Ragauskas *et al.*, 2006).

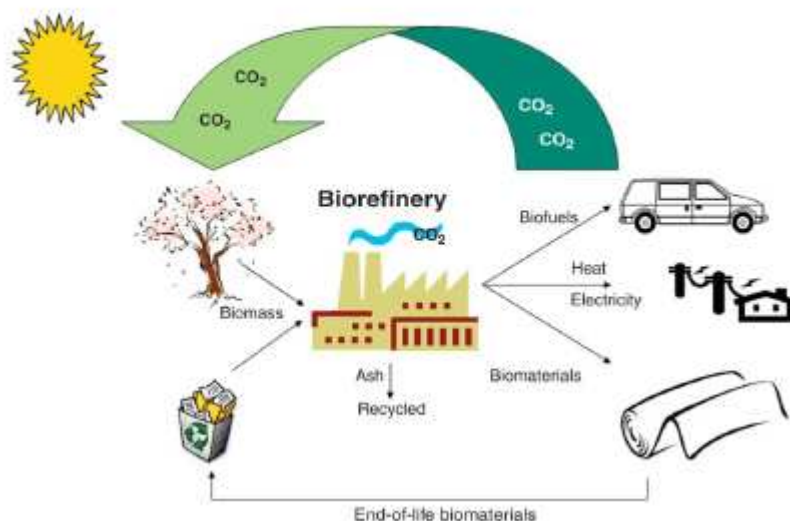


Fig.1.3.3: *Biomassesyklusen i bioraffineri (Ragauskas, Williams et al., 2006)*

Styrka til bioraffinerikonseptet ligg i dei positive effektane det har for utnytting av alle innkomande bioressursar, som kan omdannast til produkt som inkluderer drivstoff, koprodukt og direkte energi (Ragauskas *et al.*, 2006). Som figur 1.3.3 viser har prosessen potensial til å vere CO₂ nøytral då utslepp av CO₂ frå forbrenning av organisk materiale vil verte vege opp av den mengda karbondioksid biomassen fiksera gjennom vekstperioden.

1.4 Biooljar

Biooljar er brukt om den organiske delen av væskefasa i produktet frå termokjemiske omdanningsprosessar. Dette flytande produktet består av molekyl med ulike storleik frå depolymerisering og fragmenteringsreaksjonar av lignin, hemicellulose og cellulose

(Bridgewater, 2004). Omgrepet biooljar er derfor ikkje eit eintydig omgrep, då der er store skilnadar i eigenskapane til biooljane avhengig av kva prosesseringsmetode og kva type biomasse som er nytta.

Biooljar eller pyrolyseoljar, er produktet frå pyrolysereaksjonar, og har blitt sett på som eit lovande alternativ til petroleumbaserte produkt. Sjølv etter at verdifulle kjemikalium er ekstrahert frå bioolja vil resten kunne nyttast som drivstoff (Briens *et al.*, 2008), altså har biooljar stort potensial. Der er likevel ein del utfordringar involvert dersom biooljar i utstrakt grad skal verte nytta som drivstoff.

1.4.1 Eigenskapar til konvensjonelle petroleumsdrivstoff

For å kunne vurdere om biooljar er eit passende alternativ til dei konvensjonelle petroleumsdrivstoffa, er det viktig å vite litt om kva eigenskapar som er ønskelege.

Den bensinen som i dag vert brukt som drivstoff er ei blanding av hydrokarbon (typisk 5 til 10 karbon) kor dei viktigaste gruppene er olefin, aromatar, parafin og naftalen (Demirbas, 2009). Dieselblandinga består av noko lenger karbonkjeder, med 9 til 27 karbonatom. I tillegg til hydrokarbon inneheld både bensin- og dieselblandinga mindre mengder ureiningar som svovel og nitrogen (Demirbas, 2009). Dei viktigaste funksjonelle gruppene i diesel er alkan, naftalen, olefin og aromatar (Demirbas, 2009). Generelt kan ein seie at desse petroleumsprodukt har eit høgt innhald av hydrogen og karbon, men dei inneheld ikkje oksygen.

For at eit biodrivstoff skal vere eit alternativ til dei konvensjonelle petroleumsprodukt, må det ha liknande eigenskapar når det kjem til tettleik, energiinnhald, viskositet og kjemisk samansetting (Demirbas, 2009). Det siste er ikkje eit absolutt krav, noko den relativt enkle innføringa av etanol som drivstoff viser (Barth *et al.*, 2008). Etanol har langt frå same kjemisk samansetting som dei drivstoffa vi brukar i dag, men er likevel det mest utbreidde biodrivstoffet per i dag.

1.4.2 Eigenskapar til biooljar

Eigenskapane og samansettinga av komponentar i biooljane varierer mykje, avhengig av kva råstoff og omdanningsprosess som er nytta. Biooljar frå pyrolysereaksjonar har i gjennomsnitt eit vassinnhald på 15-30 vektprosent, som ikkje kan fjernast ved konvensjonelle metodar

(Demirbas, 2009). Dette høge oksygeninnhaldet gjer at oljane ikkje er blandelege med konvensjonelle petroleumsprodukt, altså kan dei ikkje erstatte delar av petroleumdrivstoff på same måte som biodiesel og bioetanol allereie har gjort. I tillegg bidreg dette vassinnhaldet til låg energitettleik, låg flammtemperatur og startvanskar (Demirbas, 2009). Oljar frå rask pyrolyse inneheld ein del organiske syrer (Zheng og Wei, 2011). Dette skaper problem med tanke på bruk som drivstoff, då syreinnhaldet vil føre til korrosjon og auka slitasje på komponentar i motorrommet.

I direkte ”omdanning til væske” er utbyttet av bioolje lågare enn det er ved pyrolyse (typisk 40-50%, medan det i rask pyrolyse er 75%), men den danna olja har eit mykje lågare oksygeninnhald (ca. 12%), og den er hydrofob, noko som gjer at den kan blandast med dei eksisterande petroleumsprodukta (Demirbas, 2009).

Bridgewater og Peacocke gjennomførte ein serie flashpyrolyseforsøk med ulike typar reaktorar. Dei fann ut at biooljane frå rask pyrolyse hadde eit energiinnhald på ca. 17 MJ/kg, og eit vassinnhald på 25 vektprosent, noko som fører til at 2,5 kg bioolje må nyttast for å få ut den same energien som frå 1 kg fossile brenseloljar (Bridgewater og Peacocke 2000). På grunn av den høge tettleiken til biooljar tilsvare 1,5 L bioolje energien frå 1 L fossile brenseloljar (Bridgewater og Peacocke, 2000).

Eigenskapane til biooljane vil variere avhengig av reaksjonsforhold og kva type biomasse som er brukt, men generelt vil det vere slik at med same effektivitet og motorkraft må meir drivstoff forbrennast for biooljar enn for konvensjonelle petrodrivstoff.

Generelt har biooljane høgare tettleik og høgare viskositet enn dei drivstoffa som er i bruk i dag. Ikkje minst den høge viskositeten er ei utfordring, då denne skaper problem i motorrommet, og gjer at biooljane ikkje kan nyttast utan vidare oppgradering, noko som gjer heile prosessen meir kostbar.

Det er ein del utfordringar knytt til lagring av biooljar då dei inneheld aldehyd, keton og andre sambindingar som kan reagere via aldolkondensasjon dersom det vert lagra over tid. Dette vil føre til danning av større molekyl som igjen fører til uønska endringar i dei fysiske eigenskapane til olja, kor viskositet og vassinnhald kan auke, og flyktigheita vil avta (Mohan og Pittman, 2006).

Fazal *et al.* har testa korleis bruk av biodiesel påverkar ein indre forbrenningsmotor, og melder blant anna om at slitasje og friksjon aukar dersom drivstoffet tiltrekker seg fukt frå lufta, noko som er tilfelle både for biodiesel og biooljar. Ein overgang til bruk av desse drivstoffa vil dermed medføre auka slitasje på motoren (Fazal *et al.*, 2011).

1.4.2.1 Oppgradering av biooljar

Sjølv om biooljar har vist seg å fungere i dieselmotorar, er der bekymringar knytt til den låge flyktigheita (særleg i kaldt ver), korrosjon, danning av gummiliknande avleiringar og behov for eit anna drivstoff for oppstart av motoren (Briens *et al.*, 2008). Den høge viskositeten, låge oppvarmingsverdien, auke i korrosjon og ustabiliteten gjer at særleg biooljar frå rask pyrolyse er lite eigna for direkte bruk som drivstoff (Junming *et al.*, 2008). Det er derfor utført mykje forskning på ulike måtar å oppgradere biooljar for å forbetre drivstoffegenskapane til olja. Dei nyaste oppgraderingsteknikkane inkluderer hydrodeoksygenering ved hydropyrolyse (Dilcio Rocha *et al.*, 1999), katalytisk krakking av damp frå pyrolyse (Williams og Nugranad, 2000), destillasjon ved redusert trykk (Zheng og Wei, 2011) og esterifisering (Zhang, 2006; Junming 2007). Ei løysing som gjer at ein kan bruke biooljar i blanding med konvensjonelle petroleum drivstoff er tilsetjing av ein surfaktant som vil føre til danning av emulsjonar (Zheng og Wei, 2011). Problemet med denne metoden er at surfaktantar ofte er svært kostbare.

1.4.3 LtL-oljar

Oljar frå LtL-prosessen har vist seg å ha eigenskapar som er meir like dei til konvensjonelle petroleumprodukt enn oljane frå til dømes rask pyrolyse.

LtL-prosessen resulterer i ei bioolje beståande hovudsakleg av alkylfenol (30-40% av oljefraksjonen), alkan og alken med mellom åtte og ti karbonatom. Sidan eigenskapane til alkylfenolane har vist seg å vere meir prega av alkylsubstituenten enn aromaten, påverkar det relativt høge innhaldet av aromatar eigenskapane til bioolja i lita grad.

Eit av dei største problema med biooljar frå vanlege pyrolysereaksjonar, er at dei inneheld mykje oksygen. LtL-prosessen er utvikla med tanke på å redusere oksygenmengda og auke hydrogenmengda i produktet, altså skjer der ei hydrodeoksygenering kor hydrogen vert tilført medan oksygen vert fjerna som vatn.

Van Krevelen-diagram er nytta for å vise forholdet mellom oksygen og karbon rata, mot forholdet mellom hydrogen og karbon i petroleum. Eit slikt diagram er vist i figur 1.3.4, kor råolje, konvensjonelle biooljar og LtL-oljar er plotta. Som vi ser i figuren gjer det låge oksygeninnhaldet at LtL-oljane ligg nærmare råolje, som er idealet, enn dei konvensjonelle biooljane.

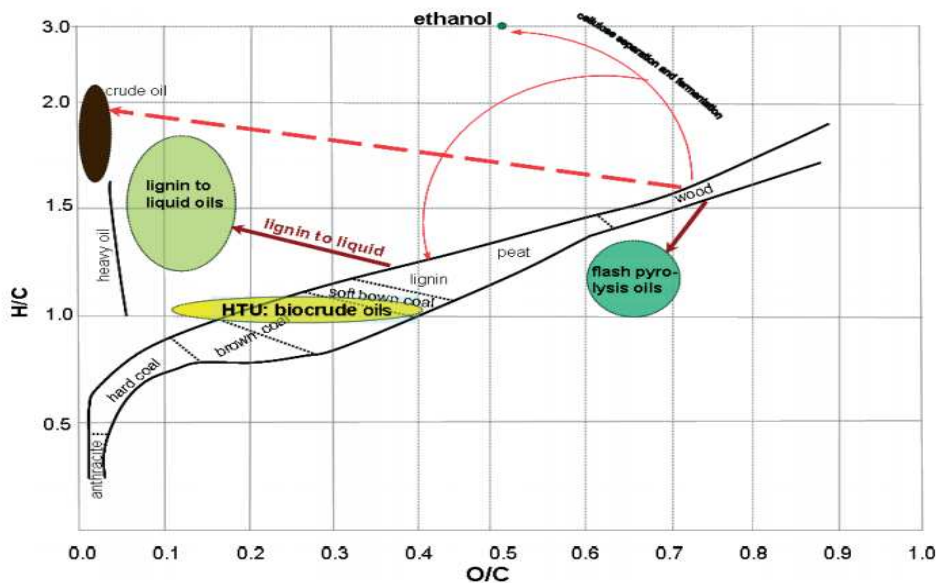


Fig.1.3.4: Van Krevelen-diagram av forholdet mellom hydrogen og karbon mot forholdet mellom oksygen og karbon for ulike biooljar (Barth et al., 2008)

LtL-oljane inneheld framleis meir oksygen enn råolje, dette hovudsakleg på grunn av det relativt høge innhaldet av alkylfenolar som framleis er tilstade. Sidan det i dag ofte vert tilsett oksygenerte sambindingar som eter og alkohol for å betre drivstoffkvaliteten på petroleumbaserte produkt, vil ikkje innhaldet av alkylfenolar senke drivstoffkvaliteten (Barth et al., 2008). Dersom oksygen ikkje er tilstade i for store mengder, har det positiv innverknad på forbrenningskvaliteten til brenselet, då det strukturelle oksygeninnhaldet i olja fører til auka homogenitet med luft, noko som igjen fører til ei jamnare og meir fullstendig forbrenning (Demirbas, 2009).

Analyser viser at flyktigheita til råolje frå LtL-prosessen ligg i området midt mellom konvensjonell bensin og diesel, noko som tilseier at olja er passende til bruk som drivstoff (Barth et al., 2008). At LtL-prosessen også gjev høge utbyttar i tillegg til at oljane har relativt høgt energiinnhald (35-44 MJ/kg), ikkje fører til danning av koks, er blandbar med

hydrokarbonbaserte drivstoff, og er kjemisk stabile, gjer at desse oljane er eit betre alternativ til bruk som drivstoff enn konvensjonelle biooljar (Barth *et al.*, 2008).

Med tanke på bruk som drivstoff er det likevel eit problem med LtL-oljane. Fenolar er svake syrer, så det relativt høge innhaldet av alkylfenolar medfører auka risiko for korrosjon, og slitasje på delar i motoren (McMurry, 2008). Ei fjerning av dette sure hydrogenet utan å påverke eigenskapane til olja elles, vil derfor vere med på å betre sjansane for at LtL-olja kan nyttast som eit drivstoff i framtida.

1.5 Derivatisering

LtL-olja inneheld ei relativt stor mengd alkylfenolar. Desse kan tenkast å vere verdifulle med tanke på bruk som råstoff i produksjon av ei rekkje kjemikalium, derfor er det ønskeleg å gjennomføre ei analyse for å kartlegge kva fenolar olja inneheld. Dette kan gjerast ved analyse av olja på GC-MS (gasskromatografi/massespektrometri). Sidan olja inneheld mykje fenolar som generelt er for polare til å gje gode resultat ved GC-MS-analyse, kan ein forbetre dei kromatografiske eigenskapane til olja ved derivatisering.

Derivatisering kan også nyttast med tanke på å oppgradere biooljar for bruk som biodrivstoff. Oljar frå rask pyrolyse inneheld som tidlegare nemnt ein del organiske syrer, noko som reduserer drivstoffkvaliteten. LtL-oljane inneheld mykje alkylfenolar, og fenolar er som kjent svake syrer, som også kan tenkast å auke sjansane for rust og slitasje i motorrommet. For å unngå dette er det ønskeleg å fjerne hydrogenet i hydroksylgruppa, og deaktivere sambindinga. Dette vil kunne gjerast gjennom derivatisering.

Det finnst ulike derivatiseringsmetodar, men generelt for dei alle er at dei bytter ut det reaktive hydrogenet med ei mindre polar gruppe.

1.5.1 Silylering

Den kanskje mest brukte derivatiseringsmetoden er silylering. I silyleringsreaksjonar vert eit reaktivt hydrogen bytt ut med ei silylgruppe, noko som reduserer dipol-dipol interaksjon, aukar flyktigheita og betrar dei kromatografiske eigenskapane til sambindinga. Reaksjonane er enkle å gjennomføre, den beskyttande gruppa kan enkelt fjernast igjen og reagensane er lett tilgjengelege og lite kostbare. Med tanke på bruk av derivatisering for å betre drivstoffeigenskapane til LtL-olja er silylering mindre aktuelt, då det medfører innføring av ei

uorganisk sambinding (silisium). Sidan ein ikkje veit korleis silisium vil påverke verken drivstoffegenskapane eller partikkelutsleppa til bioolja, er det eit mindre gunstig alternativ.

1.5.2 Acetylering

Acetylering er ei anna vanleg derivatiseringsmetode. Dette er ein esterifiseringsreaksjon, kor det reaktive hydrogenet vert erstatta med ei acylgruppe, noko som resulterer i ein ester.

Reaksjonen krev bruk av katalysator, særleg for alkoholar med sterisk hindring. Fordelen med acetyleringsreaksjonar er at dette ikkje medfører innføring av uorganiske sambindingar, som er tilfelle med silyleringsreaksjonar.

1.6 Mål for oppgåva

I tidlegare analyser har oljane frå LtL-prosessen vorte analysert, og ein del sambindingar har vorte identifisert. Det eksisterer derimot ikkje ei skikkeleg oversikt over kva fenolar oljane inneheld. Derfor var målet med oppgåva å analysere LtL-oljane ved ulike derivatiseringsmetodar for å identifisere innhaldet av fenolar. Sidan innhaldet av fenolar gjer at oljane oppfører seg som svake syrer, er det ønskeleg å fjerne det reaktive hydrogenet ikkje berre for å betre dei kromatografiske eigenskapane, men også med tanke på betre drivstoffegenskapane. I den samanheng er acetylering den mest lovande derivatiseringsmetoden, då den fjernar det reaktive hydrogenet utan innføring av uorganiske sambindingar. Derfor vart det lagt vekt på å finne ei acetyleringsmetode som var mest mogeleg effektiv på den komplekse blandinga av sambindingar som LtL-oljane inneheld. Målet med oppgåva kan derfor seiast å vere todelt;

- Identifisere fenolar i biooljane, og opprette ei oversikt (Forsøksserie 1, 2 og 3)
- Finne ein acetyleringsmetode for derivatisering av fenolane i LtL-oljane (Forsøksserie 3)

2. Metodar og eksperimentelt

I denne delen vil dei metodane og det eksperimentelle arbeidet som ligg til grunn for oppgåva verte beskrive.

2.1 Pyrolyse/solvolyse

Som tidlegare nemnt er LtL-prosessen ei metode kor lignin vert direkte depolymerisert til ei flytande bioolja med svært lågt oksygeninnhald, som kan blandast med konvensjonelle fossile drivstoff (Kleinert, Barth 2008). Prosessen føregår ved høge temperaturar (over 350°C), og høgt trykk, og kan sjåast på som ein solvolyse- eller pyrolysereaksjon. Både depolymerisering og fjerning av oksygen som vatn, skjer i eitt trinn, kor maursyre fungerer både som reaksjonsmedium og hydrogenonor (Kleinert, Barth 2008). Produktet består av ei lett organisk fase som inneheld bioolja, ei tyngre uorganisk vassfase som inneheld ein del salt, gass og koks. Sjølve olja består hovudsakleg av alkylerte fenolar og hydrokarbon (Barth *et al.*, 2008).

Dei kjemiske mekanismane for konversjonen av biomasse til olje i LtL-prosessen er ikkje fullt ut klarlagt, men det er antatt at den høge reaktiviteten til ”in situ” danna hydrogen frå maursyra er årsaka til omdanninga av lignin til hydrogenrike produkt med lågt innhald av oksygen.

2.1.1 Eksperimentelt

Dei analyserte oljane har blitt laga av Camilla Løhre etter følgjande prosedyre (sjå og fig. 2.1.1) (B. Holmelid, M. Kleinert og T. Barth, til publisering).

Lignin knusast og overførast til ein rein reaktor saman med reagensane, maursyre og løysemiddel (etanol eller vatn). Reaktoren lukkast og varmast ved 380 °C i 16 timar. Etter endt reaksjon avkjølast reaktoren til romtemperatur før den danna gassen fjernast. Resten av produktet (eit tofase væskesystem) filtrerast for å fjerne eventuell koks som er danna, før dei to fasane separerast. Løysemiddel fjernast på rotavapor. Den organiske fasa inneheld bioolja som vert analysert for innhald.

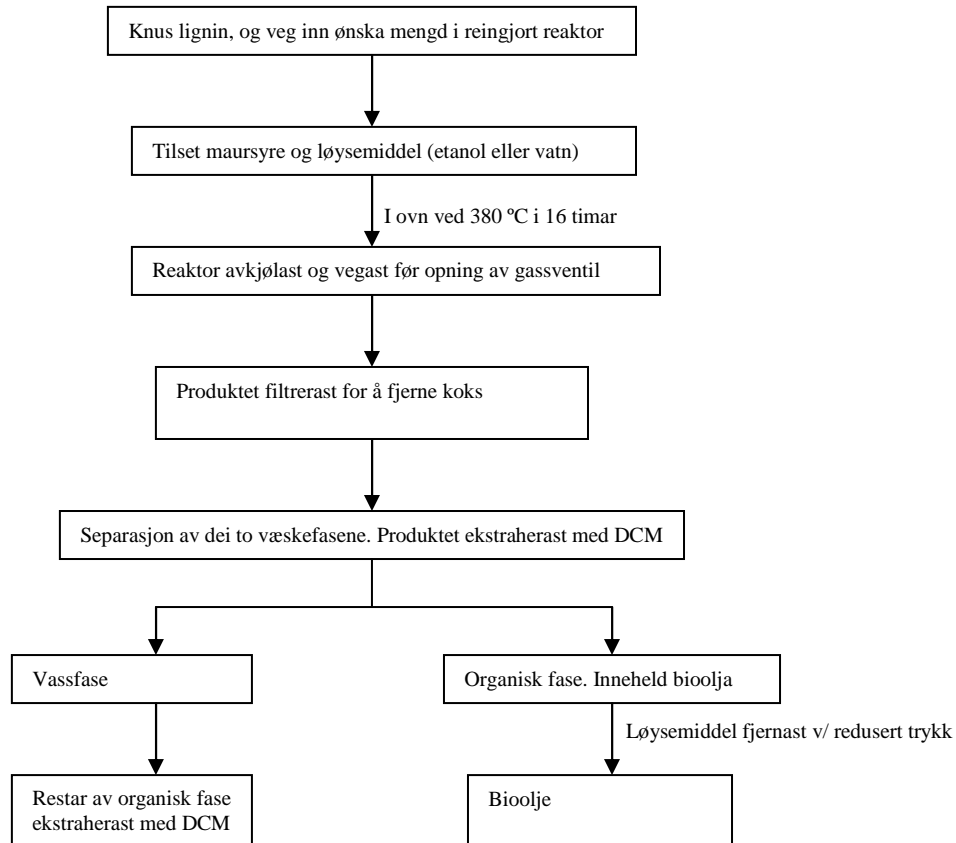


Fig.2.1.1: Syntese av biooljar i LTL-prosessen (Holmelid et al., til publisering)

2.2 GC-MS

Gasskromatografi er ein separasjonsteknikk som er basert på at stoffa som skal separerast fordeler seg mellom to fasar, kor den eine fasa er mobil, medan den andre er stasjonær (Greibrokk, Lundanes *et al.*, 1998). Korleis stoffa i analytten fordeler seg mellom dei to fasane avheng av polaritet.

I gasskromatografi er den mobile fasa ein gass, også kalla bæregass. Hovudoppgåva til bæregassen er å føre prøva gjennom kolonna (McNair, Miller, 1998). Sidan polariteten til dei to fasane er ulik, vil sambindingar fordele seg mellom dei to fasane avhengig av polaritet. For at bæregassen ikkje skal påverke resultatet, er det viktig at den er inert og ikkje reagera med prøva som skal analyserast. Dei vanlegaste bæregassane er nitrogen, helium og hydrogen (Greibrokk, Lundanes *et al.* 1998).

Kolonna i ein gasskromatograf er vanlegvis laga i glasfiber, og er kledd med bærematerial. Kapillærkolonner er kanskje den vanlegaste kolonnetypen, og inneheld ikkje bærematerial. Her er den stasjonære fasa kjemisk bunde direkte til kolonneveggen, og ikkje til eit bærematerial (Greibrokk, Lundanes *et al.*, 2008). Den stasjonære fasa inni kolonna består oftast av ei ikkje-flyktig væske, som silikon, polyester eller polyglykol (Greibrokk, Lundanes *et al.* 1998).

Den kromatografiske parameteren som nyttast for kvalitativ analyse er retensjonsvolum, eller retensjonstid. Sidan retensjonsparametrane ikkje kan stadfeste identiteten til ein topp, er det vanleg å kople eit massespektrometer til gasskromatografen (McNair og Miller, 1998). Denne kombinasjonen er ein av dei mest avanserte reiskapane for analyse av komplekse blandingar av flyktige stoff (Greibrokk, Lundanes *et al.*, 1998).

Ved gasskromatografi vert analytten injisert gjennom eit gummiseptum, og ført inn i eit oppvarma kammer. Her fordampar prøva, og analytten som no er i gassform førast vidare gjennom kolonna av bæregassen. Separasjon av dei ulike sambindingane i analytten skjer her, då det vil variere kor lang tid dei ulike sambindingane brukar gjennom kolonna, før dei når detektoren.

2.2.1 Massespektrometer

I massespektrometri må analytten ioniserast, før dei resulterande iona separerast og detekterast på grunnlag av masse til ladning raten (m/z raten).

Den vanlegaste ioniseringsmetoden er elektronionisering (EI), kor elektrisk nøytrale molekyl omdannast til molekylære ion (M^{+}) ved bruk av ein stråle med høgenergi elektron (Smith, 2004). Vidare fragmentering av det danna molekylære ionet skjer på måtar som er karakteristiske for strukturen til det opprinnelege ionet.

Eit massespektrometer består av fleire delar. Først vert prøva ionisert i ioniseringskammeret, deretter vert iona leia inn i masseanalysatoren, kor iona separerast på grunnlag av masse til ladning raten. Kvadrupol masseanalysator er den vanlegaste analysatoren (Smith, 2004).

Denne inneheld fire elektriske stavar som er plassert parallelt. Desse stavane koplust saman i par, med motsatt ladning, og det påførast både likestraum og ein radiofrekvens. Dette dannar eit elektrisk- og radiofrekvensfelt, som iona må passere på veg gjennom analysatoren (Smith, 2004). Iona vert sendt inn i z-retning (sjå figur 2.2.1) med konstant hastigheit. Grunna radiofrekvensfeltet beveger iona seg i bølgeomønster i x og y retninga, kontrollert av det fluktuerande potensialet til stavane, slik at det under gjevne tilhøve berre er ion med ein m/z verdi som når fram til detektoren (Williams, Fleming 2008). Ion med for høg eller låg m/z -verdi får ustabil oscillering, og treff ein av stavane.

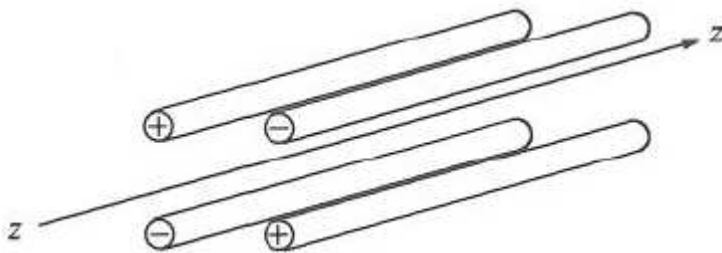


Fig. 2.2.1: Kvadrupol masseanalysator. (Figur henta frå Williams, Fleming 2008)

Sjølv ioniseringa av elektrona er lite effektiv og det er berre nokre få positive ion som når detektoren (Smith 2004). Desse må derfor forsterkast for å kunne gje eit sikkert resultat. Ofte nyttast ein elektronforsterkar kor overflata er glas dekt med 10-20 % blyoksid. Når ein ladd partikkel treff denne overflata fører det til at meir enn eit elektron vert sendt ut. Desse kolliderer på ny med veggen i forsterkaren, og fører til at enda fleire elektron vert sendt ut. Slik held det fram til enden av forsterkaren, kor elektrona frå den siste kollisjonen med overflata til forsterkaren utgjer signalstraumen som sendast vidare til datasystemet for tolking (Smith, 2004).

2.2.2 Eksperimentelt GC-MS

I det eksperimentelle arbeidet vart det nytta eit GC-MS system av typen Thermo DSQ II, med Trace GC ultra. Gasskromatografen er utstyrt med ei kolonne av typen Ultra 2, frå Agilent. Dette er ei ikkje-polar kolonne, som er 25 meter lang, og har ein diameter på 0,20 millimeter. Den indre diameter er på 0,11 mikrometer. Kolonna kombinerer ei høgkvalitets fleksibel silica kapillærkolonne med temperaturfølsame komponentar, noko som fører til effektiv oppvarming og avkjøling, og kortare analysetider.

To ulike program vart testa, kor skilnaden på dei var starttemperatur, og kor raskt temperaturen steig. Dette var for å sjå om fenolar vi var interessert i å ha med i analysen eluerte ved lågare temperaturar enn 50 °C.

Program 1:

GC inlet temperatur: 250 °C

Temperatur ionkjelde: 200 °C

Temperatur MS transfer line: 250 °C

Forsinking for løysemiddel: 4 minutt

Programmet starta ved 40 °C, deretter steig temperaturen med 6 °C/min til 200 °C.

Derfrå steig temperaturen vidare med 10 °C/min til sluttemperaturen på 300 °C

Sluttemperaturen vart halde i 1 minutt

Program 2:

GC inlet temperatur: 260°C

Temperatur ionkjelde: 200°C

Temperatur MS transfer line: 250 °C

Forsinking for løysemiddel: 5 minutt

Programmet starta ved 50 °C, deretter steig temperaturen med 8 °C/min til 220 °C. Denne temperaturen vart holdt i 1 minutt.

Vidare steig temperaturen med 10 °C/min til sluttemperaturen på 300 °C.

Sluttemperaturen vart halde i 1 minutt.

Før analyse vart prøvene filtrert, løyst i etylacetat eller diklormetan, og så overført til GC-glas. Glasa vart plassert i autosamplaren for analyse.

Resultata vart analysert i dataprogrammet Thermo Xcalibur, og sambindingane vart identifisert med NIST08 MS søk av database. Biblioteksøk i NIST08 vart utført, men ligg ikkje åleine til grunn for all identifikasjon, då dette i mange tilfelle gav svært usikre resultat.

2.3 Infraraud spektroskopi (IR)

Infraraud stråling består av bølglengder som er lenger enn dei auget oppfattar. Det infraraude spekteret til organiske sambindingar er assosiert med overgangar mellom vibrasjonsenergi nivå (Williams og Fleming 2008). Mange funksjonelle grupper, som hydroksyl, acetyl etc. har karakteristiske vibrasjonsfrekvensar, som gjer det mogleg å identifisere dei (Williams og Fleming 2008). Når stråling frå det infraraude spekteret vert absorbert av molekyl, aukar vibrasjonane i dei kjemiske bindingane som knyt atoma saman. Alle ulike vibrasjonar korresponderer til absorpsjon av energi med ein gjeven frekvens, og er synleg som ein topp i spekteret (Williamson, Minard *et al.*, 2007). Intensiteten til absorpsjonsbandet for IR er proporsjonal med endringa i dipolmoment i bindinga når den vert strekt (Williamson, Minard *et al.*, 2007). Dette absorpsjonsbandet er karakteristisk for dei ulike funksjonelle gruppene, derfor kan IR nyttast for å identifisere funksjonelle grupper tilstade i ei ukjend prøve. Alkohol har eit karakteristisk band i området frå 3400 til 3650 cm^{-1} som er breitt og intenst (McMurry, 2008). Dersom det er alkohol tilstade i prøva er det vanlegvis enkelt å sjå dette ut frå IR-spekteret.

2.3.1 Eksperimentelt IR

I det eksperimentelle arbeidet vart det utnytta eit IR-spektrometer av typen Nicolet 380 FT-IR, med ei ATR målecelle og standard transmittans-måleutstyr og tilhøyrande OMNIC-programvare.

Før analyse vart alt løysemiddel fjerna frå prøvene. Ein drope av prøva vart plassert på krystallen for analyse.

2.4 Silylering

Sambindingar som er lite flyktige og har polare funksjonelle grupper er lite eigna for gasskromatografisk analyse (Greibrokk, Lundanes *et al.* 1998). Derivatisering er ein kjemisk prosess for å modifisere sambindingar slik at dei får betre kromatografiske eigenskapar (Schummer, Delhomme *et al.*, 2008). Ved derivatisering vert polare funksjonelle grupper, omdanna til termisk stabile upolare grupper. Dei vanlegaste reaksjonane er alkylering, acetylering og silylering (Schummer, Delhomme *et al.*, 2009).

Av desse reaksjonane er kanskje silylering den mest brukte derivatiseringsmetoden. Reaksjonane er enkle å gjennomføre, derivatiseringsreagensane er enkelt tilgjengelege, og derivatet får generelt positive GC-MS eigenskapar (Blau, Halket *et al.*, 1993). I silyleringsreaksjonar vert eit reaktivt hydrogen bytta ut med ei silylgruppe, noko som reduserer dipol-dipol interaksjon, aukar flyktigheita og betrar GC-eigenskapane til forbindelsen. Det vanlegaste, og kanskje enklaste silylderivatet er *trimetylsilyl* (TMS), som lenge har vore i bruk (Blau, Halket *et al.*, 1993). I silyleringsreaksjonar vert det reaktive hydrogenet fjerna, og det vert danna ein eter. Trimetylsilyleterar er relativt lite reaktive, og lar seg verken oksidere eller redusere (McMurry 2008).

Den generelle reaksjonen for danning av trialkylsilyl derivat er:



Denne reaksjonen er eit nukleofilt angrep på silisiumatomet, etterfulgt av at den utgåande gruppa forsvinn ut med det reaktive hydrogenet (sjå figur 2.4.1). Det er viktig at den utgåande gruppa kan stabilisere den negative ladinga i transisjonstilstanda, i tillegg til at den må vere lite basisk og ikkje gjennomgå tilbakebinding til silikonatomet (Blau, Halket *et al.*, 1993).

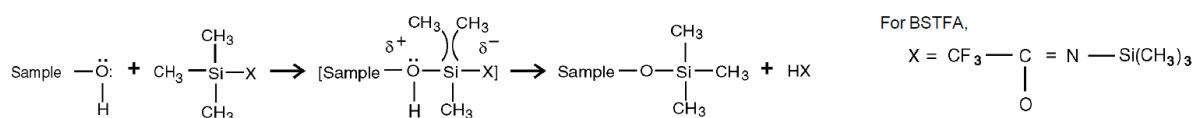


Fig. 2.4.1: Reaksjonsmekanisme for danning av trimetylsilyleter (henta frå sigmaaldrich.com - Adapted frå *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, D.R. Knapp (url 4))

Pyridin er ofte nytta som løysemiddel i silyleringsreaksjonar. Dette på grunn av dei katalytiske eigenskapane til pyridin (Blau, Halket *et al.*, 1993). Sidan danning av transisjonstilstanda (sjå fig.2.4.1) er reversibel, er tilsats av trimetylklorasilan (TMCS) med på å skyve reaksjonen mot produktsida. TMCS fungerer altså som ein katalysator og er med på å auke effektiviteten til silyleringsreaksjonen (Blau, Halket *et al.*, 1993).

2.4.1 Eksperimentelt silylering

To av dei mest brukte silyleringreagensane er BSTFA (N,O-bis(trimetylsilyl)trifluoroacetamid) og MTBSTFA (N-metyl-N-(tert-butyldimetylsilyl)trifluoroacetamid). Schummer *et al.* gjennomførte ein studie kor dei samanlikna desse to reagensane, og kom fram til at

BSTFA fungerte best på sambindingar med sterisk hindring, medan MTBSTFA såg ut til å gjere separasjon av isomera enklare, og fungere betre på sambindingar med høg molvekt (Schummer, Delhomme *et al.*, 2008). Med dette som grunnlag vart BSTFA vald som derivatiseringsreagens for det eksperimentelle arbeidet.

Systemet vart først prøvd ut på ei blanding av fire utvalde fenolar; guaiacol, pyrocatechol, resorcinol og hydroquinon. Strukturen til desse sambindingane er vist i figur 2.4.2.

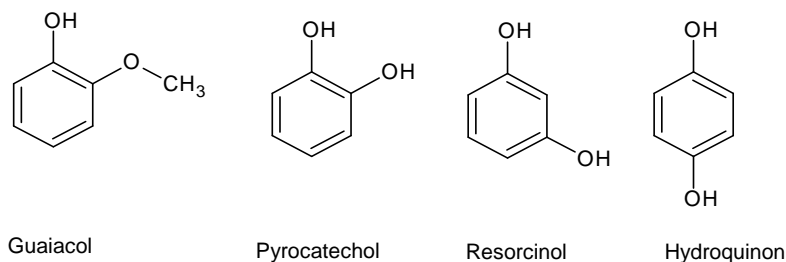


Fig.2.4.2: Struktur til dei fire fenolane som er brukt som standardar for derivatisering

Flytdiagrammet i figur 2.4.3 gjev ei oversikt over dei ulike trinna i opparbeiding og gjennomføring av reaksjonen.

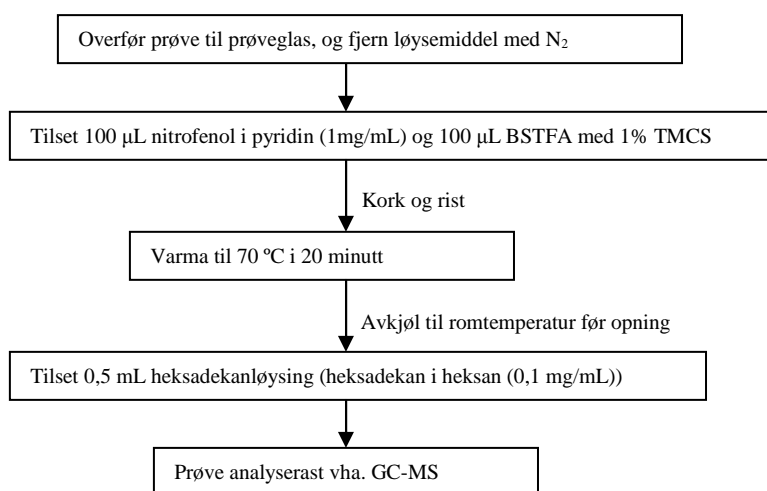


Fig.2.4.3: Flytdiagram for silyleringsprosessen

Prøva vart derivatisert med BSTFA med 1% TMCS i pyridin. TMCS er med på å auke reaktiviteten til BSTFA, og er ein mykje brukt katalysator i silyleringsreaksjonar. Pyridin eignar seg godt som løsemiddel på grunn av at det fungerer som ein HCl-akseptor i silyleringsreaksjonar (Blau, Halket *et al.*, 1993), og vil vere med på å auke effektiviteten til systemet. Som indre standard vart nitrofenol nytta.

Prøva vart varma ved 70 °C i 20 minutt, før den vart avkjølt, og analysert ved hjelp av GC-MS.

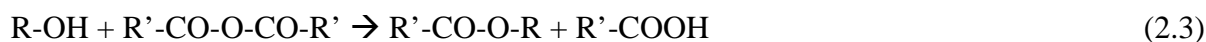
2.5 Acetylering

Blant dei ulike beskyttande gruppene som vart nytta for å beskytte hydroksylgruppa i alkoholar, er acetyl den vanlegaste. Grunnen til dette er relativt enkle reaksjonar i tillegg til at den beskyttande gruppa kan fjernast under milde reaksjonsforhold (Khazaei, Rostami *et al.*, 2010). Dei kromatografiske eigenskapane til polare grupper som amino-, hydroksy- og thiolgrupper vert mykje betre etter acetylering (Blau, Halket *et al.*, 1993). Dessutan kan acetylering vere med på å auke stabiliteten til sambindingar, då ein får beskytta ustabile grupper som hydroksylgrupper, som lett vert utsett for oksidering (Blau, Halket *et al.*, 1993). Ein fordel med acetylering i forhold til silylering er at acetylering ikkje medfører innføring av uorganiske element i sambindinga.

Det finnast tre hovudtypar acetyleringsreagensar, syreanhydrid, syrehalid, og reaktive acylderivat. Syrehalid er meir reaktive, noko som gjer at dei eignar seg for reaksjonar kor til dømes sterisk hindring er eit problem (Blau, Halket *et al.*, 1993). Acetylering med syrehalid krev ein base som tek imot syra som vert danna i reaksjonen (reaksjonslikning 2.2)



I mange tilfelle vil det også tilsettast ei base for å ta imot syre som vert danna ved acetylering med eddiksyreanhydrid (sjå reaksjonslikning 2.3).



Dersom syreanhydrid nyttast, er det enklare å fjerne overskotsreagens, men sidan syreanhydrid er mindre flyktige enn acylhalid er det større sjanse for at dei vil påverke dei meir flyktige derivata i GC-analysen (Blau, Halket *et al.*, 1993).

2.5.1 Eksperimentelt acetylering

I det eksperimentelle arbeidet har både reaksjonar med syrehalid og syre anhydrid vorte prøvd ut. I tillegg har reaksjonar med ulike katalysatorar vorte gjennomført, for å kartlegge kva som

er det beste alternativet når ei meir kompleks blanding av fenolar skal acetylerast. Alle reaksjonar vart først prøvd ut på ei standardblanding beståande av pyrocatechol, resorcinol, hydroquinon og guaiacol (sjå figur 2.4.2 for struktur). Resultatet av desse acetyleringsreaksjonane vart vurdert, og i dei tilfella kor acetylering av standardfenolane var vellukka, vart systemet prøvd ut på biooljar. I dei fleste tilfella vart etylacetat føretrekt for ekstrahering av esterane. Dette på grunn av at etylacetat er polart nok til at også ureagert fenol vil verte ekstrahert, noko som gjer det enklare å avgjere kor effektiv den utprøvde acetyleringmetoden er, då eventuelle restar av fenol vil vere tilstade i produktet.

2.5.1.1 Acetylering med eddiksyreanhydrid og eddiksyre

I "Handbook of derivatization" (Blau, Halket *et al.*, 1993) vert acetylering med eddiksyreanhydrid og eddiksyre omtala som ei av dei mest brukte acetyleringsprosedyrene. Årsaka til dette er at det er ein forholdsvis enkel reaksjon å gjennomføre, og reagensane er enkle å få tak i.

Prøva vart løyst i kloroform. Deretter tilsettast eddiksyreanhydrid og eddiksyre, før prøva acetylerast ved å varme løysinga ved 50 °C i 18 timar.

I metodebeskrivinga vert produktet tatt opp i kloroform fasa, som vert isolert på rotavapor. På grunn av at det er fare for kontaminering dersom ein skal ta opp produktet i kloroform fasa, isolert på rotavapor, vart ei anna isoleringsmetode brukt. Vatn vart tilsett for å hydrolysere overskotsreagens, og den organiske fasa vart ekstrahert med etylacetat før den vart tørka med MgSO₄. Løysmiddel vart fjerna på rotavapor. Produktet vart løyst i DCM før analyse på GC-MS.

2.5.1.2 Acetylering med *p*-toluensulfonylchlorid

Khazaei *et al.* (2010) beskriv ei metode kor ein nyttar *p*-toluensulfonylchlorid som katalysator for acetylering av alkoholar, fenolar og amin utan løysmiddel.

Eddiksyreanhydrid, *p*-toluensulfonylchlorid og prøva blandast. Løysinga settast på røring i spesifisert tid (Khazaei, A *et al.* 2010). Etylacetat vart brukt undervegs i reaksjonen for å få spylt reagensar ned frå halsen og veggane på rundkolben.

Reaksjonstida for acetylering med *p*-TsCl som katalysator er 80 minutt under løysemiddelfri forhold (Khazaei, Rostami *et al.*, 2010). Sidan det er meir sterisk hindring ved acetylering av guaiacol og pyrocatechol, vart det antatt at reaksjonstida for acetylering av standardblandinga av fenolar ville vere noko lenger. På grunn av usikker reaksjonstid vart det tatt ut stikkprøver for analyse på GC-MS undervegs, og reaksjonen fekk stå i høvesvis 24 timar for standardfenolane, og 48 timar i forsøk gjennomført med olje. Etter enda reaksjon tilsettast 10% vandig NaOH, før produktet ekstraherast med etylacetat. Det organiske laget tørkast med MgSO₄, før løysemiddel fjernast på rotavapor. Produktet løysast i etylacetat før analyse på GC-MS (sjå også figur 2.5.1).

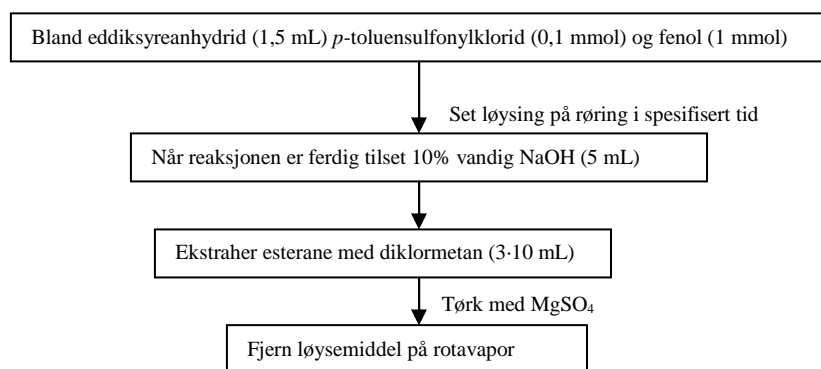


Fig.2.5.1: Flytdiagram for acetylering med *p*-TsCl (Khazaei, A *et al.* 2010)

2.5.1.3 Acetylering med ZrOCl₂·8H₂O

Ghosh *et al.* beskriv ei metode kor ein nyttar zirkoniumsalt som katalysator under løysemiddelfri forhold (Ghosh *et al.* 2004). Denne derivatiseringsmetoda er godt utprøvd, blant anna på ulike fenolar, og gjev gode utbytter på kort reaksjonstid. Metoden kan gjennomførast både med og utan løysemiddel, utan at dette påverkar utbyttet i særleg grad (Ghosh *et al.* 2004).

Reaksjonen skal eigentleg gjennomførast utan løysemiddel, men på grunn av vanskar med å få løyst standardfenolane, vart desse og zirkoniumsaltet løyst i acetonitril før acetylering. Til denne blandinga tilsettast acetylchlorid på røring ved romtemperatur. Etter enda reaksjon vert blandinga fortynna med diklormetan, deretter vaska med saltlake, metta vandig NaHCO₃ og H₂O. Det organiske laget tørkast med MgSO₄, og konsentrerast til tørrleik. I metodebeskrivinga skal råproduktet filtrerast gjennom silicakolonne, eller krystalliserast før analyse på GC-MS. For å få mest mogleg samanliknbare resultat vart råproduktet behandla på

same måte som i dei andre acetyleringsforsøka, det vil seie at det vart løyst i etylacetat før det vart analysert på GC-MS. Figur 2.5.2 gjev ei oversikt over gjennomføring av reaksjonen.

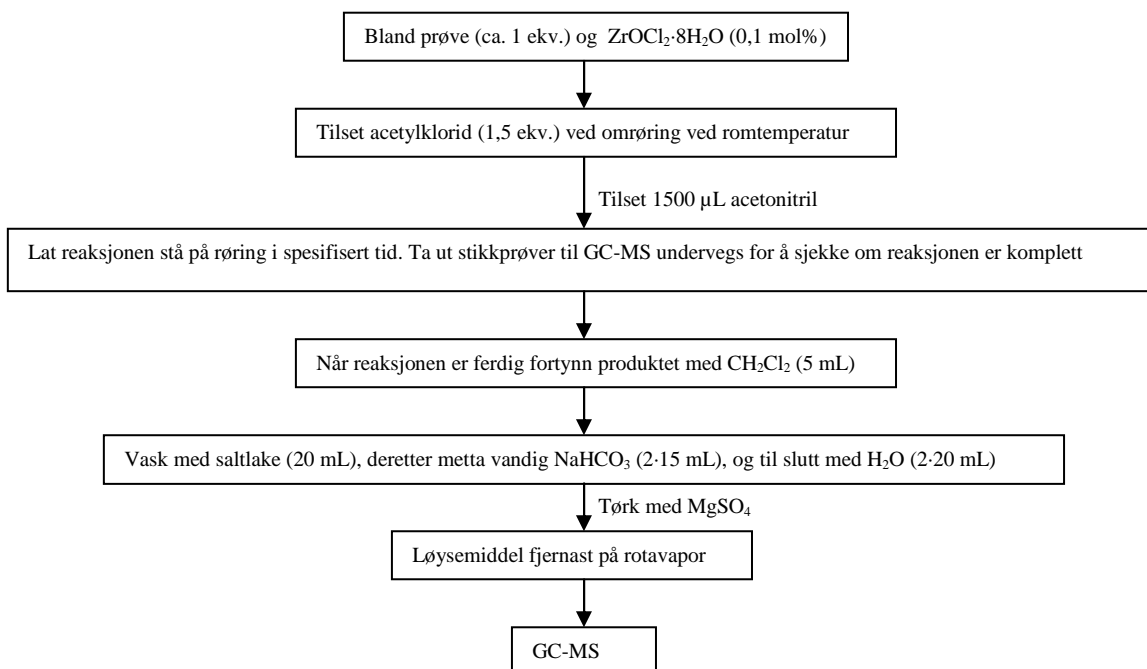


Fig.2.5.2: Flytdiagram for acetylering med $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ som katalysator (Ghosh *et al.* 2004)

2.5.1.4 Acetylering med DMAP og eddiksyreanhydrid/acetylchlorid

Ei mykje brukt acetyleringsmetode er den beskrive av Höfle og Steglich (Höfle og Steglich 1969), kor *N,N*-dimetyl-4-aminopyridin (DMAP) nyttast som katalysator saman med eddiksyreanhydrid. I følgje artikkelen er DMAP ein mykje meir effektiv katalysator enn til dømes pyridin, som er mykje brukt i acetylering. For å binde syra som vert danna i reaksjonen tilsettast trietylamin (Höfle og Steglich, 1969).

Reaksjonen er antatt å skje etter følgjande mekanisme (henta frå Xu, Held *et al.*, 2005)

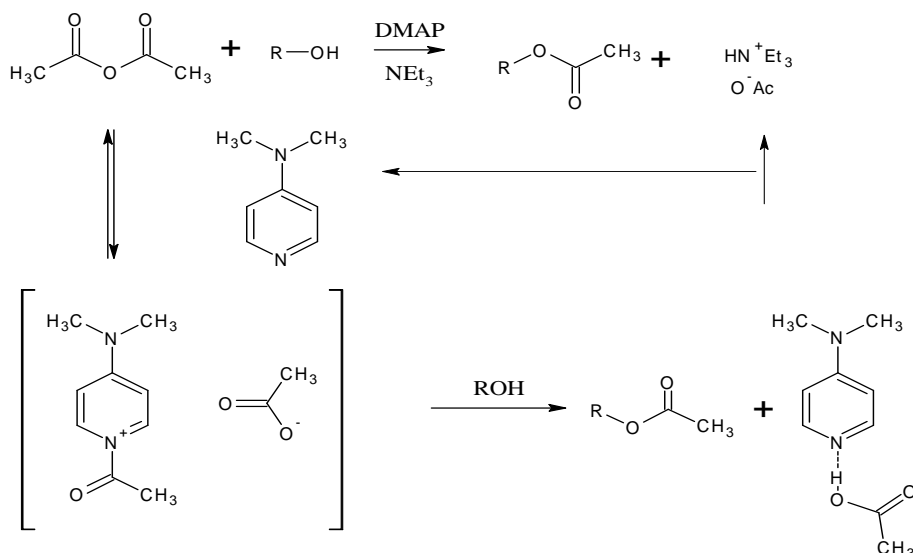


Fig. 2.5.3: Reaksjonsmekanisme for reaksjon med DMAP/eddiksyreanhydrid (henta frå Xu, Held et al., 2005)

Prøva som skal analyserast løysast i kloroform. Deretter tilsettast eddiksyreanhydrid, trietylamin og DMAP, før løysinga settast på røring til alt er løyst. Reaksjonstida varierer, men for komplekse blandingar som biooljar, bør reaksjonen få gå i minst fem minutt. Deretter avkjølast reaksjonsblandinga til 0 °C før hydrolyse med metta vandig NaHCO₃. Lat reaksjonen stå på røring i 15 minutt før esterane ekstraherast med etylacetat. MgSO₄ tilsettast for å fjerne eventuelle restar av vatn, før løysemiddelet fjernast på rotavapor. Delar av produktet vert tatt ut for IR, medan resten løysast i etylacetat før analyse på GC-MS.

I alle tilfella er molvekta til fenol lagt til grunn for å gje eit overslag av stoffmengd fenolar i olja. Dette vil sikre overskot av reagens og katalysator, då olja stort sett inneheld sambindingar med høgare molvekt enn fenol.

Flytdiagrammet i figur 2.5.4 gjev ei oversikt over korleis reaksjonen med DMAP som katalysator vart gjennomført.

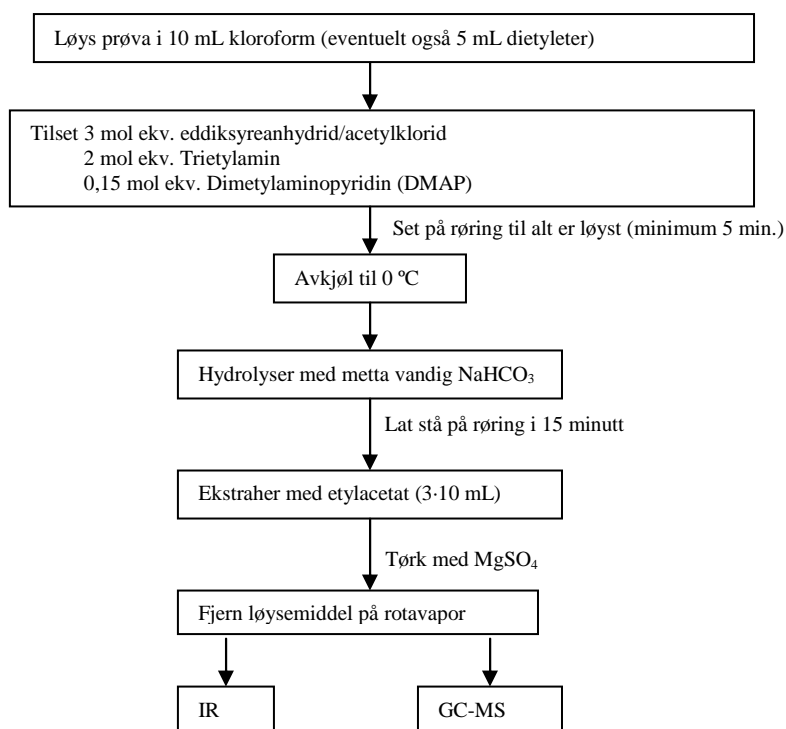


Fig.2.5.4: Flytdiagram for acetylering med DMAP (Höfle og Steglich 1969)

2.6 Vilkår for forsøka

Dei ulike forsøka er delt inn i tre forsøksseriar. I forsøksserie 1 vart det gjennomført analyse av uderivatiserte fenolar i biooljar ved hjelp av analyse på GC-MS. I forsøksserie 2 vart dei same biooljane analysert, men denne gangen ved hjelp av silylering. I den siste forsøksserien vart det lagt vekt på å finne ein acetyleringmetode som er effektiv på biooljane frå LtL-prosessen, men produkta vart analysert på same måte som i dei to første forsøksseriane, og resultatet er såleis med på å stadfeste identiteten til sambindingar funne i forsøksserie 1 og 2.

I alle forsøksseriane er heksadekan brukt som indre standard. Heksadekan er vald på grunn av at den er relativt inert, og vil ikkje reagere med sambindingar i prøva. I tillegg er retensjonstida på GC-MS analyse passende, det vil seie den eluerer etter at dei fleste fenolane har eluert, og fungerer som ein kontrollparameter for reaksjonen. I tillegg vil ikkje heksadekan verte påverka av eventuelle derivatiseringsreagensar, og kan brukast for eventuell kvantifisering.

2.6.1 Forsøksserie 1

Fem oljar frå lignin 416 (Aa, Ab, Ac, Ad og AdII) vart analysert utan vidare opparbeiding. Oljane vart løyst i etylacetat, indre standard vart tilsett, og prøvene vart analysert med GC-MS. Heksadekan er brukt som indre standard i analysen av uderivatiserte fenolar.

- Forsøk 1A: analyse av olje Aa uderivatisert
- Forsøk 1B: analyse av olje Ab uderivatisert
- Forsøk 1C: analyse av olje Ac uderivatisert
- Forsøk 1D: analyse av olje Ad uderivatisert
- Forsøk 1E: analyse av olje AdII uderivatisert

Olje Aa og Ac er produsert med etanol som løysemiddel, medan olje Ab, Ad og AdII er produsert med vatn som løysemiddel (sjå 2.1 for beskriving av produksjon av oljar).

2.6.2 Forsøksserie 2

For å stadfeste at den valde silyleringsmetoden er effektiv, vart den først prøvd ut på ei standardblanding som inneheld guaiacol, pyrocatechol, resorcinol og hydroquinon.

På grunn av dei dårlege GC-eigenskapane til fenolar vart dei same oljane som i forsøksserie 1 silylert, og analysert etter silylering. Dette for å kunne stadfeste identifikasjonen av fenolar funne i forsøksserie 1, i tillegg til å prøve å identifisere sambindingar som ikkje var synlege i forsøksserie 1 (metode for silylering er beskrive i 2.4.1).

- Forsøk 2A: analyse av olje Aa etter silylering
- Forsøk 2B: analyse av olje Ab etter silylering
- Forsøk 2C: analyse av olje Ac etter silylering
- Forsøk 2D: analyse av olje Ad etter silylering
- Forsøk 2E: analyse av olje AdII etter silylering

I denne forsøksserien er både heksadekan og nitrofenol nytta som indre standard.

2.6.3 Forsøksserie 3

Dei ulike acetyleringsmetodane vart først testa ut på ei fenolblanding, som inneheldt pyrocatechol, resorcinol, hydroquinon og guaiacol. Dei katalysatorane som fungerte på standarden vart prøvd ut på oljar. Sidan resultat frå forsøksserie 1 og 2 viste at oljar produsert med vatn som løysemiddel gav reinare spekter ved analyse på GC-MS, og såleis var enklast å bruke for å vurdere effektiviteten til katalysatoren, vart i hovudsak olje Ad (og AdII) nytta. Olje AdII er laga med dei same reaksjonsforholda som Ad, då olje Ad vart brukt opp før forsøksserien var ferdig.

For å teste korleis val av acetyltdonor og konsentrasjonsgradienten påverkar acetylering med DMAP som katalysator, er det gjennomført ei rekke forsøk kor desse parametranne varierte.

- I forsøk 3A er olje AdII acetyllert med *p*-TsCl
- I forsøk 3B er olje AdII acetyllert med DMAP som katalysator og eddiksyre som acetyltdonor
- I forsøk 3C er olje AdII acetyllert med DMAP som katalysator og acetylklorid er nytta som acetyltdonor Dette for å sjå korleis val av acetyltdonor påverka effektiviteten til DMAP som katalysator.

Som tidlegare nemnt er stoffmengd fenolar i olja basert på molvekt til fenol sjølv (94,11 g/mol). Sidan olja stort sett inneheld substituerte fenolar med høgare molvekt er det venta at dette vil gje overskot av reagensar. Dette overskotet av reagens og katalysator vil mest sannsynleg prege spekteret ved analyse på GC-MS. Derfor vart det gjennomført ein forsøksserie kor mengda olje varierte, for å sjå korleis dette påverka resultatet.

- I forsøk 3D er stoffmengd reagensar rekna ut frå at gjennomsnittsmolvekt for sambindingane i olja er lik molvekta til fenol (94,11).
- I forsøk 3E er stoffmengd reagensar rekna ut frå at gjennomsnittsmolvekt til sambindingane i olja er fem gangar høgare enn molvekt til fenol.
- I forsøk 3F er stoffmengd reagensar rekna ut frå at molvekt til sambindingane i olja er det doble av molvekta til fenol.
- I forsøk 3G er stoffmengd reagensar rekna ut frå at molvekt til sambindingane i olja er fire gangar høgare enn molvekta til fenol.

For å prøve ut effektiviteten til DMAP som katalysator, vart det også gjennomført nokre forsøk på olje Ac, som er ei meir kompleks blanding av sambindingar. Også her ligg molvekt fenol til grunn for utrekning av stoffmengder i forsøk 3H, medan det i forsøk 3I er antatt at den gjennomsnittlege molvekta til sambindingane i bioolja er fem gongar høgre enn molvekta til fenol.

3. Resultat

Det vil verte lagt fram nokre representative kromatogram frå analyser på GC-MS i tillegg til at dei identifiserte sambindingane er samla i tabellar. For ei fullstendig oversikt over gasskromatogramma og massespektera til dei identifiserte sambindingane blir det vist til vedlegg A og B. Det er lagt vekt på å identifisere dei viktigaste toppane i GC-kromatogramma, men dersom ei sambinding er venta å finnast i ei prøve, har det vorte leita også blant toppar av lågare intensitet for å påvise sambindinga.

Sidan massespektera til dei ulike isomerane av same sambinding er såpass like, er det vanskeleg å gje ein sikker identifikasjon av kvar isomer. Derfor vert isomerane presentert ilag i tabellane, med dei ulike retensjonstidene.

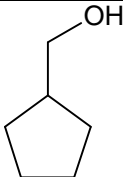
To ulike program vart testa for GC-MS analysen. Sidan det viste seg at få eller ingen fenolar eluerte mellom 40 og 50 °C, er program 2 nytta i alle høver kor GC-MS er brukt.

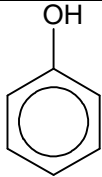
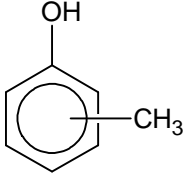
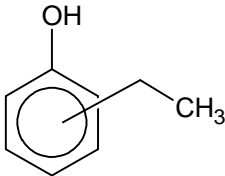
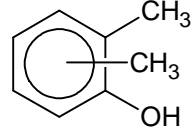
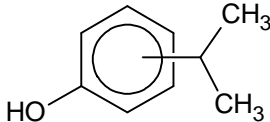
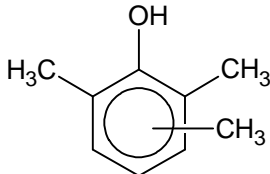
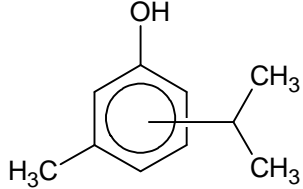
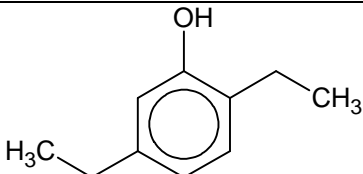
Det er verdt å merke seg at analysen av olje AdII både i forsøksserie 1 og 2 er utført etter at det vart gjort nokre utskiftingar i GC-MS-apparaturen, så retensjonstidene for identifiserte sambindingar kan avvike noko frå dei andre oljane.

3.1 Forsøksserie 1

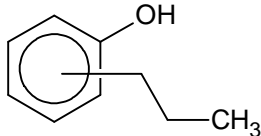
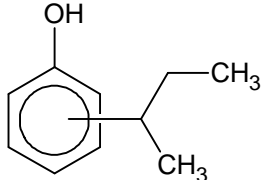
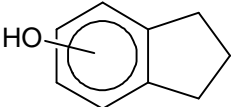
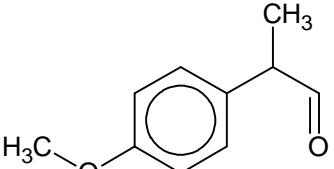
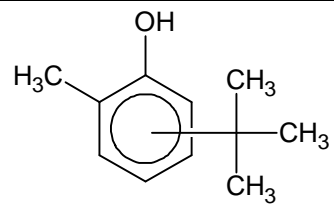
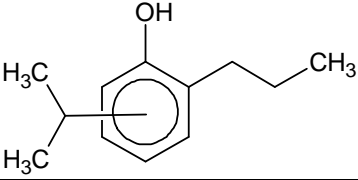
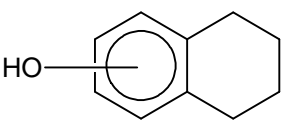
I denne forsøksserien vart dei ulike biooljane analysert utan noko vidare derivatisering. Sidan fenolar er såpass polare eignar dei seg ikkje spesielt godt for analyse på GC-MS, då dei gjev dårleg kromatografisk separasjon. For å stadfeste identiteten til sambindingane funne i denne forsøksserien, har resultata frå forsøksserie 1 og 2 vorte samanlikna, og i dei tilfella kor sambindinga er funne også i forsøksserie 2, reknast identifikasjonen som sikker.

Tab.3.1: Struktur til sambindingar identifisert i biooljar Aa, Ab, Ac, Ad og AdII

Nr.	Struktur	M ⁺	Retensjonstid i dei ulike oljane (min)				
			Aa	Ab	Ac	Ad	AdII
1		(100)		5.10		5.09	5.14

Nr.	Struktur	M ⁺	R.T (min) Aa	R.T (min) Ab	R.T (min) Ac	R.T (min) Ad	R.T (min) AdII
2		94		6.45		6.43	6.47
3		108	8.27	7.86	8.31	7.83	7.84
				8.22			
4		122	9.45	9.92	9.47	9.95	9.88
				9.97			
5		122		9.61		9.59	9.57
				10.42		10.41	10.11
							10.37
6 ¹	C3 alkylsubstituert fenol – tentativ struktur 	136	10.35	11.04	10.37	11.03	10.99
			11.07	11.23	11.10	11.22	11.17
			11.14		11.16		
7		136				11.74	11.69
8		150	12.00		12.02		
			12.54		12.73		
			12.71				
9		150	11.63		11.65		

¹ Kan og vere etyl-metyl fenol

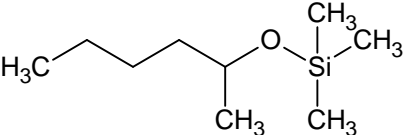
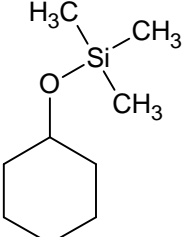
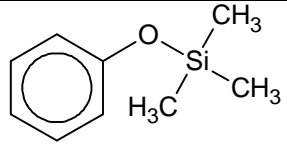
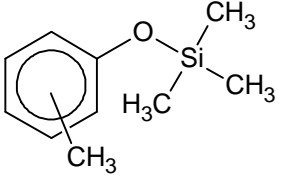
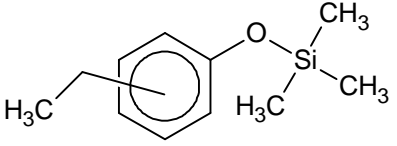
Nr.	Struktur	M ⁺	R.T (min) Aa	R.T (min) Ab	R.T (min) Ac	R.T (min) Ad	R.T (min) AdII
10		136		11.57		11.55	11.50
11	C4 substituert alkylfenol – tentativ struktur: 	150		12.77			12.70
12		134		13.01		13.00	12.94
13	Usikker id: 	164	13.14		13.17		
			13.32		13.34		
			13.40		13.42		
14		164	14.31		14.33		
15	C6 alkylsubstituert fenol - tentativ struktur: 	178	14.40		14.41		
			14.57		14.59		
ISTD	C ₁₆ H ₃₄	226	16.99	16.97	17.01	16.95	
16	Tentativ struktur 	148		15.10		15.08	15.00

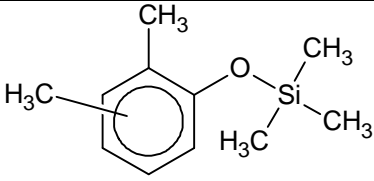
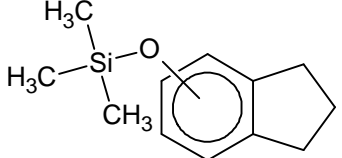
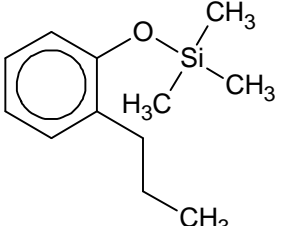
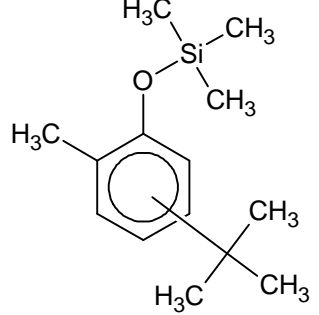
3.2 Forsøksserie 2

Oljane frå forsøksserie 1 er analyserte etter silylering, noko som reduserer polariteten til fenolane, og gjev betre kromatografiske eigenskapar. Massespektera viser stabile molekylære ion, og er typisk dominert av topp for $M^+ - 15$ frå tap av metylgruppe frå trimetylsilylgruppa. Topp ved m/z 73 kjem frå trimetylsilyl, og stadfestar at sambindinga er silylert.

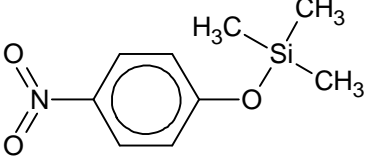
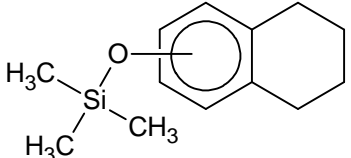
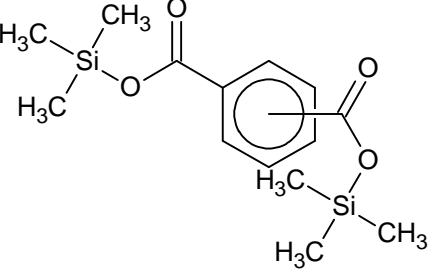
Som tabellen viser inneheld dei silylerte oljane ein del sambindingar som ikkje er sikkert identifisert. Dette gjeld særleg i forsøk 2A og 2C. Oljar Aa og Ac, som er danna i eit miljø som inneheld etanol, inneheld ei rekke sambindingar som det var vanskeleg å avgjere strukturen til. I ein del tilfelle er det føreslått ein mogleg struktur til sambindinga, basert på massespekteret, medan det i andre tilfelle berre er dei funksjonelle gruppene som er identifisert.

Tabell 3.2: Struktur til sambindingar i olje Aa, Ab, Ac og Ad identifisert ved silylering

Nr.	Struktur	M^+ (m/z)	Retensjonstid ulike silylerte oljar (min)				
			Aa	Ab	Ac	Ad	AdII
17		174	5.61		5.54		
18		172	7.10	7.10		7.04	6.86
2		166	7.97	7.96	7.91	7.91	7.72
3		180	9.43	9.41	9.38	9.38	9.18
			9.61	9.59	9.56	9.56	9.36
			9.79	9.77	9.74	9.74	9.54
4		194	10.64	10.61	10.60	10.60	10.39
			11.08	11.05	11.03	11.04	10.83
			11.37	11.33	11.32	11.32	11.11

Nr.	Struktur	M ⁺	R.T (min) Aa	R.T (min) Ab	R.T (min) Ac	R.T (min) Ad	R.T (min) AdII	
5		194	11.14	10.85	11.09	10.84	10.63	
			11.10			11.10	10.88	
			11.55			11.55	11.51	
			11.73			11.73		
19	Silylert fenol, med ei metoksygruppe, mest truleg for polar til å vise uderivatisert. Passar ikkje med verken nr. 6, 7 eller 10 (ingen viser M ⁺ -31)	208	11.99	12.50	11.95	12.43	12.33	
			12.22	12.55		12.17	12.50	12.60
			12.44			12.39	12.56	
20 ²	Lik sambinding som 19 men med ei metylgruppe ekstra. Altså silylert fenol med metoksygruppe. Mest truleg for polar til å vise uderivatisert. Passar verken m/ sambinding 8, 9 eller 11 (ingen viser M ⁺ -31)	222	13.27		13.22	13.49		
			13.39				13.34	
			13.53				13.48	
			13.87				13.82	
12		206		14.26		14.27	14.02	
10		208		12.82		12.83	12.60	
14		236	14.91		14.85			
ISTD	C ₁₆ H ₃₄	226	17.07	16.99	17.00	17.03		

² Varierernde intensitet på M⁺ i nokon tilfelle er det BT i massespekteret

Nr.	Struktur	M ⁺	R.T (min) Aa	R.T (min) Ab	R.T (min) Ac	R.T (min) Ad	R.T (min) AdII
ISTD		211		14.67		14.69	14.44
16	Tentativ struktur: 	220		14.83		14.84	
21	Silylert fenol med metoksygruppe	236	14.67		14.62		
22	Tentativ struktur: 	310	16.21		16.15		

3.3 Forsøksserie 3

I ei rekke innleiande forsøk vart dei ulike acetyleringsmetodane testa på ei standardblanding som inneheldt guaiacol, pyrocatechol, resorcinol og hydroquinon.

Deretter vart enkelte metodar prøvd ut på oljar, både laga med vatn og etanol som løysemiddel.

3.3.1 Acetylering av standardfenolar

For å teste effektiviteten til dei ulike acetyleringsmetodane, vart dei prøvd ut på ei blanding som inneheldt cirka like stoffmengder av fire fenolar; guaiacol, pyrocatechol, resorcinol og hydroquinon.

3.3.1.1 Acetylering med eddiksyreanhydrid og eddiksyre

Kromatogram frå analyse på GC-MS etter acetylering med eddiksyre og eddiksyreanhydrid viser at denne metoden ikkje har fungert, då acetyleringa ikkje er fullstendig i nokon av parallellane. Basetoppen i spekteret er ved 11.09 minutt (sjå figur 3.3.1) og ser ut til å vere delvis acetylert pyrocatechol.

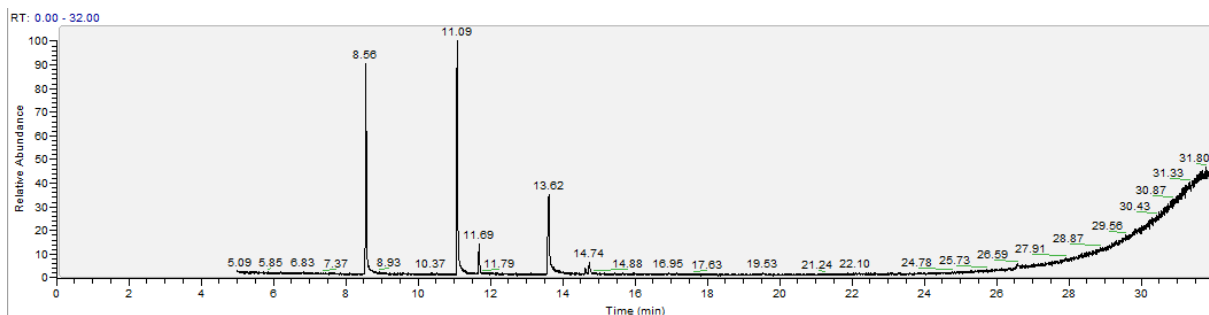


Fig.3.3.1: GC-MS TIC kromatogram for acetylering av standardblanding med eddiksyreanhydrid og eddiksyre

Tab.3.3.1: Identifiserte sambindingar og retensjonstid

Retensjonstid (min)	8.56	11.09	11.69	13.62
Sambinding	Uderivatisert guaiacol	Silylert pyrocatechol	Silylert guaiacol	Silylert resorcinol/hydroquinon

Den andre klare toppen i kromatogrammet er uderivatisert guaiacol. Ut frå massespekteret av toppen etter 13.62 minutt ser det ut til at det kan ha vore koelusjon av silylert resorcinol og hydroquinon. Der er ikkje antydning til uderivatiserte benzendiol i kromatogrammet.

Sidan acetylering av standardfenolane ikkje var fullstendig, er det grunn til å tru at metoda ikkje er effektiv nok til å fungere på dei komplekse oljane frå LtL-prosessen, og systemet er derfor ikkje prøvd ut på oljar.

3.3.1.2 Acetylering med *p*-toluensulfonylchlorid

Kromatogram frå analyse av stikkprøver viser at reaksjonen ikkje er fullstendig etter 6 timar, men etter 23 timar er alle fenolane i standardblandinga fullstendig acetylert. Kromatogrammet

i figur 3.3.2 viser dei fire acetylte sambindingane, men ingen spor av ureagerte fenolar, noko som stadfestar at acetyleringa har vore vellukka.

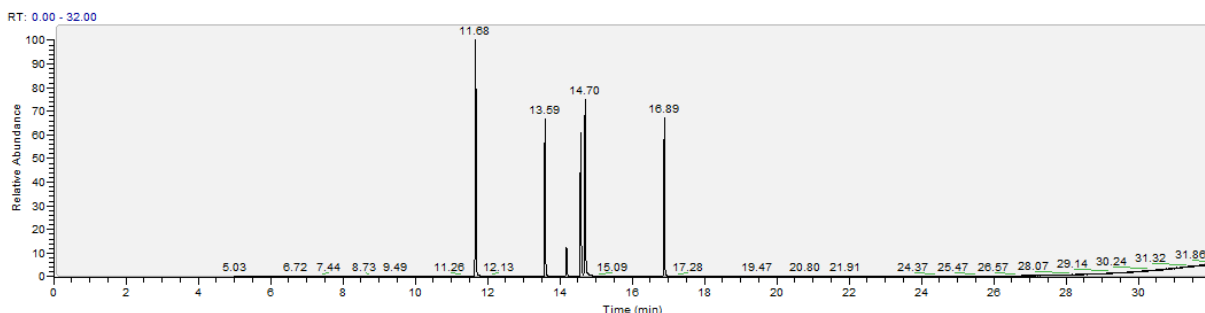


Fig.3.3.2: GC-MS TIC kromatogram frå analyse av acetylt standardfenolblanding

Tab. 3.3.2: Retensjonstid til dei ulike acetylte standardfenolane

Retensjonstid (min)	Sambinding
11.68	2-Metoksy- fenyl acetat (acetylt guaiacol)
13.59	1,2-Benzendiol diacetat (acetylt pyrocatechol)
14.19	<i>p</i> -Toluensulfonylchlorid (katalysator)
14.58	1,3-Benzendiol diacetat (acetylt resorcinol)
14.70	1,4-Benzendiol diacetat (acetylt hydroquinon)
16.89	Heksadekan (indre standard)

På trass av den lange reaksjonstida, vart systemet prøvd ut på olje AdII (forsøk 3A).

3.3.1.3 Acetylering med $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ under løysemiddelfri forhold

Gasskromatogrammet for acetyleringa av standardfenolar med zirkoniumsaltet (Sjå fig.3.3.3) viser at reaksjonen ikkje er fullstendig. Sjølv om basetoppen i spekteret er acetylt guaiacol, inneheld prøva tydeleg også ureagert guaiacol og minst ein benzendiol som ikkje er fullstendig acetylt (sjå tab.3.3.3)

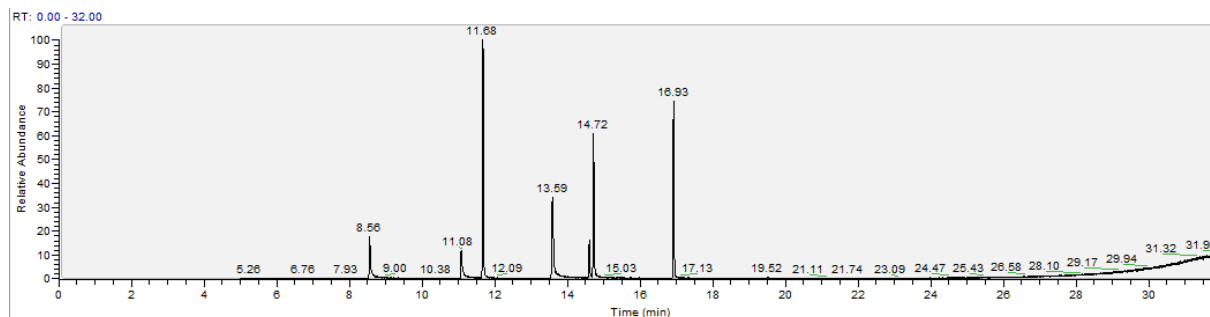


Fig.3.3.3: GC-MS TIC kromatogram frå analyse av standardfenolar etter acetylering med $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Tab.3.3.3: Acetylering med $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ - identifiserte sambindingar og retensjonstid

Retensjonstid (min)	Sambinding
8.56	Uderivatisert guaiacol
11.08	Delvis acetykert benzendiol
11.68	2-Metoksyfenylacetat (acetykert guaiacol)
13.59	1,2-Benzendioldiacetat (acetykert pyrocatechol)
14.61	1,3-Benzendioldiacetat (acetykert resorcinol)
14.72	1,4-Benzendioldiacetat (acetykert hydroquinon)
16.93	Heksadekan (indre standard)

Sidan produktet også inneheld uderivatisert guaiacol, tyder det på at katalysatoren ikkje er særleg effektiv og systemet vart derfor ikkje prøvd ut på biooljane.

3.3.1.4 Acetylering med dimetylaminopyridin (DMAP)

Acetylering av standardfenolane med DMAP vart gjennomført både med eddiksyreanhydrid og acetylklorid som acetyl donor. Acetylklorid er meir reaktiv enn eddiksyreanhydrid, og det kan tenkast at den vil auke effektiviteten til systemet. For å samanlikne desse reagensane vart reaksjonen gjennomført under like tilhøve, og det vart tatt ut stikkprøver etter 2, 5 og 10 minutt for å kunne få eit overblikk over reaksjonsforløpet og kor effektivt systemet er. Resultat frå GC-MS-analysen viser at det var liten skilnad på effektiviteten av desse reagensane. I begge tilfelle vart standardfenolane fullstendig acetykert med korte reaksjonstider. Kromatogram av prøver tatt ut etter 2 minutt viser at acetyleringa allereie er fullstendig (sjå figur 3.3.4). Dette gjaldt for begge systema.

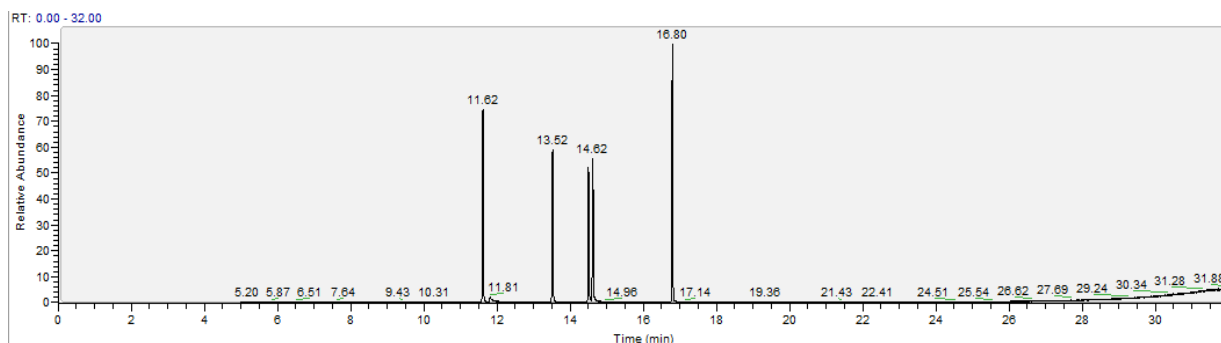


Fig.3.3.4: GC-MS TIC kromatogram frå analyse av stikkprøve tatt ut etter 2 minutt, ved acetylering av standardfenolar med eddiksyre og eddiksyreanhydrid

Tab.3.3.4: Retensjonstid til fenolar i standard etter acetylering

Retensjonstid (min)	Sambinding
11.62	2-Metoksy-fenyl acetat (acetykert guaiacol)
11.81	DMAP (katalysator)
13.52	1,2-Benzendiol diacetat (acetykert pyrocatechol)
14.51	1,3-Benzendiol acetat (acetykert resorcinol)
14.62	1,4-Benzendiol acetat (acetykert hydroquinon)
16.80	Heksadekan (ISTD)

Uavhengig av om eddiksyreanhydrid eller acetylchlorid vert nytta, ser dette ut til å vere den mest effektive acetyleringsmetoden av dei som er prøvd ut.

3.3.2 Acetylering av olje AdII

Dei systema som fungerte på standardblandinga vart prøvd ut på olje AdII, for å sjå om nokre av dei er effektive nok til å acetylere fenolane i dei komplekse biooljane.

3.3.2.1 Forsøk 3A - acetylering med *p*-toluensulfonylchlorid

Ved acetylering av standardfenolane viste det seg at dette var ein langsam reaksjon. Reaksjonen fekk derfor stå i 48 timar, og det vart tatt ut prøver undervegs for å sjekke reaksjonsforløpet. Etter 48 timar viser spekteret framleis at det er ureagert fenol i olja. Reaksjonstider på over 48 timar er lite gunstige med tanke på kommersiell bruk, så reaksjonen vart avslutta.

Gasskromatogrammet for dette forsøket er sterkt dominert av topp for katalysator, men også for heksadekan (indre standard), noko som kompliserer analysen av sambindingar i olja då desse forsvinn i baselinja (sjå vedlegg A.3.8). Nokre sambindingar er likevel identifisert, og etter 48 timar viser spekteret at prøva blant anna inneheld ureagert metylfenol, noko som stadfestar at metoden er lite effektiv.

3.3.2.2 Acetylering av AdII med DMAP (forsøk 3B og 3C)

Sidan biooljane er meir komplekse enn standardblandinga av fenolar, vart det antatt at reaksjonen kanskje ville vere meir effektiv dersom acetylklorid vart brukt. Reaksjonen vart derfor gjennomført både med eddiksyreanhydrid (3B), og med acetylklorid (3C) som acetyltdonor. Dei acetylerde oljane vart analysert på GC-MS og ein del sambindingar vart identifisert. Desse er samla i tabell 3.3.6 saman med sambindingar identifisert i olje Ac og Ad etter acetylering.

Det er store likskapar mellom gaskromatogramma frå forsøk 3B og 3C (sjå vedlegg A.3.9 og A.3.10), og i begge tilfelle såg det ut til at alle fenolar var acetylerde. Sidan identifikasjon ved hjelp av GC-MS ikkje er eintydig, vart produkta analysert ved hjelp av IR for å stadfeste om der var restar av uderivatiserte fenolar. Dersom acetyleringa ikkje er fullstendig vil det syne att ved IR-spektroskopi, då spekteret vil innehalde ein topp med bølgetal karakteristisk for O-H bindinga.

Spekteret i figur 3.3.5 viser tydeleg at før acetylering inneheldt olja hydroksylgrupper, då den karakteristiske toppen for O-H-strekk er synleg ved ca. 3300 cm^{-1} . Figur 3.3.6 viser spekter av olja acetylerde med DMAP og acetylklorid. Her er den karakteristiske toppen ved 3300 cm^{-1} vekke, noko som stadfestar at alle fenolane har blitt derivatisert. Dette var også tilfelle for acetylering med DMAP og eddiksyreanhydrid (sjå vedlegg C.2.2).

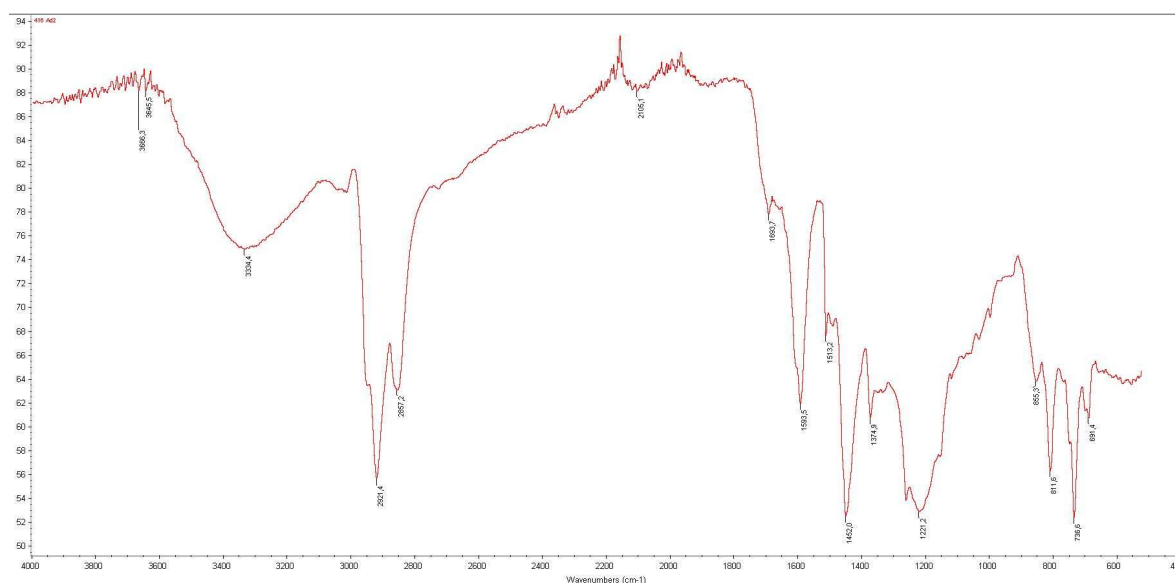


Fig.3.3.5: IR-spekter av olje AdII

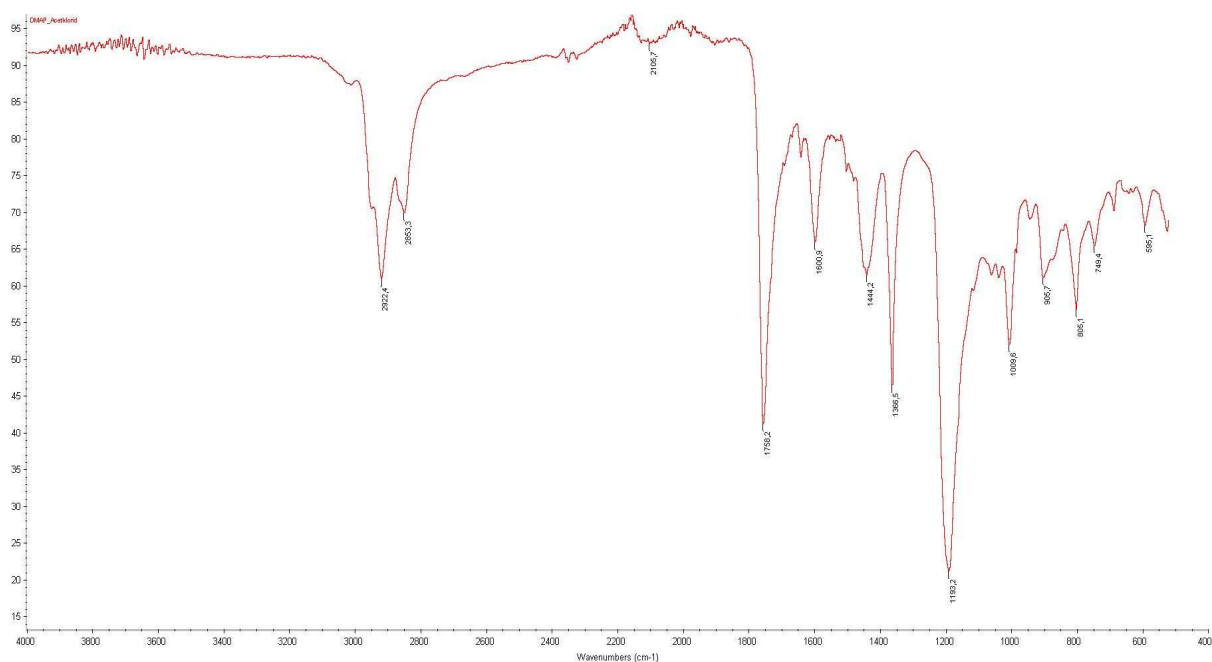


Fig.3.3.6: IR-spekter av olje AdII acetylerert med DMAP/acetylklorid (forsøk 3C)

Tabell 3.3.5 gjev ei oversikt over dei ulike funksjonelle gruppene som er påvist i forsøka på acetylering av olje AdII og Ac.

Tab.3.3.5: Resultat frå IR-analyse av olje Ac og AdII før og etter acetylering

Prøve	Bølgjetal (cm ⁻¹)	Kommentar	Funksjonell gruppe
AdII	3334	Breitt band	O-H
	2921, 2857	2 skarpe toppar	Alifatisk C-H
	1452		-CH ₂ - og -CH ₃
AdII DMAP/Ac ₂ O (Forsøk 3B)	2922, 2854	2 skarpe toppar	Alifatisk C-H
	1757	Skarp topp	C=O (ester)
	1443		-CH ₂ - og -CH ₃
	1193	Skarp topp	C-O (ester)
AdII DMAP/Acet.kl (Forsøk 3C)	2922, 2853	2 skarpe toppar	Alifatisk C-H
	1758	Skarp topp	C=O (ester)
	1444		-CH ₂ - og -CH ₃
	1193	Skarp topp	C-O (ester)
Ac	3346	Breitt band	O-H
	2959, 2926, 2869	3 skarpe toppar	Alifatisk C-H
	1453,		-CH ₂ - og -CH ₃
	1000	3 toppar	
Ac (Forsøk 3H)	2959, 2927, 2870	3 toppar	Alifatisk C-H
	1758	Skarp topp	C=O (ester)
	1205	Skarp topp	C-O (ester)
Ac (Forsøk 3I)	2958, 2926, 2869	3 skarpe toppar	Alifatisk C-H
	1759	Skarp topp	C=O (ester)
	1204		C-O (ester)

Analyse av IR-spekter er basert på Williams og Fleming, 2008.

Som vi ser i tabellen over innhold verken olje Ac eller AdII hydroksylgrupper etter acetylering med DMAP. Det ser altså ut til at metoden fungerer, også på dei komplekse oljane.

3.3.3 Konsentrasjonseffekta i acetyleringsreaksjon med DMAP

I desse forsøka varierte forholdet mellom stoffmengd reagensar og prøve (olje Ad) med tanke på å sjå korleis konsentrasjonsgradienten påverka resultatet av acetyleringsprosessen.

3.3.3.1 Acetylering av olje Ad – forsøk 3D – 3G

Desse forsøka (3D, 3E, 3F, 3G) viste at konsentrasjonsgradienten i lita grad påverka resultatet. Gasskromatogramma frå analysen viser det same ”mønsteret” av toppar for alle dei fire forsøka. I figur 3.3.7 er kromatogramma frå dei to ytterpunkta for serien vist, då stoffmengder i forsøk 3D er basert på molvekt fenol (94,11 g/mol) medan stoffmengder i forsøk 3E er basert på ei fem gangar høgare molvekt (470,55 g/mol).

Som vi ser er kromatogrammet frå forsøk 3D dominert av toppen for DMAP (ved 11.83 min) og heksadekan (ved 16.89 min) (fig.3.3.7), medan dei viktigaste toppane i kromatogrammet frå forsøk 3E er acetylt metylfenol (ved 9.95 min) og acetylt fenol (ved 7.99 min).

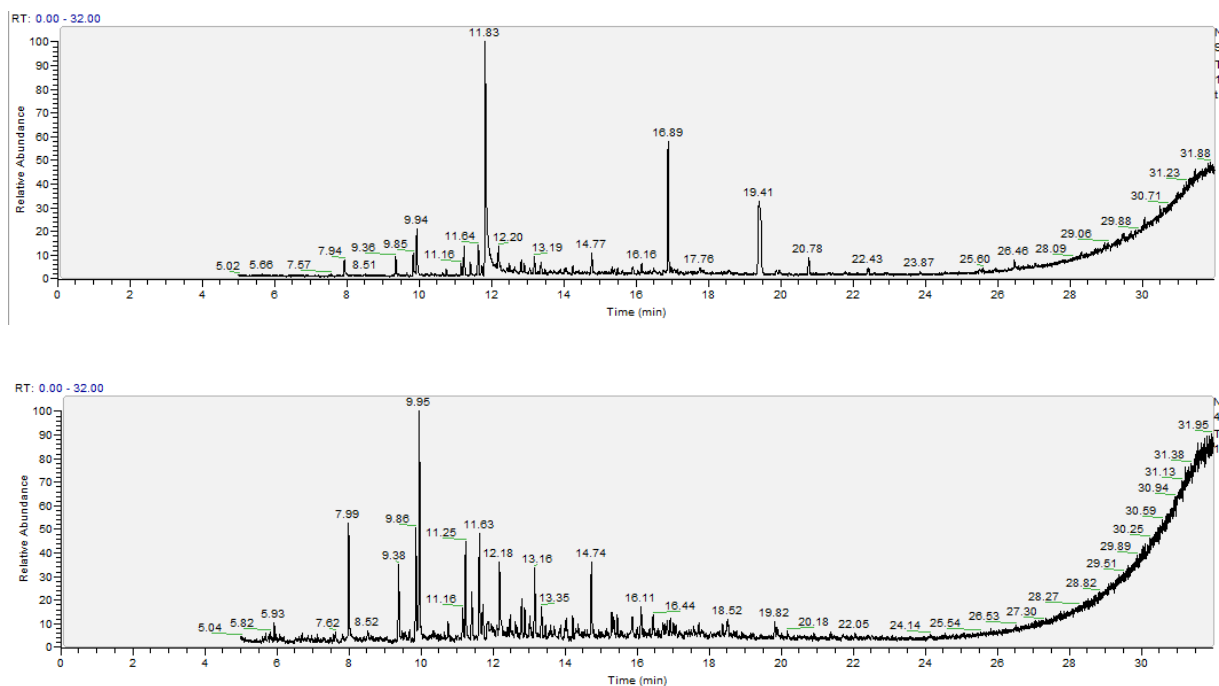


Fig.3.3.7: GC-MS TIC kromatogram frå forsøk 3D (øvt) og 3E (nedst)

Kromatogramma frå resten av serien er vist i vedlegg A.3.11- A.3.14. Analyse av produktet frå forsøk 3E gjev eit kromatogram som skil seg litt frå dei andre, då det inneheld klare, definerte toppar, og det er fleire synlege toppar her enn i dei andre kromatogramma. Dette kjem av at stoffmengdene her er rekna ut frå at den gjennomsnittlege molvekta til sambindingane i olja er fem gangar høgare enn molvekta til fenol. Altså er mengd olje i forhold til reagensar fem gangar høgare enn i forsøk 3D.

Ei nærmare analyse av kromatogramma viser at dei stort sett inneheld dei same sambindingane, og at dei i stor grad ser ut til å vere acetylerede. Ei oversikt over dei identifiserte sambindingane er vist i tabell 3.3.6. Sidan det ikkje vart gjennomført IR-analyse av desse prøvene, kan det ikkje stadfestast at absolutt alle fenolane i olja var acetylerede, men GC-MS-analysen indikera at dette er tilfellet. Dette vert også stadfesta ved ei samanlikning av kromatogramma frå analyse av olje Ad og AdII etter acetylering, då desse i stor grad inneheld dei same sambindingane og IR har vist at acetyleringa er fullstendig for alkoholane i olje AdII.

3.3.4 DMAP-acetylering av olje Ac – forsøk 3H og 3I

Olje Ad (og AdII) er laga med vatn som løysemiddel, noko som gjev eit mindre komplekst produkt enn dei oljane som vert laga med etanol som løysemiddel. Dei oljane som vert laga med etanol som løysemiddel har vist seg å innehalde fleire sambindingar, blant anna biprodukt frå reaksjonar mellom løysemiddelet og sambindingar i råstoffet. For å teste ut kapasiteten til DMAP som katalysator for acetylering av fenolar i biooljar, vart det gjennomført to forsøk på ei slik olje (olje Ac).

I det første forsøket (forsøk 3H) er alle stoffmengder basert på gjennomsnittsmolvekta til sambindingane i olja er lik molvekta til fenol, medan stoffmengdene i det andre forsøket (3I) er basert på antakinga at den er fem gangar høgare enn molvekta til fenol.

I likskap med kromatogrammet frå forsøk 3D (sjå fig.3.3.7) er gasskromatogrammet frå forsøk 3H dominert av toppen for DMAP, og identifikasjon av sambindingar i olja er vanskeleg då desse forsvinn i baselinja på kromatogrammet (sjå vedlegg A.3.15).

I det andre forsøket (forsøk 3I) er den relative konsentrasjonen til sambindingar i olja mykje høgare, noko som gjer analysen av produktet enklare. Men som vi ser i figur 3.3.8 inneheld olja svært mange sambindingar og den kromatografiske separasjonen er til dels dårleg, så det er vanskeleg å gjere ein sikker identifikasjon av sambindingane. Analysen av spekteret viser at produktet inneheld ein del acetylerede fenolar (som acetyleret metyl- og etylfenol), men mange av sambindingane er vanskeleg å gje ein sikker identifikasjon av. Dei sambindingane som er identifisert er samla under, i tabell 3.3.6.

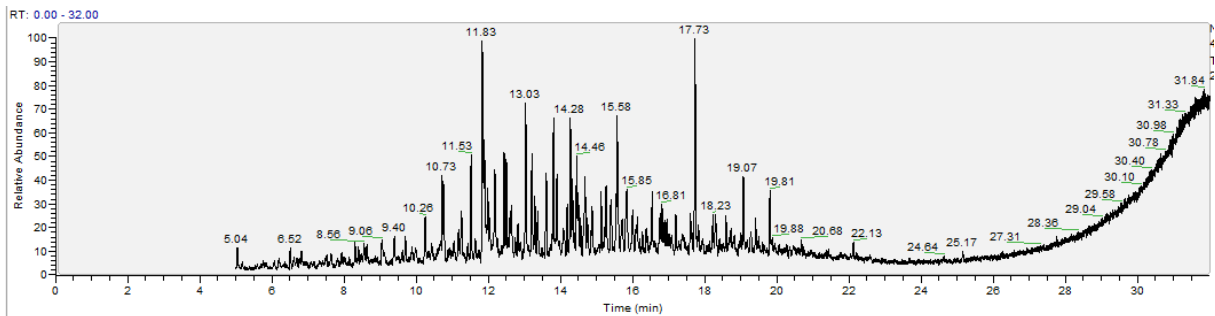


Fig.3.3.8: GC-MS TIC kromatogram frå forsøk 3I

Ut frå analysen med GC-MS er det vanskeleg å konkludere med om acetyleringa er vellukka eller ikkje. Derfor vart det også gjennomført ei IR-analyse av produkta frå dei to forsøka.

Figur 3.3.9 viser spekteret frå IR-analyse av olja før acetylering med DMAP, medan spekteret i figur 3.3.10 er tatt etter acetylering med DMAP/eddiksyreanhydrid (forsøk 3I). Dei funksjonelle gruppene som er identifisert ved IR-analyse av desse prøvene er samla over, i tabell 3.3.5.

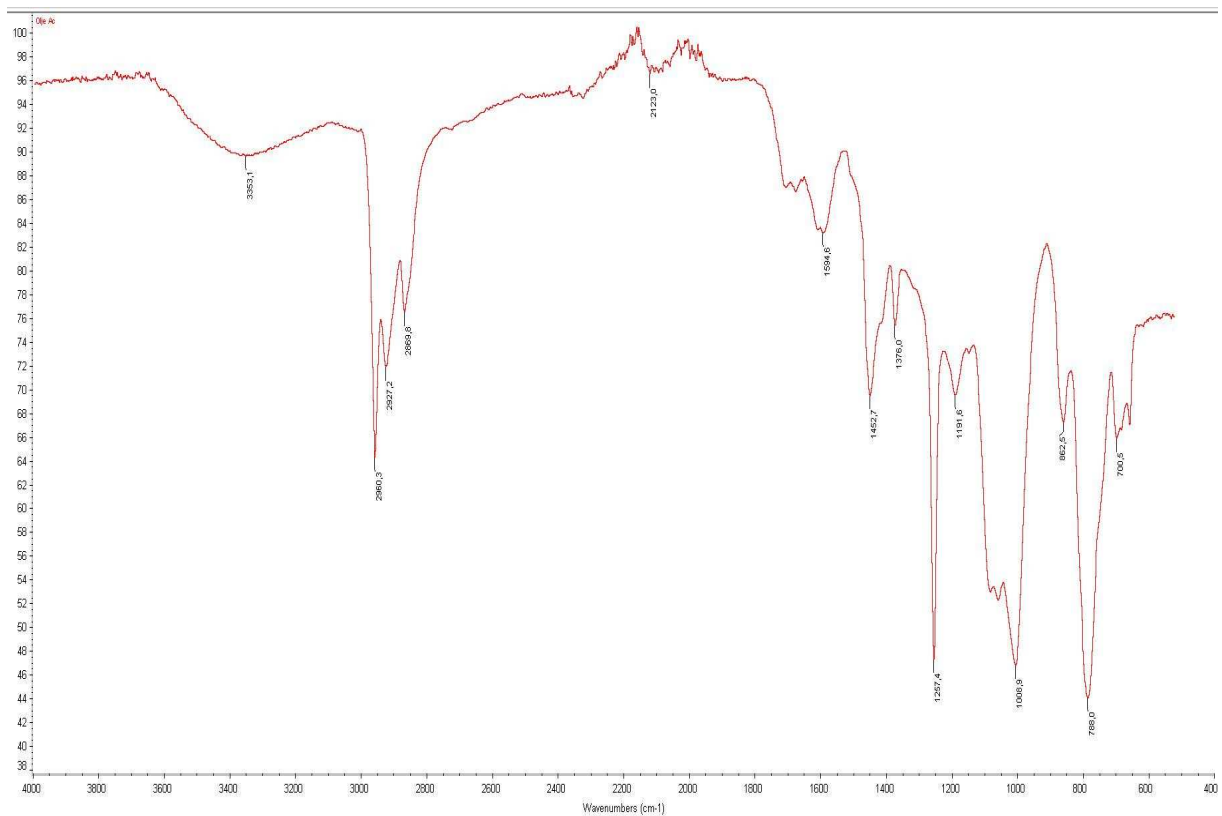


Fig.3.3.9: IR-spekter av olje Ac før acetylering

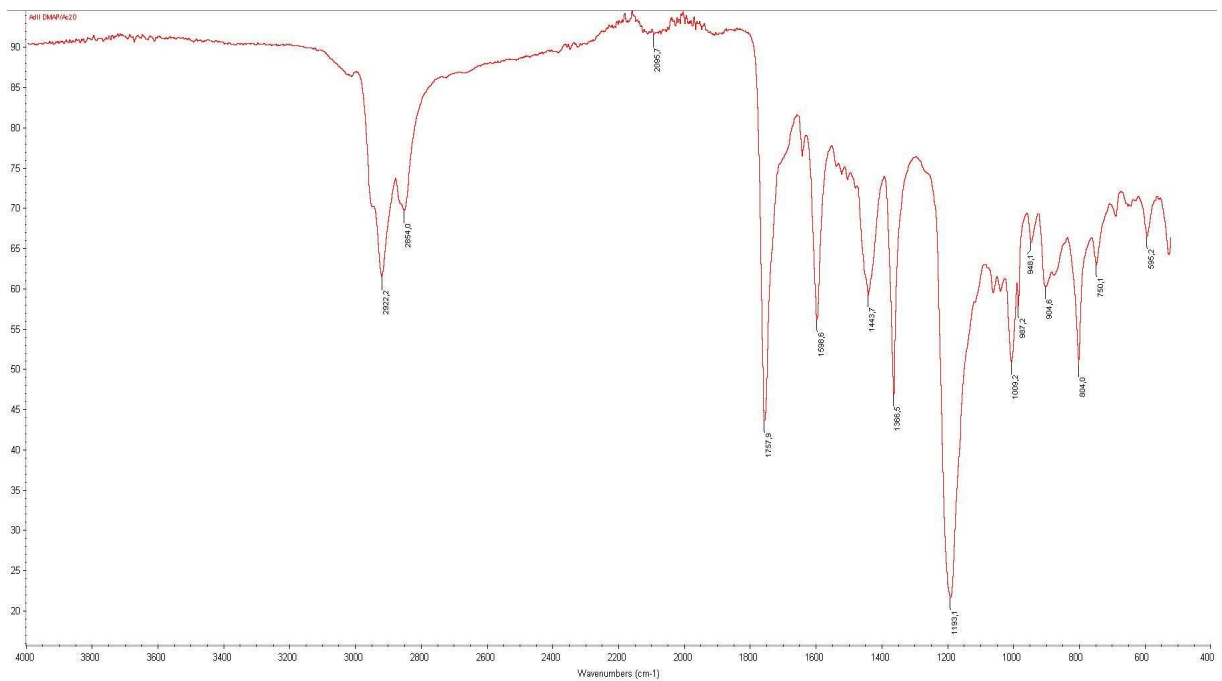


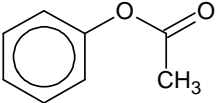
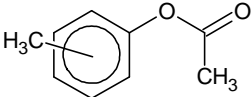
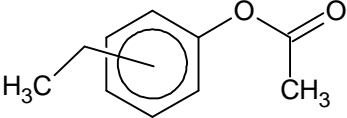
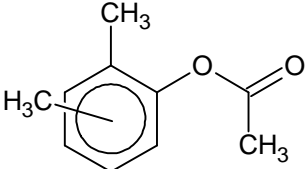
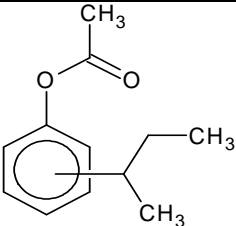
Fig.3.3.10: IR-spekter av olje Ac etter acetylering med DMAP/eddiksyreanhydrid (forsøk 3I)

3.3.5 Identifikasjon av sambindingar i acetylerede oljar

Dei sambindingane som er identifisert i dei ulike oljane etter acetylering er samla i tabell

3.3.6. Massespektra til acetylerede sambindingar viser generelt svake toppar for det molekylære ionet, og basetopp i spekteret er ofte $M^{+}-42$, frå tap av acetylgruppa med hydrogenoverføring.

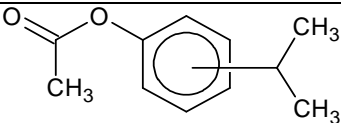
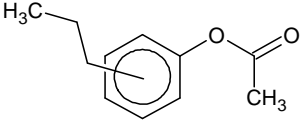
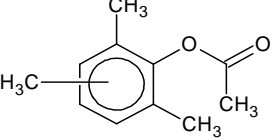
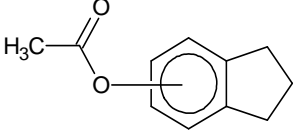
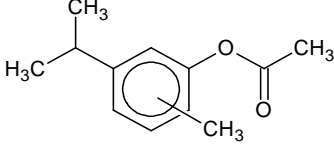
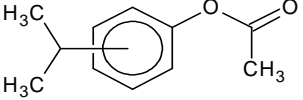
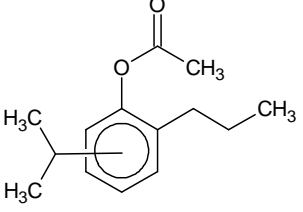
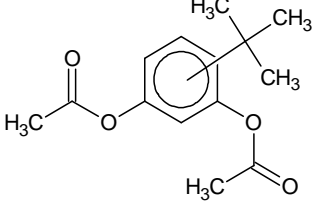
Tab.3.3.6: Struktur til sambindingar identifisert etter acetylering av oljar Ac, Ad og AdII

Nr.	Struktur	M^{+} (m/z)	Retensjonstid (min)		
			Ad ³	AdII ⁴	Ac ⁵
2		136	7.99	7.92	
3		150	9.38	9.33	9.40
			9.86	9.82	9.97
			9.95	9.92	
4		164	11.41	10.73	10.77
			11.63	11.39	
				11.61	
5		164	11.16	10.63	11.18
			11.25	11.14	
			11.72	11.22	
			12.18	12.17	
KAT	DMAP	122	11.84	11.79	11.83
11		192		14.21	

³ Basert på gasskromatogram vist i vedlegg A.3.12

⁴ Sambindingar identifisert i gasskromatogram vist i A.3.9

⁵ Sambindingar identifisert i gasskromatogram vist i A.3.15

Nr	Struktur	M ⁺ (m/z)	Ret. Tid (min) Ad	Ret. Tid (min) AdII	Ret. Tid (min) Ac
6		128	13.03	13.02	
10		178	13.16	13.15	
7		178	13.35	13.34	
11		176	14.74	14.74	
8		192			13.81, 13.91 14.50
6		178	12.48	12.47	12.50
			12.80	12.79	
15		220 (usynleg i massespekt)			14.28
					14.46
ISTD	C ₁₆ H ₃₄	226	16.83	16.84	16.87
23	Aromat som inneheld to acetylerede grupper. Tentativ struktur: 	250			17.73

4. Diskusjon

Dei sambindingane som er identifisert i dei ulike forsøksseriane i førre kapittel er samla i tabell 4.1. Som tabellen viser er det 23 ulike sambindingar som er meir eller mindre sikkert identifisert, og gasskromatogramma viser tydeleg at dei enkelte oljane inneheld fleire sambindingar enn dette. Ei årsak til dette er som tidlegare nemnt at det ikkje er skilt mellom dei ulike isomerane, så for til dømes etylfenol, er der 3 ulike isomerar, samla som ei sambinding. Ei anna årsak er at oljane inneheldt mange sambindingar som det var vanskeleg å identifisere, dette gjaldt særleg oljane laga med etanol som løysemiddel (olje Aa og Ac). Dei fleste av desse uidentifiserte sambindingane er verken tatt med i tabellane i resultatdelen, eller i oversikta i tabell 4.1, men nokre få, som var viktige toppar i fleire kromatogram er tatt med. Sidan det var såpass stor skilnad mellom kva fenolar som vart identifisert i oljane laga med etanol som løysemiddel (Aa og Ac), og oljane laga med vatn som løysemiddel (Ab, Ad og AdII), er det skilt mellom desse i tabell 4.1. I ein del tilfelle har det ikkje vore mogleg å gjere ein sikker identifikasjon av den aktuelle sambindinga, då er det sett opp tentative strukturar eller beskrive kva funksjonelle grupper sambindinga inneheld.

Tab.4.1: Oversikt over identifiserte sambindingar og forsøksseriar

Sambinding nr.	Namn	<u>Serie 1</u>		<u>Serie 2</u>		<u>Serie 3</u>	
		Analyse av uderivatiserte fenolar		Analyse av fenolar etter silylering		Analyse av fenolar etter acetylering med DMAP	
		<i>Løysemiddel</i>		<i>Løysemiddel</i>		<i>Løysemiddel</i>	
		<i>EtOH</i>	<i>H₂O</i>	<i>EtOH</i>	<i>H₂O</i>	<i>EtOH</i>	<i>H₂O</i>
1	Syklopentylmetanol		X				
2	Fenol		X	X	X		X
3	Metylfenol	X	X	X	X	X	X
4	Etylfenol	X	X	X	X	X	X
5	Dimetylfenol	X	X	X	X	X	X
6	Isopropylfenol	X	X		X	X	X
7	Trimetylfenol		X		X		X
8	Isopropylmetylfenol	X				X	
9	Dietylfenol	X	X				
10	Propylfenol		X		X		X
11	C4 alkylsubstituert fenol: sec-butylfenol		X				X
12	2,3.dihydro-1H-Inden-5-ol		X		X		X
13	2-parametoksy-fenylpropanal	X					

Nr.	Namn	Serie 1		Serie 2		Serie 3	
		EtOH	H ₂ O	EtOH	H ₂ O	EtOH	H ₂ O
14	Tertbutylmetylfenol	X		X			
15	C6 alkylsubstituert fenol	X				X	
16	<u>Usikker id:</u> 5,6,7,8-tetrahydro <i>n</i> - naftalenol		X		X		
17	1-metylpentanol	X					
18	Sykloheksanol		X	X	X		
19	<u>Usikker id:</u> silylert fenol som inneheld ei metoksygruppe (mw 136 uderivatisert)			X	X		
20	<u>Usikker id:</u> lik 19 med ei metylgrp ekstra			X		X	
21	<u>Usikker id:</u> Silylert aromat med metoksygruppe			X			
22	<u>Usikker id:</u> ftalsyre Aromat som inneheld to derivatiserte grupper			X			
23	<u>Usikker id:</u> tertbutylbenzendiol, dietylbenzendiol (Aromat med to derivatiserte grupper)					X	

Oljane som er laga med etanol som løysemiddel inneheld som sagt mange fleire sambindingar enn dei som er laga med vatn. Det gjer det enda vanskelegare å gjere sikre identifikasjonar av sambindingar i desse to oljane. Årsaka til at desse inneheld så mange fleire sambindingar er mest truleg at sambindingar i olja reagera med etanol og det vert danna ei rekke biprodukt. Desse biprodukta ser ut til å vere meir substituerte fenolar, med større og fleire alkylsubstituentar enn det som er tilfelle i olje Ab og Ad som er laga med vatn.

Som vi ser i tabell 4.1 er det observert fleire sambindingar som ser ut til å innehalde metoksygrupper. Sidan lignin i stor grad består av hydrokso- og metoksyfenylpropan einingar, er det ikkje overraskande at olja også inneheld eterar. På grunn av at oksygenet i metoksygruppa er ”beskytta” av metylgruppa, kan det tenkast at fenolar som også inneheld metoksygrupper ikkje er meir polare enn at dei vert ekstrahert saman med den organiske fasa i opparbeidinga av olja.

4.1 **Forsøksserie 1**

Resultat frå forsøksserie 1 viste som venta at LtL-oljane i stor grad inneheldt alkylfenolar med alkylkjeder på mindre enn fire karbonatom. Både i forsøk 1B, 1D og 1E er metylfenol basetopp. Innhaldet i olje Aa og Ac ser ut til å skilje seg frå oljane laga med vatn som løysemiddel, då det i forsøk 1A og 1C er identifisert færre kortkjeda alkylsubstituerte fenolar, og basetoppene i spektera ser ut til å innehalde ei metoksygruppe. Årsaka til dette er mest truleg at desse sambindingane er biprodukt frå reaksjonar mellom lignin og etanol i opparbeidinga av olja.

I ein del tilfelle var det vanskeleg å gjennomføre ein sikker identifikasjon av den aktuelle sambindinga ut frå analysen på GC-MS. Dette på grunn av at oljane inneheld ei kompleks blanding av sambindingar, noko som fører til dårleg kromatografisk separasjon. Dette førte vidare til at massespektera ofte inneheldt ein del støy, så det var vanskeleg å avgjere kva toppar som faktisk var eit fragment, og kva som var ureiningar. Det var også tilfelle kor det molekylære ionet ikkje var synleg i massespekteret, noko som også er med på å gjere ein sikker identifikasjon vanskeleg.

Særleg for sambindingar med høg molvekt viste det seg vanskeleg å gjere sikre identifikasjonar, då problem med støy i massespekteret gjer det vanskeleg å avgjere kva som faktisk er delar av fragmenteringa, og kva som berre er støy. Det er derfor sannsynleg at alle dei analyserte oljane inneheld fenolar med større alkylsubstituentar, men at desse ikkje er identifisert på grunn av dårlege kromatografiske eigenskapar. Det er vanskeleg å gjere ein sikker identifikasjon med mindre ein tar opp spekter av standardar, og samanliknar dei eksperimentelle resultatata med desse, eller nyttar andre analysemetodar i tillegg til GC-MS.

Sidan oljane i mange tilfelle inneheldt fleire isomerar av same sambinding, var det svært vanskeleg å gjere ein sikker identifikasjon av kva som var kva isomer. Sidan det i denne samanheng er mindre viktig å vite akkurat kva isomer det er, er dei ulike isomerane av ei sambinding framstilt saman i tabellane i resultatdelen. I dei fleste tilfelle skil massespekteret for orto-isomeren seg frå dei for meta- og para-isomerane, så det er mogleg å identifisere orto-isomeren. Å skilje mellom meta- og para-isomerane har derimot vist seg å vere vanskeleg å gjere med sikkerheit. Den generelle tendensen, stadfesta ved analyse av standardfenolar, viser at orto-isomeren eluerer først, deretter meta- og til slutt eluerer para-isomeren.

Retensjonstidene til dei ulike identifiserte sambindingane (sjå tabell 3.1) viser at etylfenol og dimetylfenol eluera omtrent samtidig og litt om kvarandre. Det var tidvis vanskeleg å avgjere om det var dimetyl eller etylfenol som eluerte, men ut frå massespektera (sjå fig. 4.1.1) ser vi at dimetylfenol har eit meir intenst molekylært ion og etylfenol, ikkje overraskande, har $M^{+}-15$ som klar basetopp frå kløyving av etylsubstituenten med tap av metyl, og den relative intensiteten til det molekylære ionet er svakare. I praksis viste det seg at den kromatografiske separasjonen av dei ulike isomerane til desse to sambindingane var dårleg, noko som påverka intensiteten til toppane i massespekteret og gjorde at det tidvis var vanskeleg å skilje mellom desse sambindingane.

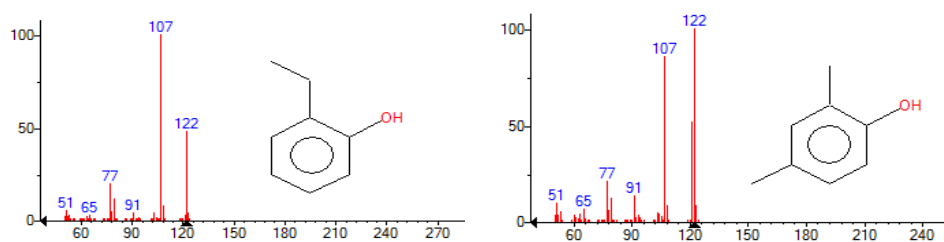


Fig.4.1.1: Massespekter for 2-etylfenol og 2,4-dimetylfenol henta frå NIST08 MS-search database

Å skilje mellom ulike sambindingar med same molvekt var også eit problem i andre tilfelle, som for sambinding nr. 6, 7 og 10 som er C3 alkylsubstituerte fenolar, og 8, 9 og 11 som er C4 substituerte. Ei samanlikning av massespektera til sambinding 6 og 10 (sjå fig.4.1.2) viser tydeleg at det ikkje er same sambinding, då basetoppen i spekteret til sambinding 6 kjem frå tap av metylradikal ($M^{+}-15$) frå isopropylgruppa, medan basetoppen i spekteret til sambinding 10 kjem frå tap av etylradikal ($M^{+}-29$). Dette kjem frå benzyrisk kløyving av propyl, med tap av etyl.

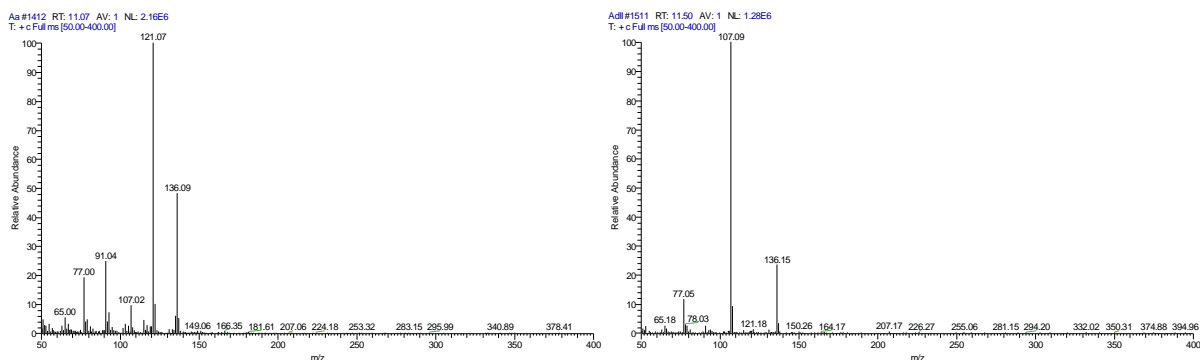


Fig.4.1.2: Samanlikning av massespekter til sambinding 6 (isopropylfenol) (til venstre), og sambinding 10 (propylfenol) (til høgre)

For sambindingane med molvekt 150 g/mol viste det seg å vere vanskeleg å skilje mellom isopropylmetylfenol (nr. 8) og dietylfenol (nr. 9), så her er det noko usikkerskap knytt til identifikasjonane. For begge desse sambindingane er $M^{+}-15$ frå benzyrisk kløyving av binding med tap av metyl frå høvesvis isopropylgruppa og etylgruppa. Massespekteret til isopropylfenol er venta å ha ein sterkare topp ved $M^{+}-15$ på grunn av det resulterande sekundære karbokationet, som er meir stabilt enn det primære karbokationet frå tap av metylradikal i dietylfenol. Som spektera i figur 4.1.3 viser ser vi ikkje den venta skilnaden i den relative intensiteten til det molekylære ionet i forhold til toppen ved $M^{+}-15$. Identifikasjon er derfor gjort basert på samanlikning med spekter av isopropylmetylfenol og etylfenol frå NIST-08 MS search databasen og andre databasar.

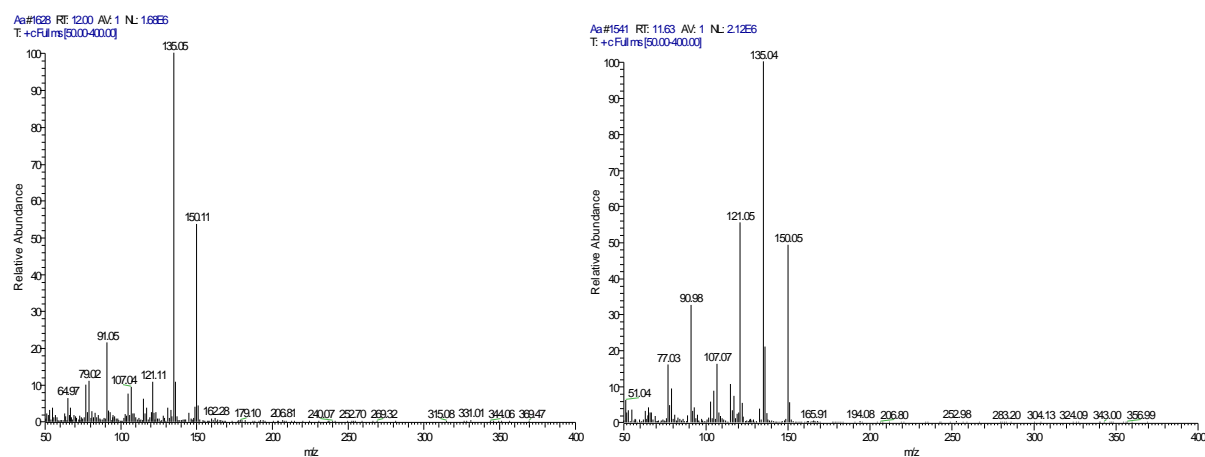


Fig.4.1.3: Samanlikning av massespekter til sambinding 8 (isopropylmetylfenol) (til venstre), og sambinding 9 (dietylfenol) (til høgre)

Sambinding 13 er basetopp i kromatogramma frå forsøk 1A og 1C, og er identifisert som 2-parametoksyfenylpropanal. Spekteret til sambindinga (sjå fig.4.1.4) viser ein klar topp ved $M^{+}-29$, så det er mogleg det er ein aldehyd. Elles er den føreslåtte strukturen svært usikker, også på grunn av at det kan stillast spørsmål ved om 2-parametoksyfenylpropanal ikkje vil vere for polar til å vere synleg ved GC-MS-analyse i uderivatisert tilstand. Det er derfor mogleg at det er snakk om ein alkylsubstituert fenol, og at fragmentet ved m/z 135 ($M^{+}-29$) er tap av etyl.

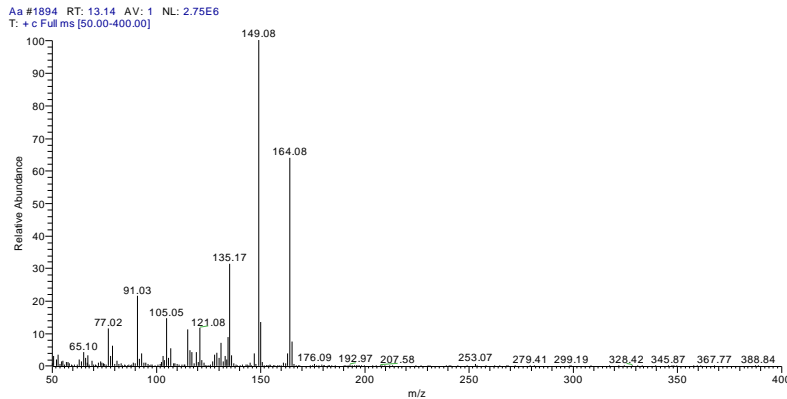


Fig.4.1.4: Massespekter til sambinding 13. Henta frå GC-MS TIC kromatogram frå forsøk 1A

Noko som er med på å auke mistanken om at dette ikkje er 2-parametoksyfenylpropanal er at gasskromatogramma av dei derivatiserte oljane ikkje inneheld denne toppen. Denne sambindinga vil ikkje verte påverka av derivatiseringsreagensane og burde vere synleg også etter derivatisering, noko den ikkje er. Altså er det meir sannsynleg at det er snakk om ei anna sambinding, noko også IR-spekteret stadfestar (sjå vedlegg C.1.1) då karbonylstrekk for aldehyd er omkring 1710 cm^{-1} er fråverande i spekteret.

4.2 Forsøksserie 2

For å prøve å betre dei kromatografiske eigenskapane til fenolane, vart desse derivatisert ved hjelp av silylering. Dette viste seg å vere ein rask og enkel reaksjon, og alle alkoholane såg ut til å verte silylerte etter 20 minutt ved temperaturar i overkant av 70°C . Før reaksjonen vart utprøvd på dei ulike oljane, vart den testa på ei standardblanding av fire fenolar (guaiacol, pyrocatechol, resorcinol og hydroquinon). Som vi ser i tabell 4.2 vart alle desse fenolane derivatisert, og kromatogrammet viser ikkje spor av uderivatiserte fenolar.

Tab.4.2: Silylering av standardfenolar med BSTFA

Sambinding	Guaiacol	Pyrocatechol	Resorcinol	Hydroquinon
Silylert	X	X	X	X

Det vart ikkje gjennomført IR-analyse av dei ulike oljane etter silylering, men resultat frå GC-MS-analysen indikerer at derivatiseringa var fullstendig.

I silyleringsreaksjonane vart både heksadekan og nitrofenol nytta som indre standard. Heksadekan vart valt på grunn av at den er relativt inert, og eluerer etter dei fleste fenolane. Såleis kan den vere ein kontrollparameter på reaksjonsforløpet. Denne vart tilsett etter at sjølve silyleringsreaksjonen var ferdig, og var eigentleg ein kontrollparameter for sjølve GC-MS-analysen. Nitrofenol vart nytta på grunn av at den vil gjennomgå dei same endringane som fenolane i oljane. Dersom reaksjonen er vellukka vil då også nitrofenol verte derivatisert.

Utfordringa med å bruke silylering som derivatiseringsmetode er at NIST-08 bibliotek databasa ikkje inneheld så mange silylerte sambindingar. Derfor var det tidvis vanskeleg å få pålitelege resultat frå biblioteksøk.

Typisk for massespektra til dei silylerte sambindingane er at dei har ein karakteristisk topp ved m/z 73, og ein viktig topp er vanlegvis $M^+ - 15$, frå tap av ei av metylgruppene frå trimetylsilyl substituenten. Toppen ved m/z 73 er brukt som ein kontrollparameter for å sjekke at den enkelte sambindinga er silylert. Deretter er det gjort forsøk på å finne strukturar som vil føre til det observerte fragmenteringsmønsteret i massespekteret.

Silylering av oljane stadfesta at særleg oljane som er laga med etanol som løysemiddel inneheld ei rekke fenolar som enda ikkje er identifisert. Arbeidet med å identifisere desse er tidkrevjande og utfordrande, då ein ikkje kan lite på biblioteksøk for hjelp. At oljane i tillegg inneheld ei kompleks blanding av sambindingar, saman med ureiningar som til tider eluerer samane med fenolane, gjer at det er vanskeleg å bruke massespekter åleine for identifikasjon. Alt peikar mot at dei sambindingane som ikkje er identifisert enda stort sett er alkylsubstituerte fenolar, kor ein del ser ut til også å ha andre oksygeninnhaldande funksjonelle grupper enn alkohol, som til dømes eter, aldehyd og karboksylsyrer. Desse sambindingane er mest truleg for polare til å vere synlege ved GC-MS-analyse utan derivatisering.

Ikkje alle sambindingar i tabell 3.2 er identifisert med sikkerheit. Særleg kromatogramma frå forsøk 2A og 2C inneheld ei rekke sambindingar som ikkje er identifisert. I ein del tilfelle er tentative strukturar vist, utan at ein kan konkludere. Angående sambinding 19, 20 og 21 er desse alle sambindingar med høg molvekt som viser teikn på å innehalde ei metoksygruppe i tillegg til trimetylsilyleteren. Dette på grunn av fragmentet ved $M^+ - 31$ frå tap av CH_3O^+ .

Strukturen til desse sambindingane er ikkje klart identifisert, men det ser ut til å vere silylerte aromatiske sambindingar. Årsaka til at desse sambindingane ikkje er identifisert i forsøksserie 1 er mest truleg at dei er for polare til å eluere når dei ikkje er derivatiserte.

Olje Ab, Ad og AdII inneheld ei sambinding som har same molvekt og omtrent same retensjonstid som sambinding 19, som er identifisert i oljane laga med etanol (Aa og Ac). Først vart det antatt at det var same sambindinga, men ei samanlikning av massespektra til desse sambindingane (sjå fig.4.2.1) viser at det neppe er tilfellet, då den karakteristiske toppen ved $M^{+}-31$ knapt er synleg i massespekteret til oljane laga med vatn som løysemiddel.

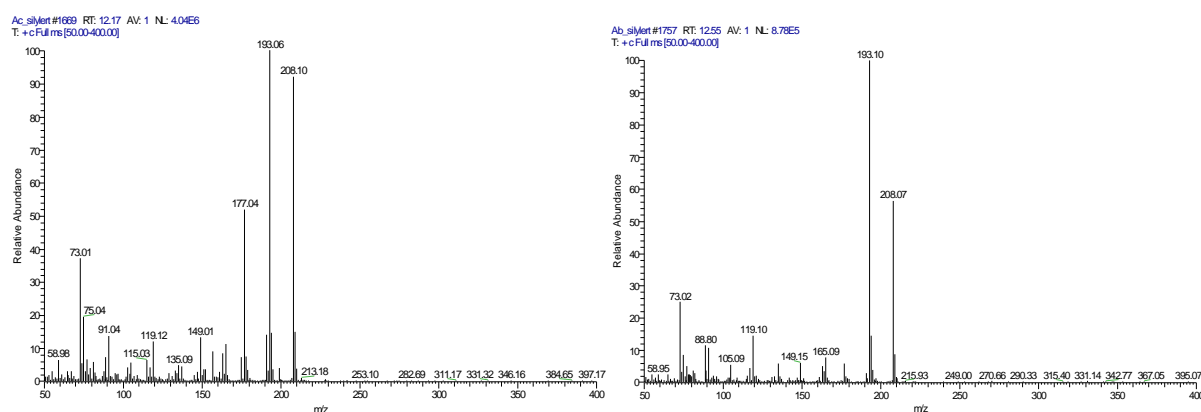


Fig.4.2.1: Samanlikning av massespekter for sambinding 19 (til venstre) og C3 alkylsubstituert fenol (nr. 6 eller 7) (til høgre)

Grunna fragmenteringsmønster og molvekt til sambindinga som er observert med ulik retensjonstid i olje Ab, Ad og AdII er det grunn til å tru at dette kan vere silylert isopropylfenol og/eller silylert trimetylphenol.

Ut frå molvekta til sambinding 20 kunne ein tru at det var snakk om ein av dei C4 alkylsubstituerte fenolane som er identifisert i forsøksserie 1 (sjå tabell 3.1), men ingen av desse viser $M^{+}-31$ ved fragmentering, så det er nok ikkje tilfellet.

Sambinding 21 kan vere den same sambindinga som nummer 13, identifisert i forsøk 1A og 1C, men dette er lite truleg på grunn av at sambinding 21 tydeleg inneheld ei metoksygruppe, då $M^{+}-31$ er ein viktig topp i massespekteret. Den føreslegne strukturen til sambinding 6

inneheld også ei metoksygruppe, men $M^+ - 29$ frå tap av CHO eller etylradikal dominera spekteret. Altså er det lite truleg at dette er tilfelle.

Sambinding 22 er basetoppen i kromatogramma frå forsøk 2A og 2C, og er identifisert som ei dikarboksylyse. Dette er overraskande med tanke på at ved opparbeiding er olja ekstrahert med diklormetan. I uderivatisert tilstand vil denne sambindinga vere så polar at den mest truleg ikkje vil verte ekstrahert med diklormetan, og vil bli verande att i vassfasa. Dersom separasjonen ikkje har vore god nok, er det mogleg at syra har vorte ekstrahert med den organiske fasa, men ei meir sannsynleg forklaring er at den kjem frå ei ureining under analysen. Anhydridet til ftalsyre (dioktylfталat) nyttast mykje som mjukingsmiddel i plast (url 5), og det er mogleg at dikarboksylyse kan kome som ei ureining frå utstyr nytta i forsøket. Ei siste moglegheit er at identifikasjonen av sambindinga er uriktig. Sidan massespekteret inneheld få viktige fragment bortsett frå det molekylære ionet, $M^+ - 89$ (frå tap av trimetylsilyl substituert oksygen) og topp ved m/z 73 frå trimetylsilyl, er det vanskeleg å avgjere den eksakte strukturen til sambindinga. Massespekteret til sambindinga er vist i figur 4.2.2. Sidan toppen ved m/z 73 frå trimetylsilyl dominerer spekteret, er det grunn til å tru at sambindinga inneheld meir enn ei silylert gruppe.

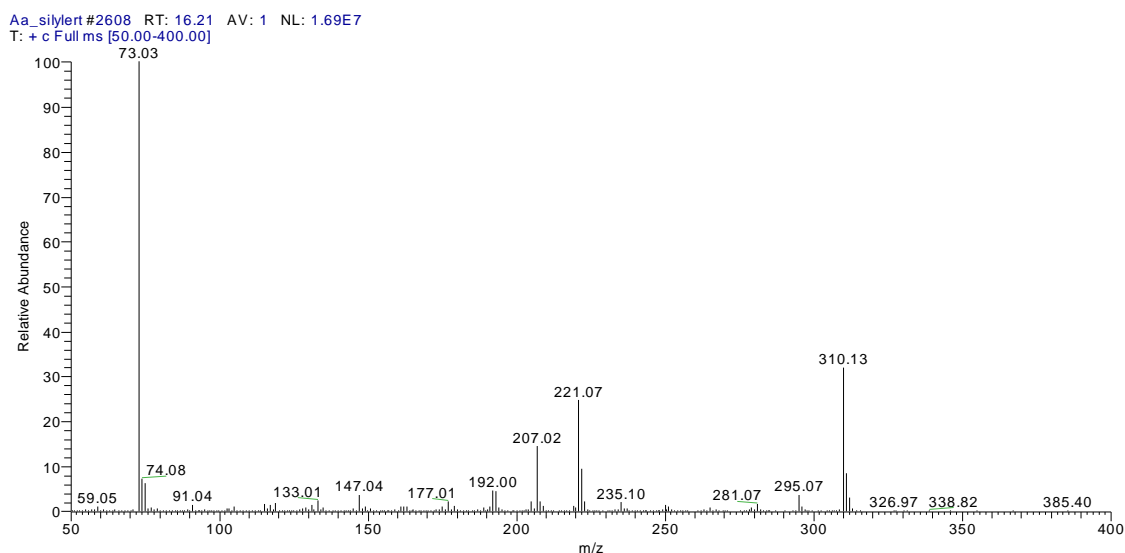


Fig.4.2.2: Massespekter til sambinding 22 - basetopp i gasskromatogram frå forsøk 2A og 2C

Generelt er det få sambindingar som har eluert etter 15 minutt som er identifiserte, også etter silylering. Dette på trass av at kromatogramma frå forsøksserien viser at særleg oljane som er laga med etanol som løysemiddel inneheld ein del intense toppar som har eluert i dette

tidsrommet. Identifikasjon av desse toppane viser seg å vere vanskeleg, då det i likskap med sambinding 22 er snakk om sambindingar med høg molvekt som ser ut til å innehalde to silylerte grupper. Dette er rimeleg å anta både på grunn av den høge intensiteten til toppen i gasskromatogrammet ved m/z 73, og på grunn av den høge molvekta. Det kan vere både dikarboksylysyrer og/eller benzendiolar. Uansett er resultatet overraskande på grunn av at den organiske fasa vart ekstrahert med DCM, og det er då ikkje venta at olja skal innehalde verken diolar, dikarboksylysyrer eller sambindingar med både ei hydroksylgruppe og ei syregruppe.

Det var venta at det ville verte enklare å identifisere fenolane etter derivatisering, men som tabell 4.1 viser, er det fleire sambindingar som er identifisert i forsøksserie 1 som ikkje er identifisert i forsøksserie 2. Årsaka til dette er mest truleg at den relative intensiteten til ein del av sambindingane identifisert i forsøksserie 1 har vorte lågare som følgje av at meir polare sambindingar dominerer kromatogramma etter silylering. Sidan arbeidet med å identifisere silylerte fenolar var vanskeleg på grunn av manglande samanlikningsgrunnlag, er det berre dei viktigaste toppane som det var mogleg å gjere ein relativt sikker identifikasjon av, som er tatt med i tabell 3.2. Kromatogramma frå oljane analysert etter silylering inneheld minst like mange toppar som dei frå forsøksserie 1, det er berre vanskelegare å identifisere dei silylerte sambindingane.

Silylering er ei enkel og svært effektivt derivatiseringsmetode, men for at systemet skal vere effektivt bør pyridin nyttast. Dette medfører eit ekstra reaksjonstrinn då pyridin må fjernast frå produktet før vidare bruk. Sjølv om silylering betrar dei kromatografiske eigenskapane til alkoholar, er det ikkje optimalt å nytte silylering som metode for å identifisering av fenolinnhaldet. Dette på grunn av at det foreløpig ikkje eksisterer noko godt bibliotek som inneheld massespekter til ulike trimetylsilylerte sambindingar, så samanlikningsgrunnlaget er dårleg. I tillegg inneheld den derivatiserte sambindinga silisium. Med tanke på bruk av derivatiserte oljar som drivstoff er det ikkje ønskeleg å innføre uorganiske sambindingar, då ein ikkje veit korleis det vil påverke partikkelutslepp, effektivitet etc.

4.3 Forsøksserie 3

4.3.1 Identifisering av acetylerede fenolar i utvalde biooljar

For å sjå om acetylering også kan brukast for identifikasjon av fenolar i biooljar, er olje Ac, Ad og AdII forsøkt acetylerd. Resultata frå GC-MS er analysert, og ein del sambindingar er identifisert (sjå tabell 3.3.5, og 4.1). I likskap med dei andre forsøksserieane var analysen av kromatogrammet til olje Ac vanskeleg også etter acetylering, då olja inneheld eit mylder av sambindingar. For identifikasjon av sambindingar etter acetylering er det stort sett dei same problemstillingane som tidlegare som gjer seg gjeldande.

Sidan det overordna målet med acetyleringsreaksjonane ikkje var å identifisere fenolinnhaldet i oljane, men å betre drivstoffegenskapane ved å fjerne det reaktive hydrogenet, er ikkje arbeidet med identifikasjon av sambindingar like grundig som i dei to føregåande forsøksserieane. Resultat frå forsøksserie 1 og 2 viser at oljar laga med vatn som løysmiddel gjev klarare spekter med færre sambindingar. Dette gjer det enklare å avgjere om acetyleringa er fullstendig eller ei, derfor var det i stor grad desse oljane som vart brukt.

4.3.2 Acetylering av standardfenolar

Ei rekke ulike katalysatorar og system vart prøvd ut for å sjekke kor effektiv den enkelte acetyleringsmetoden var. Tabell 4.3.1 oppsummera dei ulike systema som vart prøvd ut.

Tab.4.3.1: Resultat frå acetylering av standardfenolar med ulike metodar

Acetyleringsmetode	Guaiacol	Hydroquinon	Resorcinol	Pyrocatechol
Eddiksyre/Eddiksyreanhydrid	Delvis acetylerd	Acetylerd	Acetylerd	Acetylerd
<i>p</i> -toluensulfonylchlorid	Acetylerd	Acetylerd	Acetylerd	Acetylerd
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Delvis acetylerd	Delvis acetylerd	Delvis acetylerd	Delvis acetylerd
DMAP/eddiksyreanhydrid	Acetylerd	Acetylerd	Acetylerd	Acetylerd
DMAP/acetylchlorid	Acetylerd	Acetylerd	Acetylerd	Acetylerd

I dei vidare avsnitta vil dei enkelte metodane verte diskutert.

4.3.2.1 Acetylering med eddiksyreanhydrid og eddiksyre

Dette er i "Handbook of Derivatization" beskrive som ei av standardprosedyrene for acetylering (Blau, Halket *et al.*, 1993). Ved uttesting av metoden vart standardfenolane løyst i kloroform, før eddiksyreanhydrid og eddiksyre vart tilsett. Resultata viste at systemet ikkje gav fullstendig reaksjon på blandinga av standardfenolar som inneheld guaiacol, resorcinol,

hydroquinon og pyrocatechol. Kromatogrammet frå analysen viser at produktet inneheld uderivatisert guaiacol etter enda reaksjon. Årsaka til at guaiacol ikkje er acetykert er mest truleg at den steriske hindringa frå metylgruppa gjer det vanskelegare for elektrofilen å nå fram til oksygenet i hydroksygruppa.

Spekteret i fig.3.3.1 viser kromatogrammet frå GC-MS-analyse av standardfenolane etter acetylering. Basetoppen i spekteret er antatt å vere delvis acetykert pyrocatechol. Dette er noko overraskande, då der er meir sterisk hindring i pyrocatechol enn for resorcinol og hydroquinon. Sidan desse tre isomerane har relativt like massespekter, er det mogleg at det er enten meta- eller para-isomeren, og ikkje ortho-isomeren, som først antatt. Det var først noko usikkert om massespekteret til denne sambindinga viser det molekylære ionet, og det vart vurdert om den eluerte sambindinga var fullstendig acetykert benzendiol. Acetykert benzendiol har molekylært ion ved m/z 194 (sjå fig.4.3.2). I spekteret til den eluerte sambinding er det ikkje noko topp ved denne m/z -verdien. Ein svak eller manglande topp for det molekylære ionet tyder på at det er ustabil, noko som støttar hypotesen om at det er ortho-isomeren. Ortho-isomeren vil vere mindre stabil enn dei to andre grunna interaksjon mellom dei to nærliggande hydroksylgruppene, og derfor ha eit mindre stabilt molekylær ion. Ei anna mogleg forklaring er at det er snakk om ein delvis acetykert benzendiol kor berre den eine hydroksylgruppa er derivatisert. I så fall er det det molekylære ionet som er synleg ved m/z 152.

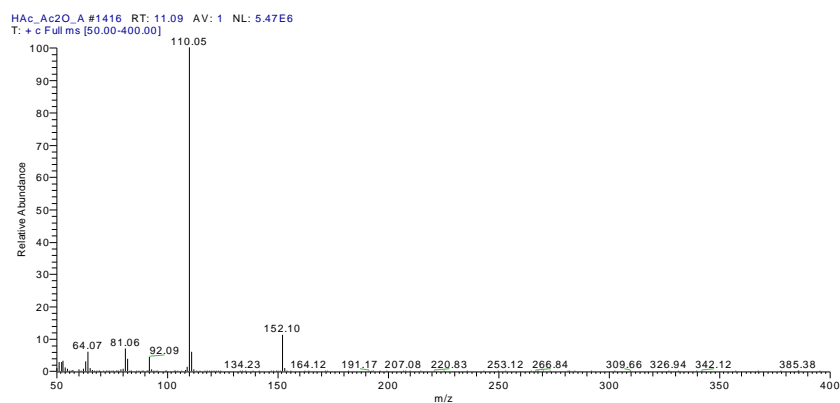


Fig.4.3.1: Massespekter for sambinding eluert etter 11.09 min

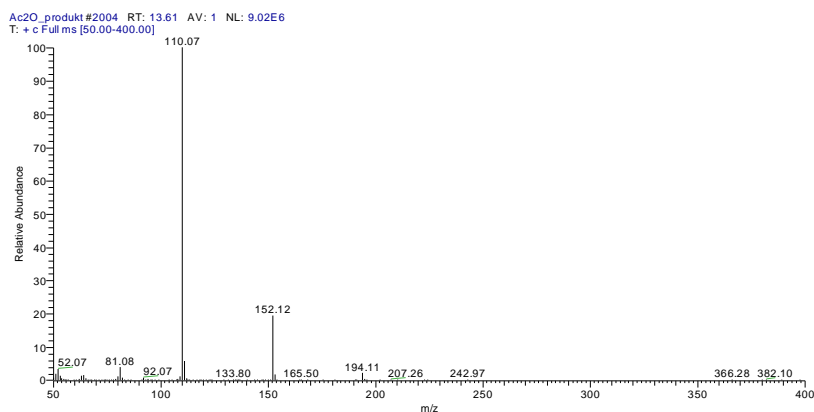


Fig.4.3.2: Massespekter for acetykert pyrocatechol (henta frå kromatogram frå acetyleringsforsøk med DMAP/eddiksyreanhydrid ved 13.61 minutt)

Etter å ha prøvd andre acetyleringsmetodar som fungerte på standardfenolane, viste det seg at retensjonstida til fullstendig acetykert pyrocatechol er 13.61 minutt. Sambindinga som er vist i figur 4.3.1 eluerte etter 11.09 minutt. Med så stor skilnad i retensjonstid er det tydeleg at det ikkje er snakk om den same sambindinga, altså er det delvis acetykert benzendiol som er tilstade etter acetylering av standard med eddiksyre/eddiksyreanhydrid.

I figur 4.3.2 er massespekteret til fullstendig acetykert pyrocatechol vist. Sjølv om det ikkje er ein viktig topp for det molekylære ionet ved m/z 194, inneheld spekteret like fullt eit visst utslag for denne, noko som er med på å støtte hypotesen om at sambindinga i figur 4.3.1 er pyrocatechol kor den eine hydroksygruppa er acetykert.

Kromatogrammet frå forsøket viser ikkje spor av ureagert benzendiol (sjå fig.3.3.1). Årsaka til dette er mest truleg at desse er for polare til å verte ekstrahert med diklormetan. Ved tillaging av standardløyning var stoffmengd av dei ulike fenolane i same størrelsesorden, så den varierende intensiteten på toppane i kromatogrammet tyder på at ein del sambindingar ikkje har vorte ekstrahert saman med produktet. Ekstraheringa vart i desse to forsøka gjort med diklormetan, som er mindre polart enn etylacetat, som vanlegvis har vorte brukt i ekstrahering av esterane for å sikre at også uderivatiserte fenolar vert ekstrahert.

4.3.2.2 Acetylering med *p*-toluensulfonylklorid

Denne reaksjonen skal i følgje metodebeskrivinga føregå under løysemiddelfrie forhold, noko som er svært gunstig med tanke på at målet er å kunne bruke derivatiseringa på storskalaoppgradering av LtL-oljar, som ein del av eit tenkt bioraffineri.

Ved gjennomføring av forsøket viste det seg at mengda eddiksyreanhydrid (som var den einaste reaktanten på væskeform) ikkje var stor nok til å løyse standardfenolane. Derfor vart det tilsett etylacetat for å løyse fenolane, og ”spyle” restar av fast stoff ned frå veggane på rundkolben.

Khazaei *et al.* rapporterer berre om reaksjonstider under løysemiddelfrie forhold, kor blant anna resorcinol vart acetylt etter 80 minutt (Khazaei *et al.*, 2010). På grunn av at standardblandinga av fenolar som systemet er testa på inneheld fleire benzendiolar og guaiacol, og det var nytta ein del løysemiddel, var det usikkert kor lang reaksjonstid som var naudsynt. Reaksjonen vart starta, og stikkprøver vart tatt ut for analyse på GC-MS undervegs. Resultat frå desse stikkprøvene viste at blandinga framleis inneheldt uderivatiserte fenolar etter 6 timar. Etter ei reaksjonstid på 23 timar viste det seg at alle standardfenolane var acetylt og derivatiseringa var fullstendig. Sidan det ikkje var tatt ut prøver mellom 6 og 23 timar, er det godt mogleg at derivatiseringa var fullstendig med kortare reaksjonstid enn 23 timar.

4.3.2.3 Acetylering med $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Det var knytt store forventingar til denne metoden då Gosh *et al.* rapporterer om gode utbytter med korte reaksjonstider for ei rekkje fenolar (Ghosh *et al.* 2005). Sidan ei acetyleringsmetode som verkar på fenolane i LtL-oljane potensielt skal nyttast i eit bioraffineri for å oppgradere oljane, er det positivt om reaksjonen kan skje utan at løysemiddel er naudsynt, då det gjer at ein slepp det ekstra reaksjonstrinnet med fjerning av løysemiddel etter enda reaksjon. I følge Ghosh *et al.*, skal acetylering av fenolar med zirkoniumsalt som katalysator vere rask under løysemiddelfri forhold, med reaksjonstid på 15 minutt for pyrocatechol (Ghosh *et al.* 2005). Ved gjennomføring av forsøket fekk reaksjonen gå i 2,5 timar, utan at alle fenolane var acetylte. Det var liten skilnad mellom gasskromatogramma frå prøve tatt ut etter 10 minutt og 2,5 timar (sjå vedlegg A.3.3.1 og A.3.3.2). Det er dermed grunn til å tru at reaksjonen har utøvd sitt potensiale allereie etter 10 minutt, og at derivatiseringa ikkje vil verte fullstendig sjølv med lenger reaksjonstid.

Gasskromatogrammet (sjå vedlegg A.3.3.2) viser at produktet inneheld uderivatisert guaiacol og det som ser ut til å vere delvis acetylte benzendiol kor den eine hydroksylgruppa er derivatisert. Massespektera til desse delvis acetylte sambindingane viser ikkje noko topp i

det heile ved m/z 194, som er det molekylære ionet til dei fullstendig acetylerede benzendiolane.

Sjølv om resultatane ikkje var lovande, kan noko av årsaka til at reaksjonen ikkje var fullstendig vere at reaksjonen vart gjennomført med ein del løysemiddel tilstade. Sidan standardfenolane ikkje løyste seg i det vesle væskevolumet av reagensar, vart det tilsett 1000 μL acetonitril for å løyse fenolane. Ei samanlikning av reaksjonstider for acetylering av dei same alkoholane med og utan løysemiddel viser at reaksjonane som føregår i løysemiddel krev mykje lenger reaksjonstider (Ghosh *et al.*, 2005). Det er derfor mogleg at reaksjonen ville vore fullstendig dersom den hadde blitt gjennomført etter metodebeskrivinga, og hadde fått stått lenger.

Årsaka til at det vart nytta løysemiddel då forsøket vart utført på standardfenolane, var vanskar med å få løyst desse fenolane i acetylchlorid. Det er derfor mogleg at systemet vil fungere dersom det vert nytta for acetylering av fenolar i LtL-oljane, då desse allereie er på væskeform.

4.3.2.4 Acetylering med DMAP

Acetylering av standardfenolane med dimetylamino-pyridin og eddiksyreanhydrid viste seg å vere ei svært effektiv metode. Derivatiseringa var fullstendig allereie etter 2 minutt, og opparbeiding og gjennomføring av reaksjonen var enkel. Sidan det kan tenkast at effektiviteten til systemet vert forbetra dersom ein nyttar ein meir reaktiv acetyldonor enn eddiksyreanhydrid, vart forsøket også gjennomført med acetylchlorid. Resultat frå desse forsøka viste at det hadde lite å seie kva acetyldonor som vart nytta. I begge tilfelle var alle fenolane i standardblandinga derivatisert etter to minutt.

4.3.3 Acetylering av olje AdII

Basert på resultatane frå dei innleiande forsøka på acetylering av standardfenolane, vart to ulike acetyleringsreagensar vart prøvd ut på olja. Tabell 4.3.2 oppsummerer resultatane frå acetyleringsforsøka på oljar. Metode nummer to er også prøvd ut på olje Ad og Ac (sjå avsnitt 4.3.3 og 4.3.4).

Tab.4.3.2: Resultat frå acetylering av fenolar i LtL-oljar

Metode nr.	Acetyleringsmetode	Fullstendig acetylering
1	<i>p</i> -Toluensulfonylchlorid	Nei
2	DMAP / eddiksyreanhydrid	Ja*
3	DMAP/ acetylchlorid	Ja*

*stadfesta ved IR-analyse

4.3.3.1 Acetylering med *p*-TsCl

Metoden som nyttar *p*-TsCl som katalysator har ein del positive eigenskapar som blant anna at acetyleringa kan skje under løysemiddelfrie forhold. På trass av dei lange reaksjonstidene vart derfor katalysatoren prøvd på olje AdII som er laga med vatn som løysemiddel.

Reaksjonen vart gjennomført på same måte som med standardane, men resultat av stikkprøver viste at derivatiseringa ikkje var fullstendig sjølv etter 48 timar, då ein del av dei eluerte sambindingane er uderivatiserte fenolar, som til dømes metylfenol, som eluerer etter 7.77 min (sjå vedlegg A.3.8).

Sidan gasskromatogrammet er dominert av toppen for *p*-TsCl, er den relative konsentrasjonen av sambindingar i olja så låg at dei fleste forsvinn i baselinja. Dette gjer at det er vanskeleg å identifisere kva sambindingar som er tilstade, men det ser ut til at prøva inneheld uderivatiserte fenolar, og derfor vert det antatt at derivatiseringa ikkje er fullstendig.

Det er mogleg at reaksjonen ville ha vore fullstendig dersom den hadde fått stått lenger, då forsøk på acetylering av standardfenolane viste at dette er ein reaksjon som tek lang tid. Reaksjonstider på over to døgn er lite gunstig med tanke på kommersiell bruk av prosessen, så dette vart ikkje vidare prøvd ut.

4.3.3.2 Acetylering med DMAP – utprøving av acetyldonor

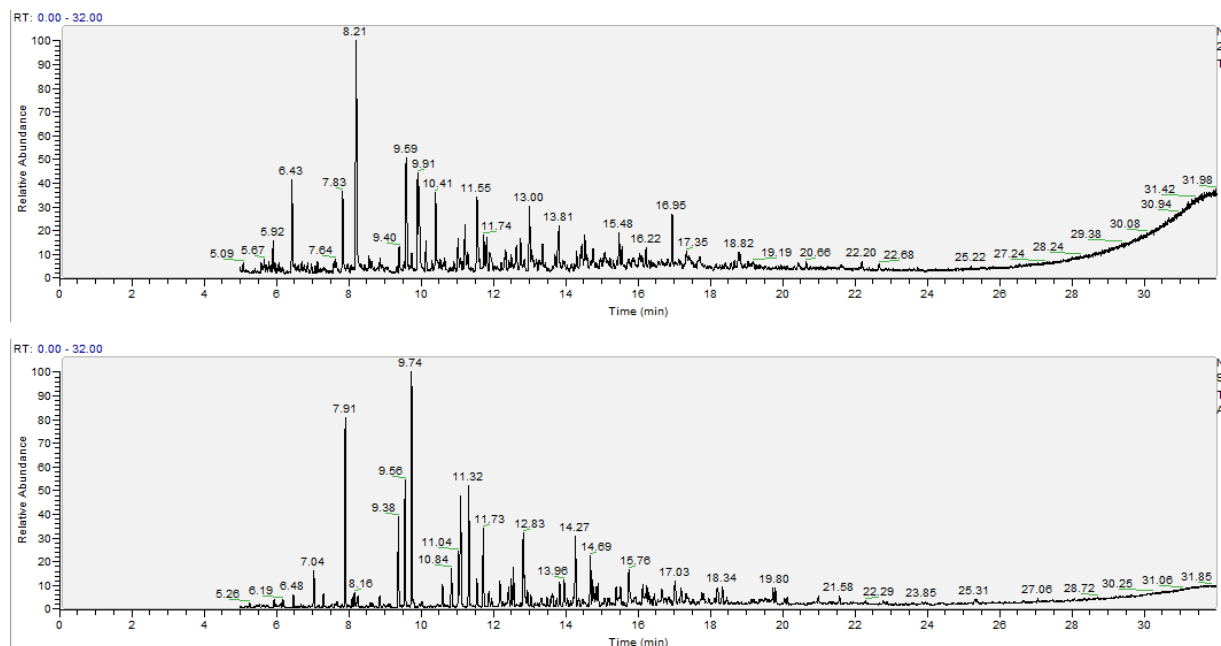
Forsøk på acetylering av standardfenolane med DMAP gav gode resultat med korte reaksjonstider. Systemet vart derfor prøvd ut på olje AdII. For å samanlikne effektiviteten til systemet med ulike acetyldonorar vart det utført to parallellar. I den eine vart eddiksyreanhydrid nytta, medan det i den andre parallellen vart nytta acetylchlorid. Val av acetyldonor hadde ingen innverknad på acetylering av standardfenolane, men sidan biooljar inneheld ei såpass kompleks blanding av sambindingar, kunne det tenkast å ha innverknad på derivatisering av fenolar i olje AdII.

Analyse av GC-kromatogramma frå dei to parallellane viser at dei same sambindingane er tilstade i begge produkta. Som IR-spektera av den acetylerste olja (vedlegg C.2.2 og C.2.3) viser, inneheld ingen av produkta hydroksylgrupper, noko som stadfestar at begge systema er like effektive, sjølv på meir komplekse prøver.

4.3.4 Konsentrasjonseffekta ved acetylering med DMAP

I forsøk på acetylering av olje Ad vart det testa korleis konsentrasjonsgradienten (forholdet mellom olje og reagensar) påverka resultatet.

I figur 4.3.3 er gasskromatogram frå analyse av olje Ad i alle tre forsøksseriane vist. Samanliknar ein GC-kromatogrammet frå acetyleringsforsøket med kromatogramma frå analyse av uderivatisert og silylert olje (forsøk 1D og 2D), ser det ut til at prøva inneheld færre sambindingar etter acetylering. Mest truleg er grunnen til dette at den relative intensiteten til mange av sambindingane i den acetylerste olja er så låg i forhold til stoffmengd katalysator (DMAP) at dei forsvinn i baselinja. Ved å zoome inn på ulike delar av kromatogrammet er det mogleg å identifisere nokre sambindingar, men mange av toppane er svært dårleg definerte, og forsvinn i rotet i baselinja. For å sjekke om det er tilfellet at oljane inneheld færre sambindingar etter acetylering og sjå korleis konsentrasjonsgradienten påverka resultatet vart det gjennomført ein serie forsøk kor stoffmengd olje vart auka i ulik grad.



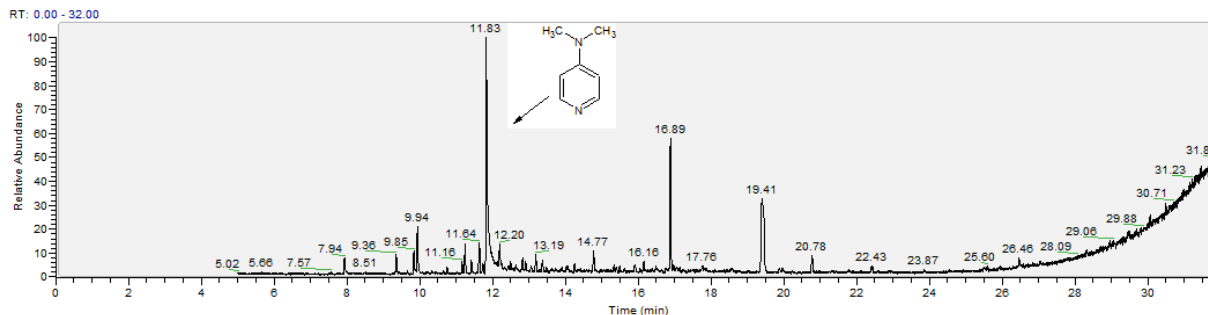


Fig.4.3.4: Kromatogram frå analysen av olje Ad. Øvst kromatogram frå forsøk 1D (uderivatisert), i midten forsøk 2D (silylert) og nedst forsøksserie 3D (acetylering med DMAP)

Gasskromatogram frå forsøk 3D til 3G (sjå vedlegg A.3.11 til A.3.14) viser at uavhengig av konsentrasjonsgradienten finn vi dei same mønstera av toppane. Ei nærmare analyse viser at dei acetylerede oljeprøvene inneheld dei same sambindingane, uavhengig av konsentrasjonsgradienten.

Dei acetylerede prøvene inneheld stort sett dei sambindingane som er identifisert i olje Ad i forsøksserie 1 og 2. Det ser likevel ut til at den acetylerede prøva totalt sett inneheld færre sambindingar enn det som er tilstade i dei to andre forsøksserieane. Det er stort sett snakk om uidentifiserte alkylsubstituerte fenolar med større substituentar. Årsakene til at det ser ut til at den acetylerede prøva inneheld færre sambindingar enn den uderivatiserte og den silylerte kan vere at ein del polare sambindingar (anna enn acetylerede fenolar) ikkje har blitt ekstrahert. I desse forsøka kor innverknad av konsentrasjonsgradienten vart prøvd ut, vart produktet ekstrahert med diklormetan. Som nemnt tidlegare er dette eit mindre polart løysmiddel enn etylacetat. I forsøksserie 1 og 2 vart olja analysert direkte, og vil derfor innehalde ein del sambindingar som ikkje vil verte med når produktet ekstraherast etter acetylering.

Ei alternativ forklaring som også vart vurdert var om det var koelusjon av ulike isomerar av same sambinding. Denne forklaringa er mindre truleg då ulike isomerar av blant anna acetylerede metylfenol (sjå tabell 3.3.6) er identifisert med ulike retensjonstider, så desse har ikkje eluert samtidig. Det er mogleg at nokre sambindingar har koeluert, men dette burde vere synleg i massespektra, noko som ikkje er observert.

4.3.5 Acetylering av olje Ac

Sidan acetylering av olje Ad med DMAP viste seg å vere effektiv, vart katalysatoren prøvd ut på ei av oljane som var laga med etanol som løysemiddel (olje Ac). I desse forsøka vart eddiksyreanhydrid nytta som acetyltdonor, og det vart gjennomført to parallellar. I den eine var stoffmengdene berekna ut frå at gjennomsnittleg molvekt til sambindingar i olja var 94.11 g/mol (forsøk 3H), medan masse olje som vart brukt i det andre forsøket var femdobla (3I).

Resultat frå analyse med GC-MS viser at olja inneheld svært mange sambindingar (vedlegg A.3.15 og A.3.16). Ei nærmare analyse av kromatogramma viser at vi stort sett finn att mange av sambindingane som vart identifisert i forsøksserie 1 og 2. Der er likevel ein del toppar som ikkje er identifiserte. Nokre av desse ser ut til at dei kanskje ikkje er acetylerede fenolar, men heller andre oksygeninnhaldande alkylsubstituerte sambindingar med høg molvekt. Etter acetylering er det også synleg at olja blant anna inneheld ein del etersambindingar, som også var synlege etter silylering. Desse er framleis ikkje sikkert identifisert.

Bortsett frå toppen for DMAP er den viktigaste toppen i gasskromatogrammet frå forsøk 3I ei uidentifisert sambinding (nr. 23) som kan sjå ut til å innehalde to acetylerede grupper. Ut frå massespekteret (sjå figur 4.3.5) er det vanskeleg å avgjere om det molekylære ionet er toppen ved m/z 250, eller om dette er ei ureining. I så fall er det molekylære ionet toppen ved m/z 208. Generelt har massespektera til acetylerede sambindingar vist at det molekylære ionet er ustabil, og det er sjeldan ein viktig topp, derfor vert det antatt at toppen ved m/z 250 er det molekylære ionet til sambindinga. Som vi ser ut frå massespekteret til sambindinga (sjå fig.4.3.5) skjer fragmenteringa ved at begge acetylgruppene kløyvast, noko som gjev basetopp ved m/z 166, med vidare tap av ein metylradikal. Moglege strukturar som kan forklare denne fragmenteringa er tertbutyldiacetoksybenzen, eller dietylbenzendiol.

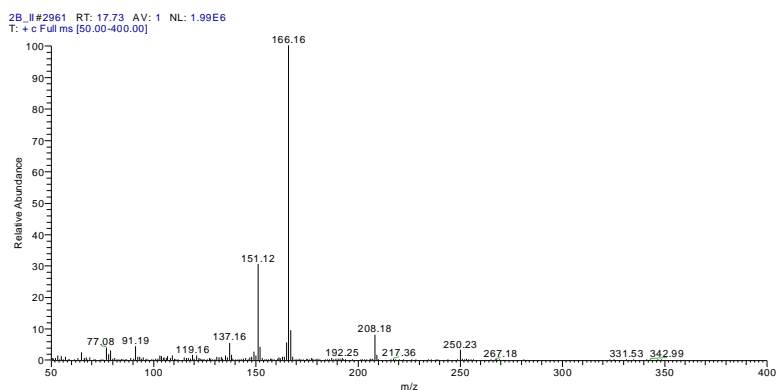


Fig.4.3.5: Massespekter for sambinding 23 (frå forsøk 3I)

Sambinding 24 har same molvekt som sambinding 22, som er basetopp i forsøk 2A og 2C, kor olje Aa og Ac er silylert. Også sambinding 22 ser ut til å ha to derivatiserte grupper (sjå fig.4.2.2), så det er mogleg at det er snakk om same sambindinga. Føreslått struktur for sambinding 22 er at det er trimetylsilyert ftalsyre, som kan tenkast å vere ei ureining. Denne strukturen (ftalsyre) er ikkje venta å gje den fragmenteringa vi ser i fig.4.3.5. Grunna skilnaden i fragmenteringsmønster for sambinding 22 og 23 er det lite truleg at det er den same sambindinga, sjølv om dei har ein del fellestrekk, men det er mogleg at strukturane til både sambinding 22 og 23 er feil. Sjølv om massespektera til dei to sambindingane er svært ulike, er det mogleg at det er den same sambindinga.

IR-analyse av produkta etter acetylering, viser at derivatiseringa er relativt vellukka i begge tilfella, men det kan sjå ut som at acetyleringa er meir vellukka i forsøk 3H enn i forsøk 3I. Spekteret frå forsøk 3H (vedlegg C.1.2) viser at produktet ikkje har noko utslag for hydroksylgruppe, medan spekteret frå forsøk 3I (vedlegg C.1.3) viser at der er eit lite utslag ved 3300 cm^{-1} . Dette resultatet er som venta, då det i forsøk 3H vil vere eit stort overskot av katalysator og reagensar, sidan stoffmengdene er basert på molvekt til fenol. LtL-oljane inneheld i stor grad substituerte fenolar, så den gjennomsnittlege molvekta til sambindingane i olja ligg mest truleg ein plass mellom dei to molvektene som er brukt som grunnlag for berekning av stoffmengder i desse forsøka, men resultat kan peike mot at den ligg nærmare 400 g/mol enn 100 g/mol . Ei nærmare oversikt over dei funksjonelle gruppene som er tilstade i olja før og etter derivatisering er vist i tabell 3.3.5.

4.3.6 Vurdering av DMAP som katalysator for acetylering av fenolar i LtL-oljar

Etter å ha prøvd å variere ei rekkje reaksjonsparametrar, viser det seg at det stort sett er dei same sambindingane som vert identifisert uavhengig av derivatiseringsmetode. Analyse av dei acetylerede oljane inneheld noko meir usikkerkap, då katalysatoren i mange tilfelle dominerer kromatogramma og gjer den relative intensiteten til dei andre sambindingane i prøva låg, noko som fører til at mange av dei forsvinn i baselinja.

Elles er det også mogleg å tenkje seg at det kan oppstå sidereaksjonar som kan vere med på å deaktivere katalysatoren, og gjere at den over tid vert mindre effektiv.

Sjølv om testing av DMAP på standardfenolane viste at katalysatoren er svært effektiv og reaksjonen er fullstendig etter berre 2 minutt, bør reaksjonstidene vere lenger når det er snakk om acetylering av LtL-oljane. Desse inneheld som tidlegare nemnt ei kompleks blanding av sambindingar, og forsøka viste at dei beste resultata vart oppnådd med reaksjonstider på minimum 5 minutt.

Alle resultat tilseier at dersom målet er å oppgradere oljane med tanke på bruk som drivstoff, er dimetylamino-pyridin (DMAP) saman med acetylklorid eller eddiksyreanhydrid den beste av dei metodane som er prøvd ut i denne oppgåva. Reaksjonen er rask, relativt enkel å opparbeide og gjev gode resultat. IR-analyse viser at ein mest truleg kan nytte ei gjennomsnittsmolvekt som ligg høgare enn molvekta til fenol (94,11 g/mol) i utrekning av stoffmengd reagens. Dette vil ha positive utslag både i forhold til at mindre katalysator vert brukt, men også i forhold til at det vil verte enklare å analysere det acetylerede produktet med GC-MS, då ein vil unngå den dominerande toppen for katalysatoren, og den relative intensiteten til sambindingar i olja vert høgare. Ulempene med DMAP er at reaksjonen må skje i eit passende løysmiddel, og at det foreløpig ikkje er mogleg å gjenvinne katalysatoren. Sidan eit av hovudargumenta mot bruk av LtL-oljar som drivstoff er at fenolinnhaldet gjer at olja inneheld eit surt hydrogen, som kan føre til auka korrosjon og slitasje på komponentar i motorrommet. I så måte er acetylering ei mogleg prosedyre for oppgradering av LtL-oljane, då det fjernar det reaktive hydrogenet utan innføring av uorganiske sambindingar. Det er ikkje venta at denne esterifiseringa vil ha noko stor innverknad på eigenskapane til olja elles. Sidan innhald av oksygen i drivstoffet påverkar forbrenninga i positiv retning, er det ikkje venta at acetylering vil senke drivstoffeigenskapane til LtL-oljane, men for å få stadfesta dette er det naudsynt å gjennomføre testar på den acetylerede olja, blant anna av oktantal.

5. Konklusjon

Gjennom dei ulike forsøksseriane har ei rekke fenolar vorte identifisert. Oljane frå LtL-prosessen har som venta vist seg å i hovudsak innehalde alkylsubstituerte fenolar med relativt korte karbonkjeder.

Noko overraskande er det at analyse av fenolar etter silylering (forsøksserie 2) tyder på at ein del sambindingar også inneheld metoksygrupper, noko som er synleg ved at massespektera til fleire av sambindingane inneheldt fragment ved $M^+ - 31$. Nøyaktig identifikasjon av desse sambindingane er ikkje utført, då databasar med spekter av silylerte sambindingar er svært mangelfull. Av same årsak har det heller ikkje vore mogleg å gjennomføre ein identifikasjon av hittil uidentifiserte sambindingar som ser ut til å innehalde to TMS-grupper etter silylering. Identifikasjon av desse sambindingane vil krevje at ein tek i bruk andre analysemetodar i tillegg til GC-MS, og at ein gjennomfører silyleringsreaksjonar på "reine" sambindingar for å samanlikne massespektera.

Hovudproblemet med analyse av fenolinnhaldet er at i uderivatisert tilstand er dei kromatografiske eigenskapane til sambindingane så dårleg, at identifikasjon av dei enkelte sambindingane vert vanskeleg. Silylering med BSTFA viste seg å betre dei kromatografiske eigenskapane til fenolane i oljane, men på grunn av at dette endrar massespekteret til sambindinga og det ikkje eksisterer noko godt bibliotek med massespekter av silylerte sambindingar, vert identifikasjonsarbeidet vanskeleg. Acetylering kan også nyttast for å betre dei kromatografiske eigenskapane, men det viste seg å vere vanskeleg å finne ei acetyleringsmetode som var effektiv på dei komplekse oljane.

Acetylering med *N,N*-dimetylaminopyridin (DMAP) viste seg å vere det mest lovande alternativet for acetylering av fenolar i LtL-oljane. Opparbeidinga av reaksjonen er enkel, og reaksjonen er fullstendig med korte reaksjonstider.

Sidan hovudmålet med LtL-prosessen er å utvikle ei metode for omdanning av lignin til bioolje i eit tenkt bioraffineri, er det ønskeleg å finne ei acetyleringsmetode som fungerer på storskala. Dette vil kunne føre til at ein relativt enkelt kan oppgradere LtL-oljane ved å erstatte det sure hydrogenet, som fører til auka korrosjon og slitasje i motorrommet, med ei acetylgruppe. Acetylering med DMAP viste seg å vere lovande på småskala, men for at det

skal vere ein alternativ katalysator med tanke på foredling av LtL-oljar for bruk som drivstoff, må katalysatoren også vere effektiv på større skala.

For at omdanningsprosessen frå lignin til drivstoff skal verte økonomisk levedyktig, er det viktig at oppgraderinga av oljane kan skje på storskala, og helst under løysemiddelfri forhold, kor katalysatoren kan gjenvinnast. Dette reduserer tal reaksjonstrinn, og senkar produksjonskostnadane. Sidan acetylering med DMAP som katalysator krev både løysemiddel og det hittil ikkje har vore mogleg å gjenvinne katalysatoren, er metoden langt frå optimal. Den kan likevel vere nyttig med tanke på å få gjennomført storskala forsøk og produsert ei større mengd acetylerert olje for testing av oktantal, for å sjå korleis acetylering påverkar drivstoffegenskapane.

Biooljane frå LtL-prosessen har vist seg å ha eigenskapar som er meir like råolje frå fossile kjelder enn nokon av dei andre biooljane. Korleis acetylering påverkar drivstoffegenskapane til olja må testast, men sidan olja er framstilt av fornybart materiale og inneheld låge nivå av både svovel- og nitrogensambindingar er LtL-oljar eit lovande alternativ og supplement til petroleumsbaserte drivstoff i framtida.

6. Vidare arbeid

Sidan det var avgrensa med tid til gjennomføring av det eksperimentelle arbeidet som ligg til grunn for denne oppgåva, er der framleis mange ting som kan utforskast vidare. Dette gjeld særleg med tanke på å finne ei acetyleringsmetode som er effektiv på fenolar i oljar frå LtL-prosessen.

- Som resultata viser er det berre ein del av fenolinnhaldet i oljane som er identifisert. Særleg når det gjeld sambindingar med høg molvekt er identifikasjon av hittil kjente sambindingar mangelfull. For å gjere ein sikker identifikasjon bør det gjennomførast ei meir inngåande analyse enn det som er gjort i denne oppgåva.
- Som eit utgangspunkt var molvekt fenol lagt til grunn for utrekning av eit overslag av substituerte fenolar i oljane. Dette førte til eit stort overskot katalysator, som i mange tilfelle gjorde den relative intensiteten til sambindingar i oljane så låg, at det var vanskeleg å identifisere dei. Dette gjeld særleg i forsøket kor *p*-toluensulfonylklorid vart nytta.
- Sidan acetylering med zirkoniumsaltet ikkje vart gjennomført i henhold til metodebeskrivinga, er det mogleg at denne metoden vil vere effektiv dersom reaksjonstida vert tilpassa reaksjonsforholda (med eller utan løysemiddel). Metoden har mange gunstige karakteristikkar, som at den kan gjennomførast utan løysemiddel, er testa på større skala, og at katalysatoren kan gjenvinnast (Ghosh *et al.*, 2005). Alt dette er gunstig med tanke på bruk av metoden for oppgradering av større oljevolum i ein industriell prosess. Dersom denne metoden ikkje viser seg å vere effektiv sjølv med tilpassa reaksjonstider, bør ein forsøka å finne alternative acetyleringsmetodar som kan utførast utan løysemiddel og kor katalysatoren kan gjenvinnast.
- Dimetylaminyridin viste seg å vere ein effektiv katalysator for acetylering av fenolar i biooljane, men med tanke på at metoden eventuelt skal nyttast for å oppgradere større biooljar for bruk som drivstoff, må effektiviteten til systemet testast ut på større skala.
- Med tanke på at katalysatoren ikkje kan gjenvinnast ved acetylering med DMAP, og at reaksjonen må føregå i løysemiddel, er ikkje dette eit optimalt system. Det bør derfor arbeidast vidare med å finne alternative acetyleringsmetodar som er effektive sjølv

utan løysemiddel, og kor katalysatoren kan gjenvinnast, då dette vil vere ein meir økonomisk gunstig prosess.

- Det er antatt at acetylering av fenolane er det beste alternativet for fjerning av det reaktive hydrogenet i hydroksylgruppa i fenolane. For å kartlegge korleis acetyleringa påverkar drivstoffegenskapane til bioolja, må oktantal til dei acetylerede fenolane testast.

Litteraturliste

Blau, K. (1993). Acylation i Blau, K. Halket, J. (red.) Handbook of Derivatives for chromatography. Chichester, John Wiley & Sons.

Bridgewater, A. V., G. V. C. Peacocke (2000). "Fast pyrolysis processes for biomass." Renewable & Sustainable Energy Reviews **4**: 1-73.

Bridgewater, A. V., G. V. C. Peacocke (2004). "Biomass fast pyrolysis." Thermal Science **8**: 21-49.

Dahmen, N. Dinjus, E. Henrich, E. (2008) Synthetic Fuels from the Biomass i Wengenmayr, R. and T. Bührke (red.). Renewable energy: sustainable energy concepts for the future. Weinheim, Wiley-VCH.

Demirbas, A. (2009). Biofuels : Securing the Planet's Future Energy Needs. London, Springer.

Dilcio Rocha, J., C. A. Luengo, et al. (1999). "The scope for generating bio-oils with relatively low oxygen contents via hydrolysis." Organic Geochemistry **30**(12): 1527-1534.

Evershed, R. P. (1993). Advances in Silylation i Blau, K. Halket, J. (red.) Handbook of Derivatives for chromatography. Chichester, John Wiley & Sons

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

Ghosh, R., S. Maiti, et al. (2005). "Facile catalyzed acylation of alcohols, phenols, amines and thiols based on ZrOCl₂·8H₂O and acetyl chloride in solution and in solvent-free conditions." Tetrahedron Letters **46**(1): 147-151.

Goldemberg, J. (2007). "Special issue on sustainability and energy: Perspectives: "Ethanol for a sustainable energy future" (vol 315, pg 808, 2007)." Science **317**(5843): 1325-1325.

Greibrokk, T., E. Lundanes, et al. (2005). Kromatografi: separasjon og deteksjon. Oslo, Pensumtjeneste.

1. utg. Oslo : Universitetsforl., 1984

1.-3. utg. ved Tyge Greibrokk, Jan Karlsen, Knut E. Rasmussen

Junming, X., J. Jianchun, et al. (2008). "Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to remove water and to improve storage and fuel characteristics." Biomass and Bioenergy **32**(11): 1056-1061.

- Khazaei, A., A. Rostami, et al. (2010). "p-Toluenesulfonyl chloride as a new and effective catalyst for acetylation and formylation of hydroxyl compounds under mild conditions." Chinese Chemical Letters **21**(12): 1430-1434.
- Kohl, H. (2008). Renewable Energies i Wengenmayr, R. and T. Bührke (red.). Renewable energy: sustainable energy concepts for the future. Weinheim, Wiley-VCH.
- Kruger, P. (2006). Alternative energy resources: the quest for sustainable energy. Hoboken, N.J., Wiley.
- McMurry, J. (2008). Organic chemistry. Belmont, Calif., Brooks/Cole.
- McNair, H. M., Miller, J. M. (1998). Basic Gas Chromatography. New York, John Wiley & Sons.
- Mohan, D., C. U. Pittman, et al. (2006). "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review." Energy & Fuels **20**(3): 848-889.
- Smith, R. M. (2004). Understanding mass spectra : a basic approach. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons.
- Webwer, E. R. (2008) i Wengenmayr, R. and T. Bührke (red.). Renewable energy: sustainable energy concepts for the future. Weinheim, Wiley-VCH.
- Williams, D. H. and Fleming, I. (2008). Spectroscopic methods in organic chemistry. London, McGraw-Hill.
- Williams, P. T. and N. Nugranad (2000). "Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks." Energy **25**(6): 493-513.
- Williamson, K. L., Minard, R., Masters, K. M., (2007). Macroscale and microscale organic experiments. Boston, Houghton Mifflin Company.
- Zhang, L., P. Champagne, et al. (2011). "Bio-crude production from secondary pulp/paper-mill sludge and waste newspaper via co-liquefaction in hot-compressed water." Energy **36**(4): 2142-2150.
- Zheng, J.-L. and Q. Wei (2011). "Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation." Biomass and Bioenergy **35**(5): 1804-1810.

Internettkjelder

url 1: Statistisk sentralbyrå, "Kraftig oppgang i klimagassutslippene" Sist lasta ned 20/4-2011 <http://www.ssb.no/klimagassn/>

url 2: Store norske leksikon (2011) "Søkeord: nakenfrøete planter" Sist lasta ned 11/5-2011

http://snl.no/nakenfr%C3%B8ete_planter

url 3: Store norske leksikon (2011) ”Søkeord: dekkfrøete planter” Sist lasta ned 11/5-2011

http://snl.no/dekkfr%C3%B8ete_planter

url 4: Figur adapted frå D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions Sist lasta ned 30/4-2011

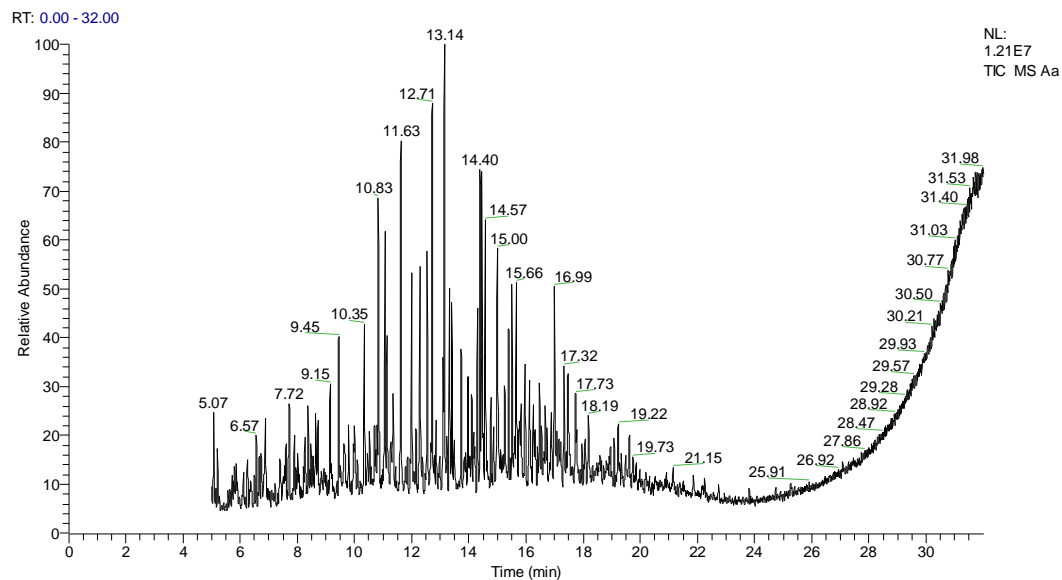
http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/bstfa.Par.0001.File.tmp/bstfa.pdf

url 5: Store norske leksikon (2011) ”Søkeord ftalsyre” Sist lasta ned 23/5-2011

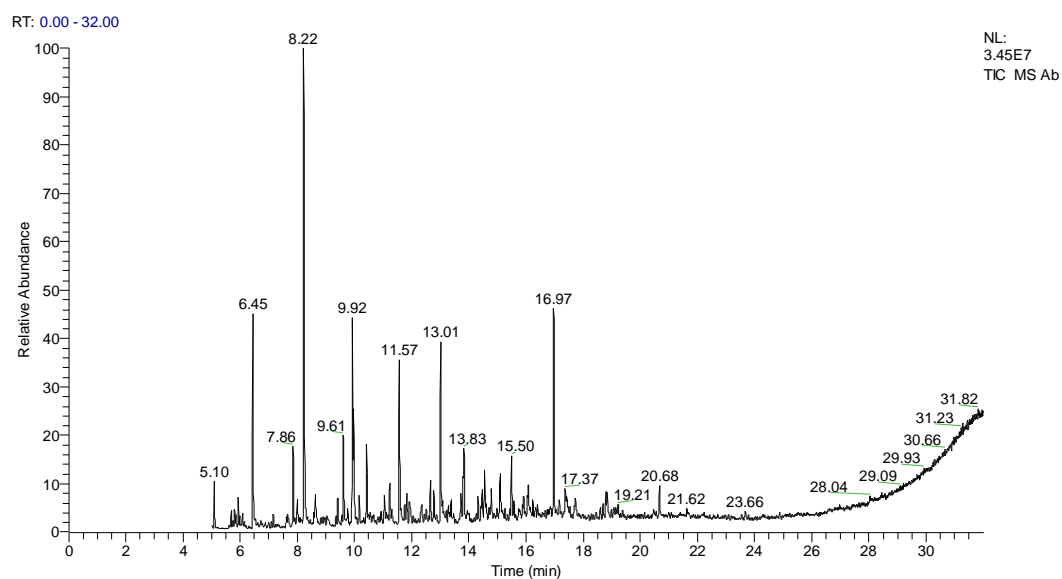
<http://snl.no/ftalsyre>

Vedlegg A – GC-MS TIC kromatogram for forsøksserie 1-3

Forsøksserie 1

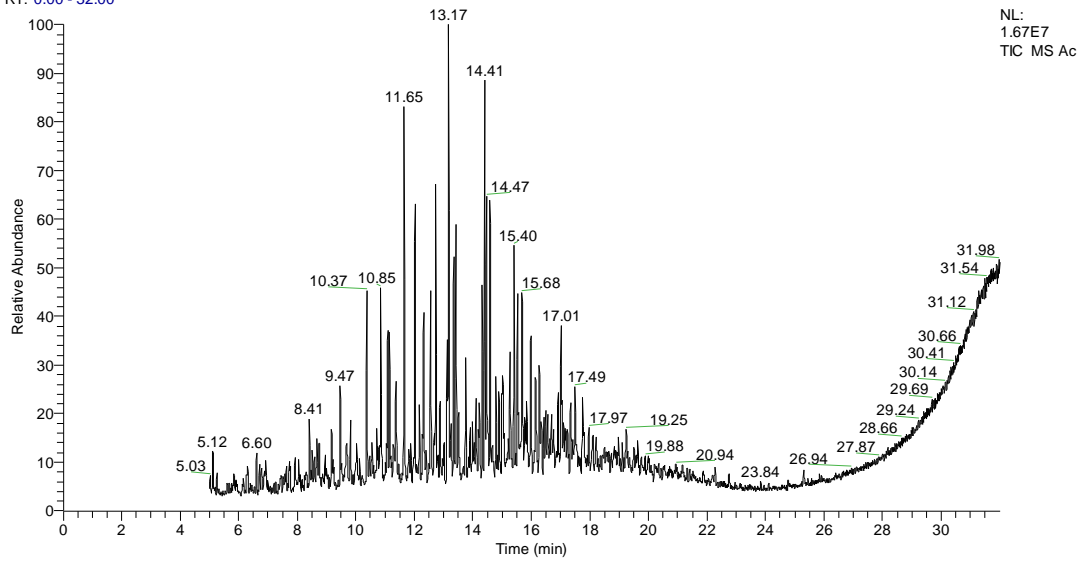


A.1.1: Forsøk 1A - analyse av olje Aa



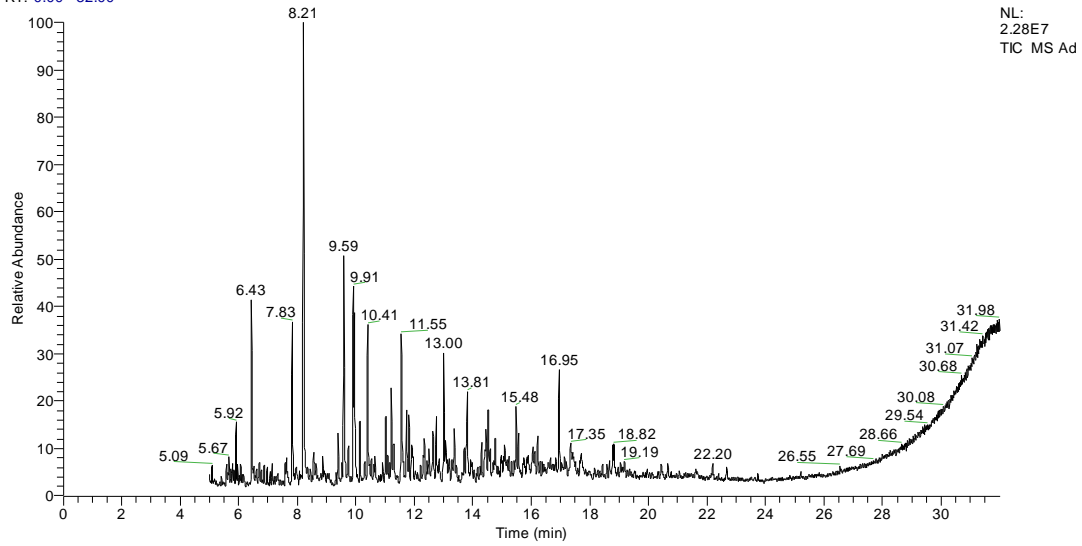
A.1.2: Forsøk 1B – analyse av olje Ab

RT: 0.00 - 32.00

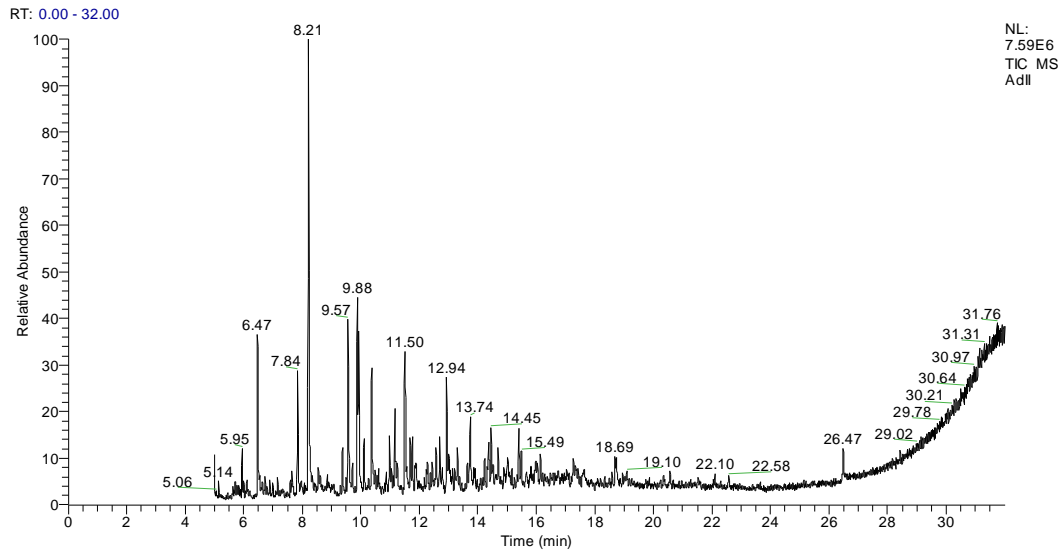


A.1.3: Forsøk 1C – analyse av olje Ac

RT: 0.00 - 32.00



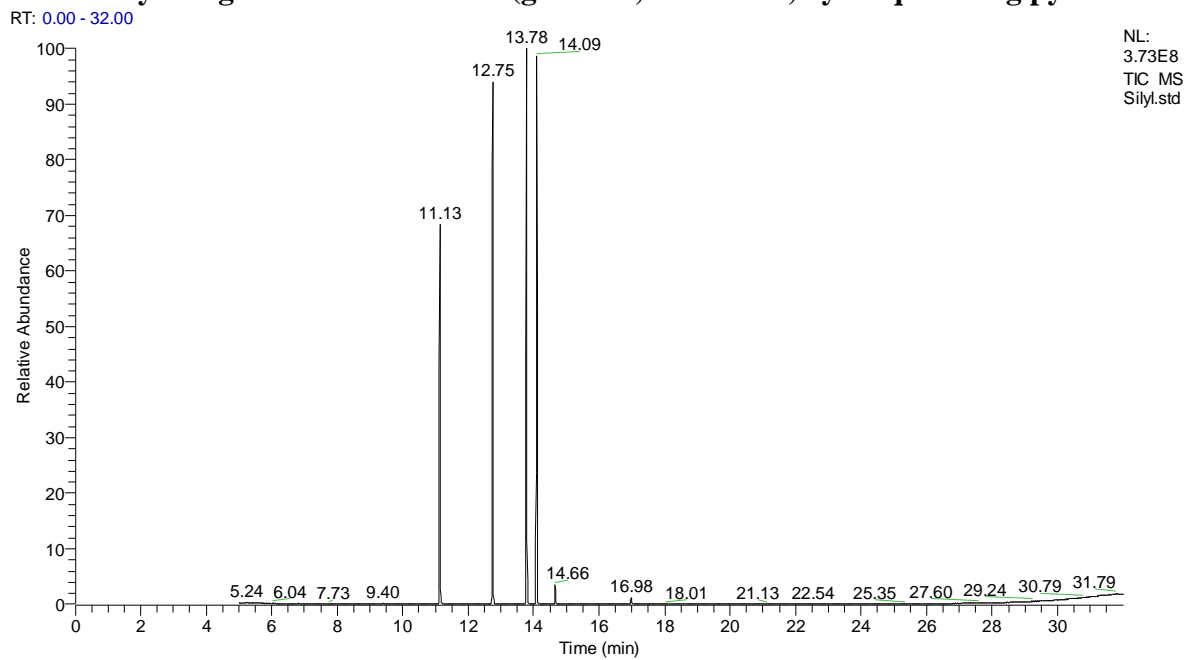
A.1.4: Forsøk 1D – analyse av olje Ad



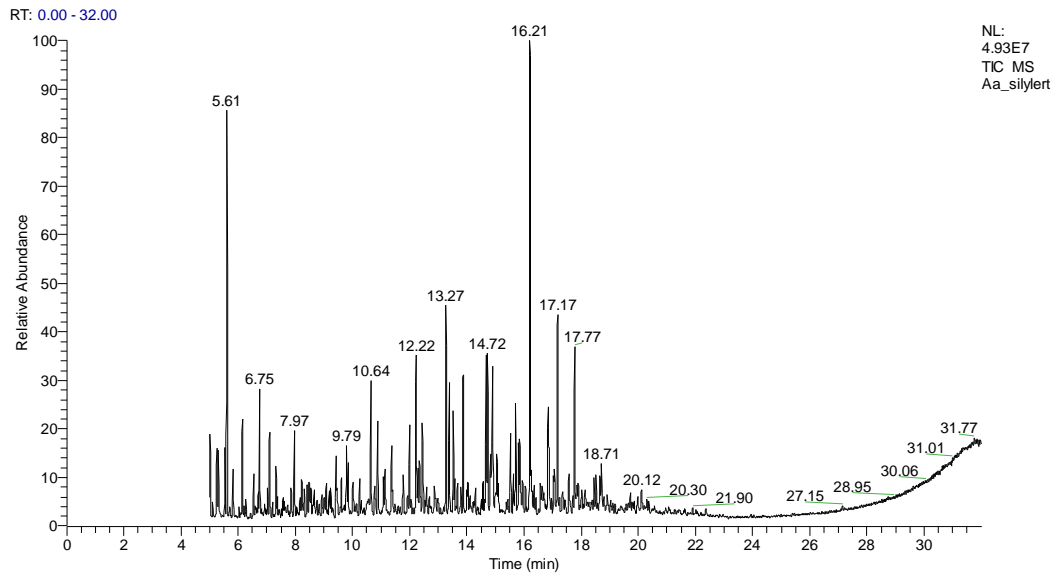
A.1.5: Forsøk 1E – analyse av olje AdII

Forsøksserie 2 – silylering av oljer Aa – AdII

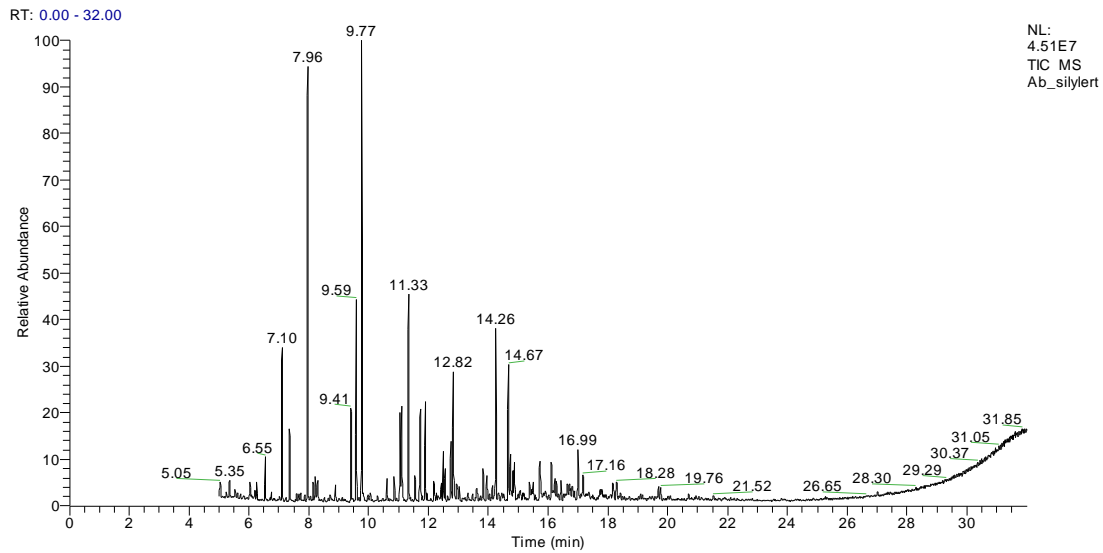
Silylering av standardfenolar (guaiacol, resorcinol, hydroquinon og pyrocatechol)



A.2.1

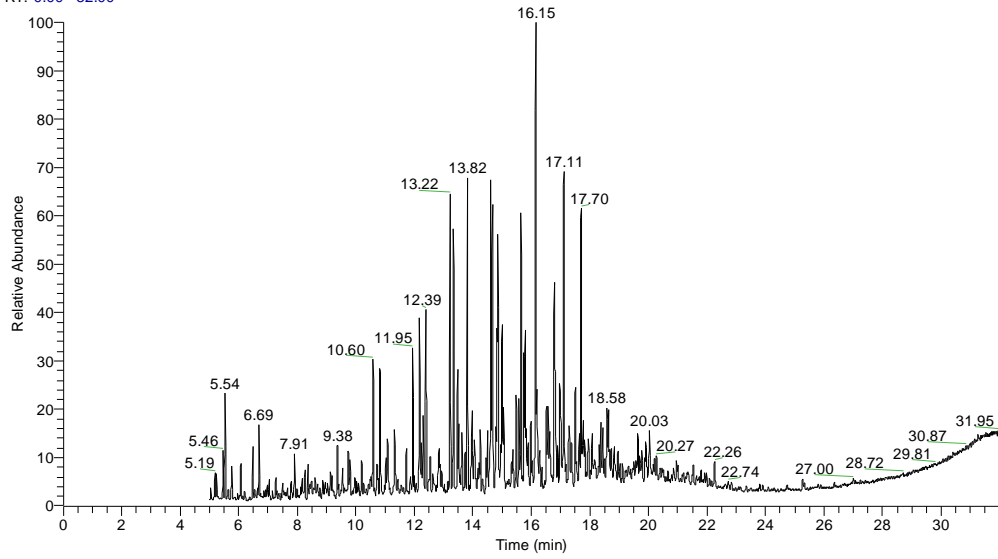


A.2.2: Forsøk 2A – analyse av olje Aa etter silylering



A.2.3: Forsøk 2B – analyse av olje Ab etter silylering

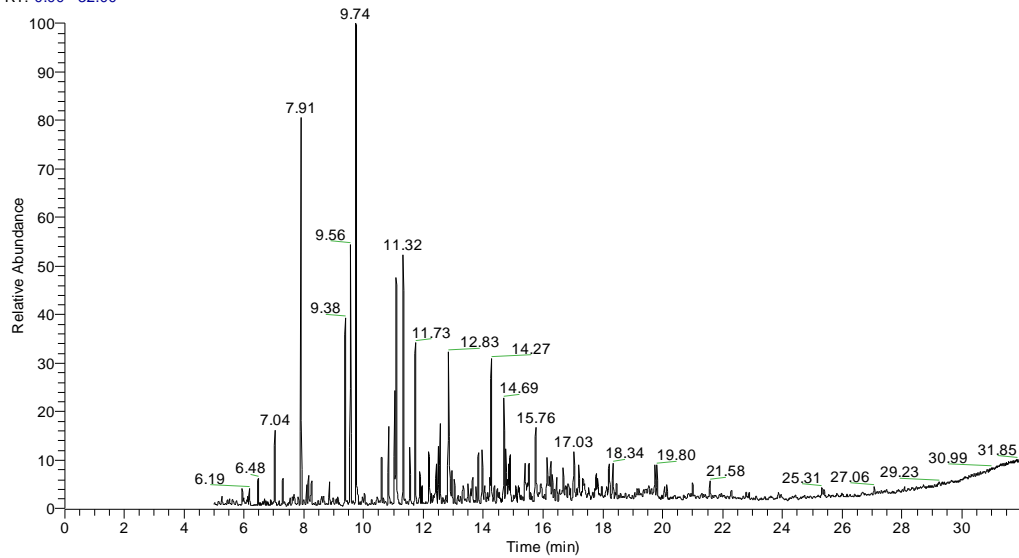
RT: 0.00 - 32.00



NL:
6.55E7
TIC MS
Ac_silylert

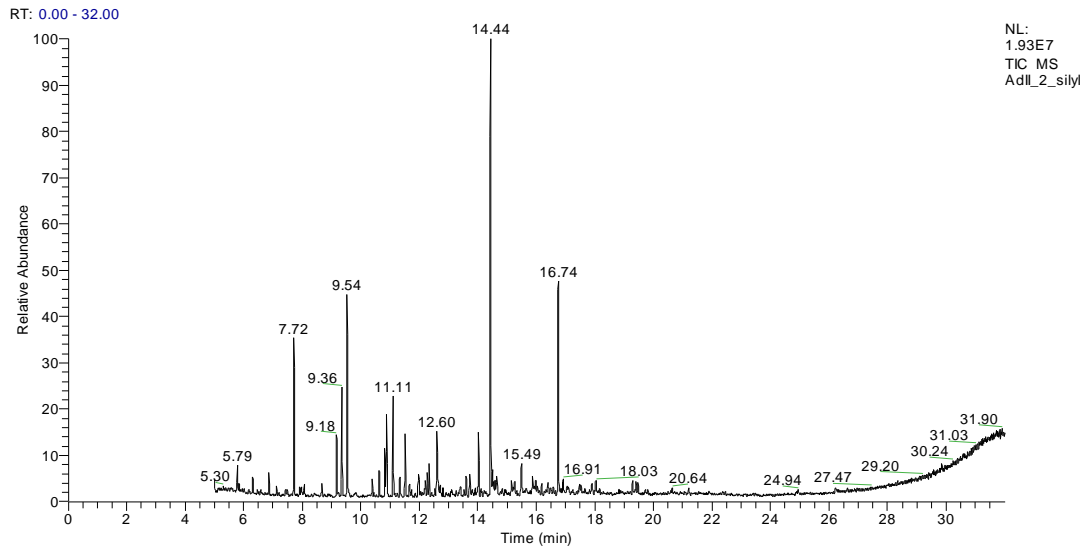
A.2.4: Forsøk 2C – analyse av olje Ac etter silylering

RT: 0.00 - 32.00



NL:
9.86E7
TIC MS
Ad_silylert

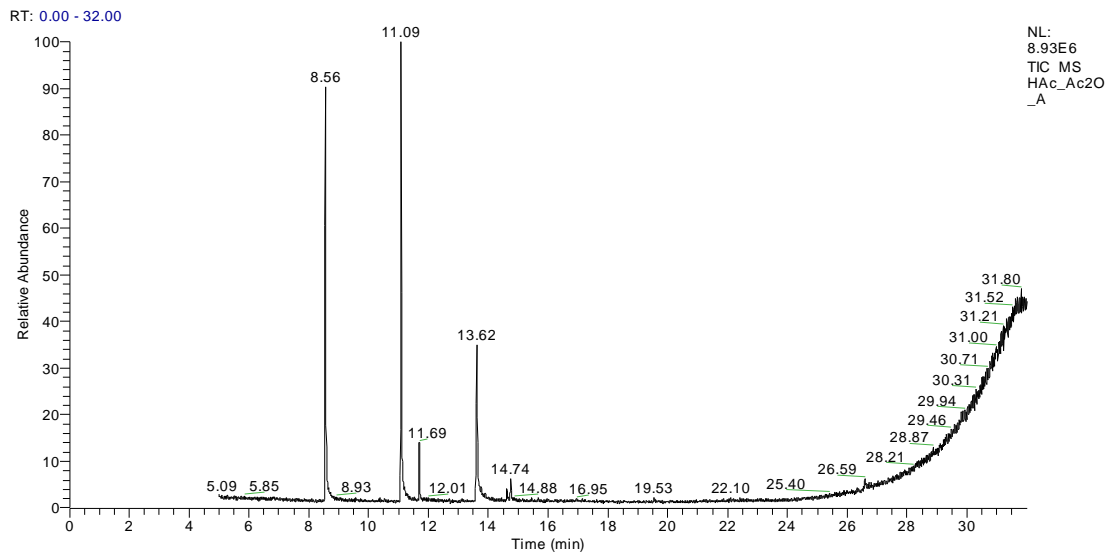
A.2.5: Forsøk 2D – analyse av olje Ad etter silylering



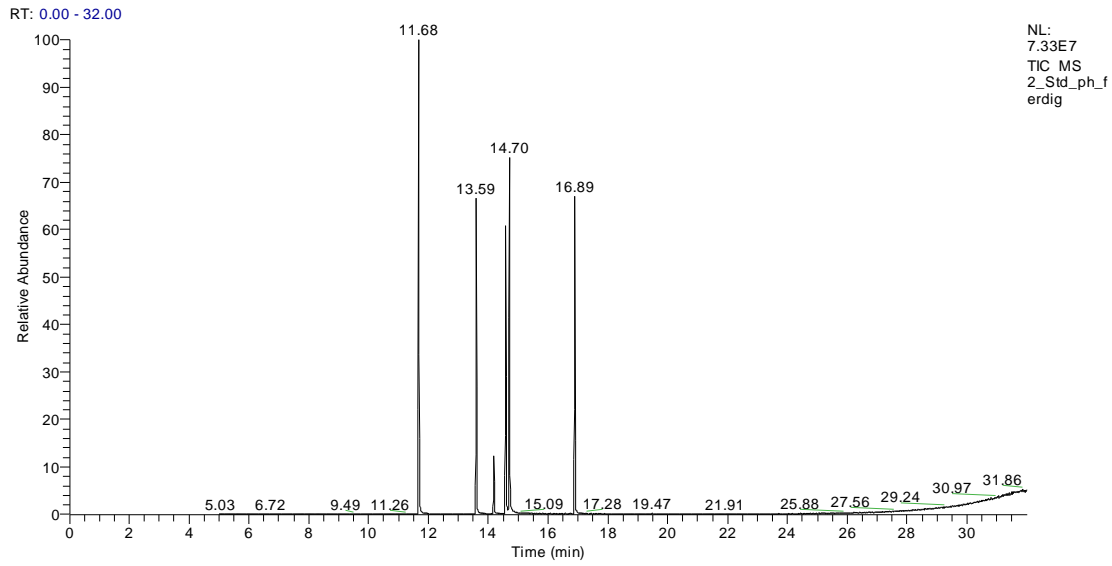
A.2.6: Forsøk 2E – analyse av olje AdII etter silylering

Forsøksserie 3 – acetylering

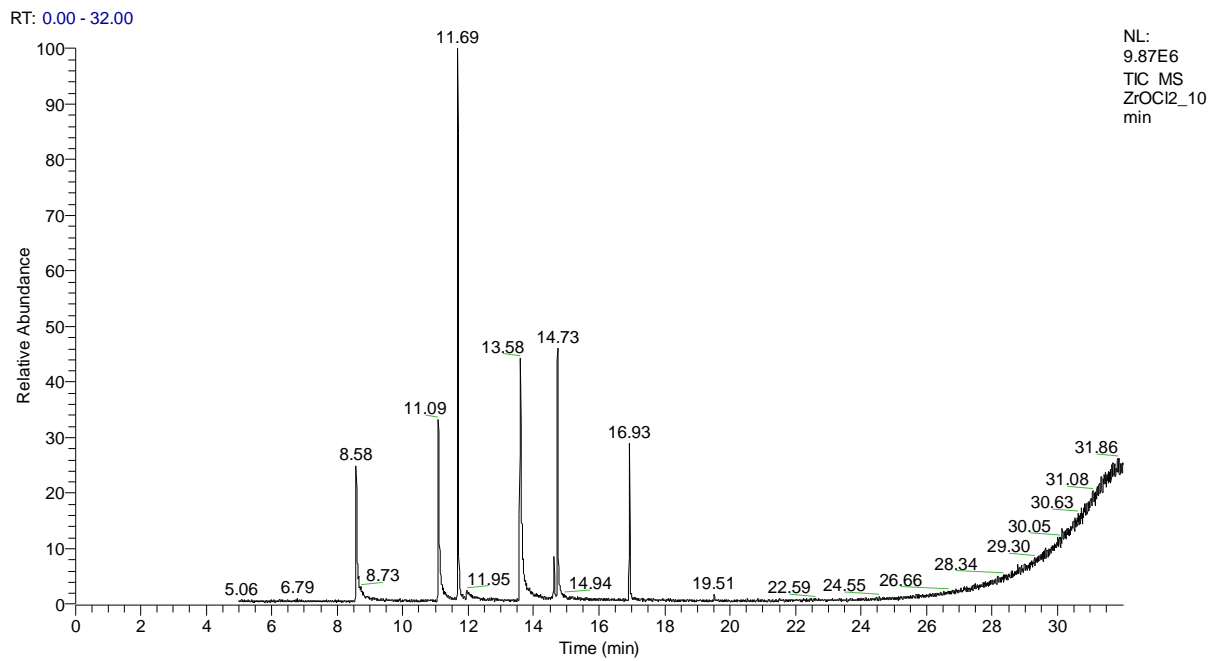
Acetylering av standardfenolar



A.3.1: Acetylering av standardfenolar med eddiksyre/eddiksyreanhydrid

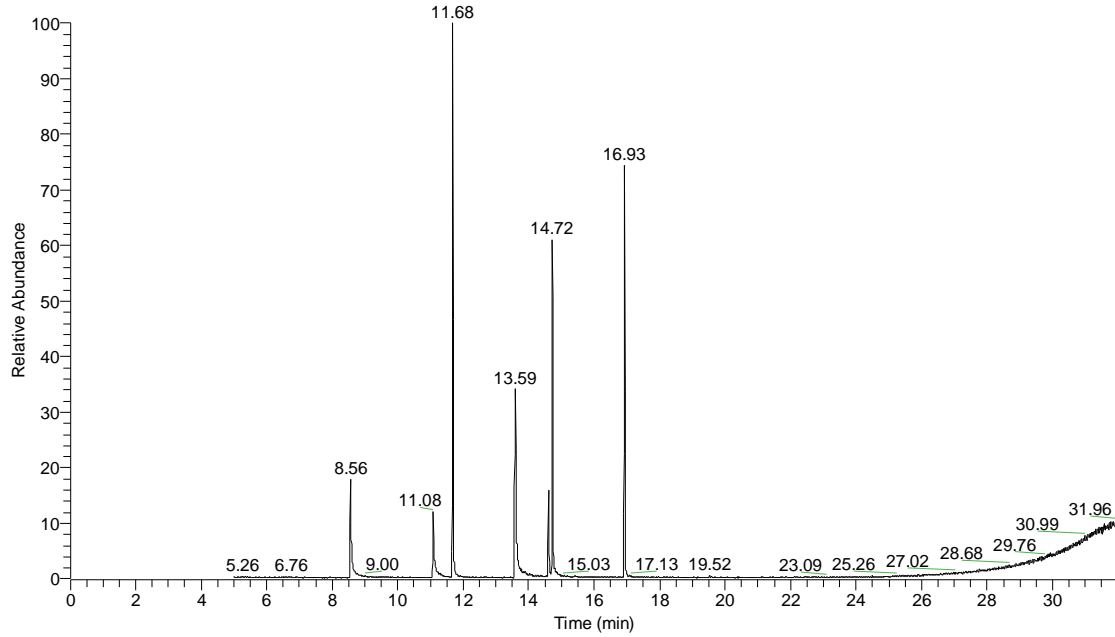


A.3.2: Acetylering av standardfenolar med *p*-TsCl



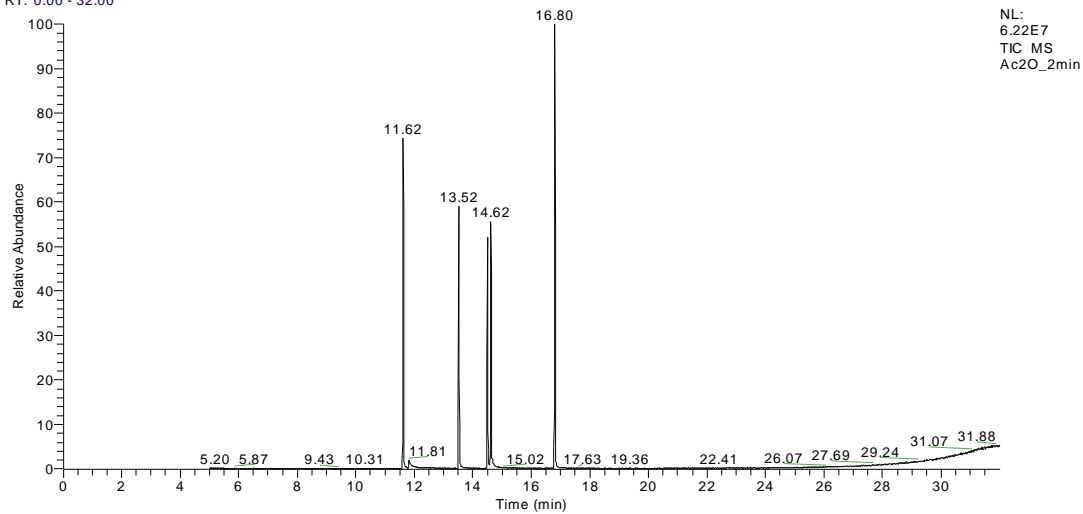
A.3.3.1: Acetylering av standardfenolar med $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Tatt ut etter 10 minutt

RT: 0.00 - 32.00

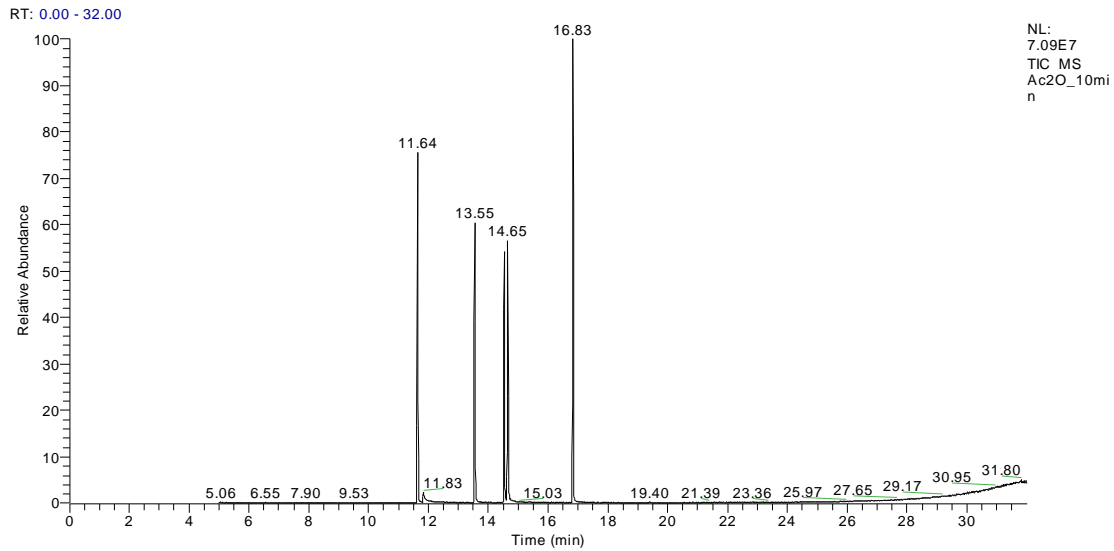


A.3.3.1: Acetylering av standardfenolar med $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Tatt ut etter 2,5 timar

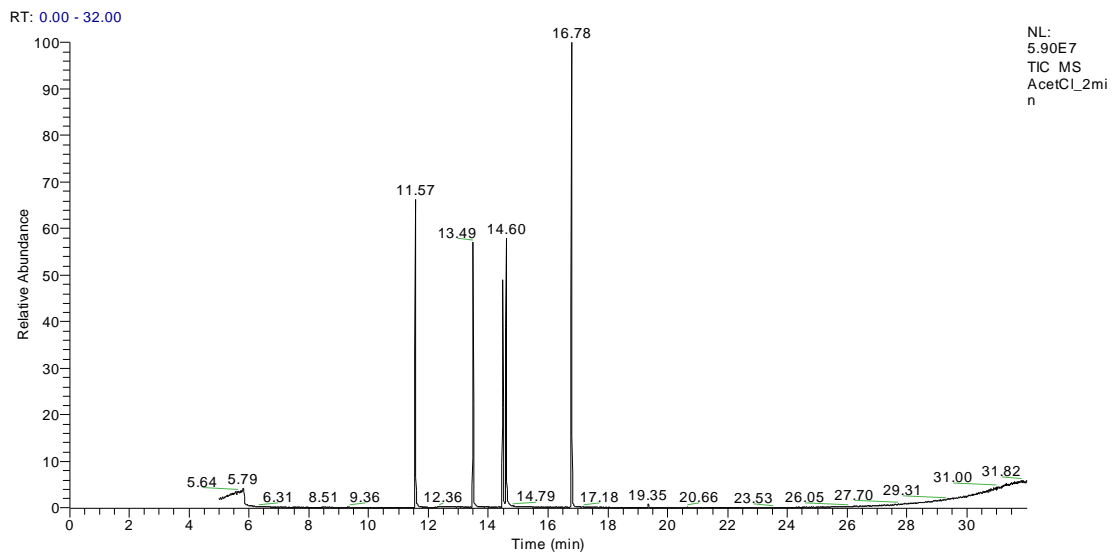
RT: 0.00 - 32.00



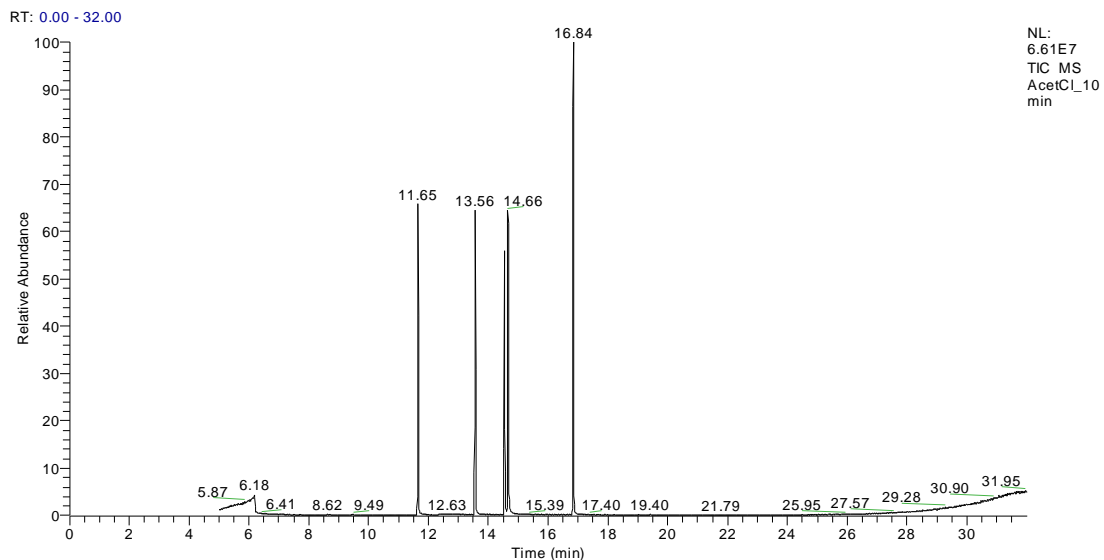
A.3.4: Acetylering av standardfenol med DMAP/eddiksyreanhydrid. Tatt ut etter 2 minutt



A.3.5: Acetylering av standardfenol med DMAP/eddiksyreanhydrid. Tatt ut etter 10 minutt

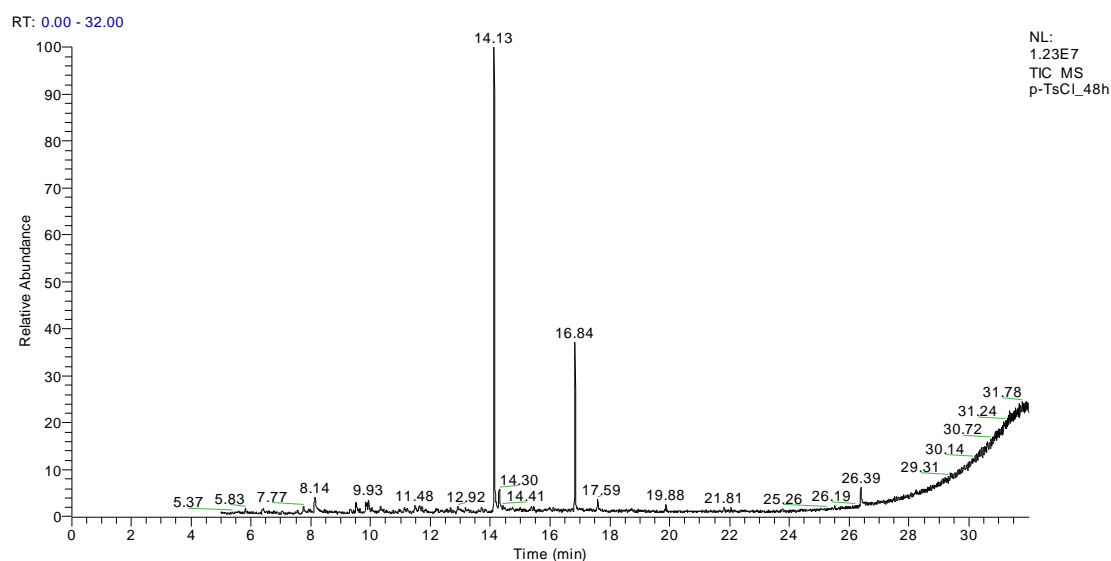


A.3.6: Acetylering av standardfenolar med DMAP/acetylklorid. Tatt ut etter 2 minutt

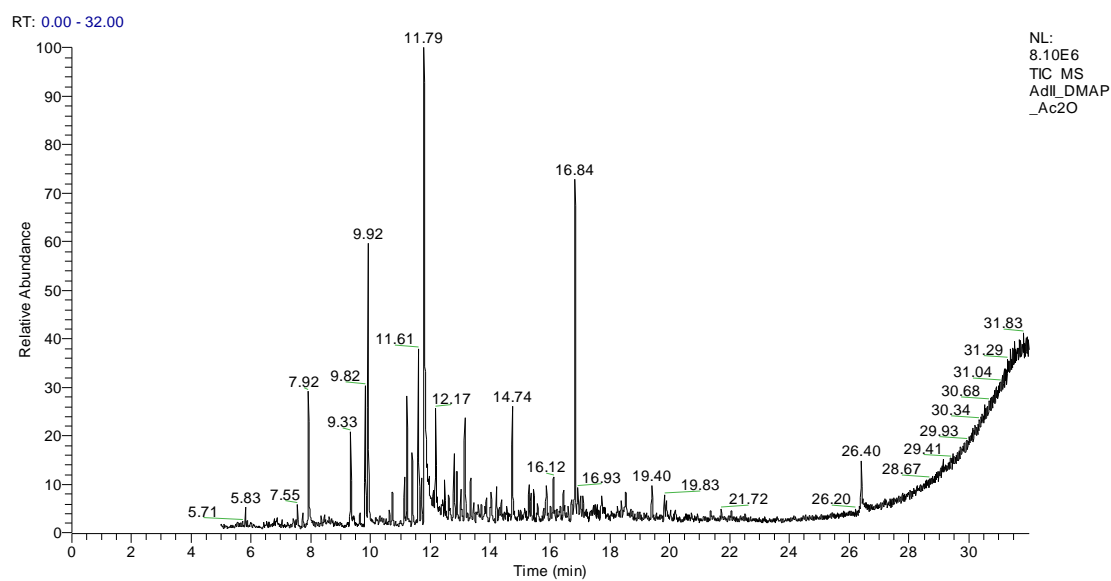


A.3.7: Acetylering av standardfenol med DMAP/acetylklorid. Tatt ut etter 10 minutt

Acetylering av oljer Ac, Ad og AdII – forsøk 3A – 3I

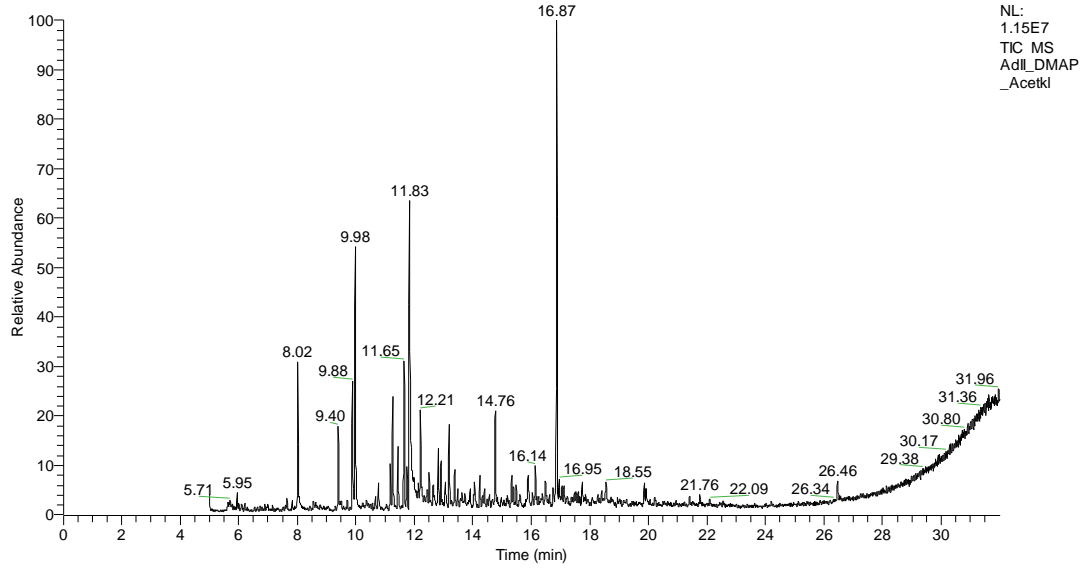


A.3.8: Forsøk 3A - acetylering av olje AdII med p-TsCl



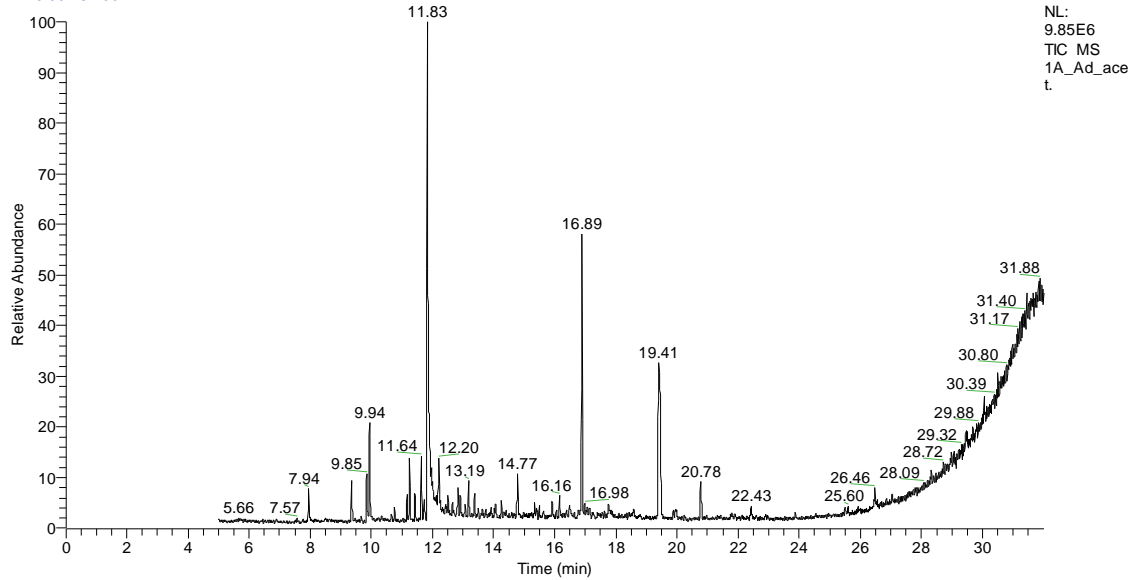
A.3.9: Forsøk 3B – acetylering av olje AdII med DMAP/eddiksyreanhydrid

RT: 0.00 - 32.00

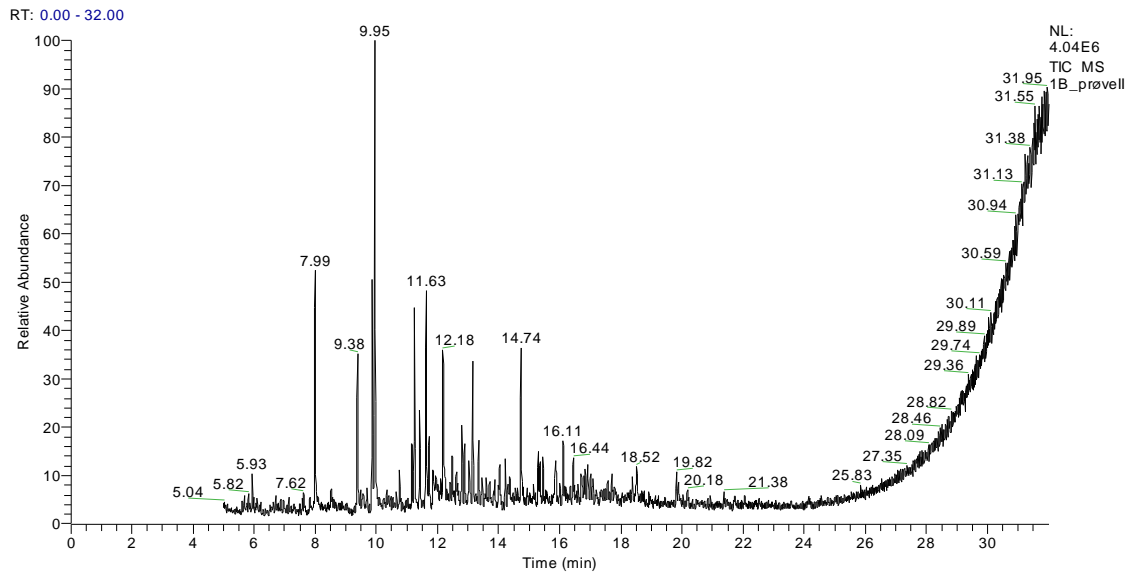


A.3.10: *Forsøk 3C – acetylering av olje AdII med DMAP/acetylklorid*

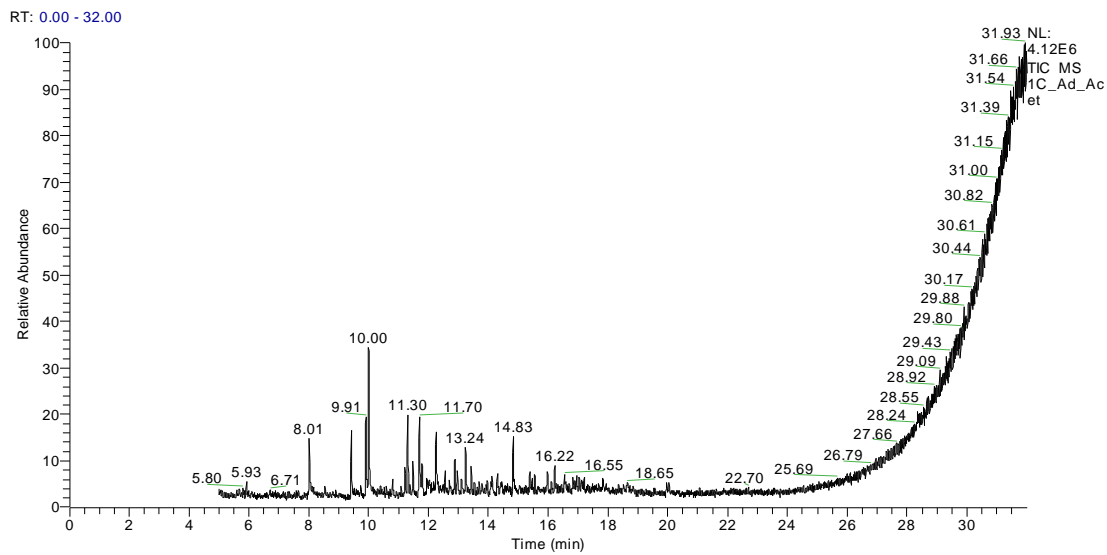
RT: 0.00 - 32.00



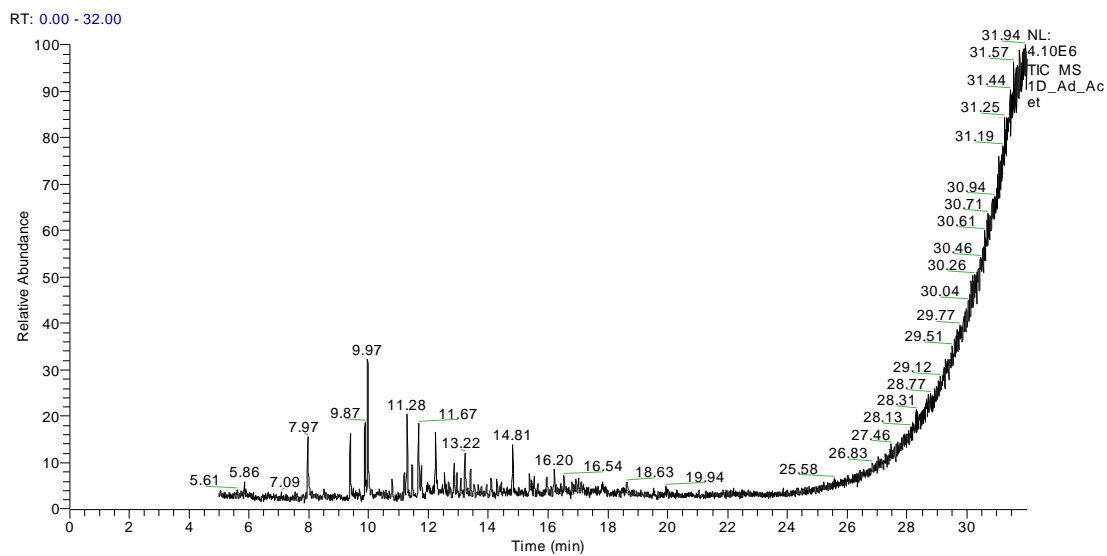
A.3.11: *Forsøk 3D – acetylering av olje Ad med DMAP/eddiksyreanhydrid*



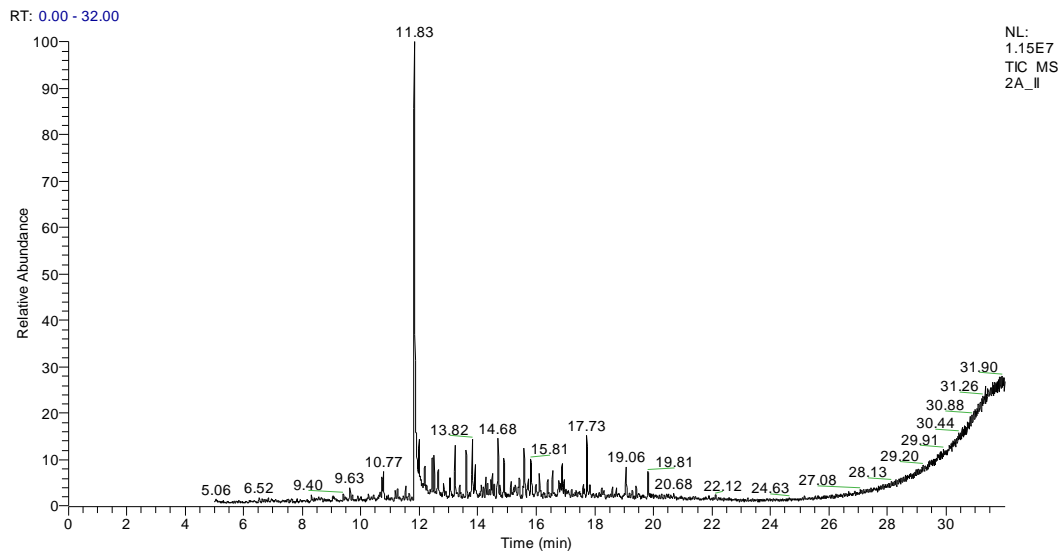
A.3.12: *Forsøk 3E – acetylering av olje Ad med DMAP/eddiksyreanhydrid*



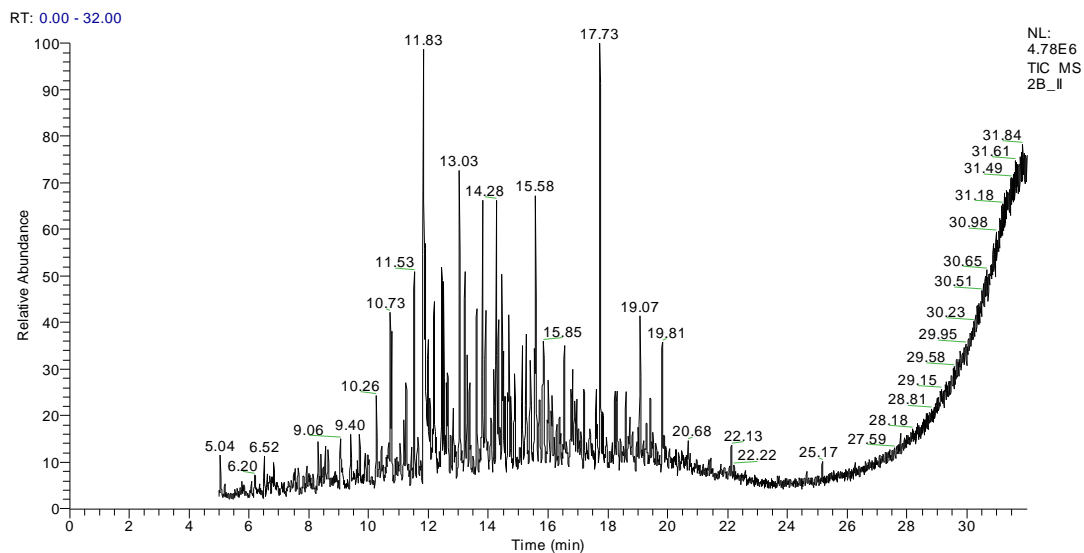
A.3.13: *Forsøk 3F - acetylering av olje Ad med DMAP/eddiksyreanhydrid*



A.3.14: *Forsøk 3G - acetylering av olje Ad med DMAP/eddiksyreanhydrid*



A.3.15: *Forsøk 3H – acetylering av olje Ac med DMAP/eddiksyreanhydrid*

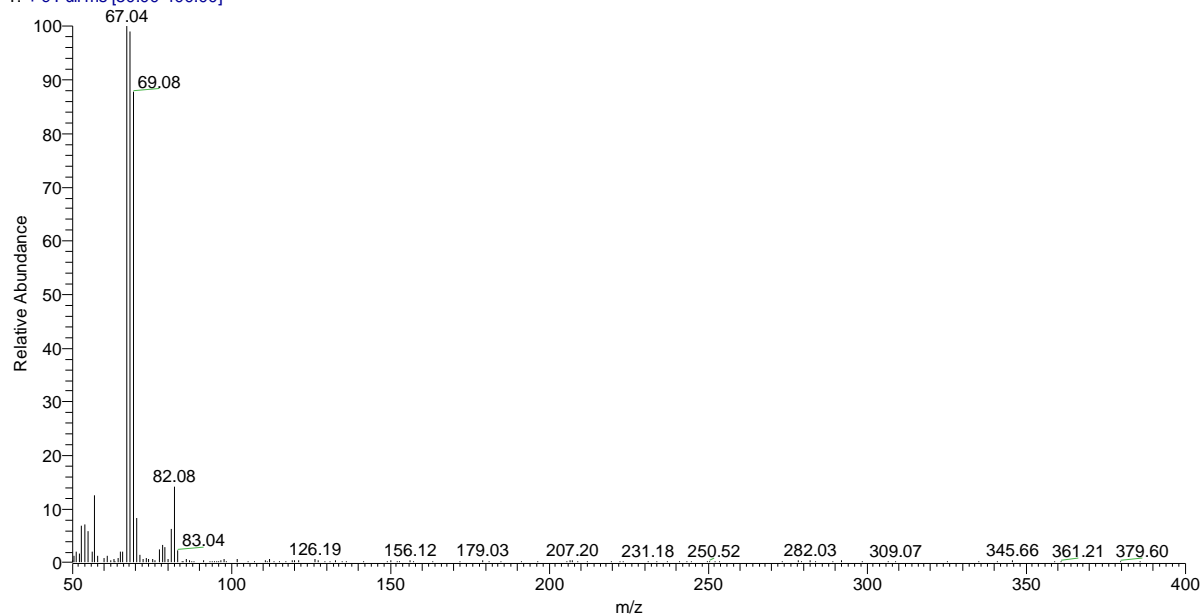


A.3.16: *Forsøk 3I – acetylering av olje Ac*

Vedlegg B – massespekter for identifiserte sambindingar

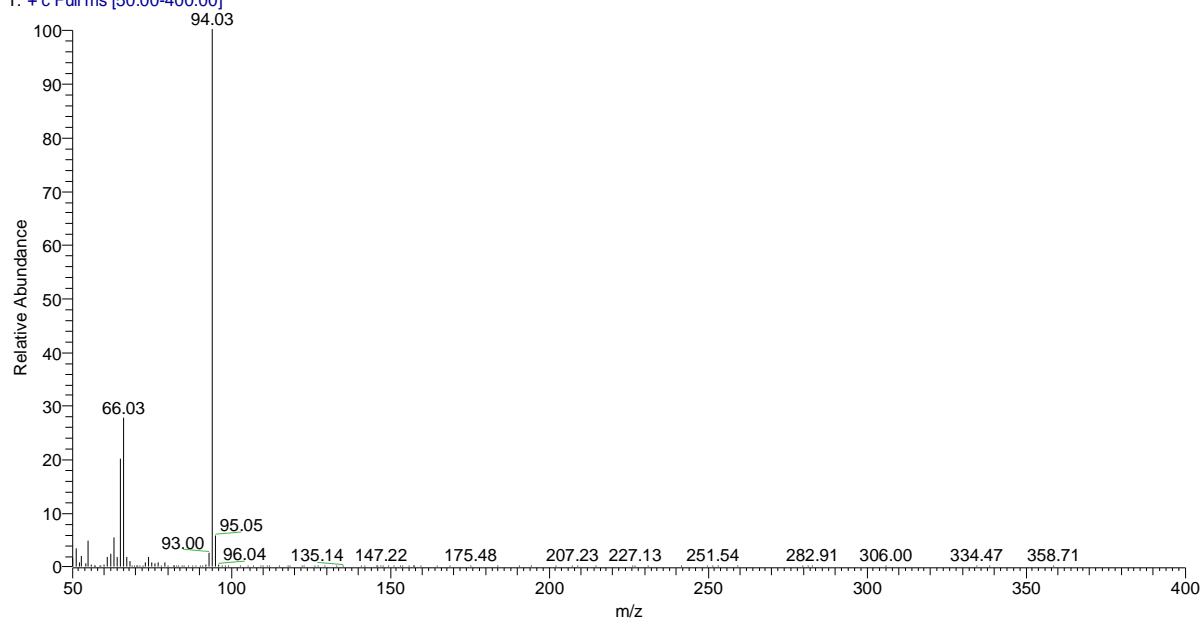
Forsøksserie 1

Ab #24 RT: 5.10 AV: 1 NL: 9.38E5
T: + c Full ms [50.00-400.00]



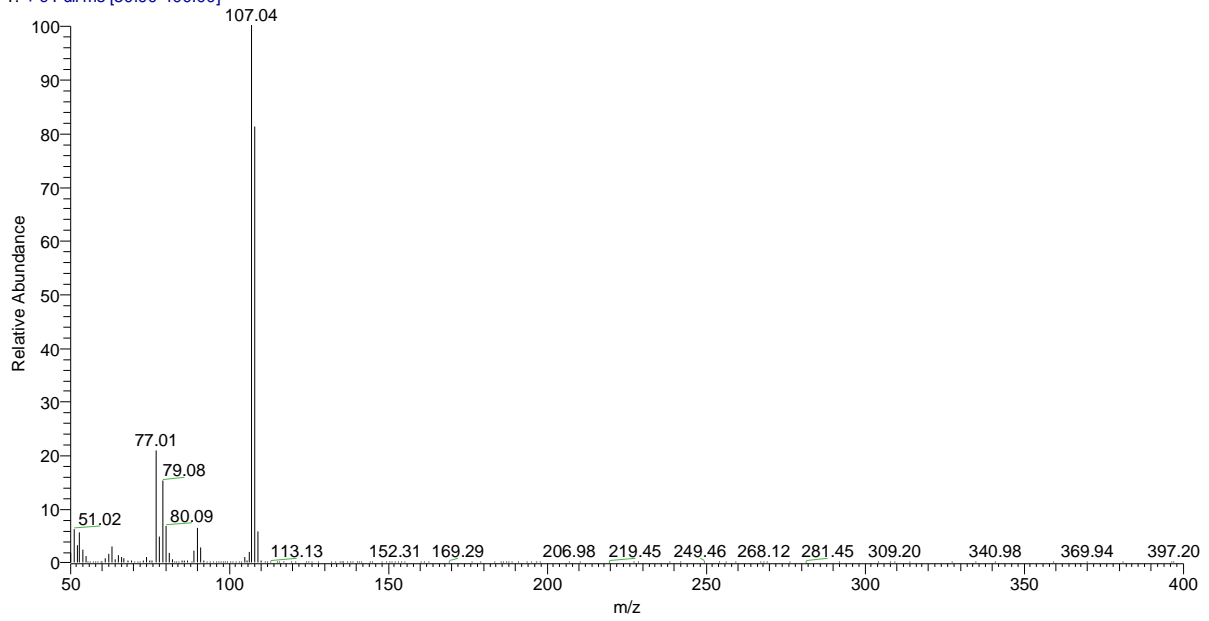
B.1.1: Sambinding 1 – syklopentylmetanol. Henta frå forsøk 1B

Ab #338 RT: 6.45 AV: 1 NL: 8.15E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



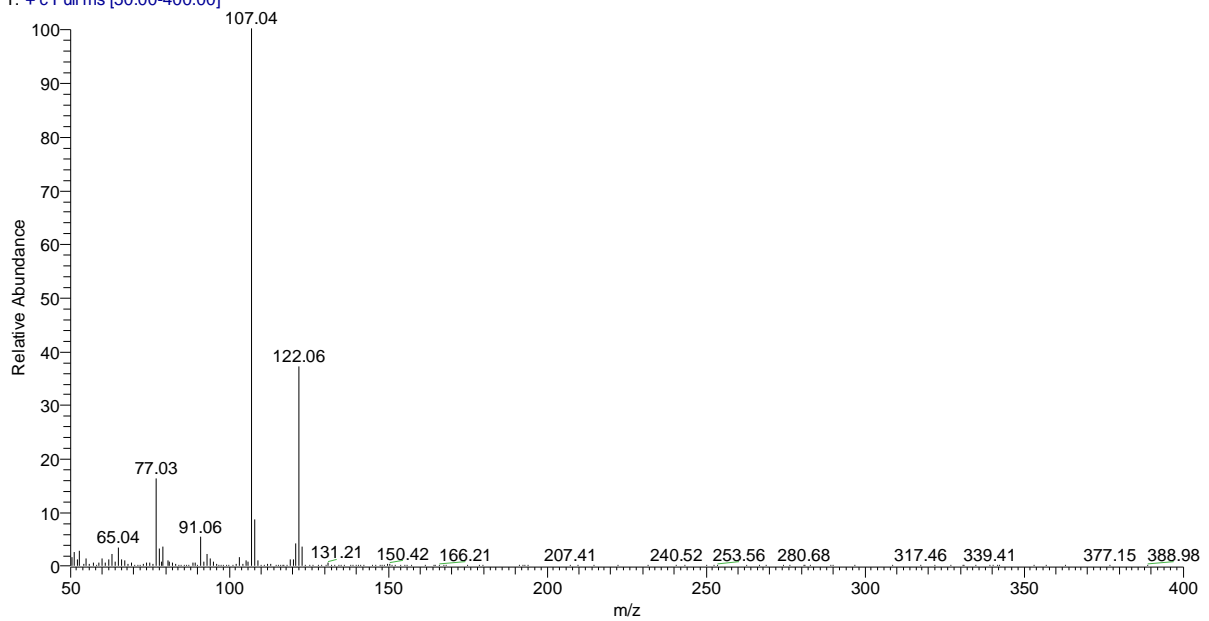
B.1.2: Sambinding 2 – fenol. Henta frå forsøk 2B

Ab #749 RT: 8.22 AV: 1 NL: 1.20E7
T: + c Full ms [50.00-400.00]



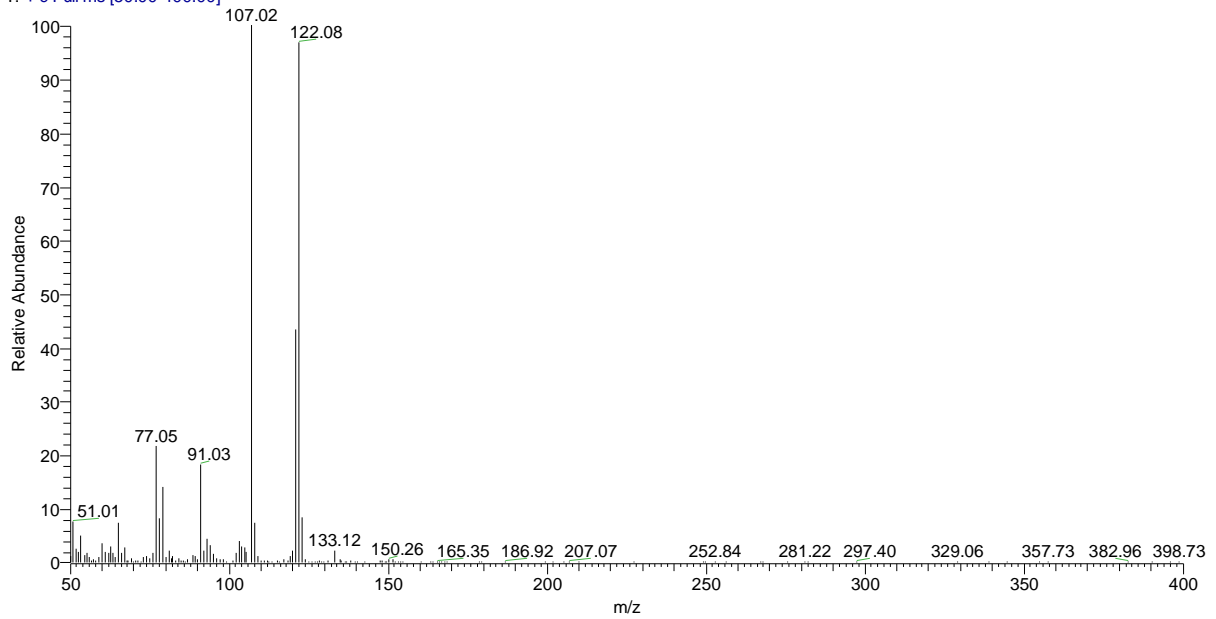
B.1.3: Sambinding 3 – metylfenol. Henta frå forsøk 1B

Ab #1146 RT: 9.92 AV: 1 NL: 6.73E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



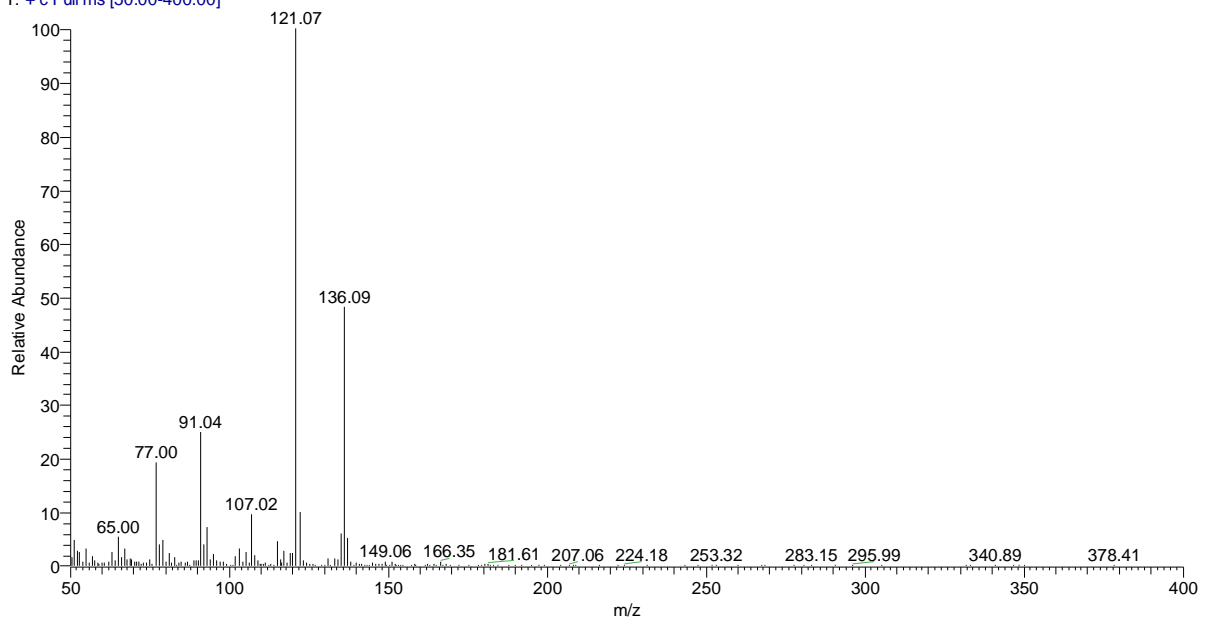
B.1.4: Sambinding 4 – etylfenol. Henta frå forsøk 1B

Ab #1072 RT: 9.61 AV: 1 NL: 1.63E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



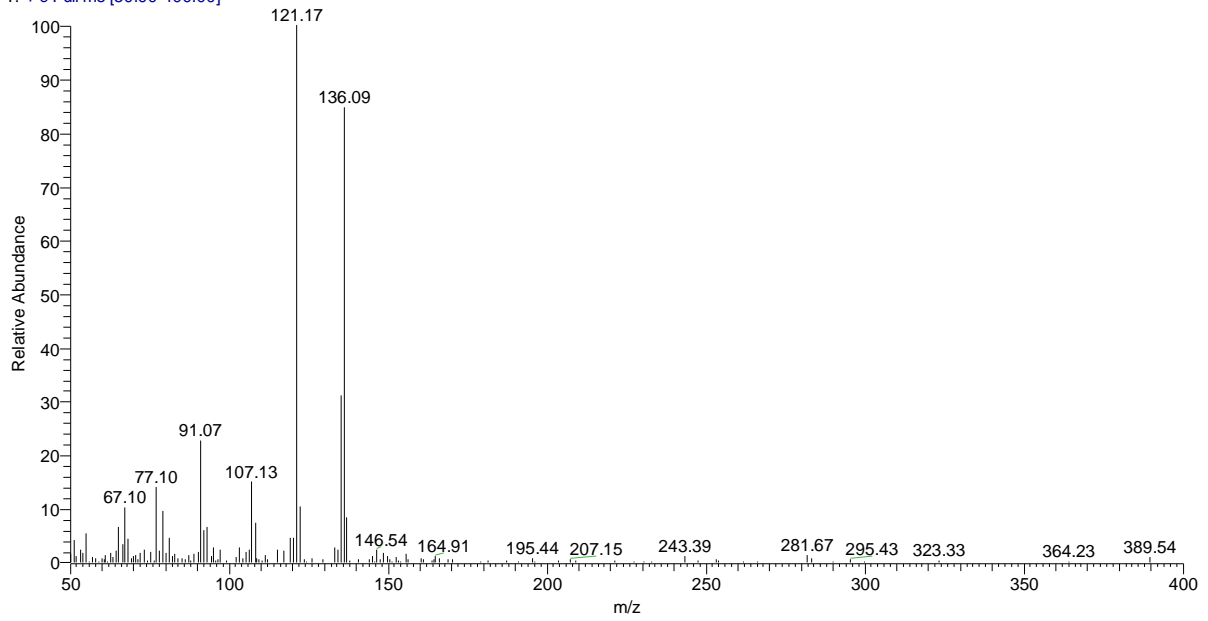
B.1.5: Sambinding 5 – dimetylfenol. Henta frå forsøk 1B

Aa #1412 RT: 11.07 AV: 1 NL: 2.16E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



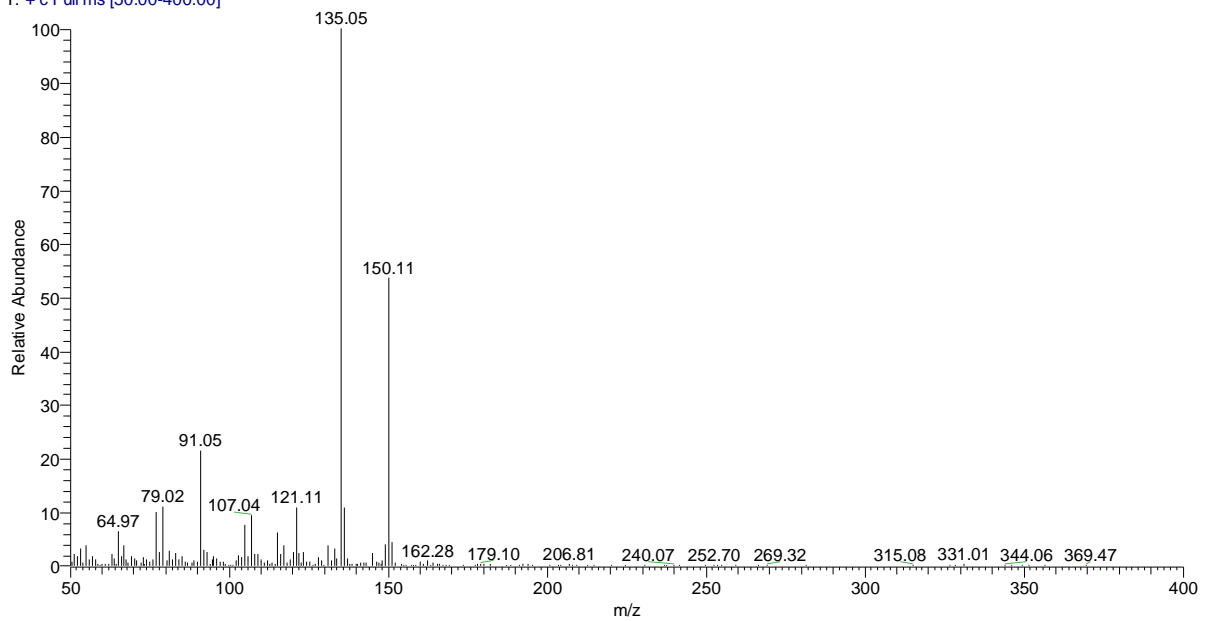
B.1.6: Sambinding 6 – C3 alkylsubstituert fenol. Henta frå forsøk 1A

AdII #1556 RT: 11.69 AV: 1 NL: 2.39E5
T: + c Full ms [50.00-400.00]



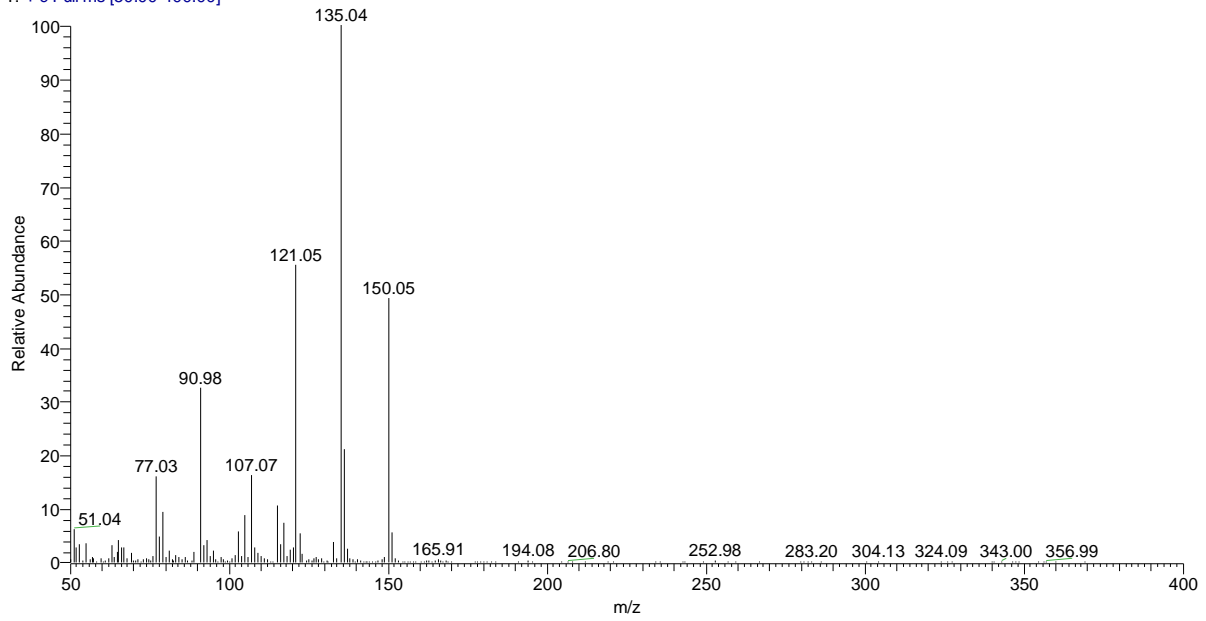
B.1.7: Sambinding 7 – trimetylfenol. Henta frå forsøk 1E

Aa #1628 RT: 12.00 AV: 1 NL: 1.68E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



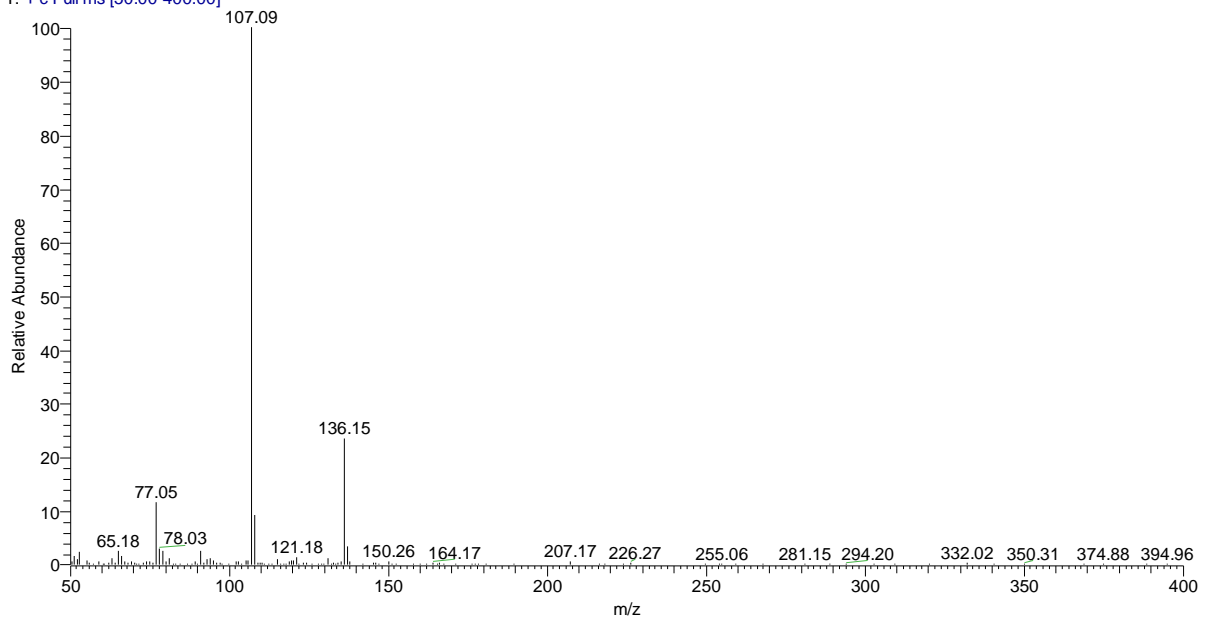
B.1.8: Sambinding 8 – isopropylmetylfenol. Henta frå forsøk 1A

Aa #1541 RT: 11.63 AV: 1 NL: 2.12E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



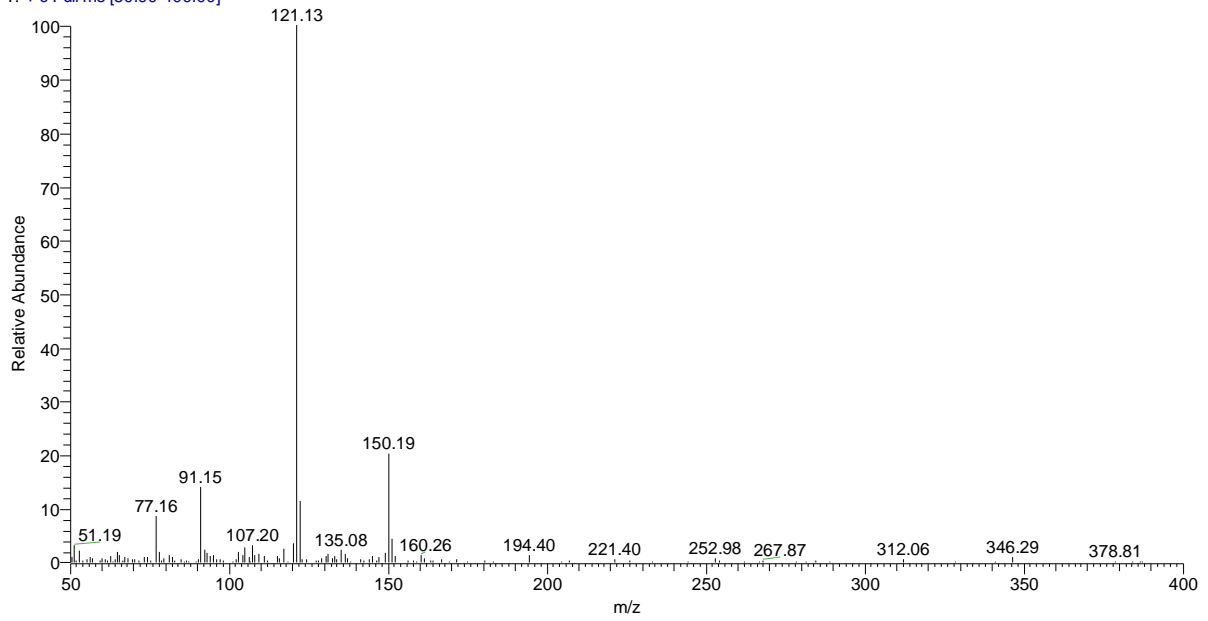
B.1.9: Sambinding 9 – dietylphenol. Henta frå forsøk 1A

AdII #1511 RT: 11.50 AV: 1 NL: 1.28E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



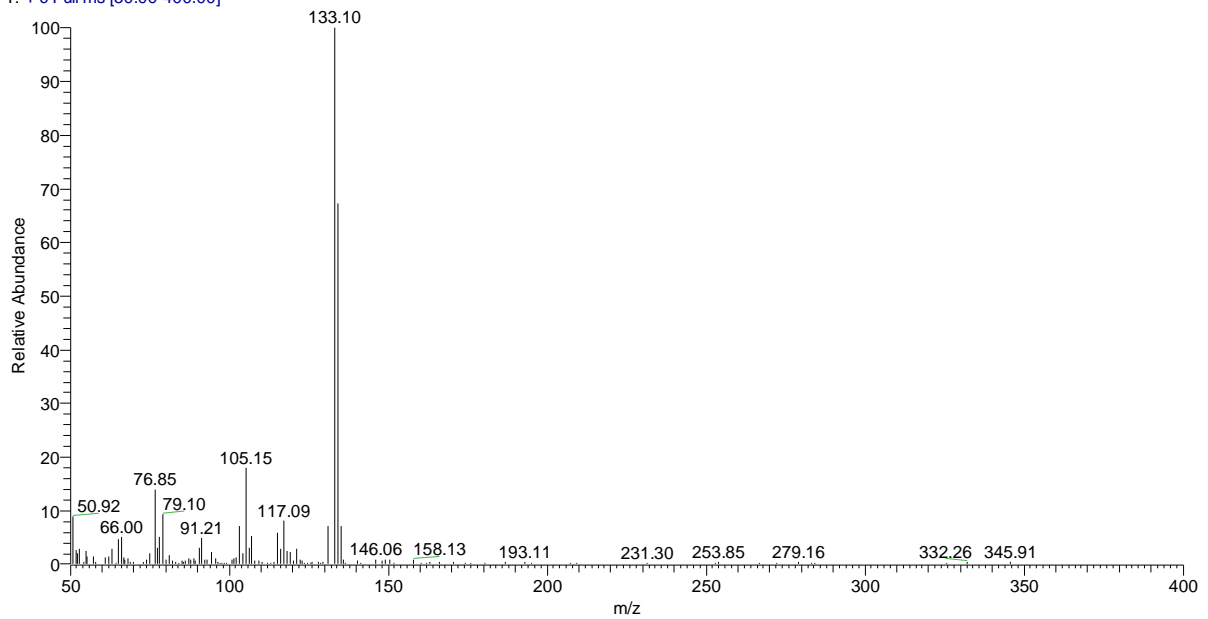
B.1.10: Sambinding 8 – propylfenol. Henta frå forsøk 1E

Adll #1791 RT: 12.70 AV: 1 NL: 4.52E5
T: + c Full ms [50.00-400.00]



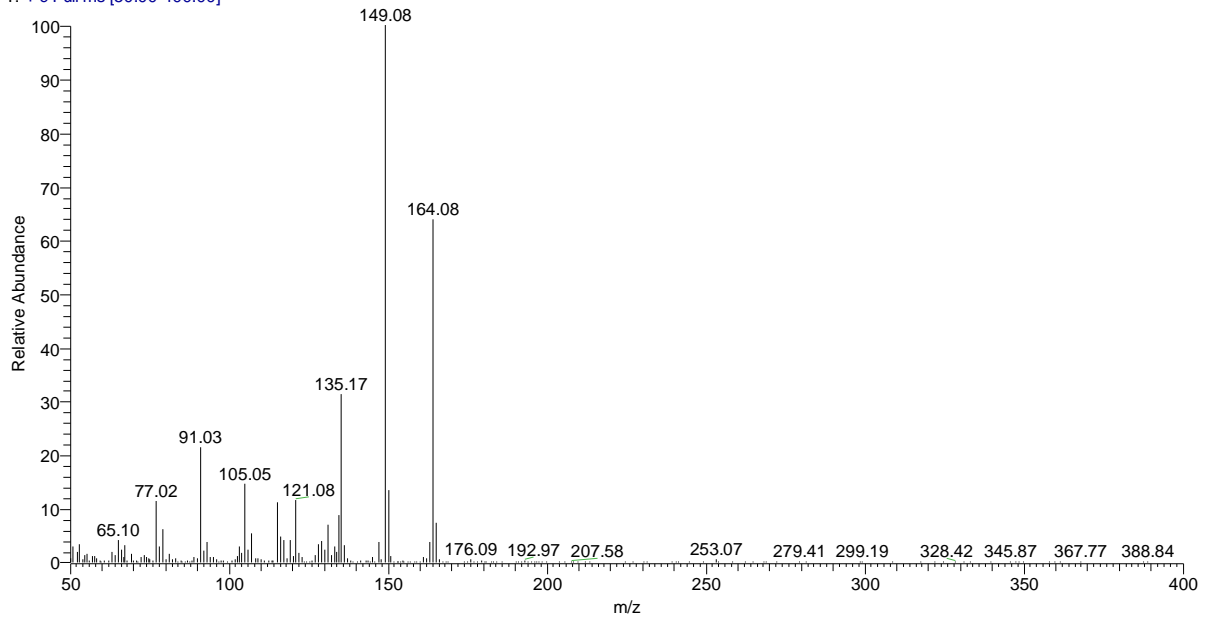
B.1.11: Sambinding 11 – sec-butylfenol. Henta frå forsøk 1E

Adll #1846 RT: 12.94 AV: 1 NL: 5.97E5
T: + c Full ms [50.00-400.00]



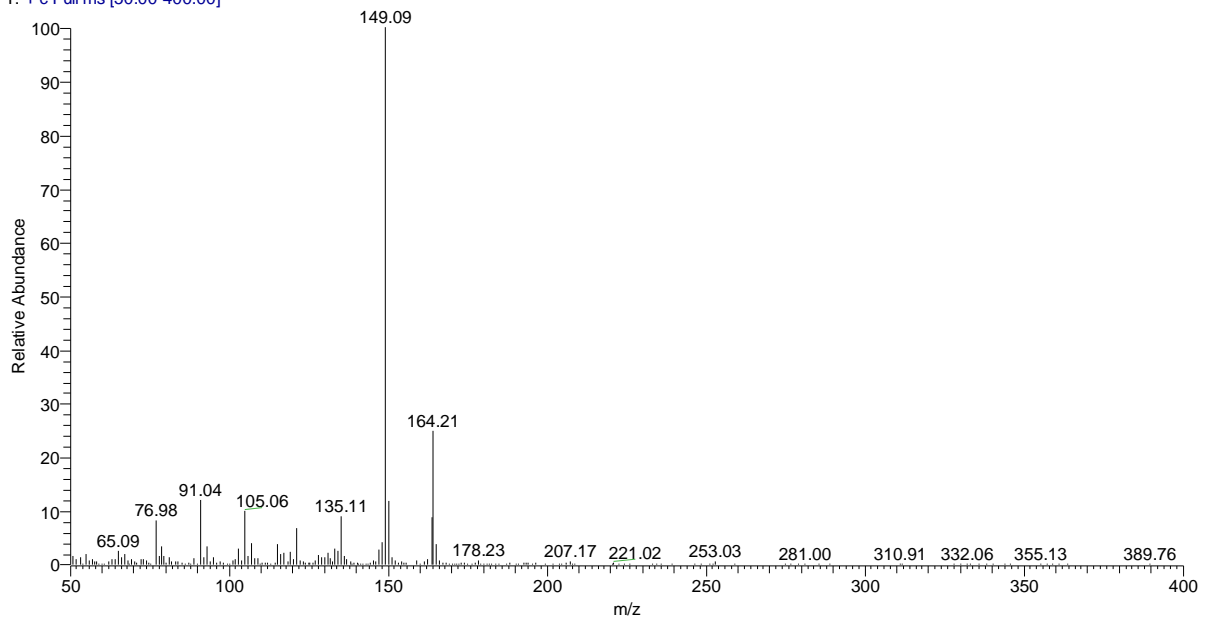
B.1.12: Sambinding 12 – 2,3-dihydro-1H-indenol. Henta frå forsøk 1E

Aa #1894 RT: 13.14 AV: 1 NL: 2.75E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



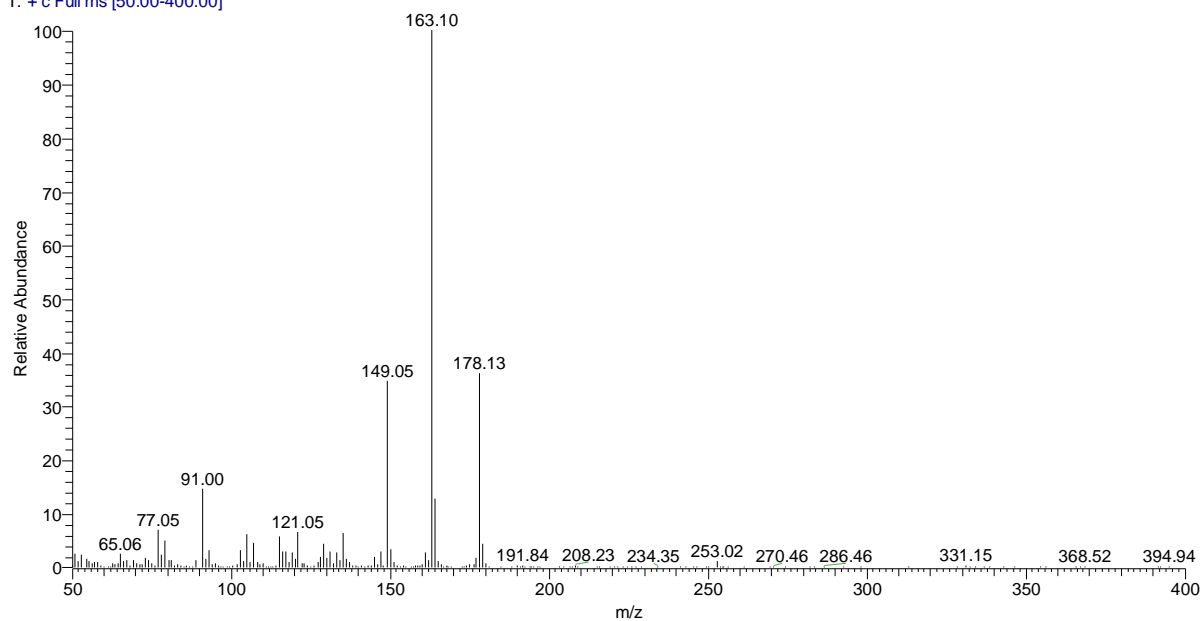
B.1.13: Sambinding 13 – usikker identifikasjon. Henta frå forsøk 1A

Aa #2164 RT: 14.31 AV: 1 NL: 1.82E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



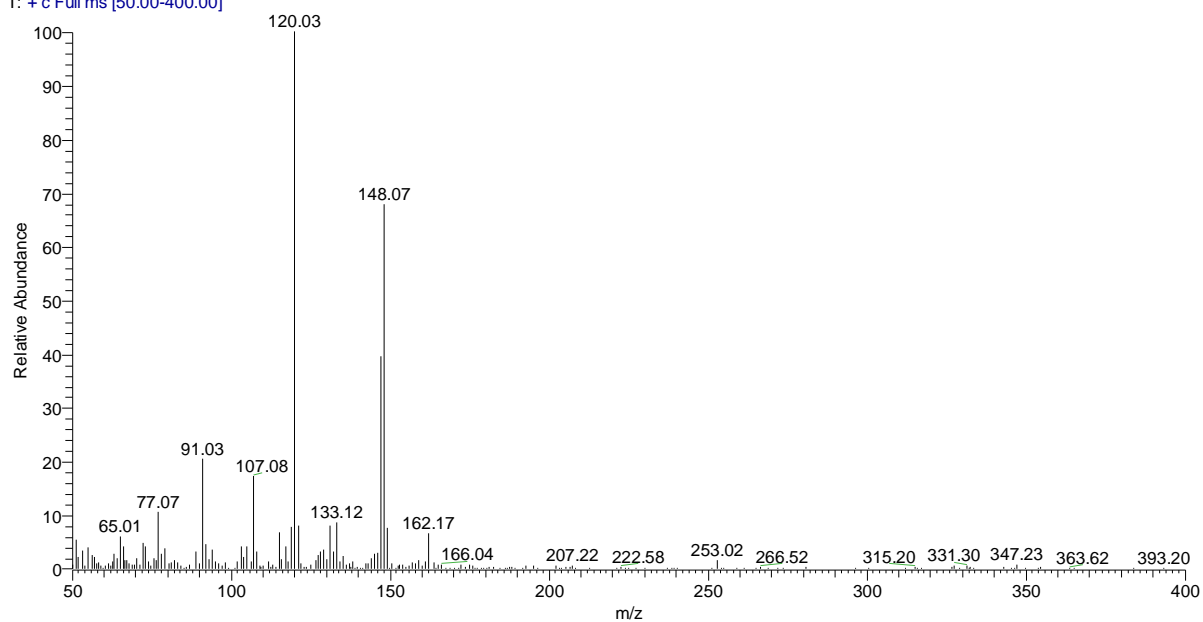
B.1.14: Sambinding 14: tertbutylmetylphenol. Henta frå forsøk 1A

Aa #2185 RT: 14.40 AV: 1 NL: 2.54E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



B.1.15: Sambinding 15 – Uidentifisert C6 alkylsubstituert fenol. Henta frå forsøk 1A

Ab #2350 RT: 15.10 AV: 1 NL: 8.46E5
T: + c Full ms [50.00-400.00]

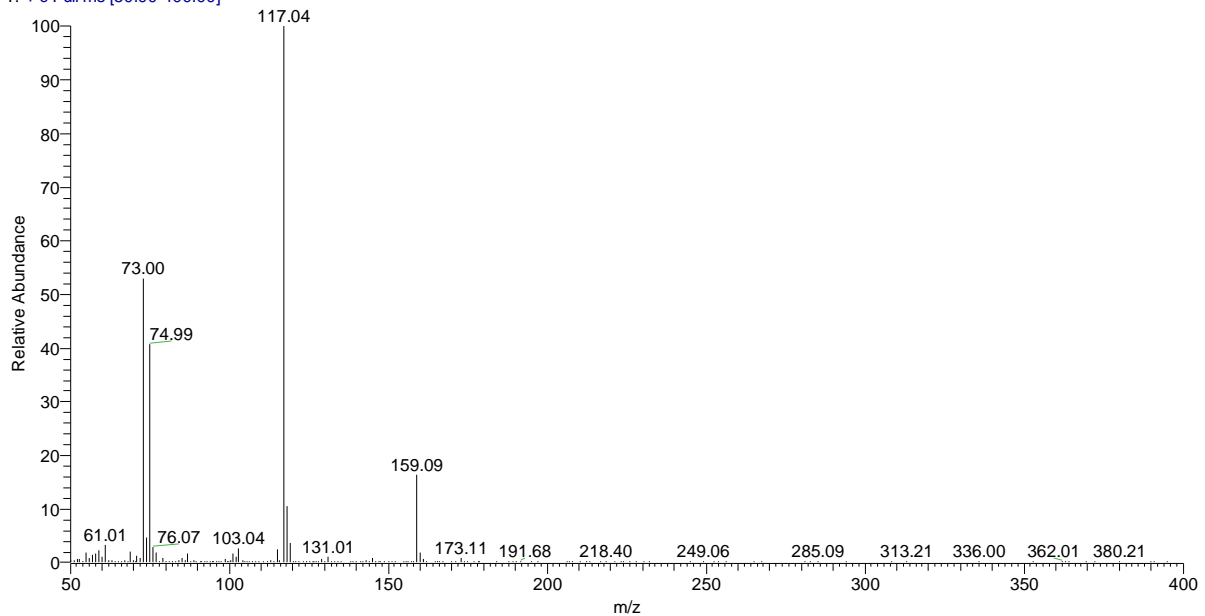


B.1.16: Sambinding 16 - 5,6,7,8-tetrahydro n-naftalenol. Henta frå forsøk 1B

Forsøksserie 2 – silylering av oljer

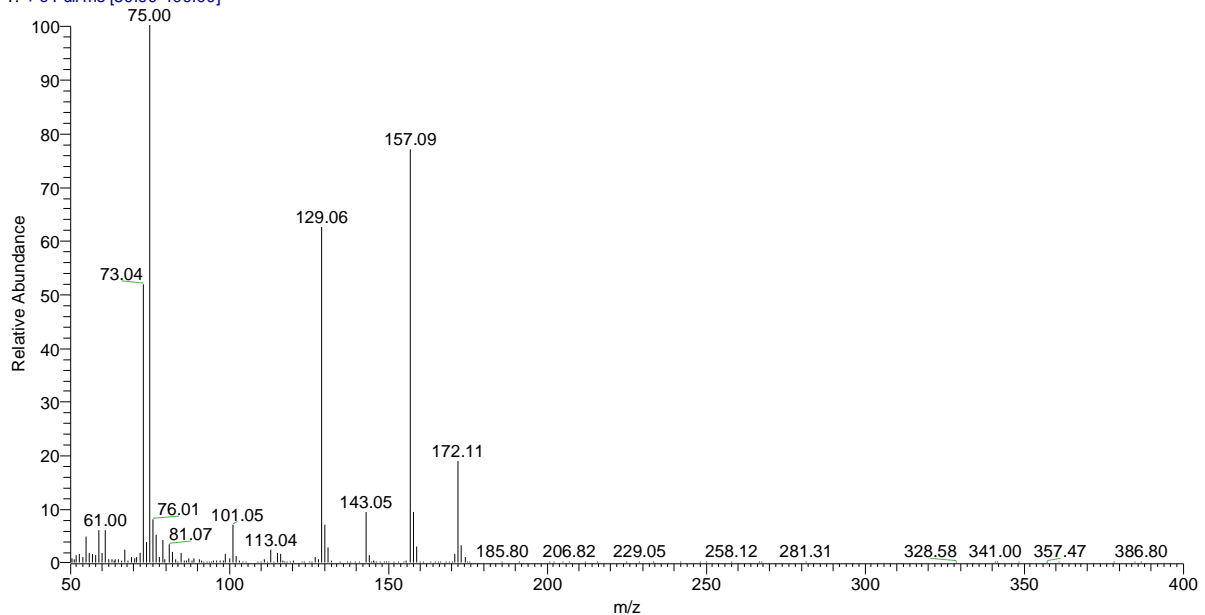
Massespekter for sambindingar som ikkje er identifisert i forsøksserie 1

Aa_silylert #142 RT: 5.61 AV: 1 NL: 1.55E7
T: + c Full ms [50.00-400.00]



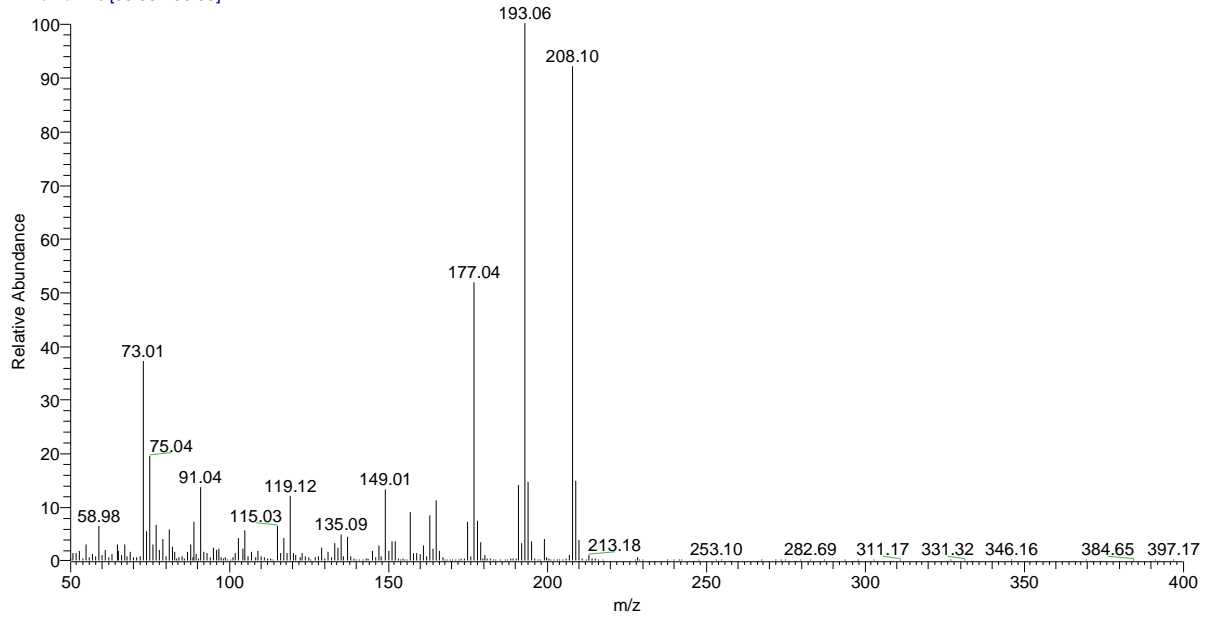
B.2.1: Sambinding 17 -Trimethyl[(1-methylpentyl)oksy]silane. Henta frå forsøk 2A

Ab_silylert #490 RT: 7.10 AV: 1 NL: 3.46E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



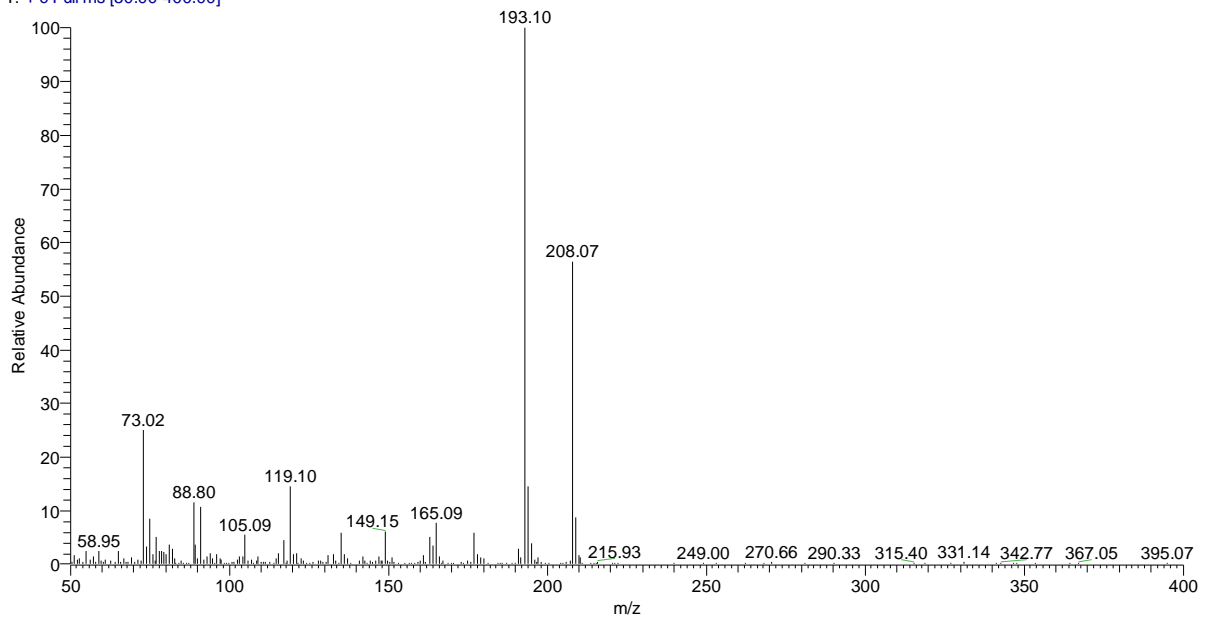
B.2.2: Sambinding 18 – (sykloheksyloksy)trimetylsilan. Henta frå forsøk 2B

Ac_silylert #1669 RT: 12.17 AV: 1 NL: 4.04E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



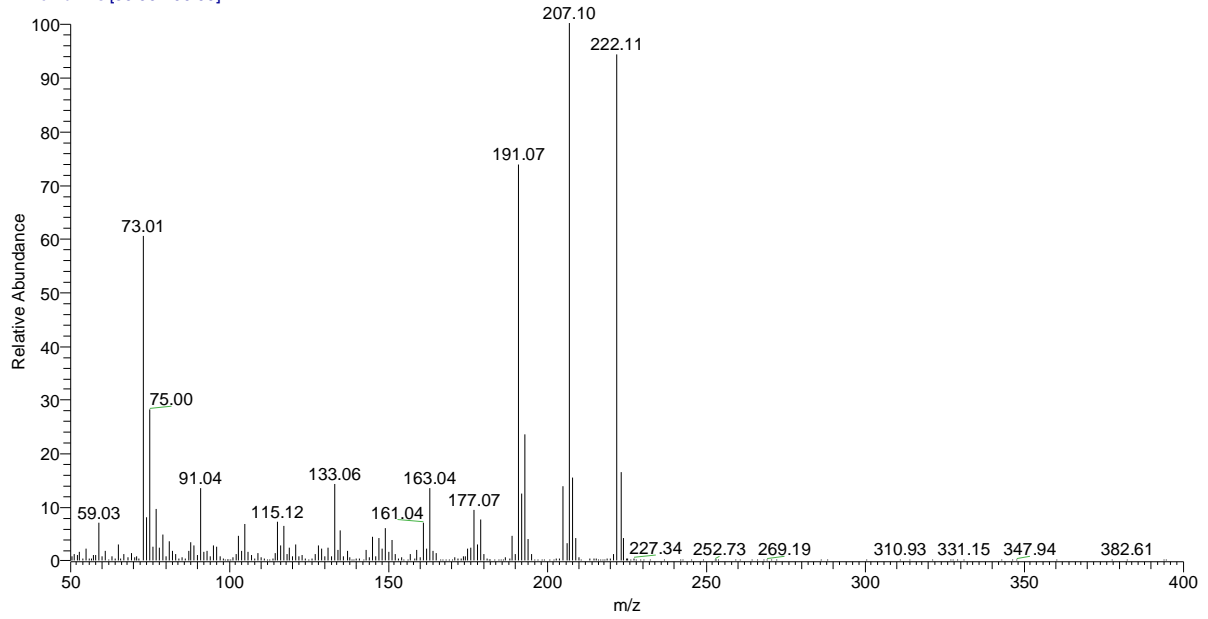
B.2.3: Sambinding 19 – uidentifisert. Henta frå forsøk 2C

Ab_silylert #1757 RT: 12.55 AV: 1 NL: 8.78E5
T: + c Full ms [50.00-400.00]



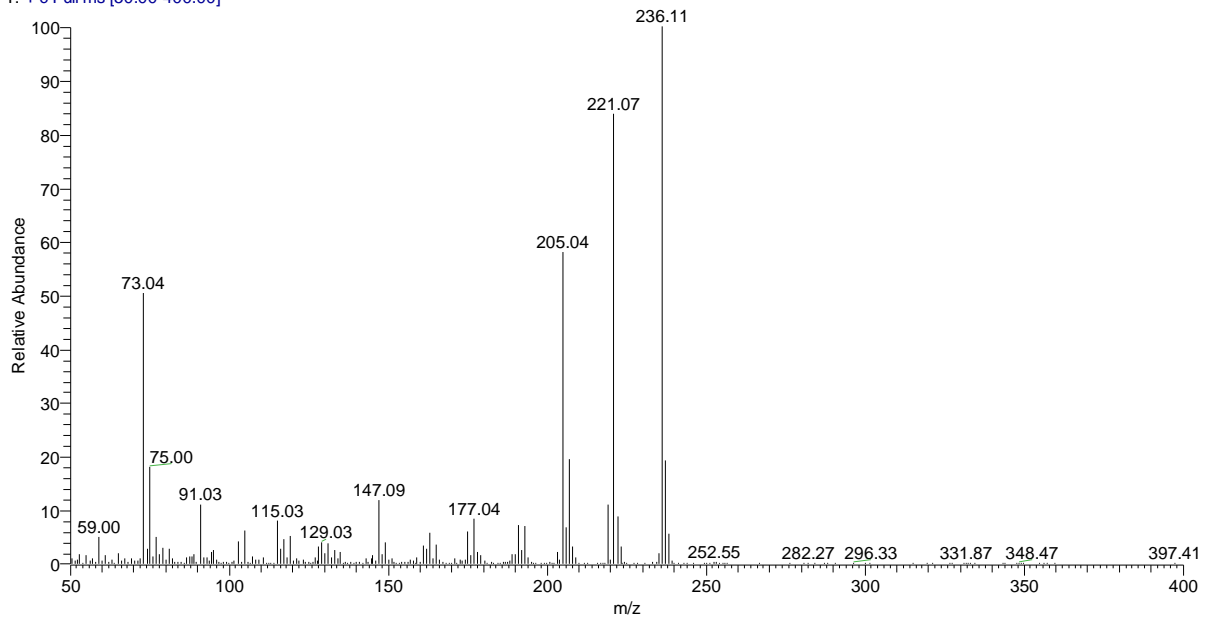
B.2.4: Spekter for sambinding 19 – uidentifisert. Henta frå forsøk 2B

Ac_silylert #1939 RT: 13.34 AV: 1 NL: 5.17E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



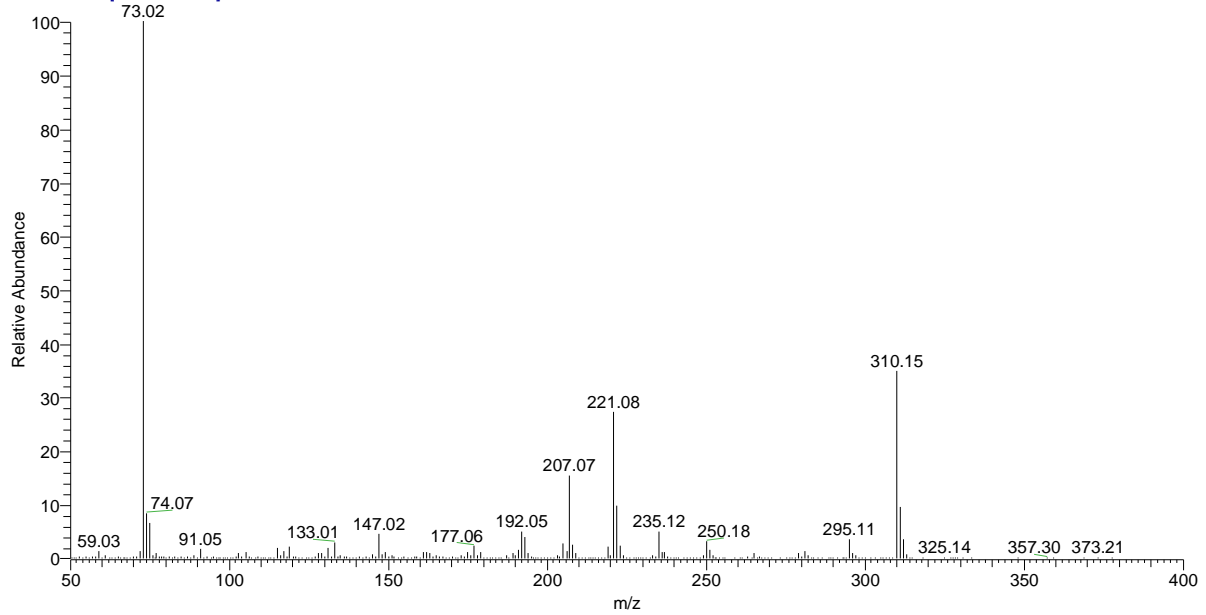
B.2.5: Sambinding 20 – uidentifisert. Henta frå forsøk 2C

Aa_silylert #2250 RT: 14.67 AV: 1 NL: 2.81E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



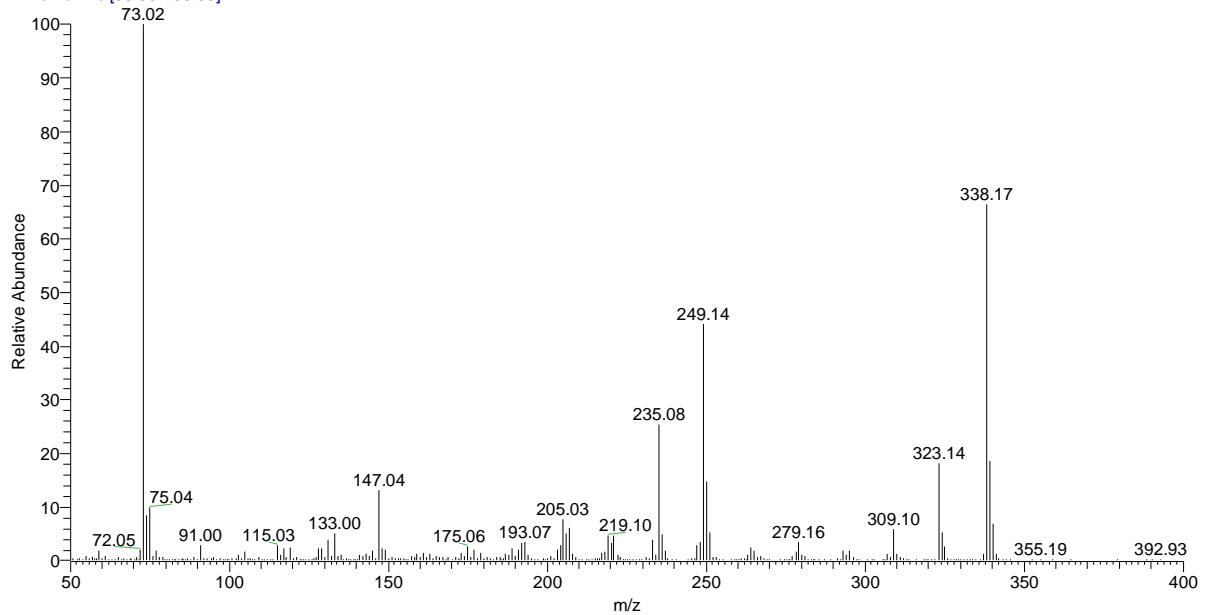
B.2.6: Sambinding 21 – uidentifisert. Henta frå forsøk 2A

Ac_silylert #2594 RT: 16.15 AV: 1 NL: 2.00E7
T: + c Full ms [50.00-400.00]



B.2.7: Sambinding 22 – Ftalsyre (usikker identifikasjon). Basetopp i gasskromatogram frå forsøk 2C

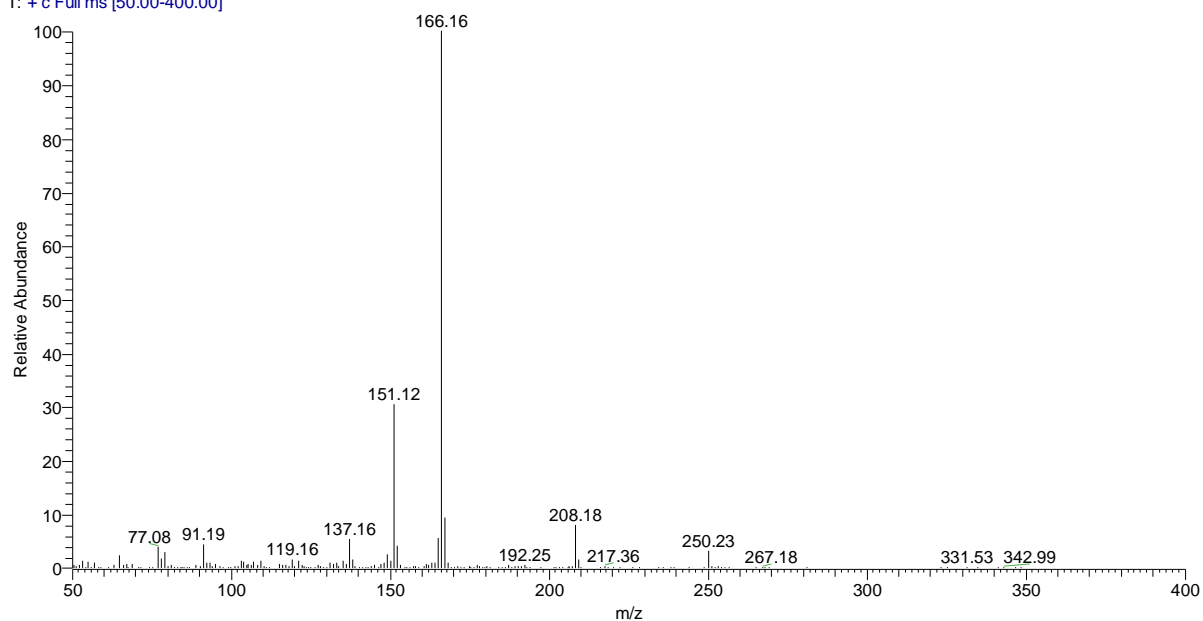
Ac_silylert #2954 RT: 17.70 AV: 1 NL: 7.55E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



B.2.8: Døme på uidentifisert sambinding med høg molvekt som mest sannsynleg inneheld to silylerte grupper

Forsøksserie 3 – analyse av oljar Ac, Ad og AdII etter silylering

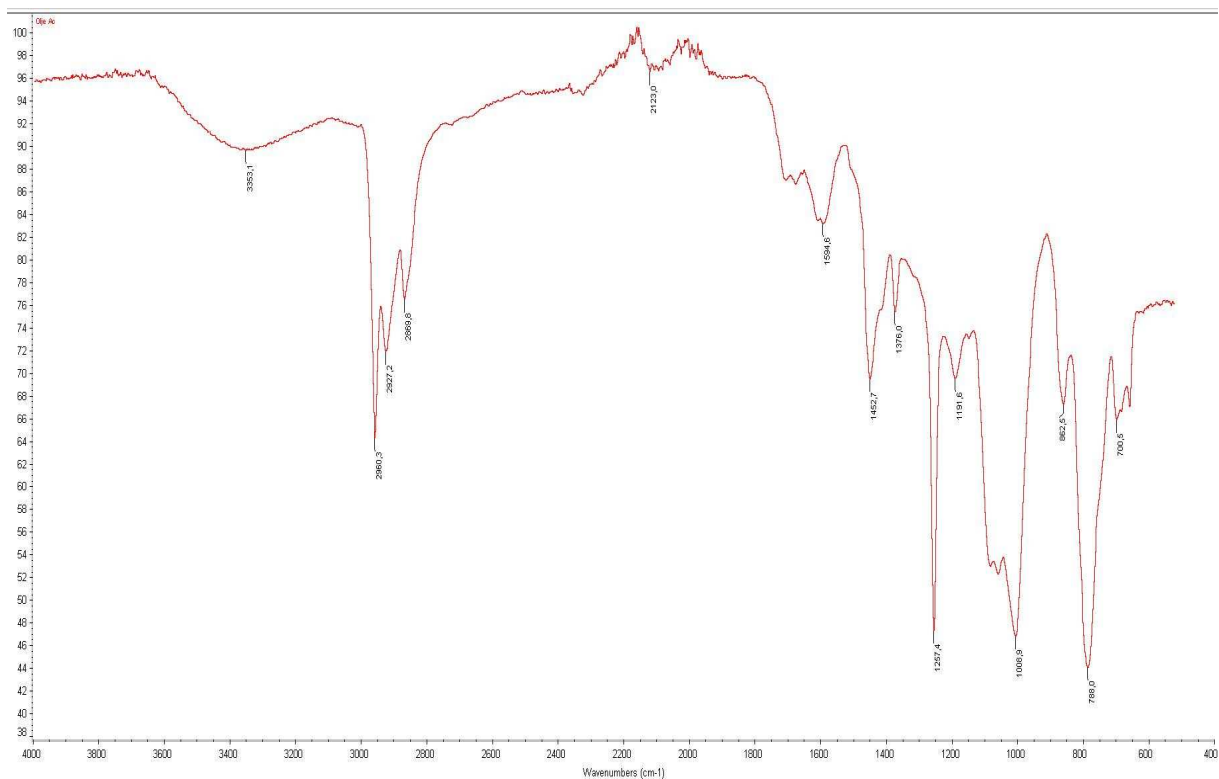
2B_II#2961 RT: 17.73 AV: 1 NL: 1.99E6
T: + c Full ms [50.00-400.00]



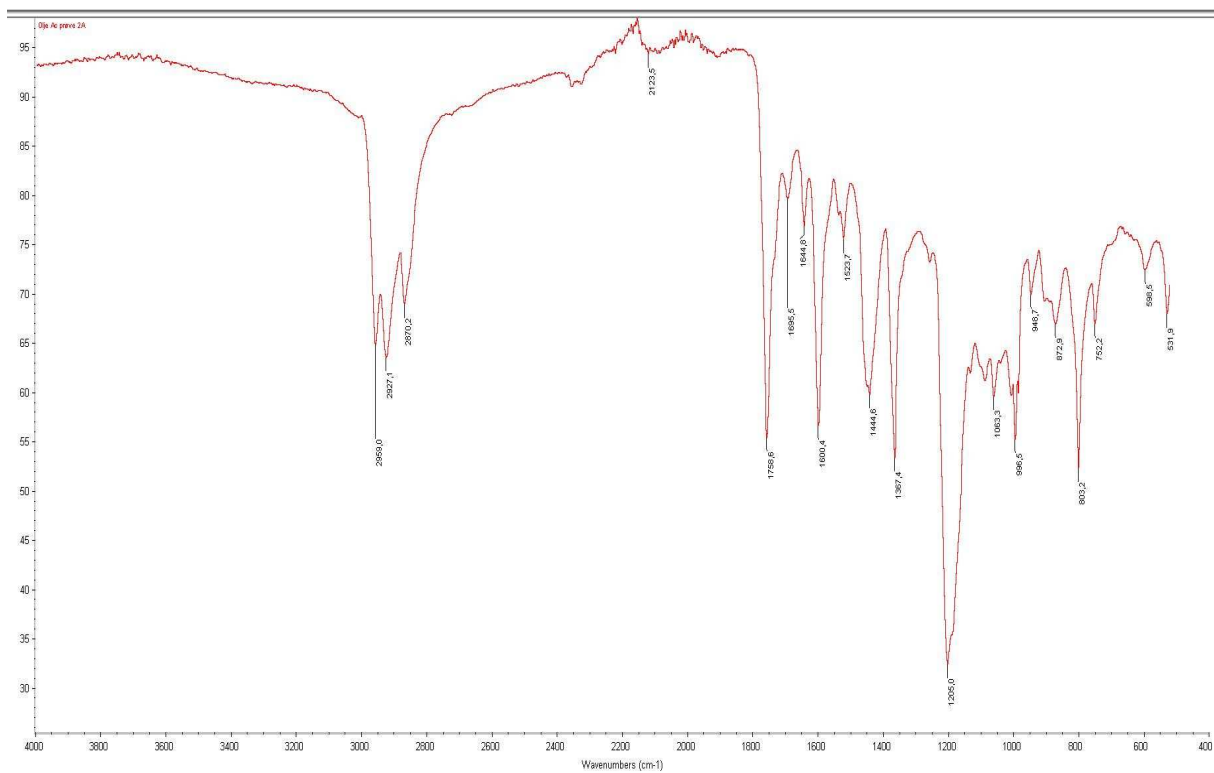
B.3.1: Uidentifisert sambinding (sambinding 22?) – frå forsøk 3I

Vedlegg C – IR-spekter

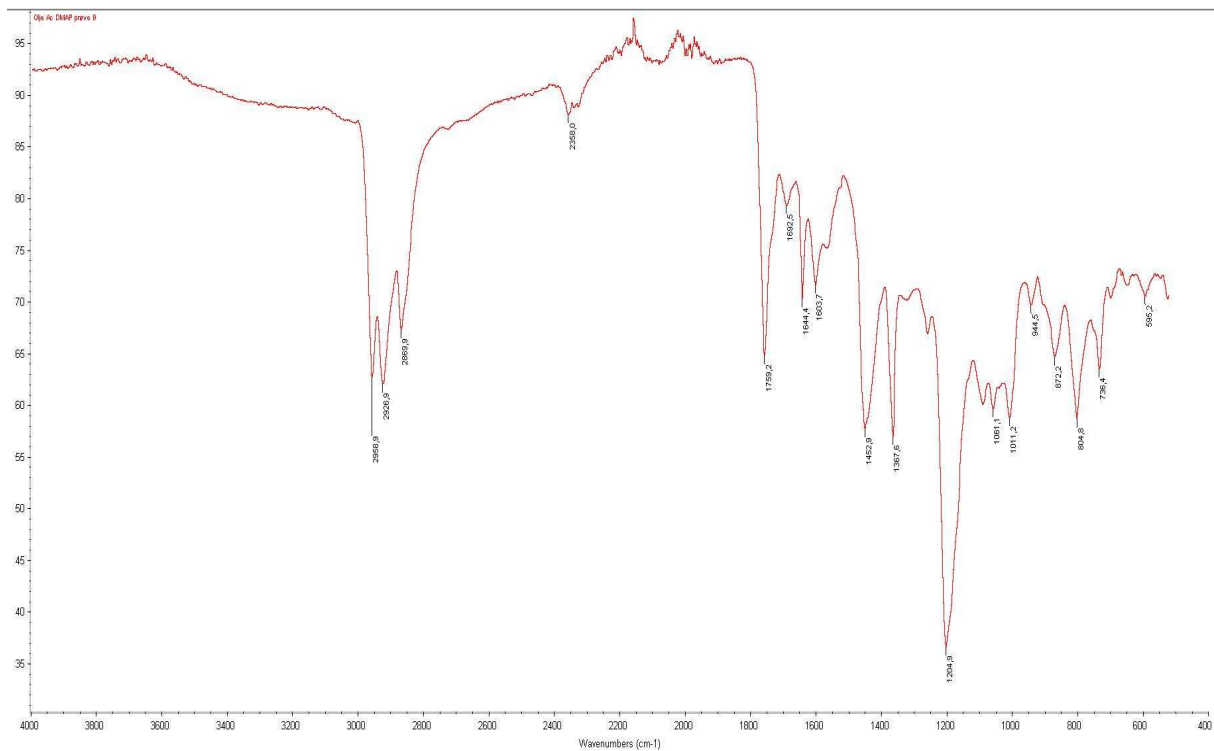
1. Analyse av olje Ac



C.1.1: Olje Ac uderivatisert (forsøk 1C)

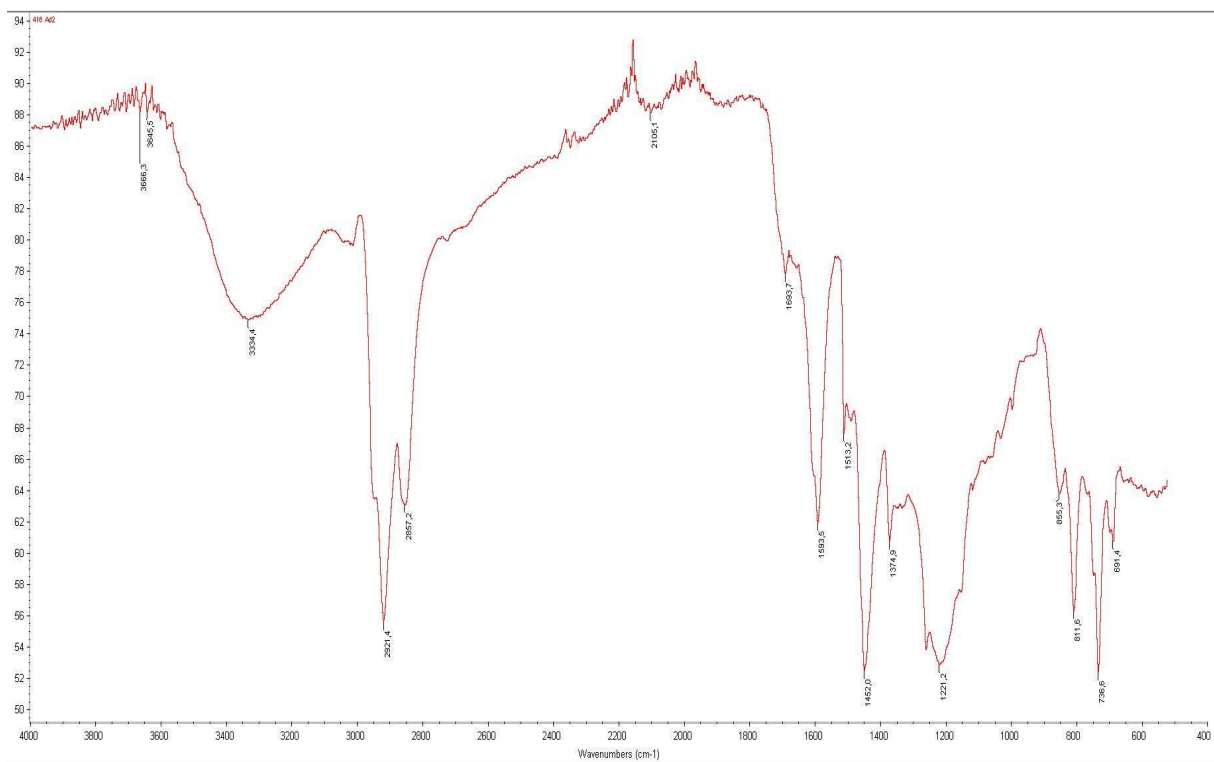


C.1.2: Produkt etter forsøk 3H

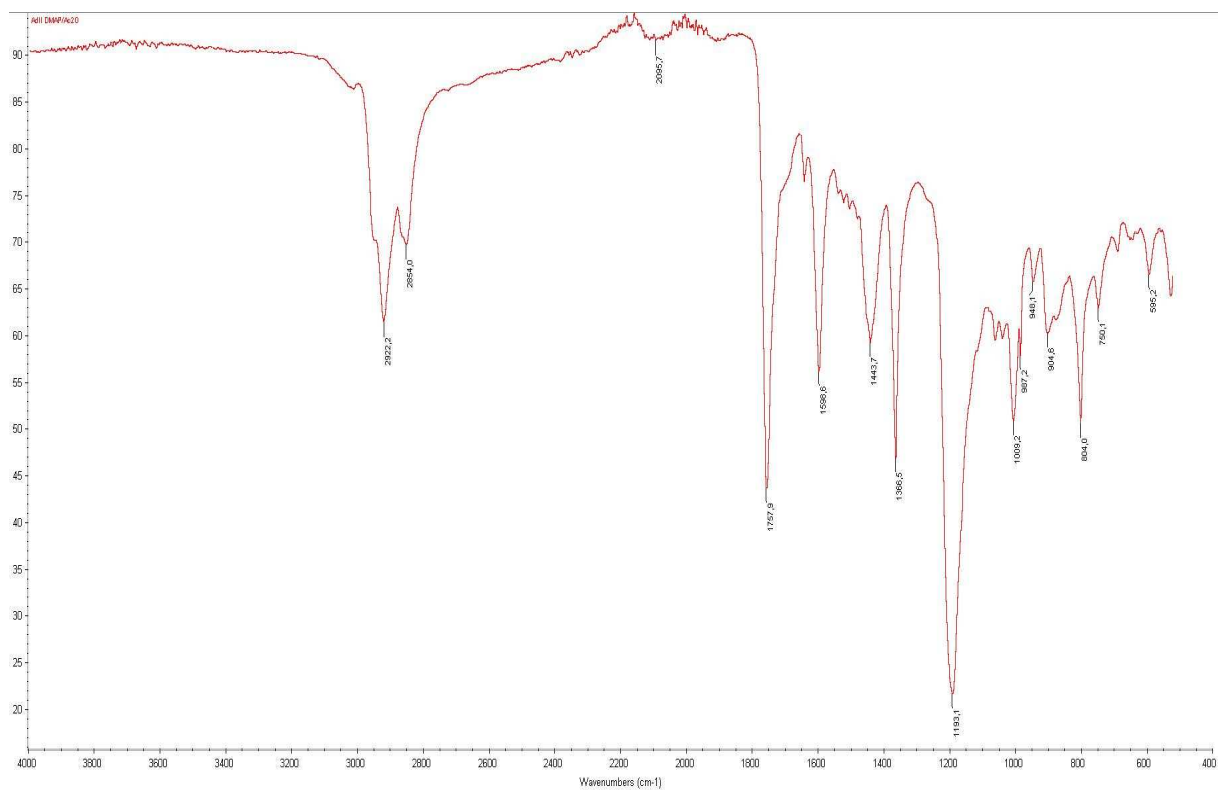


C.1.3: Produkt etter forsøk 3I (5 gongar meir olje enn forsøk 3H)

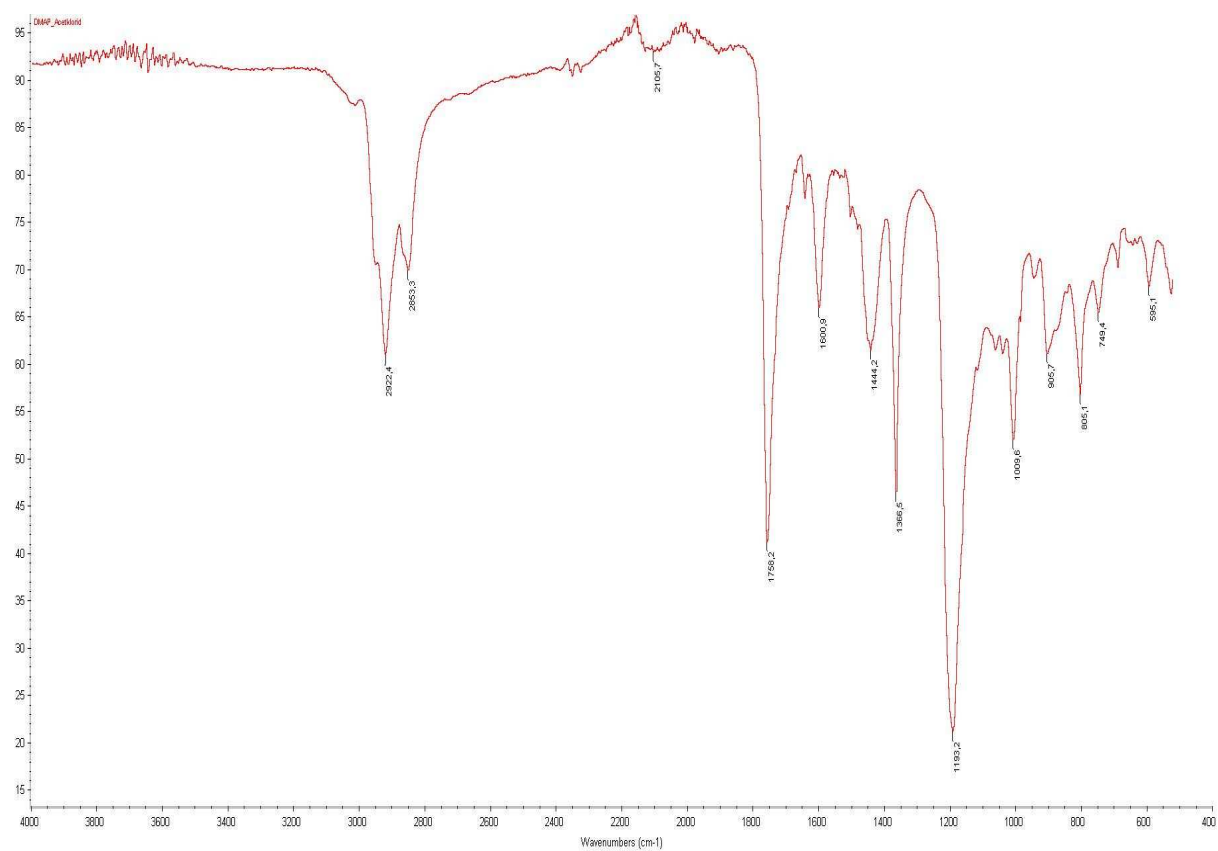
2. Analyse av olje AdII



C.2.1: Olje AdII uderivatisert (forsøk 1E)



C.2.2: Olje AdII etter acetylering med DMAP/eddiksyreanhydrid (forsøk 3B)



C.2.3: Olje AdII etter acetylering med DMAP/acetylklorid (forsøk 3C)