

MASTEROPPGAVE I ORGANISK KJEMI

**UNDERSØKELSE AV EFFEKTEN AV
KATALYSATOR OG STØTTEMATERIALER PÅ
OMDANNINGEN AV LIGNIN TIL LtL-BIOOLJER
VED FORSKJELLIGE BETINGELSER**

Av

Lene Renate D. Rossebø

Desember 2014



Kjemisk Institutt

Universitetet i Bergen

Førord

Denne masteroppgaven er utført ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Bergen og utgjør den praktiske delen av masterstudiet i organisk kjemi.

Først og fremst vil jeg takke min veileder professor Tanja Barth for all hjelp jeg har fått underveis. Min medveileder Mikel Oregui skal også ha en stor takk for utarbeiding av eksperimentplan og all annen hjelp i forbindelse med labarbeidet.

Jeg vil gjerne takke Inger Johanne Fjellanger for hjelp til elementanalyser samt Camilla Løhre for kræsjkurs i infrarød spektroskopi og annen oppmuntring på lab.

Jeg vil også takke hele forskningsgruppentil Tanja Barth for gode ideer og mange fine møter i løpet av tiden min her.

I tillegg vil jeg spesielt takke Mari H. Vogt for all hjelp og ikke minst selskap gjennom hele masterstudiet.

Til slutt vil jeg takke mamma og pappa for alle gode ord, og for alltid å ha hatt troen på meg, tusen takk.

Bergen, Desember 2014

Lene Renate D. Rossebø

Sammendrag

Verdens petroleumsforbruk har skutt i været de siste tiårene, og man inser at ressursene holder på å gå tom. Dette har tvunget oss til å begynne å tenke på alternative måter å produsere energi og drivstoff på. Lignocellulosisk biomasse blir ansett som en av de største ressursene vi har på jorda, og har vist seg å være et lovende alternativ til petroleum. Av lignocellulosisk biomasse er allerede cellulose og hemicellulose tatt i bruk allerede, men den resterende komponenten, lignin, blir ofte oversett. Dette er synd, fordi den utgjør en så betydelig mengde av biomassen at verden kan da gå glipp av store ressurser.

LtL-biooljer er en måte å utnytte lignin på. LtL-prosessen går ut på å omforme ligninet til en olje, lignende petroleumsoljen som allerede finnes på markedet, slik at overgangen til bioolje skal gå så glatt som mulig. Metodener fremdeles i startfasen, og det arbeides stadig med måter å forbedre metoden på.

I denne oppgaven blir det undersøkt hvilken effekt katalysator og støttematerial vil ha på mengde og fordeling av utbytte, og sammensetningen til oljen. Konverteringen vil bli gjort under ulike reaksjonsbetingelser, for å se hvordan det virker inn på effekten. Forsøkene er blitt gjort med vann som løsemiddel, maursyre som hydrogendonor, γ -Alumina-, ZrO_2 - og aktivt karbon som støttematerialer og en katalysator som er nikkel-basert. Oljene ble undersøkt med både GC-FID og elementanalyse for å se på sammensetningen og for å passe på at hydrogen- og oksygeninnholdet var på ønskelig nivå.

Det viste seg at nikkel-katalysatoren ikke fungerte som ønskelig med vann som løsemiddel, og det var mye vann som ble hengende igjen i produktene.

Av støttematerialene viste det aktive karbonet seg som å være det materialet som ga størst økning i oljeutbyttet. Alle støttematerialene ble testet i en syrebehandlet versjon i tillegg, og dette var sært effektivt for karbonet uten katalysator. γ -Alumina-støttematerialet var jevnt over det støttematerialet som fungerte dårligst, og det ble produsert mye koks i de forsøkene.

Forsøkene hadde mye av de samme funnene i GC-FID, som kan forventes ettersom alle produktene kommer fra samme lignin. De forskjellene som var kom fra forskjellen i temperaturprogrammene, ikke fra de forskjellige støttematerialene.

Av reaksjonsbetingelser ble det testet to forskjellige programmer; 340 °C/6 timer og 300 °C/2 timer og resultatet at dette er at 340 °C/6 timer gir klart de beste utbyttene. Dette ble bestemt både ved elementanalysen men også av forholdet mellom olje og koks.

Forkortelser

GC - Gasskromatografi

HHV - Varmeverdi (Higher heating value)

WPbE - Vannfase før ekstraksjon av organiske komponenter (Water phase before extraction)

FID - Flammeioniseringsdetektor

IR - Infrarød

EA - Elementanalyse

FA - Maursyre (Formic Acid)

EtAc - Etylacetat

THF - Tetrahydrofuran

DCM - Diklorometan (Også kalt Metylene dichloride)

HS - Hovedserie

MeOH - metanol

I.S. - Intern standard

Innholdsliste

Forord.....	2
Sammendrag	4
Forkortelser	6
1. Innledning.....	12
1.1. Bakgrunn.....	12
1.1.1. Miljøproblemet	12
1.1.2. Alternative energikilder.....	13
1.1.3. Biomasse som energikilde.....	14
1.2. Bioraffineri	18
1.2.1. Første generasjon.....	19
1.2.2. Andre generasjon	19
1.3. Konvertering av biomasse	20
1.3.1. Fysisk oppgradering.....	21
1.3.2. Kjemisk/biokjemisk konvertering.....	22
1.3.3. Termokjemisk konvertering	23
1.4. Lignin-to-liquid metoden (LtL-metoden).....	24
1.4.1. Katalysator.....	26
1.5. Analysemetoder.....	27
1.5.1. Elementanalyse	27
1.5.2. Gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor	27
1.5.3. Infrarød spektroskopi	28
2. Eksperimentelt	30
2.1. Innledende forsøk.....	35
2.2. Hovedserie	35
2.2.1. Ligninger brukt til å beregne utbytte for hovedserien.....	37

2.2.2.	Utførelse av forsøk	39
2.2.1.	Hovedserie 1: Blank-forsøk	40
2.2.2.	Hovedserie 2: Forsøk med kun støttematerial	40
2.2.4.	Hovedserie 3: Forsøk med både støttematerial og katalysator.....	40
2.3.	Analyse.....	42
2.3.1.	Elementanalyse	42
2.3.2.	Gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor	43
2.3.3.	Infrarød spektroskopi.....	43
3.	Resultat.....	46
3.1.	Utbytte fra innledende forsøk	46
3.1.1.	Innledende forsøk	46
3.2.	Utbytte for hovedserien	48
3.2.1.	Hovedserie 1.....	48
3.2.2.	Hovedserie 2.....	49
3.2.3.	Hovedserie 3.....	50
3.3.	Resultat fra elementanalyse	54
3.4.	Resultat fra gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor	58
3.5.	Resultat fra infrarød spektroskopi.....	60
4.	Diskusjon	64
4.1.	Innledende forsøk.....	64
4.1.1.	Reproduserbarhet	64
4.2.	Hovedserie	65
4.2.1.	Hovedserie 2.....	66
4.2.2.	Hovedserie 3.....	67
4.3.	Elementanalyse.....	68
4.4.	Gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor	69

4.5. Infrarød Spektroskopi	70
5. Konklusjon	72
6. Litteraturliste	74

1. Innledning

1.1. Bakgrunn

Ettersom samfunnet vår er blitt mer og mer industribasert trenger vi bare mer og mer energi, og denne energien er i dag for det meste petroleumsbasert. Det vil si at den er basert på fossilt brennstoff enten i form av bensin, diesel eller kull. Dette har vist seg å ikke være det beste for miljøet rundt oss, og forskere har nå begynt å finne alternative løsninger.

1.1.1. Miljøproblemet

Ett av hovedproblemene med fossilt brennstoff er utslippet av CO₂. Dette er en klimagass og drivhusgass som påvirker miljøet både lokalt og globalt. Som drivhusgass fungerer CO₂ slikt at UV-strålene fra solen får trenge igjennom på vei mot jorden, men etter det så fanges strålene innenfor atmosfæren. Dette fører til at temperaturen stiger over hele kloden. Andre viktige drivhusgasser er vanndamp (H₂O), metan (CH₄), lystgass (N₂O) og fluorgasser. Av disse er det metan som har størst drivhuseffekt, men CO₂-gassen er størst i mengde og den vi mennesker har størst ansvar for så er det ofte denne vi har fokus på å redusere (Baird og Cann 2008)

Grunnen til at drivhuseffekten ikke er ønskelig er effekten den har på den globale temperaturen. Selv om mange av oss gjerne kunne ønske oss høyere temperaturer og varmere klima, kan en økning i gjennomsnittstemperaturen føre til store forskjeller for flere økosystemer i verden. Ett av disse er korallrevene. Her har forskere sett en betydelig nedgang i antall korallrev og sporer dette tilbake til den økende temperaturen i havet. Dette er en trend som mest sannsynlig bare vil fortsette, og beregninger har vist at gjennomsnittstemperaturen i år 2100 kan være opptil 4°C høyere enn 1990-nivå (Baird og Cann 2008). Selv om mange avskriver dette som en minimal og ubetydelig endring så er det nok til at de store ismassene som finner på Antarktis, Arktis og norlige delen av Canada har begynt å smelte, noe som igjen gjør at havnivået stiger og setter flere av verdens små øysamfunn i fare (Baird og Cann 2008; Dagbladet 2014)

To andre klimagasser som er relativt vanlige å finne i fossilt utslipp er SO₂ og NO_x. Disse forekommer dersom det er svovel- eller nitrogenforurensninger i råmaterialet. I motsetning til CO₂ har disse gassene liten eller ingen innvirkning på drivhuseffekten. Det som likevel gjør dem til en trussel mot miljøet er rollen de spiller ved sur nedbør. Sur nedbør er i likhet med

drivhuseffekten et globalt miljøproblem. Det vil si at sur nedbør ikke nødvendigvis er forårsaket av lokalt utslipp, men gjerne kan komme fra helt andre steder i landet eller til og med andre land i nærheten. (Baird og Cann 2008)

For å kunne anses som sur nedbør må pH-verdien for regnet være under 5. Det vil si at vanlig, uforurenset nedbør allerede er svakt syrlig. Grunnen til dette er at CO₂ også vil ha innvirkning på pH-verdien til regnet, i negativ retning (se likninger under, 1 og 2) (Baird og Cann 2008)



Ser fra likning 1 og 2 at CO₂ i atmosfæren reagerer med vannmolekyler og danner karbonsyre (1) som reagerer videre til hydrogenkarbonat og ett proton (2). Begge disse er likevektsreaksjoner, som sammen vil fungere som en buffer, og holder pH-verdien kun 1,4 poeng under nøytral pH-verdi (Baird og Cann 2008)

Svoveldioksid og nitrogenoksider derimot reagerer komplett og skaper henholdsvis svovelsyre og salpetersyre, som begge er regnet som sterke syrer (1.3 og 1.4). Det er derfor enkelt å forstå at SO₂ og NO_x vil ha en mye større innvirkning på pH-verdien dersom de er tilstedet i utslippene, enn CO₂. (Baird og Cann 2008)



1.1.2. Alternative energikilder

For å få bukt med dette miljøproblemet har forskere begynt å se på alternative energikilder, som fremdeles kan generere nok energi for forbrukersamfunnet, men likevel ikke går så hardt utover kloden vår. Noen av de mer levedyktige ideene innebærer vind-, vann- og solenergi. Her i Norge er vi ganske heldige, vi har gode vannressurser og kan generere mye energi fra vannkraftverk. Andre gode måter å skape energi er bl.a solcellepaneler og vindmøller.

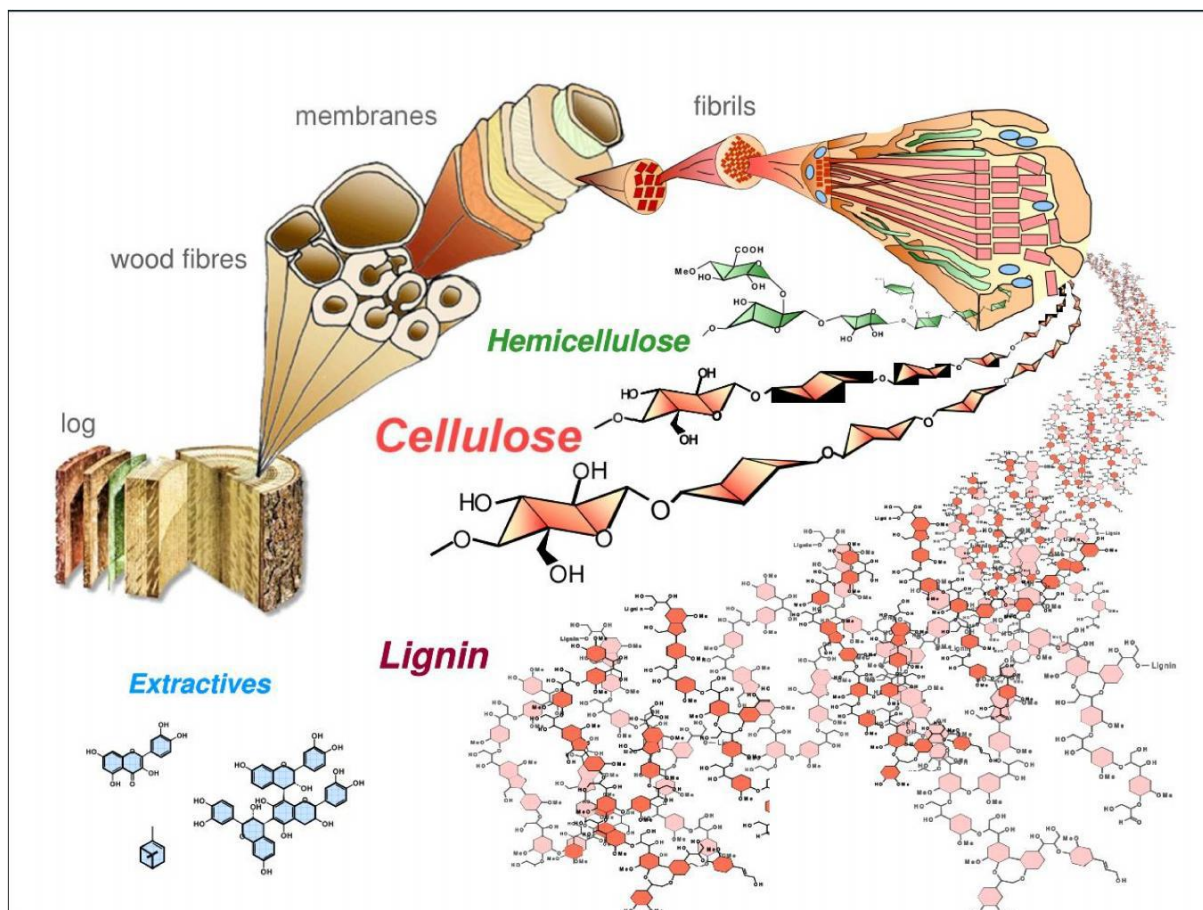
Desverre er det ikke bare miljøet som er problemet med fortsatt storbruk av petroleum. Siden det tar så lang tid å bryte ned de fossile skjelettene til olje og/eller naturgass, så har forbruket vårt tatt igjen produksjonen. Dette er et fenomen kalt "Peak-Oil", som forklarer punktet hvor oljekurven har nådd toppen, og oljereservoarene sakte men sikkert begynner å tømmes. Om vi faktisk har nådd dette punktet er det litt uenighet om i, spesielt mellom forskere og økonomer. Økonomer mener vi aldri vil nå dette punktet pga "tilbud og etterspørsel"-fenomenet, mens de fleste forskere mener vi ligger rundt "Peak-oil"-punktet allerede. (Spleight 2007; Barth 2013)

1.1.3. Biomasse som energikilde

I tillegg til disse finnes enda et alternativ; biomasse. Biomasse betegner alt råmateriale som nylig har vært biologisk, som f.eks. trevirke, avlinger og alt biologisk avfall.

Dersom vi sammenligner petroleum og biomasse som råmateriale basert på syklusene deres, som er henholdsvis 10^7 og 10^3 år ser vi at dette i seg selv er et veldig godt argument for å gå over til å bruke biomasse (Clark og Deswarte 2008). Den store forskjellen i syklusene deres forklares enkelt ved at petroleum kommer fra fossile skjeletter som har ligget lagret veldig lenge, mens biomasse kan dyrkes til enhver tid. Det som imidlertid kan bli et problem, spesielt med avlinger, er konkurransen med matproduksjonen til både dyr og mennesker. Da er trevirke, lignocellulosisk materiale og biologisk avfall mye bedre alternativer, de finnes i mye større overflod i tillegg til mye lavere konkurranse til andre formål. Det å bruke biologisk avfall i energiproduksjon er direkte bra for miljøet både ved at man resirkulerer avfallet og dermed også sparer både plass til oppbevaring og ekstra utslipp tilknyttet prosessering av avfallet. (Clark og Deswarte 2008; Crocker 2010; Demirbas 2009)

En annen ting som kan tale for bruken av biomasse over andre er gjennkjenneligheten til det vi allerede er vant til. Biomasse konverteres til energiprodukter ved hjelp av raffinerier, ofte med lignende metoder som brukes i petroleumsindustrien. På denne måten er det også mulig å omvende petroleumsraffinerier til bioraffinerier uten de alt for store kostnader. Slik blir produktene ganske de samme, bare laget på en mer miljøvennlig måte. (Clark og Deswarte 2008; Crocker 2010)

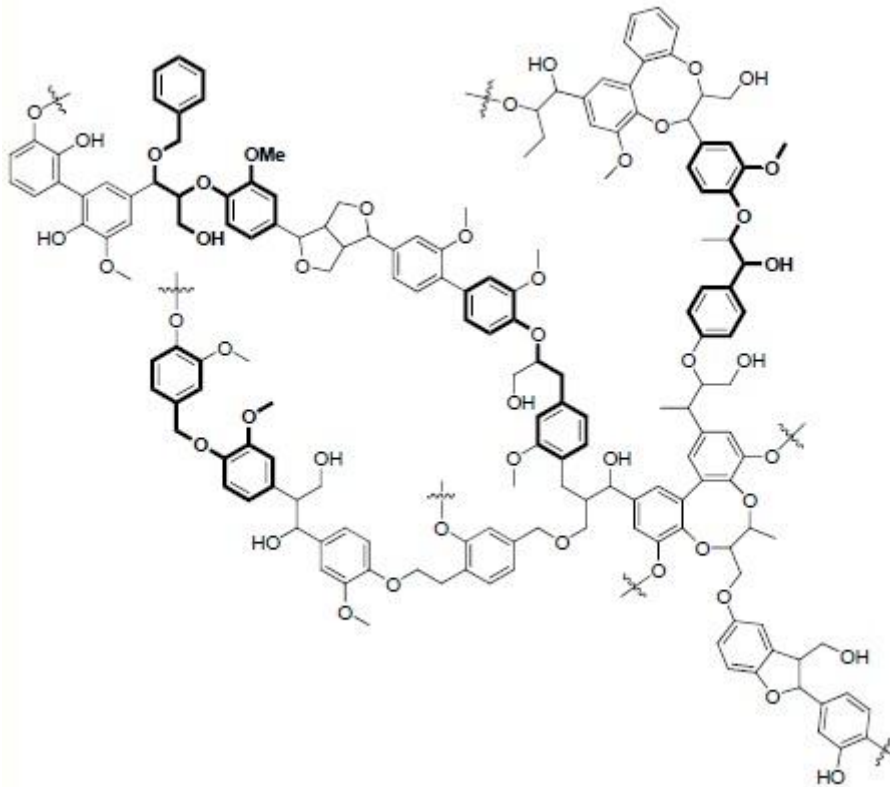


Figur 1 - Oppbyggingen av lignocellulose material (Kleinert 2014a)

Biomasse består i hovedsak av cellulose, hemicellulose, lignin og i mindre mengder ekstraktiver, lipider, proteiner, vann og andre komponenter (Demirbas 2009). Oppbyggingen av lignocellulosisk material vises i figur 1, med utdrag fra molekylene for de tre største komponentene, cellulose, hemicellulose og lignin. Disse tre komponentene utgjør over 90% av materialet og er komponentene man fokuserer på når det skal utvinnes energi fra biomasse (Kleinert 2014a).

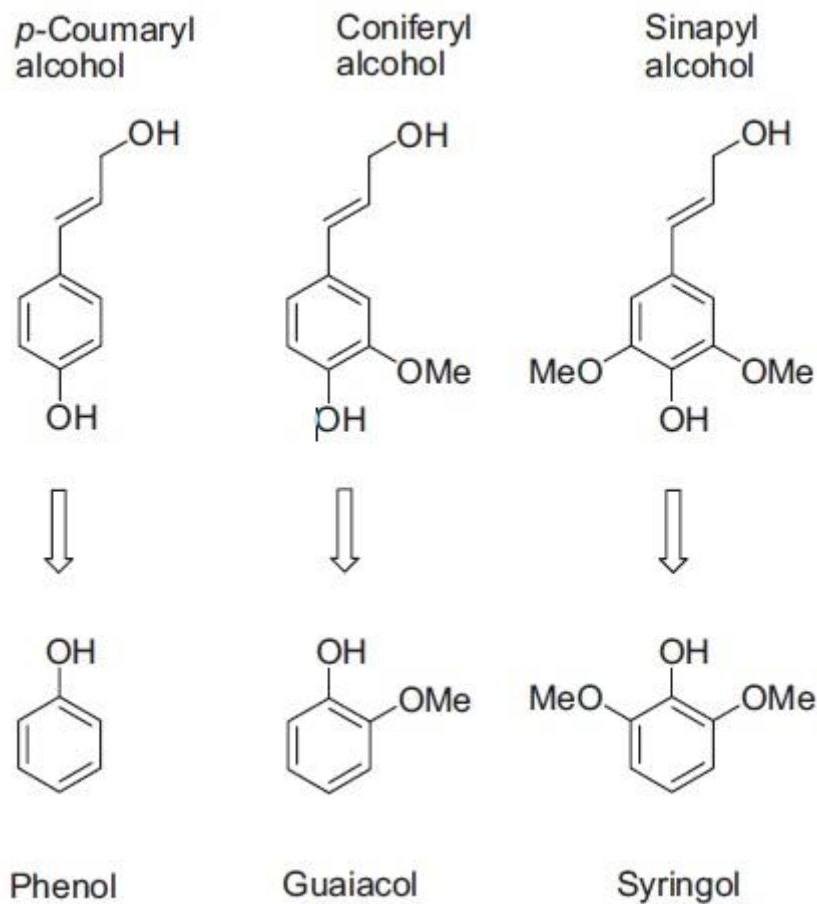
Cellulose er den komponenten som gir plantene og trærne styrke. Det er bygget opp av lange, rette kjeder av glukose-enheter, og vil alltid følge dette mønsteret. Hemicellulose har en litt mindre ryddig struktur en cellulose. Den er bygget opp av C5- og C6-sukkermonomerer, i forgreinede kjeder. Dette gjør at hemicellulose fungerer som bindemiddel mellom cellulose og fibre i celleveggen hos planter og trær. Ligninet holder sammen cellene, og er derfor ansvarlig for styrken i hver trebit. Strukturen til ligninet skiller seg ut fra den til både cellulose og hemicellulose med at den er mye mindre organisert og at

det ikke er funnet noen fullstendig struktur for lignin. Det som er funnet er noen repeterende enheter og bindinger, men strukturen er for omfattende og kompleks for et fullstendig bilde, så langt i hvert fall. Et forslag til en ligninstruktur fra tidligere arbeid her ved Universitetet i Bergen, kan sees nedenfor i figur 2.



Figur 2 - Ligninstruktur med markerte repeterende enheter (Holmelid *et al.* 2012)

Tre av de viktigste enhetene er funnet til å være *p*-coumaryl alkohol (H-lignin), koniferyl alkohol (G-lignin) og sinapyl alkohol (S-lignin), som vist i figur 3 (Kleinert og Barth 2008b). Disse vil man også finnes i produktet, nedbrutt til fenol, guaiacol og syringol, som vist i figur 3, og senere i kapittel 3. (Mohan *et al.* 2006; Demirbas 2009, Kleinert 2014a)



Figur 3 - De tre viktigste komponentene i lignin (Kleinert og Barth 2008b)

Cellulose og hemicellulose er allerede tatt i bruk for å lage biodrivstoff, bl.a. ved å utvinne sukker og videre konvertere dette til etanol. Lignin derimot er frem til nå for det meste sett på som et avfallsstoff, og med tanke på at det utgjør rundt 15-30% av trevirke virker det bortkastet å ikke kunne brukes i energiutvinning det også (Kleinert 2014a). Hvordan man skal kunne gjøredette på best mulig måte er deler av problemstillingen for denne oppgaven.

1.2. Bioraffineri

Tanken bak et bioraffineri er å dra nytte av tanken, og til dels også teknologien bak petroleumsbaserte raffinerier, men tilpasset biomasse som råmaterial. I første omgang handlet det mye om å erstatte fossilt brennstoff som energikilde, men etterhvert som konseptet har utviklet seg så er også produktutvalget utvidet seg til å innebære bl.a. kjemikalier, kosmetiske produkter og dyrefor.

Et optimalt bioraffineri vil ha en grei fordeling av produktene mellom såkalt lav verdi/stor mengde og høy verdi/liten mengde. Lav verdi/stor mengde vil si et produkt som blir produsert i store mengder men som har en relativ lav pris per enhet, som f.eks. drivstoff og generelle kjemikalier. Høy verdi/liten mengde produkter er typiske spesial kjemikalier som f.eks. kosmetiske produkter, smakstilsetninger eller andre næringsstoffer. Disse blir ikke produsert i like store mengder, men er verdt mye mer per enhet. (Crocker 2010; Kleinert 2014b)

En måte å kategorisere et bioraffineri er kompleksiteten, basert på antall råmaterialer, prosesser og hovedprodukter. Dette deles inn i fase I, II og III.

Fase I er de enkleste og første bioraffineriene. Her er det ett råstoff, en prosess og ett hovedprodukt. Det finnes allerede flere fase I bioraffinerier rundt om, mange av dem med vegetabiliske oljersom råmateriale for drivstoff-produksjon, men også papirmøller kan regnes som fase I raffinerier.

Fase II raffinerier bruker også bare et råstoff, men vil gjennom flere prosesser ende med flere hovedprodukter. Dette gir dem større fleksibilitet og bedre tilpassningsevne mot det aktuelle markedet. Et vanlig biprodukt er energi, som igjen kan brukes til å drive raffineriet og slik spare selskapet for driftskostnader. Det finnes fase II bioraffinerier i drift idag, i tillegg til at alle fase I bioraffinerier kan omgjøres til fase II raffinerier.

Fase III bioraffinerier er de mest utviklede og komplekse raffineriene som i tillegg til å utføre flere prosesser til flere produkter, også bruker flere råmaterialer som utgangspunkt. Dette gir dem samme markedsfleksibilitet som fase II raffineriene, men også en ekstra fleksibilitet og sikkerhet i forhold til råmaterialet. (Crocker 2010; Kleinert 2014b)

1.2.1. Første generasjon

En annen måte å kategorisere bioraffineriene på er å dele dem inn i første og andre generasjon, basert på typen råmateriale som blir brukt til prosessen.

Første generasjons bioraffinerier baserer seg på råmaterialer som konkurrerer med matproduksjonen. Det var de første bioraffineriene som ble startet, og det ble brukt de råmaterialene som var tilgjengelige og som man kjente til. Dette betød i mange tilfeller avlinger, og som nevnt tidligere, vegetabilsk olje. Dette er råmaterialer som allerede trengs til matproduksjon både for mennesker og dyr, og det ble fort reist spørsmål om dette var etisk forsvarlig. I fattige land var det enkelt å selge avlingene sine til drivstoff-producenter heller enn sultne mennesker, fordi industrien betalte mer. (Crocker 2010; Kleinert 2014a)

Generasjonene er ikke kun basert på hvilke råmaterialer som blir brukt, men også på teknologien. I første generasjon brukes kun gammel teknologi, altså metoder som allerede finnes og er i bruk. Det er her snakk om minimal innovasjon for å få bioraffineriet opp og gå og derfor dra mest mulig nytte av den eksisterende industrien. Størsteparten av det som blir produsert ved disse bioraffineriene er bioetanol fra sukker eller stivelse, eller biodiesel via FAME-metoden. (Crocker 2010; Clark og Deswarte 2008))

1.2.2. Andre generasjon

Den andre generasjonen bioraffineri ble utviklet som et svar på kritikken for bruk av matressurser. Her kan det fremdeles å brukes gress-lignende vekster, men da såkalte "energi-avlinger" som ikke brukes til matproduksjon. Dette vil gjøre at konkurransen mellom mat- og drivstoffproduksjon blir mindre. Disse vekstene som brukes i andre generasjons raffinerier bør også ha en kort rotasjonstid, altså at de ikke bruker lang tid på å modnes for å kunne høstes. Dette gir best tilgang på råstoff, og minst mulig kostnader (Crocker 2010)

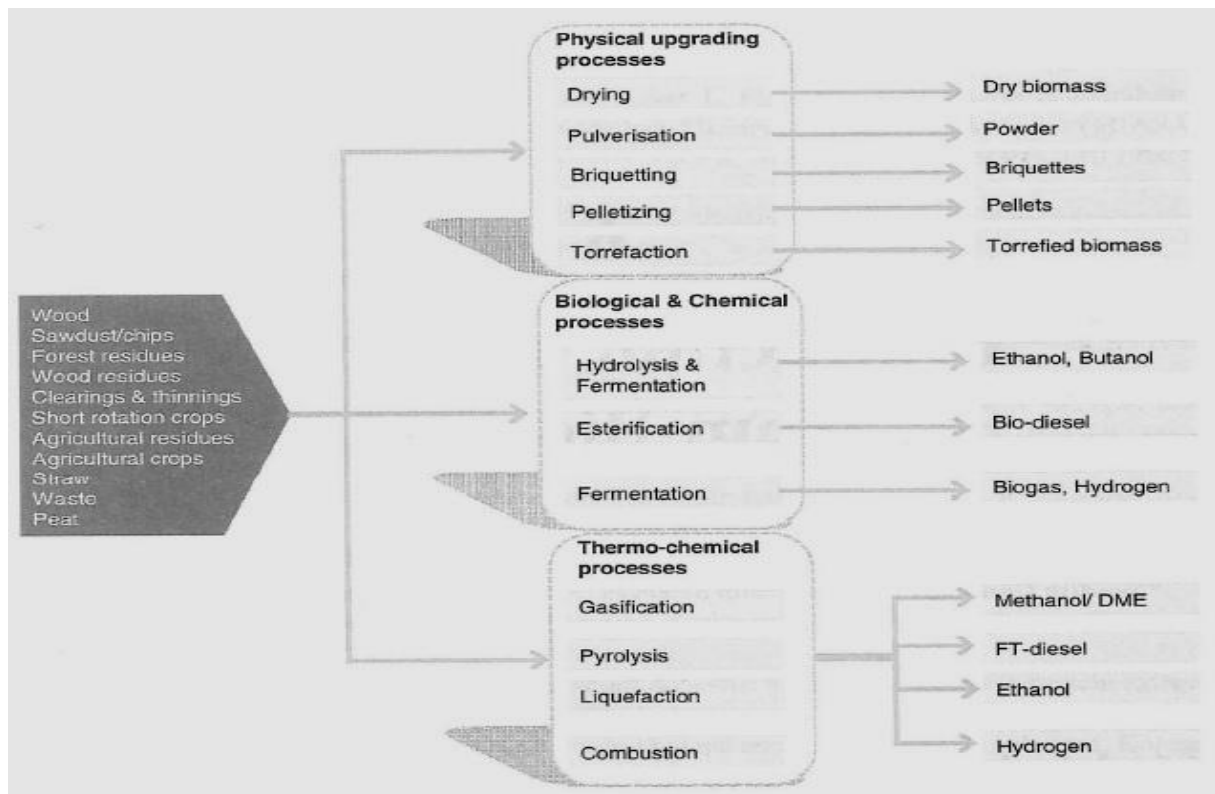
Dette er imidlertid ikke den aller beste løsningen for det etiske spørsmålet rundt konkurransen med matproduksjonen. Dersom det avles drivstoff-avlinger opptas fremdeles brukbar jord for mat, til fordel for drivstoff. Et annet alternativ er da å bruke annet lignocellulosisk materiale. Andre alternativer er å bruke biologisk avfall, dette kan stamme fra både husholdning, jordbruk og skogbruk, der spesielt de to sistnevnte har høyt innhold av lignocellulose. Papirproduksjonen f.eks produserer en relativ stor mengde avfall, som består

i høy grad av lignin. Dette er avfall som kan brukes i bioraffinerier istedet for å bruke penger på å sende det til spesial håndtering som er alternativet (Crocker 2010)

Med disse nye typene råmaterialer trengs det også ny teknologi, og det krever derfor litt mer arbeid og innovasjon dersom et gammelt petroleumsraffineri skal konverteres til å håndtere biomassen. Likevel vil dette godt mulig være fremtiden, da det vil bli et godt alternativ til avfallshåndtering i tillegg til miljøvennlig drivstoffproduksjon. Teknologien som utvikles for å utnytte biomassen maksimalt kan også hjelpe både petroleumsindustrien eller andre felt, og vil derfor absolutt være verdt den ekstra tiden og kostnaden som vil påløpe. (Crocker 2010; Kleinert 2014b)

1.3. Konvertering av biomasse

For å kunne bruke biomasse som energikilde er det mest gunstig å konvertere den til et nytt produkt, som f.eks. syngass, bio-olje, bioetanol eller biodiesel. Biomasse kan, som petroleum, konverteres på mange forskjellige måter for å kunne gi alle disse forskjellige produktene. Hovedkategoriene for konvertering av biomasse er i følge Clark og Deswarte (2008) fysisk, (bio-)kjemisk og termokjemisk type, se figur 4 (Clark og Deswarte 2008; Goyal *et al.* 2008; Kleinert 2014b)



Figur 4 - Klassifisering av konverteringsmetoder i følge Clark og Deswarte (2008)

1.3.1. Fysisk oppgradering

Fysisk oppgradering av biomasse vil si at biomassen ikke blir endret kjemisk sett, altså at det er samme stoffet før og etter behandling, og brukes ofte som en forbehandling før videre konvertering. Dette gjøres ofte dersom biomassen er ujevn, f.eks kvister og greiner fra skogavfall, eller for å fjerne vann og andre flyktige komponenter (Clark og Deswarte 2008).

En måte å oppgradere biomassen fysisk er å omdanne massen til brikker eller pellets. Dette innebærer å sette biomassen under sterkt trykk slik at temperaturen i kjernen økes slik at bindingene mykes opp og det er enklere å forme massen til jevne og kompakte brikker. Dette gjør at biomassen får et høyere kaloriinnholdet pr volumenheter sammenlignet med rent råmateriale, noe som gjør forbrenning av disse mer effektiv. Den jevne formen gjør det også enklere å oppbevare og transportere (Clark og Deswarte 2008).

Torrefaction er en tørkemetode for trevirke. Dette øker det relative karboninnholdet i biomassen ved å fjerne noen av de flyktige organiske komponentene i tillegg til å bryte ned

hemicellulosen i treet. Prosessen er en mild form for pyrolyse og innebærer oppvarming av tremassen til 225°C-300°C uten tilgang på oksygen. Denne metoden er spesielt gunstig for den termokjemiske prosessen gasification. (Clark og Deswarte 2008)

En annen måte å oppgradere biomassen på er å tørke den. Torrefiering er en tørkemetode som øker det relative karboninnholdet ved å fjerne flyktige organiske komponenter. Måten det skjer på er å varme opp biomassen uten oksygen, en mild form for pyrolyse (se avsnitt 1.3.3). Det er også mulig å bare varme biomassen, f.eks i et varmeskap, for å kvitte seg med vann og holde lav fuktighet (Clark og Deswarte 2008).

1.3.2. Kjemisk/biokjemisk konvertering

Ren kjemisk konvertering av biomasse innebærer en kjemisk omgjøring av biomassen kun ved hjelp av kjemisk prosesser. Biokjemisk konvertering av biomasse krever en biologisk agent for å gjennomgå en kjemisk reaksjon. Den biologiske agenten kan f.eks.være en bakterie, sopp eller enzym- (Clark og Deswarte 2008; Saxena *et al.* 2009)

1.3.2.1. Bioetanol

I mikrobiologisk produksjon av etanol er det sopp som utfører en gjæring av sukker for å produsere etanol. Dette er en relativ enkel prosess, men den må skje anaerobisk, dvs uten tilgang til oksygen, for å få den ønskede alkoholen som endeprodukt. Før selve gjæringen må også biomassen forbehandles. Denne forbehandlingen kan være av fysisk, kjemisk eller biologisk natur, alt etter hvilken biomasse som blir brukt som råmateriale i prosessen. Poenget med forbehandlingen er å klargjøre biomassen for gjæring, gjøre sukkermonomere mer tilgjengelig. Reaksjonen går med både C5- og C6-sukkerarter (Clark og Deswarte 2008; Saxena *et al.* 2009)

1.3.2.2. Biogass

Biogass er hovedsaklig definert som CH₄ og CO₂. Dette er en gassblanding som produseres naturlig i myrer, men kan også produseres industrielt for . Reaksjonen starter med store, komplekse organiske komponenter som brytes ned til mindre komponenter, ofte sukker, amino- og fettsyrer, før disse brytes videre ned til gasser. I likhet med etanol-produksjonen skjer også dette anaerobisk, men den biologiske agenten i biogass-produksjon er bakterier (Mata-Alvarez *et al.* 2000; Chynoweth *et al.* 2001).

1.3.3. Termokjemisk konvertering

En termokjemisk konvertering av biomasse vil i hovedsak bli hjulpet av varme for å få til den nødvendige kjemiske reaksjonen. For termokjemisk konversjon er det ofte trevirke eller annet lignocellulosisk materiale som er best egnet. (Clark og Deswarte 2008; Goyal *et al.* 2008)

1.3.3.1. Gassifisering

Som navnet henter til er dette en prosess som gjør biomassen om til gass, det er da spesielt karbonet i biomassen som omgjøres til CO i tillegg til hydrogenet som blir til H₂, sammen kalt syngas. Biomassen sendes inn i en reaktor der den blir varmet opp av en damp med veldig lavt oksygeninnhold. Biomassen vil da omgjøres til gasser (H₂ og CH₄) og koks. Noe av karbonet i koksen reagerer med oksygenet i dampen og går over til CO₂ som vil være med å varme opp reaktoren, mens resten av hydrogenet og karbonet i koksen går over til H₂ og CO. (Clark og Deswarte 2008; Goyal *et al.* 2008)

1.3.3.2. Omdanning til væske

Liquefaction, eller omdanning til væske på norsk, er en prosess for å lage bioolje ved å utsette biomassen for et høyt trykk (5-20 MPa) og relativt lave temperaturer (300-350 °C) i rundt 30 minutter. Det er mulig å bruke katalysator, men ikke nødvendig for å kjøre prosessen. Liquefaction produserer både bioolje og koks, i forskjellig sammensetning, og i motsetning til pyrolyse trengs det ingen tørking av biomassen før reaksjonen. (Clark og Deswarte 2008; Goyal *et al.* 2008)

1.3.3.3. Forbrenning

Forbrenning er en prosess der man brenner biomasse i luft. Forbrenningen skjer ved 800 °C eller høyere temperaturer og produserer i hovedsak varme. Denne varmen må brukes med en gang, enten til oppvarming eller elektrisitet, ettersom det ikke vil være mulig å oppbevare eller transportere dette uten å ødelegge bruksverdien (Clark 2008; Goyal *et al.* 2008).

1.3.3.4. Pyrolyse

Pyrolyse er en ufullstendig termisk nedbrytning av karbonholdig material, uten tilgang på oksygen. Som prosess kan pyrolyse deles i 3 kategorier; sakte, rask og flash pyrolyse. Den sakte versjonen av pyrolyse kalles også for karbonisering, og produserer mye koks. Som navnet tilsier krever de lang reaksjonstid, i tillegg til lave temperaturer. Rask pyrolyse skjer

over høyere temperaturer, typisk 500-700 °C, og krever da kortere reaksjonstid. Her er olje det største utbyttet. Flash pyrolyse er veldig ekstrem versjonen, med en reaksjonstid på bare noen få sekunder og en veldig høy temperatur. For at dette skal fungere må biomassen knuses til 105 - 250 µm store partikler før reaksjonen. Uansett hvilken pyrolyseteknikk som velges, bør biomassen tørkes først (Clark og Deswarte 2008; Goyal *et al.* 2008).

1.4. Lignin-to-liquid metoden (LTL-metoden)

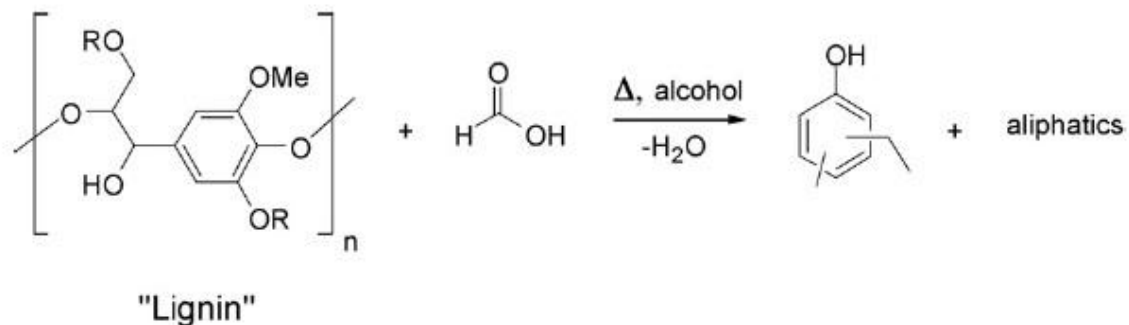
Det å gå over til å lage drivstoff fra fornybare kilder er noe alle er enige om at er en bra ting, men for å få fullt utbytte av det nye drivstoffet er det også viktig at det er kompatible med dagens biler og motorer. Dersom biodrivstoffet krever mye ombygging vil det ikke lenger være gunstig å gå over fra fossilt drivstoff, og man er like langt. Fra før av der det blitt fokusert på pyrolyse av biomasse da det gir det største oljeutbyttet. men analyser viser at det blir et høyt innhold av vann og andre vannløslige komponenter. Dette gjør at pyrolyse-oljene ikke er løslige med dagens petroleumsoljer. Her kommer Lignin-to-Liquid metoden inn i bildet. LTL-metoden forkuserer i større grad på den kjemiske sammensetningen til produktet, slik at man kan få biooljen så lik petroleumsoljen som mulig (Kleinert og Barth 2008a)

For å oppnå dette blir lignin varmet i et hydrogendonerende medium i en høytrykksreaktor. Dette er for å tilføre hydrogen som vil øke H/C-forholdet i produktet, som igjen vil øke likheten med petroleumbasert olje. For å kunne tilføre mer hydrogen, må mye av oksygenet fjernes og dette blir fjernet i form av vann. Den støkiometriske formelen for reaksjonen kan sees som ligning 5 (Kleinert og Barth 2008a).



I forsøkene som blir lagt frem i artikkelen av Kleinert og Barth (2008a), brukes maursyre som hydrogendonor, sammen med enten alkohol, vann eller DMC (Dimetylkarbonat) som løsemiddel. Disse kombinasjonene gir produkter med komplekse blandinger av alifatiske hydrokarboner med 10 eller flere karbonatomer, både rettkjedede og forgreinet, i tillegg til substituerte fenoler. Det har også vist seg at metoksy-gruppene som finnes i stor grad i

lignin, nesten er fraværende i produktet (Kleinert og Barth 2008a). En generell reaksjonsligning som viser dette kan sees i figur 5, der vist med alkohol som løsemiddel.



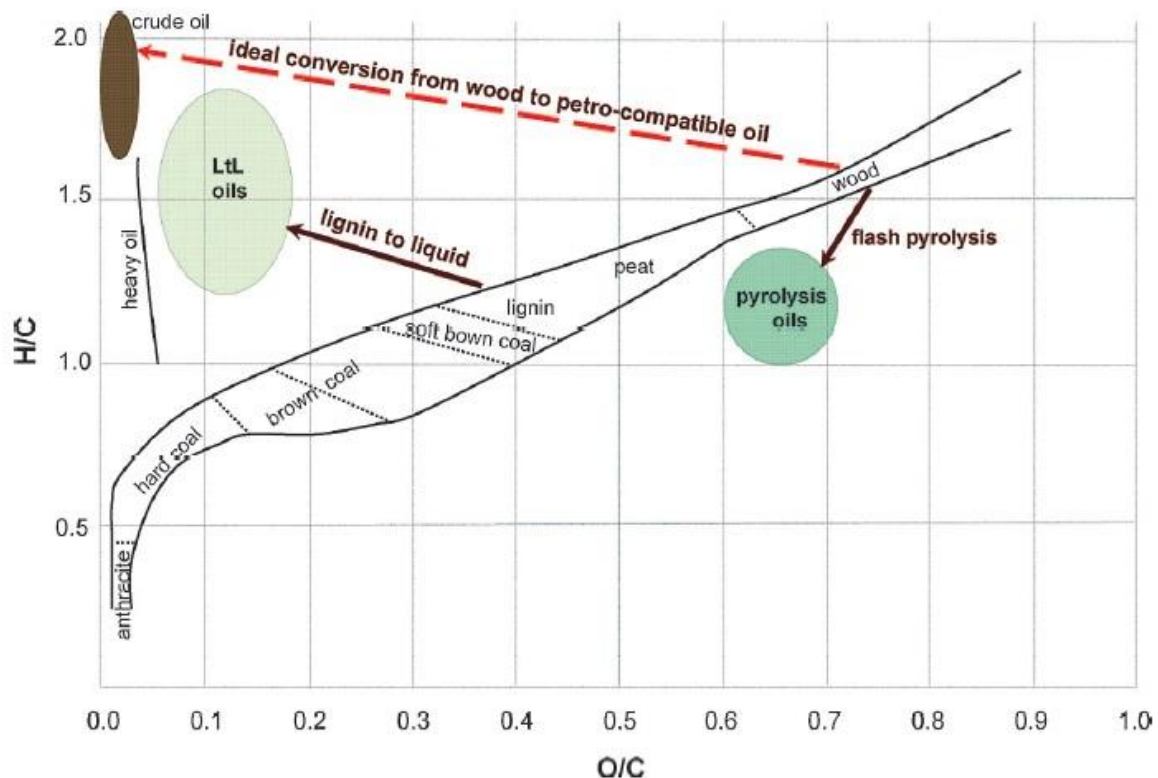
Figur 5 - Generell reaksjonsligning for LtL-reaksjon (Kleinert og Barth 2008a)

For at LtL-oljer skal være fremtiden må de som nevnt tidligere være kompatible med dagen petroleumsdrivstoff. Pyrolyseoljene somer blitt testet før har vist seg og være for polare og dermed ikke løslige med petroleumsoljer. Sammenligner vi LtL-oljene med både pyrolyseoljene og petroleumsoljene har LtL-oljen vist seg nærmere petroleum i polaritet og dermed også løslighet. Mye av dette er på grunn av det lave oksygeninnholdet, men oksygeninnholdet spiller også inn på varmeverdien for drivstoffet, som vist i ligning 6.

$$\text{HHV} = 0.349 \text{ C} + 1.1783 \text{ H} + 0.1005 \text{ S} - 0.1034 \text{ O} - 0.0151 \text{ N} - 0.0211 \text{ ash} \quad (6)$$

Ligning 6 (Parikh *et al.* 2005) viser utregning av varmeverdi for drivstoff basert på elementsammensetningen, og det vises her at oksygen har negativ innvirkning på denne verdien. Det vil si at LtL-oljer har høyere varmeverdi enn oljer fra pyrolyse, noe som i praksis vil gi bedre energiutnyttelse som drivstoff (Kleinert *et al.* 2009)

En annen måte for å sjekke hvor kompatibel biooljer er med de konvensjonelle petroleumsoljene er å legge dem inn i Van Krevelen diagram, se figur 7. Det er et diagram som setter H/C- opp mot O/C-forholdene til forskjellige biomasser og fossile materialer. I diagrammet er det også merket hvor i plottet LtL-oljer og pyrolyseoljer ligger i forhold, og det er tydelig at LtL-oljene ligger mye nærmere petroleumsoljene (crude-oil) (Kleinert *et al.* 2009)



Figur 6 - Van Krevelen diagram (Kleinert og Barth 2008)

1.4.1. Katalysator

En kjemisk reaksjon skjer noen ganger sakte, og effektiviteten for reaksjonen blir da nedsatt. Dette kan rettes på ved å enten å gjøre reaksjonen ved høyere varme, eller man kan tilsette en katalysator. En katalysator skal ikke være en del av reaksjonen på samme måte som vanlige reaktanter. Det vil si at katalysatoren ikke skal brukes opp i reaksjonen, og man skal kunne gjenvinne katalysator etter forsøk. Måten en katalysator kan fungere på er enten ved å fungere som en reaksjonsoverflate som hjelper reaksjonen i gang, eller å fremme én av flere reaksjonsmønstre slik at man ender opp med mest mulig av det produktet man ønsker. En katalysator kan også være med på å åpne strukturen til en eller flere av reaktantene for å gjøre reaksjonen enklere og da raskere. (Chang 2008)

I sammenheng med produksjon av LtL-oljer er det blitt testet ut flere heterogene katalysatorer, mange er testet på modell-komponenter. Vanlige kombinasjoner har vist seg å være metall på karbon, som f.eks Pd/C, Rh/C og Ru/C. En annen katalysator som er testet ut i mange forskjellige scenarier er Ni-baserte katalysatorer. Disse scenariene inkluderer Raney Nikkel, nikkel sammen med enten molybdenum eller tungsten, i tillegg til disse

kombinasjonene sammen med et ytterligere støttematerial. Støttematerialet er med for å øke reaksjonsoverflaten for å forenkle reaksjonsbetingelsene enda mer. Nikkel-katalysatorene skal hjelpe med å tilføre hydrogen, samt fjerne oksygenet fra ligninet slik at kvaliteten på produktet økes. (Zakzeski *et al.* 2010)

I denne oppgaven vil det forkuseres på Nikkel-Molybdenum (NiMo) katalysator, sammen med γ -Alumina-, ZrO_2 - og aktivt karbon-støttematerial.

1.5. Analysemetoder

For å kunne sjekke om LtL-oljene får riktig kvalitet og kan ha en nytteverdi så må de også analyseres. Typiske analysemetoder å bruke på LtL-oljer er elementanalyse for å se om oksygeninnholdet er gått ned

1.5.1. Elementanalyse

Elementanalyse er en forbrenningsanalyse som har til hensikt å finne frem til elementsammensetningen til en prøve. Elementene som kan finnes er nitrogen, karbon, hydrogen, svovel og oksygen. Selve analysen skjer ved å brenne prøven under kontrollerte omgivelser. Forbrenningen skjer med tilgang på oksygen, og verdien for oksygen vil derfor være noe usikker.

1.5.2. Gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor

Gasskromatografi (GC) består av en bæregass (en mobil fase), flyt-regulator, injektor, kolonne som separerer prøven og en detektor.

Bæregassen strømmer gjennom injektoren, kolonnen og til detektoren. Prøven introduseres i den oppvarmede injektoren hvor prøven fordamper og blir brakt til kolonnen med bæregassen. I kolonnen separeres forbindelsene i prøven og de separerte forbindelsene passerer detektoren hvor de genererer et elektrisk signal. Temperaturen i injektoren, kolonnen og detektoren styres av en termostat på ovnen. (Miller 2005)

Flammeioniseringsdetektor (FID) består av en oksygen-hydrogen flamme som forbrenner prøven og får dannelse av ioner i prosessen. Disse ionene danner en elektrisk strøm som amplifiseres og detekteres.

Prøven transporteres av bæregassen inn til FID-detektoren, der prøven blandes med H₂ og O₂ for å få en fullstendig forbrenning av prøven og dannelse av ioner og elektroner. Mellom flammespissen og kollektoren er det lagt inn en spenning som fører til generering av en elektrisk strøm. Denne strømmen er proporsjonal med mengde analytt som forbrenner. (Miller 2005)

1.5.3. Infrarød spektroskopi

De fleste organiske og uorganiske forbindelser med kovalente bindinger absorberer ulike strålinger innen det infrarøde området i elektromagnetiske spekteret. De kovalente bindingene strekkes og trekkes sammen eller bøyes, kort sagt vibrerer på en eller annen måte. Dette er fordi alle molekyler innehar energisomdriver til å konstant være i bevegelse. Likevel vil molekylene kun strekkes eller bøyes ved bestemte bølgelengder, og det er dette som utnyttes i infrarød spektroskopi. Det infrarøde området strekker seg fra bølgelengder fra 0,78 µm til 1000 µm, men den vibrasjonelle delen strekker seg kun fra 2,5 µm til 25 µm i vanlig organisk analyse. (Lampman 2010; McMurry 2011)

Ved infrarød spektroskopi blir molekylene bestrålt med elektromagnetisk stråling, og om molekylene blir truffet med den rette frekvensen, vil vibrasjonene forsterkes, og dette blir registrert. Hver vibrasjon til hver funksjonelle gruppe har da sin egen frekvens og når spekteret så er tatt opp, tolkes det ved å se hvilke bølgelengder som har gitt utslag. Disse utslagene sjekkes da opp mot tabeller, som viser hvilken vibrasjon som hører til hvilket utslag. Utdrag fra en slik tabell kan sees under, i tabell 1. Her vises absorpsjonen som bølgetall, som kan finnes fra ligning 7. (2009; McMurry 2011)

$$\text{Bølgetall (cm}^{-1}\text{)} = 1 / \text{bølgelengde (cm)} \quad (7)$$

Tabell 1 - Infrarød absorpsjon av noen utvalgte funksjonelle grupper (2009)

Binding	Funksjonell Gruppe	Absorpsjon (cm^{-1})
C – H	Alkan (strekk)	3000 – 2850
	-CH ₃ (bøy)	1450 og 1375
	-CH ₂ (bøy)	1465
	Alken (strekk)	3100 – 3000
	(ut-av-plan-bøy)	1000 – 650
	Alkyn (strekk)	ca. 3300
	Aromat (strekk)	3150 – 3050
	(ut-av-plan-bøy)	900 – 690
	Aldehyd	2900 – 2800, 2800 – 2700
C = C	Alken	1680 – 1600
	Aromat	1600, 1475
C ≡ C	Alkyn	2250 – 2100
C = O	Aldehyd	1740 – 1720
	Keton	1725 – 1705
	Karboksytsyre	1725 – 1700
	Ester	1750 – 1730
C – O	Alkohol, Eter, Ester og	1300 – 1000
	Karboksytsyre	
O – H	Alkohol, Fenol - Fri	3650 – 3600
	- H-bundet	3400 – 3200
	Karboksytsyre	3400 – 2400
N – H	Primære og sekundære	
	aminer og amider	
	- Strekk	
	- Bøy	1640 – 1550
C – N	Amin	1350 – 1000

2. Eksperimentelt

Alle forsøkene ble utført ved Universitetet i Bergen, med 25 mL høytrykks Parr reaktor fra 4740-serien uten omrøring. I alle forsøkene ble det brukt vann som løsemiddel og maursyre som hydrogen-donor. Eksperimentene ble utført i et temperaturspekter på 300 - 380 °C, og et tidsspekter på 2 - 6 timer. Alle parametere som endres i løpet av oppgaven kan sees i tabell 2 - 4.

I innledende forsøk ble det brukt Lignoboost-ligning, mens i hovedseriene ble det brukt lignin fra rishalm, fått fra Høgskolen i Bergen. Før ligninen ble brukt i forsøkene, ble den malt i en blender før den ble siktet ved 500 µm. Det er også brukt forskjellige katalysatorer i de to seriene, samt 3 forskjellige støttematerialer, både syrebehandlet og "naturlig". Disse står beskrevet i tabell 2.

Tabell 2 - Oversikt over alle reaktanter som endres

	Type	
Lignoboost	Lignin	Innkjøpt lignin
Lignin fra Rishalm	Lignin	Lignin fra rishalm, fått fra Høgskolen i Bergen.
Rh-katalysator	Katalysator	Innkjøpt katalysator, basert på Rhodium
Nikkel-Molybden	Katalysator	(NM): Denne katalysatoren er laget ved Universitetet i Bergen av stipendiat Mikel Oregui.
Aluminium	Støttematerial	γ-Alumina er valgt pga dens lave kostnad samt gode mekaniske egenskaper og syre-egenskaper. γ-Alumina vil ikke være helt inert i reaksjonen, men er enkel å gjenvinne.
Zirkonia	Støttematerial	ZrO ₂ -støttematerialet er valgt pga god stabilitet under de gitte reaksjons betingelsene. Det er det støttematerialet som tilbyr minst reaksjonsoverflate, som kan være negativt, men zirkonia har vist seg å være mer aktivt enn tilsvarende aluminiums-støttematerial
Karbon	Støttematerial	Aktivt karbon tilbyr den største reaksjonsoverflaten og har et kontrollert pore-volum. Syre-egenskapene er desverre litt svake, som kan virke inn negativt.
Kommentar til støttematerialene: alle de tre støttematerialene vil bli ytterligere syrebehandlet, for å se om det får en positiv effekt.		

Selve oppskriften for hvormye av hver komponent som skal i reaktoren er lik for hvert eksperiment, og kan sees i tabell 3 under. Denne oppskriften gjør at forholdet mellom lignin, maursyre, vann og katalysator/støttematerial holdes konstant, slik at det ikke skal påvirke resultatet.

Tabell 3 - Generell oppskrift for eksperimentene

Komponent	Mengde (omtrentlig)
Lignin	2 gr
Vann	5 gr
Maursyre	3,075 gr (2,6 mL)
Eventuell katalysator/støttematerial	0,2 gr

Det ble brukt totalt tre forskjellige temperaturprogrammer for forsøkene. Temperatur og tid i ovn finnes i tabell 4.

Tabell 4 - Oversikt over de forskjellige temperaturprogrammene som er blitt brukt

Temperatur	Reaksjonstid
300 °C	2 timer
340 °C	6 timer
380 °C	2 timer

Generell fremgangsmåte

Fremgangsmåten er utarbeidet av Mikel Oregui, stipendiat ved Universitetet i Bergen, på bakgrunn av masteroppgaven "Effekten reaksjonsbetingelser og reaksjonsmedium har på utbytte og sammensetning av biooljer fra lignin" av Camilla Løhre og artikkelen "Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel" av Mike Kleinert og Tanja Barth (2008a).

Først ble reaktoren rengjort med aceton og tørket med papir. Deretter ble alle komponentene veid inn hver for seg, med en nøyaktighet på fire desimaler. Blandet så dette godt sammen, før toppen ble skrudd godt på. For lukking av reaktoren ble det brukt en momentnøkkel. Gassventilen og alle seks skruene ble skrudd med 3 forskjellige kraftinnstillinger: 7 Nm, 13,5 Nm og 20,5 Nm. Den siste kraften blir brukt 3 ganger for å være sikker. Før reaktoren ble satt inn i den foroppvarmede ovnen blir reaktoren veid. Etter avsatt tid i ovnen, ble reaktoren satt til å kjøle i romtemperatur til neste dag. For å forsikre at det ikke har vært noen lekkasje i løpet av reaksjonen blir reaktoren også veid etter avkjøling, før noe annet skjer. Neste steg er å slippe ut gassen, dette gjøres ved å åpne ventilen, sakte, til all gassen er sluppet ut. Deretter veies reaktoren, før den åpnes fullstendig, og arbeidet med produktet kan begynne.

Før opparbeidingen av prøven kan starte skal alt utstyr veies; sprøyten(e), filterene, pipetter og alle prøveglass.

Første del av etterarbeidet er utskilling av koks og mest mulig vann. Dette skjer ved filtrering til en skilletrakt der vannfasen skiller seg fra den organiske fasen. Først overføres mest mulig av vannet fra reaktoren til sprøyten over filteret, før en ren råolje-prøve blir tatt ut. Resten av innholdet i reaktoren blir løst opp med en 90:10 blanding av EtAc og THF, som er et organisk løsemiddel. Etter at alt produktet er filtrert tappes vannet til et prøveglass mens den organiske fasen tappes over til en erlenmeyerkolbe. For å være sikker på at alt vannet er skilt ut fra den organiske fasen, tilsettes natriumsulfat (Na_2SO_4) og kolben settes til omrøring i en time.

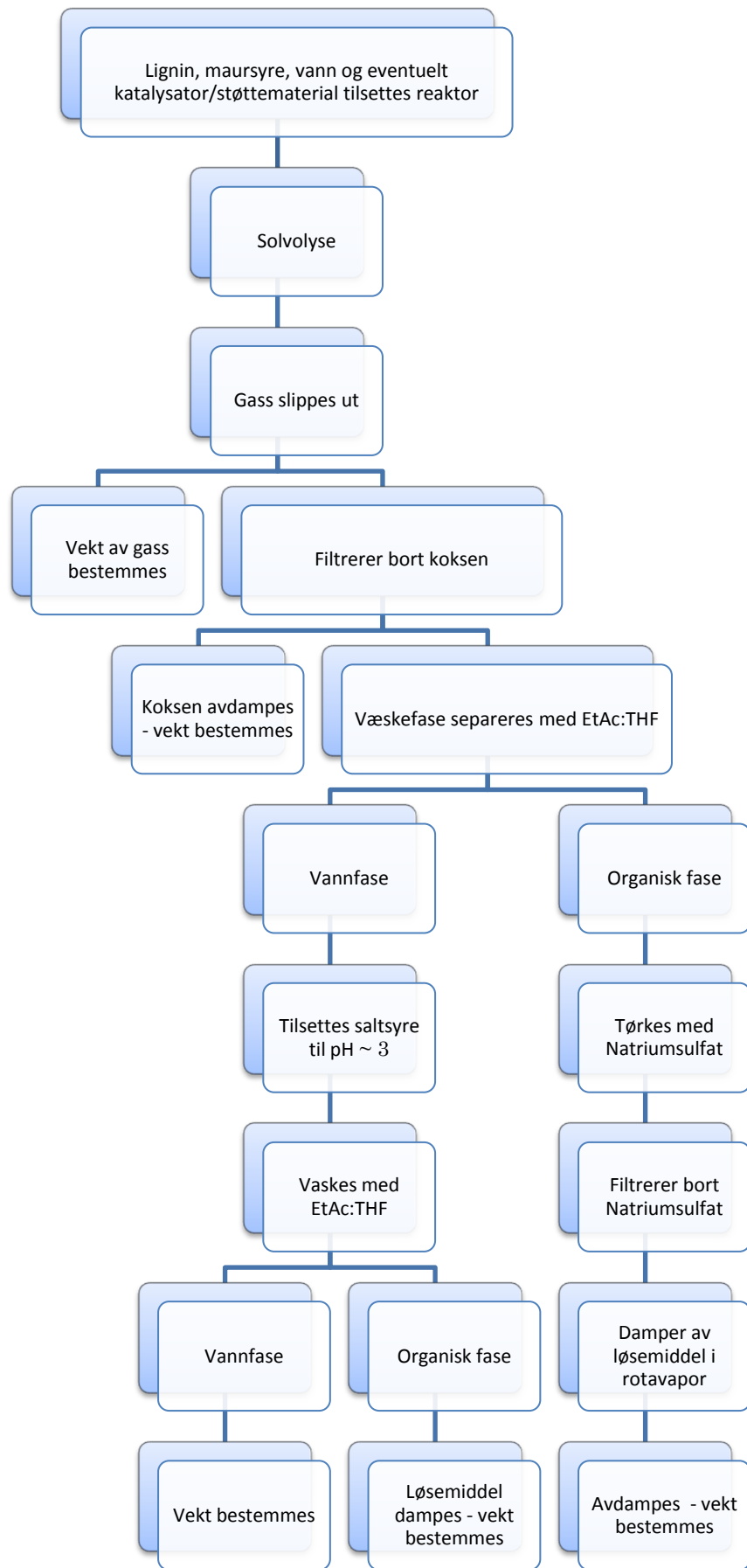
Vannet må så renses for organiske komponenter slik at løste forbindelser kan gjenvinnes i en ny organisk fase, og vaskes derfor med EtAc:THF-blandingen tre ganger i skilletrakten.

Etter det samles den nye, rene vannfasen i et nytt prøveglass og den oppsamlede organiske fasen i et annet prøveglass.

Etter tørkingen må den organiske fasen filtreres på nytt. Dette gjøres ved et papirfilter over en glass filtertrakt ved hjelp av vandrevet vakuumpumpe. Den nye organiske fasen settes så over til en rotavapor-maskin for å fordampe løsemidlet, slikat det bare er selve bio-oljen igjen. Denne samles i et eget prøveglass.

Etter forsøket settes pipettene, sprøyten(e), filtrene og prøveglassene med de organiske fasene til avdamping 2-3 dagen. Deretter veies alt på nytt, for å finne ut hvor mye olje og koks hvert forsøk har produsert.

Hele opparbeidelsesprosessen kan også sees grafisk som et flytskjema i figur 7.



Figur 7 - Flytskjema over hele fremgangsmåte

2.1. Innledende forsøk

De innledende forsøkene ble gjort , i hovedsak, for å bli kjent med utstyret og fremgangsmåten. Som nevnt ovenfor ble det brukt Lignoboost-lignin som råmaterial sammen med vann og maursyre, i tillegg ble noen av dem utført med Rh-katalysator. Forsøkene ble kjørt på 380 °C over 2 timer.

Fremgangsmåten for disse forsøkene er lik den generelle beskrivelsen nevnt ovenfor, bortsett fra det organiske løsemiddelet brukt i opparbeidingen av prøven. I de innledende forsøkene ble det brukt DCM. Eksperimentplanen vises i tabell 5.

Tabell 5 - Eksperimentplan for innledende forsøk

Kode	Lignin	Katalysator	Temperatur	Reaksjonstid
LB1	Lignoboost	Nei	380 °C	2 timer
LB2	Lignoboost	Nei	380 °C	2 timer
LB3	Lignoboost	Nei	380 °C	2 timer
LBRh1	Lignoboost	Rh-katalysator	380 °C	2 timer
LBRh2	Lignoboost	Rh-katalysator	380 °C	2 timer

2.2. Hovedserie

Alle forsøkene ble utført med lignin fra rishalm.

Først ble det gjort et såkalt blank-eksperiment, dvs kun lignin, vann og maursyre, og et eksperiment med katalysator for å se om ligninen var passende for disse forsøkene. Etter opparbeiding ble det funnet forskjell i resultatene som betyr at katalysatoren hadde effekt, som igjen betyr at ligninen er godkjent for videre bruk. Det ble også testet hvilket løsemiddel som løste lignin-blandingen best, DCM eller EtAc:THF (90:10), der EtAc:THF (90:10) ble valgt for forsøkene i hovedserien.

Etter forsøkene i hovedserien ble resultatene behandlet i et regneark for å kunne beregne verdier for de forskjellige utbyttene og andre viktige indikatorer for forsøkene. Regnearket består av to deler, der første del består av alle innveide reaktanter og utstyr, samt produkter og utstyr etter forsøk. Del to er selve regnearket som består av alle utbytter og indikatorer laget. Malen for regnearket vises i figur 8 og 9.

Forsøk navn			Temperatur			Tid			pH
	Lignin	Vann	F.A.	Kat.		Reaktor	Sprøyte	Stempel	
Før					Full Reaktor				Før
Etter					Åpen Reaktor				Etter
Mengde	0	0	0	0	Quantity	0	0	0	Mengde
	Filter 1	Filter 2	Filter 3	Filter 4	Filter 5	Pipette 1	Pipette 2		
Før									
Etter									
Mengde	0	0	0	0	0	0	0	0	
	WPbE	Vann fase	Olje fase	THF	Råolje				
Tomt glass									
Fullt glass									
Mengde	0	0	0	0	0	0	0		

Figur 8 - Del 1 av regneark

RESULT			
% LIGNIN	% Vann	% F.A.	% Kat.
TOTAL			
Gass Mengde	Koks mengde	Olje mengde	Total input
Gass (%)	Koks (% lignin)	Olje (% lignin)	Massebalanse
Lignin Recovery (%)			

Figur 9 - Del 2 av regnearket

2.2.1. Ligninger brukt til å beregne utbytte for hovedserien

Ligninger og forklaringer for de forskjellige variablene i del to, beregnet med verdier fra både del en og to.

% Lignin er en størrelse som viser til hvor mye av den totale massen som er lignin

$$\% \text{ Lignin} = (\text{masse lignin}) / (\text{total masse inn}) \quad (8)$$

% Vann er en størrelse som viser til hvor mye av den totale massen som er vann

$$\% \text{ Vann} = (\text{masse vann}) / (\text{total masse}) \quad (9)$$

% FA er en størrelse som viser hvor mye av den totale massen som er maursyre

$$\% \text{ FA} = (\text{masse FA}) / (\text{total masse}) \quad (10)$$

% Kat. er en størrelse som viser hvormye av den totale massen som er katalysator

$$\% \text{ Katalysator} = (\text{masse katalysator}) / (\text{total masse}) \quad (11)$$

TOTAL er summen av alle prosent-verdiene nevnt ovenfor. Verdien skal her alltid bli 1, og størrelsen brukes som en bekreftelse for at prosentene stemmer.

$$\text{TOTAL} = \% \text{ Lignin} + \% \text{ Vann} + \% \text{ FA} + \% \text{ Kat.} \quad (12)$$

Gas amount er mengden gass som er produsert i forsøket, og beregnes som reaktor før oppvarming og åpnet, avgasset reaktor etter oppvarming

$$\text{Gass mengde} = \text{Full Reaktor} - \text{Åpen Reaktor} \quad (13)$$

Koks mengde er mengden koks som er produsert i forsøket, og summeres opp av alle mengder der koks inngår.

$$\text{Koks mengde} = \text{mengde sprøyte} + \text{mengde stempel} + \text{mengde for alle filter} + \text{mengde for alle pipetter} - \text{mengde katalysator} \quad (14)$$

Olje mengde er mengden olje som er produsert i forsøket

$$\text{Olje mengde} = \text{mengde THF} + \text{mengde olje fase} + \text{mengde råolje} \quad (15)$$

Total input er en størrelse som summerer alt som skal i reaktoren, altså total masse

$$\text{Total input} = \text{Mengde lignin} + \text{mengde vann} + \text{mengde FA} + \text{mengde Kat.} \quad (16)$$

Gass (%) er en størrelse som viser hvor mye av den totale massen som er gått med i produksjonen av gass

$$\text{Gass \%} = \text{Gass mengde} / \text{Total input} \quad (17)$$

Koks % er en størrelse som viser hvor mye av ligninen som er gått over til koks. Ligninet er råmaterialet og mye av hensikten med denne størrelsen er å se hvor mye av ligninet som ikke blir omgjort til olje.

$$\text{Koks \%} = \text{Koks mengde} / \text{mengde lignin} \quad (18)$$

Olje % er en størrelse som viser hvor mye av ligninet som er gått over til olje. Hensikten med denne størrelsen er altså å finne ut hvor effektiv konverteringen er.

$$\text{Olje \%} = \text{Olje mengde} / \text{mengde lignin} \quad (19)$$

Massebalanse er en størrelse som brukes til å finne ut hvor mye av reaktantene som blir funnet igjen i produktene, eller hvor mye av reaktantene som forsvinner i løpet av forsøket. I beregningene så brukes vannfase før ekstraksjon av organiske komponenter (WPbE)

$$\text{Massebalanse} = (\text{WPbE} + \text{Gass mengde} + \text{Koks mengde} + \text{Olje mengde} + \text{mengde Kat.}) / \text{Total input} \quad (20)$$

Lignin recovery er en størrelse som er litt vanskeligere å navngi på norsk, men videre i oppgaven vil denne bli omtalt som "produkt pr lignin". Størrelsen skal vise hvor mye av ligninet som går med til å produsere de to hovedutbyttene olje og koks.

$$\text{Lignin recovery} = \text{Koks \%} + \text{Olje \%} \quad (20)$$

2.2.2. Utførelse av forsøk

I eksperimentplanen og i senere omtale av forsøkene vil hvert av forsøkene bli identifisert med en kode som viser hva som er med i blandingen (støttematerial/katalysator) og hvilket temperaturprogram forsøket er blitt kjørt på. Nedenfor, i tabell 6, vises en oversikt over de forskjellige betydningene i koden.

Tabell 6 - Kodingen av forsøk i hovedserien

Kode	Hvor i koden	Betydning
Blank	Først (HS 1)	Blank-prøve
S	Først (HS 2)	Kun støttematerial, ikke katalysator
H	Først (når relevant) (HS 3)	Katalysator/støttematerialet er hydrogenert
NM	Først eller som nr 2 (HS 3)	Prøve med Nikkel-Molybden-katalysator
Al	Ca midt i	Alumina-støttematerial
AA	Ca midt i	Syrebehandlet Alumina-støttematerial
Zr	Ca midt i	Zirkonia-støttematerial
ZA	Ca midt i	Syrebehandlet Zirkonia-støttematerial
C	Ca midt i	Aktivt Karbon-støttematerial
CA	Ca midt i	Syrebehandlet Karbon-støttematerial
300/340	Nest sist	Temperatur for reaksjonen
2/6	Helt sist	Reaksjonstiden
(R)	Helt sist (når relevant)	Replikat-forsøk

2.2.1. Hovedserie 1: Blank-forsøk

For å skaffe et godt grunnlag for å kunne vurdere hvor godt støttematerial og katalysator fungerer, ble det gjort blank-forsøk på begge temperatur-programmene. Det vil si at det kun ble tilsatt lignin, vann og maursyre til reaktoren, fremdeles etter samme oppskrift som oppgitt tidligere, bare uten katalysator/støttematerial. Eksperimentplanen for serien vises i tabell 7.

Tabell 7 - Eksperimentplan for hovedserie 1, blank-serien

Forsøk	Temperatur	Reaksjonstid
Blank3002	300 °C	2 timer
Blank3406	340 °C	6 timer

2.2.2. Hovedserie 2: Forsøk med kun støttematerial

I andre runde av hovedserien ble det gjort forsøk på temperaturprogram 340 °C og 6 timer, med lignin, vann, maursyre og støttematerial. Dette blir gjort for å teste effekten av kun støttematerial sammen med ligninen. Totalt er det 6 forskjellige støttematerialer å teste, alle 3 forskjellige metaller, både som de er og som ytterligere syrebehandlet. Eksperimentplanen vises i tabell 8.

Tabell 8 - Eksperimentplan for hovedserie 2, med kun støttematerial

Forsøk	Støttematerial	Temperatur	Reaksjonstid
SAI3406	Alumina	340 °C	6 timer
SZr3406	Zirkonia	340 °C	6 timer
SC3406	Carbon	340 °C	6 timer
SAA3406	AcidAlumina	340 °C	6 timer
SZA3406	AcidZirkonia	340 °C	6 timer
SCA3406	AcidCarbon	340 °C	6 timer

2.2.4. Hovedserie 3: Forsøk med både støttematerial og katalysator

I tredje runde av hovedserien ble det gjort forsøk med støttematerial sammen med katalysator. Det ble brukt en Nikkel-Molybden-katalysator og de samme støttematerialene som i den andre runden. I tillegg ble katalysator/støttematerial-blandingen hydrogenert. I denne runden ble det alternert mellom to forskjellige temperaturprogram; 340 °C og 6 timer

og 300 °C og 2 timer. For å kunne se om hydrogeniseringen har effekt, så blir det også kjørt forsøk på 340°C og 6 timer uten hydrogenisering for alle de forskjellige støttematerialene. Eksperimentplanen vises i tabell 9.

Tabell 9 - Eksperimentplan for hovedserie 3: katalyserte forsøk

Forsøk	Katalysator	Støttematerial	Hydrogenert	Temperatur	Reaksjonstid
NMAA3406	NiMo	AcidAlumina	Nei	340 °C	6 timer
HNMAA3406	NiMo	AcidAlumina	Ja	340 °C	6 timer
HNMAA3002	NiMo	AcidAlumina	Ja	300 °C	2 timer
NMAI3406	NiMo	Alumina	Nei	340 °C	6 timer
HNMAI3406	NiMo	Alumina	Ja	340 °C	6 timer
HNMAI3002	NiMo	Alumina	Ja	300 °C	2 timer
NMZA3406	NiMo	AcidZirkonia	Nei	340 °C	6 timer
HNMZA3406	NiMo	AcidZirkonia	Ja	340 °C	6 timer
HNMZA3002	NiMo	AcidZirkonia	Ja	300 °C	2 timer
NMZr3406	NiMo	Zirkonia	Nei	340 °C	6 timer
HNMZr3406	NiMo	Zirkonia	Ja	340 °C	6 timer
HNMZr3002	NiMo	Zirkonia	Ja	300 °C	2 timer
NMCA3406	NiMo	AcidCarbon	Nei	340 °C	6 timer
HNMCA3406	NiMo	AcidCarbon	Ja	340 °C	6 timer
HNMCA3002	NiMo	AcidCarbon	Ja	300 °C	2 timer
NMC3406	NiMo	Carbon	Nei	340 °C	6 timer
HNMC3406	NiMo	Carbon	Ja	340 °C	6 timer
HNMC3002	NiMo	Carbon	Ja	300 °C	2 timer

2.3. Analyse

Olje- og koksutbyttet har en del å si for hvilket av forsøkene som gir best produkt, men ikke alt. For å kunne bestemme det best egnede produktet for faktisk utnyttelse i det virkelige liv, trengs det en karakterisering av produktet. Det finnes flere typer analyser for å gjøre dette, i denne oppgaven blir det fokusert på elementanalyse, Infrarød spektroskopi og gasskromatografi.

Alle analyser er blitt utført ved Universitetet i Bergen. Noen av analysene er blitt gjort av andre, men all opparbeiding av prøvene er blitt gjort selv.

2.3.1. Elementanalyse

Elementanalysen ble utført ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Bergen, av Inger Johanne Fjellanger på et VarioEL III-instrument fra Elementar.

Prøvene til elementanalyse tillages i små tinn-kopper, før de settes i maskinen. Selve tillagingen av prøvene er forskjellig for koks og olje.

Tillaging av oljeprøver: For å få de seige oljeprøvene fra prøveglasset til de små tinn-koppene som brukes i analysemaskinen, må oljene først fortynnes. Dette blir gjort med det samme løsemiddelet som blir brukt tidligere i forsøkene, (90:10) EtAc:THF. Så blir prøvene overført ved hjelp av kapillærrør til de forhåndsinnveide tinn-koppene, før de blir satt til avdamping, dette er fordi prøvene bør være så solide som mulig. Hvor lenge prøvene må stå til avdamping avhenger av mengde prøve i koppene og hvor mye oljene har blitt tynnet ut, men det er anbefalt at de i hvertfall står over natten. Når prøvene er ferdig avdampet må tinn-koppene lukkes og renses. De blir vasket med litt aceton, slik at all prøven som blir analysert befinner seg på innsiden av koppen, og at det ikke er noen annen forurensing på utsiden. Etter lukkingen og rensingen må koppene veies på nytt, der vektforskjellen vil være mengde prøve til analysering. Godkjent vektintervall for metoden er 3-10 mg, med 5 mg som ideell vekt.

Tillaging av koksprøver: Koksprøvene er allerede ganske solide, men bør settes i varmeskapet en liten stund for å unngå fuktighet i prøven. Etter tørking kan koksen overføres til tinn-koppene, og da er prosedyren rimelig lik som for oljeprøver. Tinn-koppene forhåndsveies, tilføres prøve, lukkes og vaskes før de veies på nytt.

Behandling av analyseresultat: Analyseresultatet kommer i form av vektprosent for hver av elementene karbon, nitrogen og hydrogen. Slik kan masse og molmengde i prøven beregnes for hvert av elementene, der oksygen vil utgjøre resten av prøvemengden. Etter å ha beregnet molmengde, kan man enkelt finne H/C- og O/C-ratioen for prøven.

2.3.2. Gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor

Analyse med Gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor ble utført ved kjemisk institutt ved Universitetet i Bergen av Mari H. Vogt.

Prosedyren er også utarbeidet av Mari H. Vogt til hennes masteroppgave (til publisering), og er beskrevet nedenfor.

Mål opp 10 μ L heksadekan i 250mL målekolbe. Fortynn til 250mL med DCM:MeOH (93:7). Dette gir en konsentrasjon på 0,04 μ L C₁₆/mL DCM:MeOH (93:7). Sett rett inn i kjøleskap.

Vei inn 0,001g olje i 4mL glass, fortynn med 0,5mL løsemiddel m/l.S og 0,5mL DCM:MeOH. Sett rett inn i kjøleskap

Tilsett 300 μ L Pyridin. Tilsett så 300 μ L BSTFA, og skru på korken. Bland til en fase, putt i ovnen (70°C i 30min). Avkjøl til romtemperatur og overfør 0,5mL til en 2mL GC-vial. Tilsett 0,5mL pentan, og sett i kjøleskapet over natten. Filtrer prøven gjennom sprøytefilter

Etter analyse av oljene ble kromatogrammene behandlet i programmet Chrombox. Mari H. Vogt har identifisert 12 forskjellige organiske komponenter som typisk finnes i LtL-oljer, disse 12 toppene blir så funnet i hvert kromatogram ved hjelp av kjente retensjonstider.

Retensjonstiden og arealet av toppene blir registrert og overført til et nytt regneark der man kan beregne masseprosent for hver komponent, i hver prøve.

2.3.3. Infrarød spektroskopi

Analyse med infrarød spektroskopi ble utført ved kjemisk institutt ved Universitetet i Bergen. Typen spektrometeret analysen ble gjort på er Nicolet 380 FT-IR fra Thermo Electron Corporation. Denne analysen ble kun gjort på koks-prøvene, da den ikke gir oss ny informasjon for oljeprøvene etter GC-FID analysen. Prøvene ble analysert ved hjelp av programmet OMNIC.

Til analyse med IR trengs ingen ekstra opparbeiding av prøvene, men for å sikre best resultat bør man være sikker på at koksprøvene er tørre.

Ved analysering startes OMNIC, og apparatet vil da automatisk skru seg på og er klart til bruk. Det første som må gjøres er å ta et bakgrunnsspekter, for å eliminere mest mulig støy fra analyseresultatene. Dette gjøres ved å tørke lett over krystallen med litt metanol og la restene dampe bort. Så tas bakgrunnsspekteret opp, kun ved å trykke på riktig knapp i OMNIC. Etter at bakgrunnsspekteret er tatt opp kan man begynne på selve analyseringen. Da blir det lagt en liten mengde av koksprøven over krystallen, og siden dette er en fast stoff prøve så må stempelet bli brukt. Det svinges over og senkes ned til det så vidt kommer nær prøven. Nå er prøven klar til å bli analysert, som også gjøres fra OMNIC.

Etter at prøven er blitt analysert kan OMNIC gi bølgelengden til alle topper den anser som signifikante, dersom man ikke ønsker å lese av selv. Før neste prøve kan analyseres må krystallen igjen tørkes av med metanol. Etter at metanolen er avdampet er apparatet klar for neste prøve, og man gjentar prosessen. For hvert 10-15 min bør det tas opp et nytt bakgrunnsspekter for å sikre at støyen holdes på et minimumsnivå.

Apparatet har hatt lekkasje av aceton ned under krystallen, og dette kan påvirke analyseresultatet.

3. Resultat

Alle resultater fra eksperimenter og analyser vil bli fremstilt i dette kapittelet. Det vil bli lagt frem tabeller og diagrammer som viser utbytter fra eksperimentene, samt tabeller og utdrag fra spektre fra IR-, EA- og GC-analyser. Delkapittelene er delt opp etter de forskjellige seriene; innledende forsøk og hovedserie 1, 2 og 3, i tillegg til egne delkapittler som hver av analysene.

3.1. Utbytte fra innledende forsøk

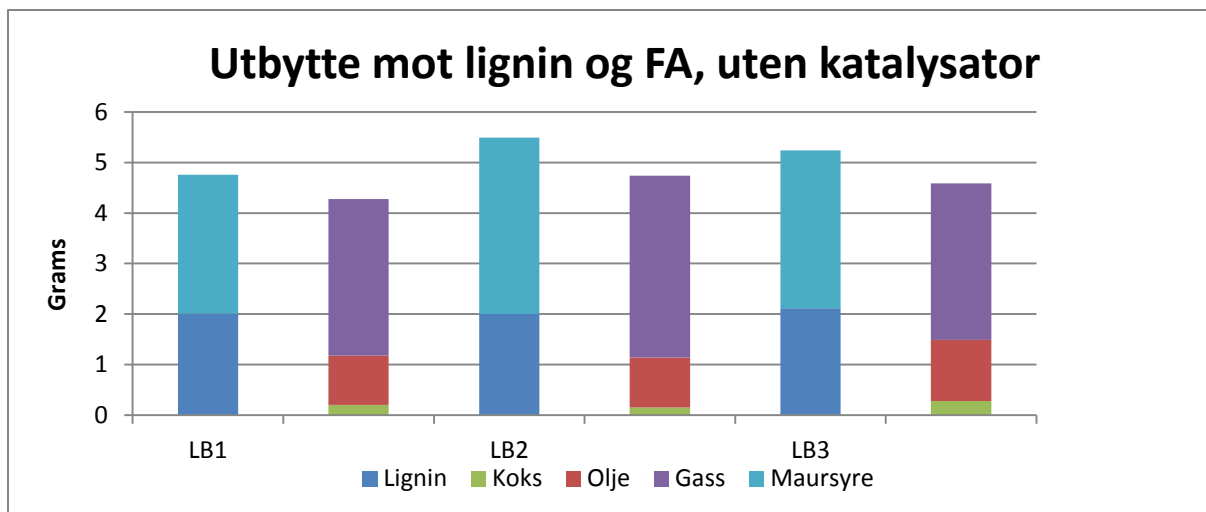
Utbyttet fra de innledende forsøkene måles hovedsaklig i gass-, koks- og oljemengde. Disse forsøkene var de første som ble gjort, og databehandlingen er ikke like omfattende som ved hovedserien. Utfyllende tabeller og informasjon finnes i vedlegg A

3.1.1. Innledende forsøk

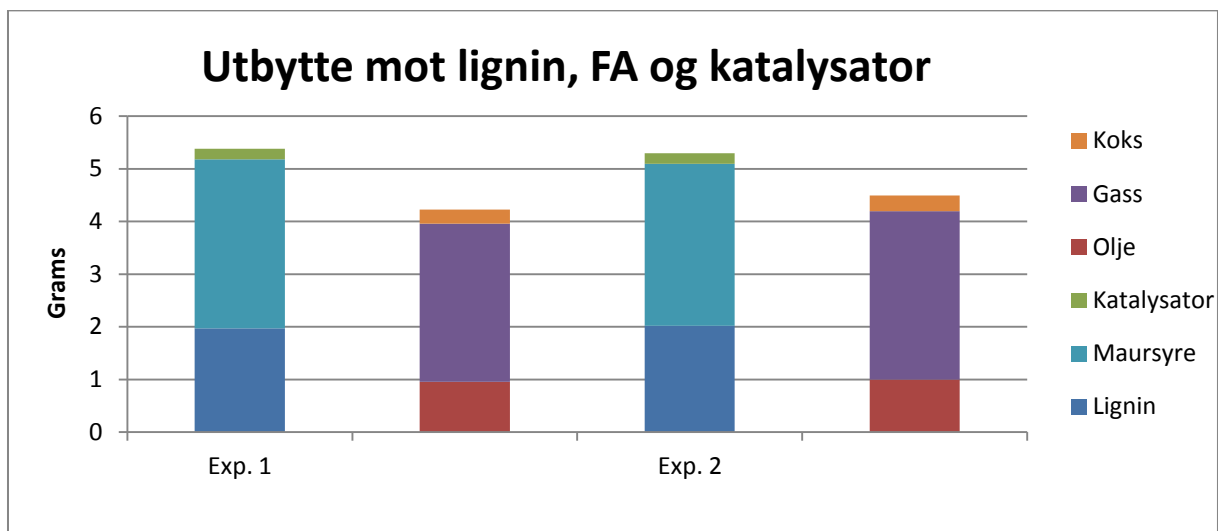
Tabell 11 viser produktene fra eksperimentene fra innledende forsøk, gass, koks og olje, målt i gram. Sammen med mengden innveide reaktanter ble det satt opp en grafisk massebalanse i figur 10 for ukatalyserte forsøk, og i figur 11 for katalyserte forsøk.

Tabell 10 - Gass-, koks- og oljeutbytte fra alle innledende forsøk, målt i gram.

	LB1	LB2	LB3	LB-Rh1	LB-Rh2
Gass [g]	3,1	3,6	3,1	3,0	3,2
Koks [g]	0,201	0,1524	0,276	0,267	0,301
Olje [g]	0,975	0,9869	1,210	0,958	0,996



Figur 10 - Tilført råmaterial og utbytte for innledende forsøk uten katalysator



Figur 11 - Tilført råmaterial og utbytte for innledende forsøk med katalysator

Massebalansen for forsøkene viser at noe av materialet forsvinner under reaksjon eller prøveoppbevaring. Både tabell og figurene viser liten forskjell mellom ukatalyserte forsøk og katalyserte forsøk, både målt i oljeutbytte og massebalanse.

3.2. Utbytte for hovedserien

Utbyttet for hovedserien måles hovedsaklig i gass-, koks- og oljeprosent, massebalanse og "produkt pr lignin". Alle beregninger er gjort som beskrevet i kapittel 2, og fullstendige data for hovedserien kan finnes i vedlegg B.

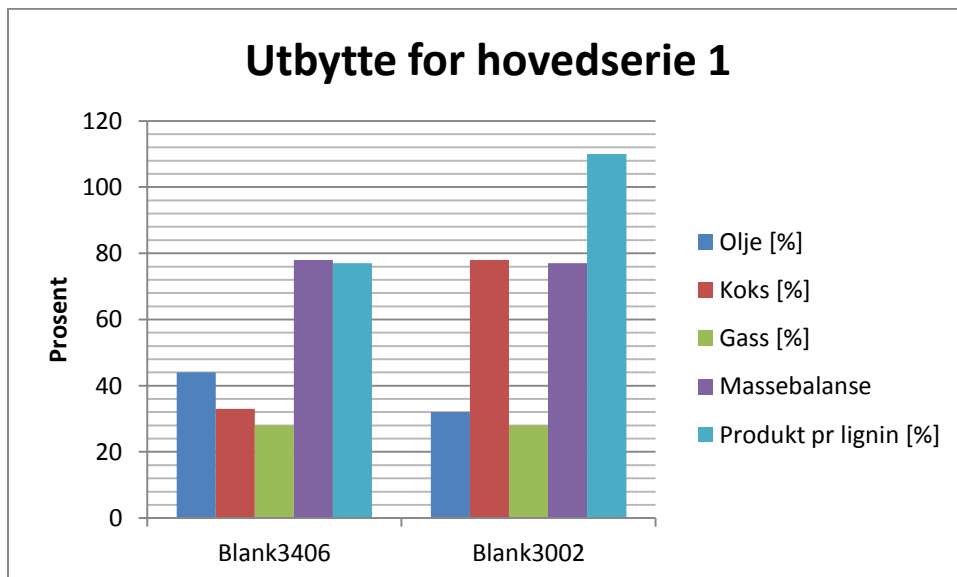
3.2.1. Hovedserie 1

Den første hovedserien er en blank-serie, og vil være grunnlaget for sammenligning for å se om støttematerialer og katalysator har noe innvirkning på utbyttet. Senere serier er kjørt på to forskjellige temperaturprogram, 340°C/6 timer og 300°C/2 timer, og for å ha et godt grunnlag er det også kjørt disse programmene på blankprøvene.

Olje-, koks- og gassutbyttene målt i prosent av innveid lignin, samt total massebalanse og gjenvunnet lignin (i prosent) og vann (i gram) er vist i tabell 12, i tillegg til grafisk fremvisning i figur 12.

Tabell 11 - Olje-, koks- og gassprosent, massebalanse og "produkt pr lignin" i første hovedserie.

Eksperiment	Olje [%]	Koks [%]	Gass [%]	Vann [g]	Massebalanse	"produkt pr lignin" [%]
Blank3406	44	33	28	4,278	78	77
Blank3002	32	78	28	2,604	77	110



Figur 12 - Utbytteprosent, massebalanse og gjenvunnet lignin i hovedserie 1

Det vises her at temperaturprogrammet 340°C og 6 timer gir høyere oljeutbytte og massebalanse, samt mye lavere koksutbytte.

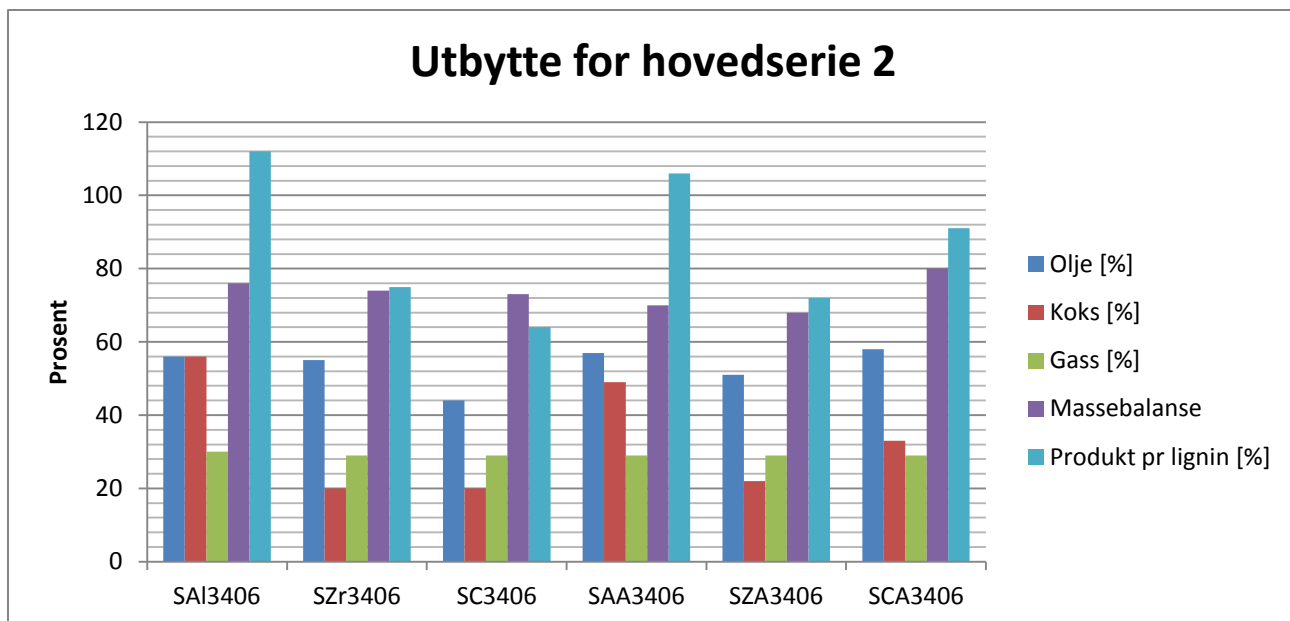
Gjennvinning av lignin beregnes det som summen av mengden olje og koks målt i prosent av lignin. Verdiene for dette blir over 100% for temperaturprogram 300°C/2 timer, som vil tilsi at det blir produsert mer olje og koks sammenlignet med innveide lignin.

3.2.2. Hovedserie 2

I andre forsøksserie ble alle eksperimenter kjørt på samme temperaturprogram; 340 °C og 6 timer, men med hvert sitt støttematerial for å se hvilken effekt hver av dem gir på utbyttet. Alle utbytter vises i tabell 13, i tillegg til et stolpediagram under (figur 13).

Tabell 12 - Utbytte målt i olje-, koks- og gassprosent, massebalanse og "produkt pr lignin" for andre hovedserie

Eksperiment	Olje [%]	Koks [%]	Gass [%]	Vann [g]	Massebalanse	"produkt pr lignin" [%]
SAI3406	56	56	30	2,546	76	112
SZr3406	55	20	29	2,302	74	75
SC3406	44	20	29	2,802	73	64
SAA3406	57	49	29	1,6	70	106
SZA3406	51	22	29	2,138	68	72
SCA3406	58	33	29	3,8	80	91



Figur 13 - Utbytteprosent, massebalanse og "produkt pr lignin" i hovedserie 2

Resultatene fra andre hovedserie viser at γ -alumina-, ZrO_2 -, syrebehandlet γ -alumina- og syrebehandlet karbon som støttematerial gir et jevnt oljeutbytte (55-58 %), mens de resterende to skiller seg ut med en del lavere utbytte for oljen. Av koksutbyttene er det også to av de seks som skiller seg ut, men med høyere verdier. Det er begge alumina-støttematerialene, som begge har et koksutbytte på over 40 %. De samme to støttematerialene får også en gjenvinningsprosent av ligninen på over 100 %. Det eneste støttematerialet som klarer en massebalanse og gjenvinningsprosent for lignin på $\leq 80\%$ (men under 100%) er syrebehandlet karbon.

Sammenlignes verdiene for hovedserie 2 med Blank3406 som er kjørt på samme temperaturprogram, så er alle oljeutbyttene høyere i hovedserie 2, bortsett fra aktivt karbon som får likt oljeutbytte.

3.2.3. Hovedserie 3

I den tredje hovedserien vises resultatene fra eksperimentene med katalysator i tillegg til støttematerialene. Det blir her også gjort forskjell mellom hydrogenert og ikke-hydrogenert, samt at eksperimentene er produsert ved to forskjellige temperaturprogram; $340^\circ\text{C}/6$ timer og $300^\circ\text{C}/2$ timer.

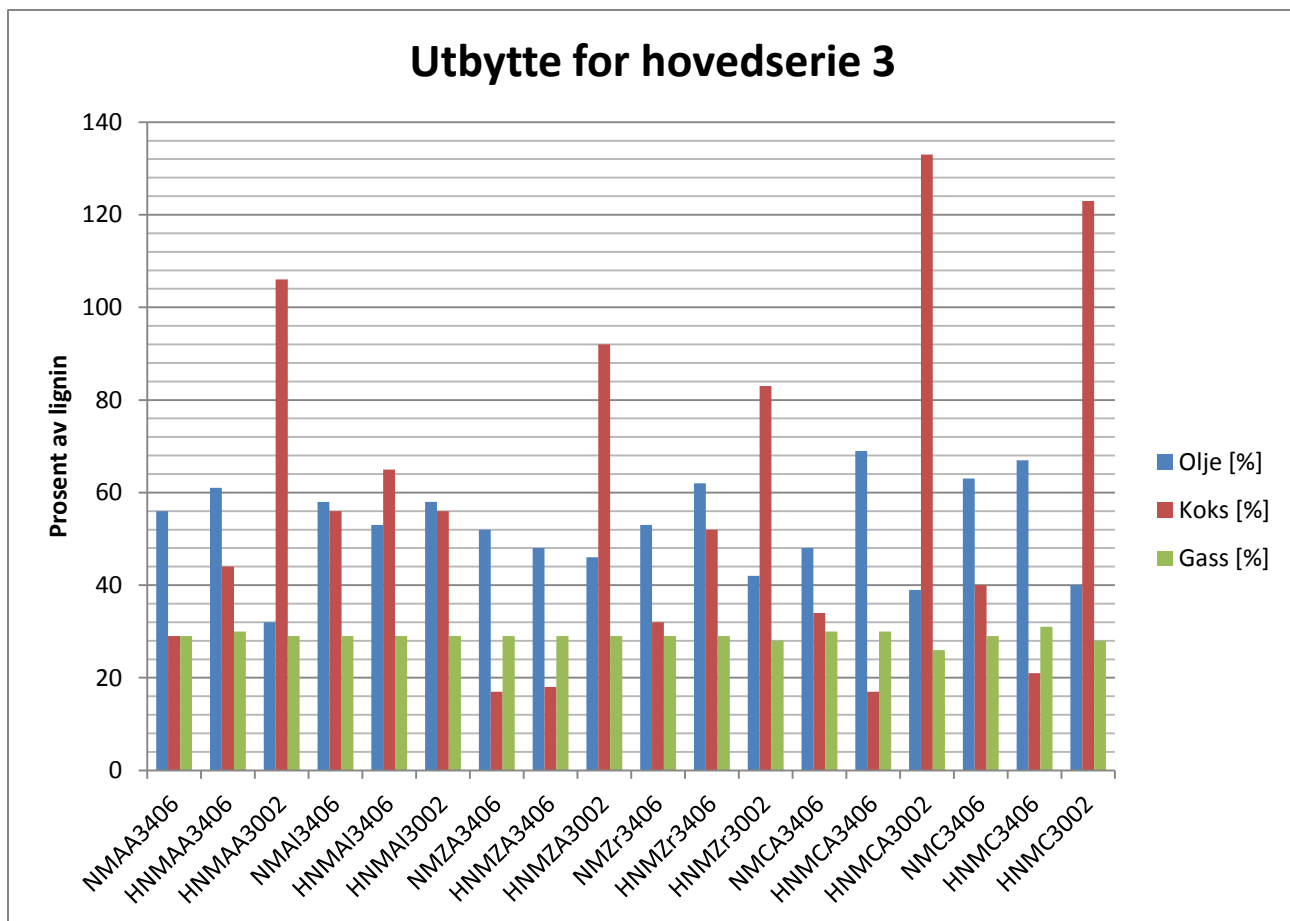
Tabell 13 - Utbytte målt i olje-, koks- og gassprosent, massebalanse og gjenvunnet vann og lignin i tredje hovedserie

Eksp. nr.	Olje [% av lignin]	Koks [% av lignin]	Gass [%]	Vann [g]	Massebalanse	"produkt pr lignin" [%]
NMAA3406	56	29	29	2,423	77	85
HNMAA3406	61	44	30	2,519	88	105
HNMAA3002	32	106	29	1,463	71	138
NMAI3406	58	56	29	2,481	80	115
HNMAI3406	53	65	29	5,505	113	118
HNMAI3002	58	56	29	2,658	80	115
NMZA3406	52	17	29	3,991	100	70
HNMZA3406	48	18	29	3,12	79	66
HNMZA3002	46	92	29	2,364	78	137
NMZr3406	53	32	29	3,431	88	85
HNMZr3406	62	52	29	3,744	90	114
HNMZr3002	42	83	28	2,796	81	125
NMCA3406	48	34	30	3,512	84	82
HNMCA3406	69	17	30	3,446	83	86
HNMCA3002	39	133	26	1,844	92	171
NMC3406	63	40	29	3,097	86	103
HNMC3406	67	21	31	3,556	90	88
HNMC3002	40	123	28	2,148	85	162

Tabell 14 viser et utrolig høyt koksutbytte for noen av eksperimentene. Dette vises enda bedre i figur 14, der noen av søylene som representerer koks-utbyttet er nesten dobbelt så høye som resten av søylene, og viser over 80 %. Det eneste eksperimentet på 300°C som ikke overstiger 80 % er fra HNMAI3002, selv om det ikke kan anses som å ha produsert lite koks med sine over 60 %.

Av vannet som brukes som løsemiddel, er det få av eksperimentene som klarer å gjenvinne alle 5 gram. De laveste verdiene for gjenvunnet vann er for eksperimentene HNMAA3002 og HNMCA3002 med henholdsvis 1,463 og 1,844 gram. Det eksperimentet med høyest gjenvinnelse er NMZA3406 med 3,991 gram. De resterende eksperimentene ligger greit fordelt mellom disse verdiene, bortsett fra eksperiment HNMAI3406 som skiller seg ut med 5,505 gr gjenvunnet vann, en verdi som er høyere enn det som originalt ble målt inn.

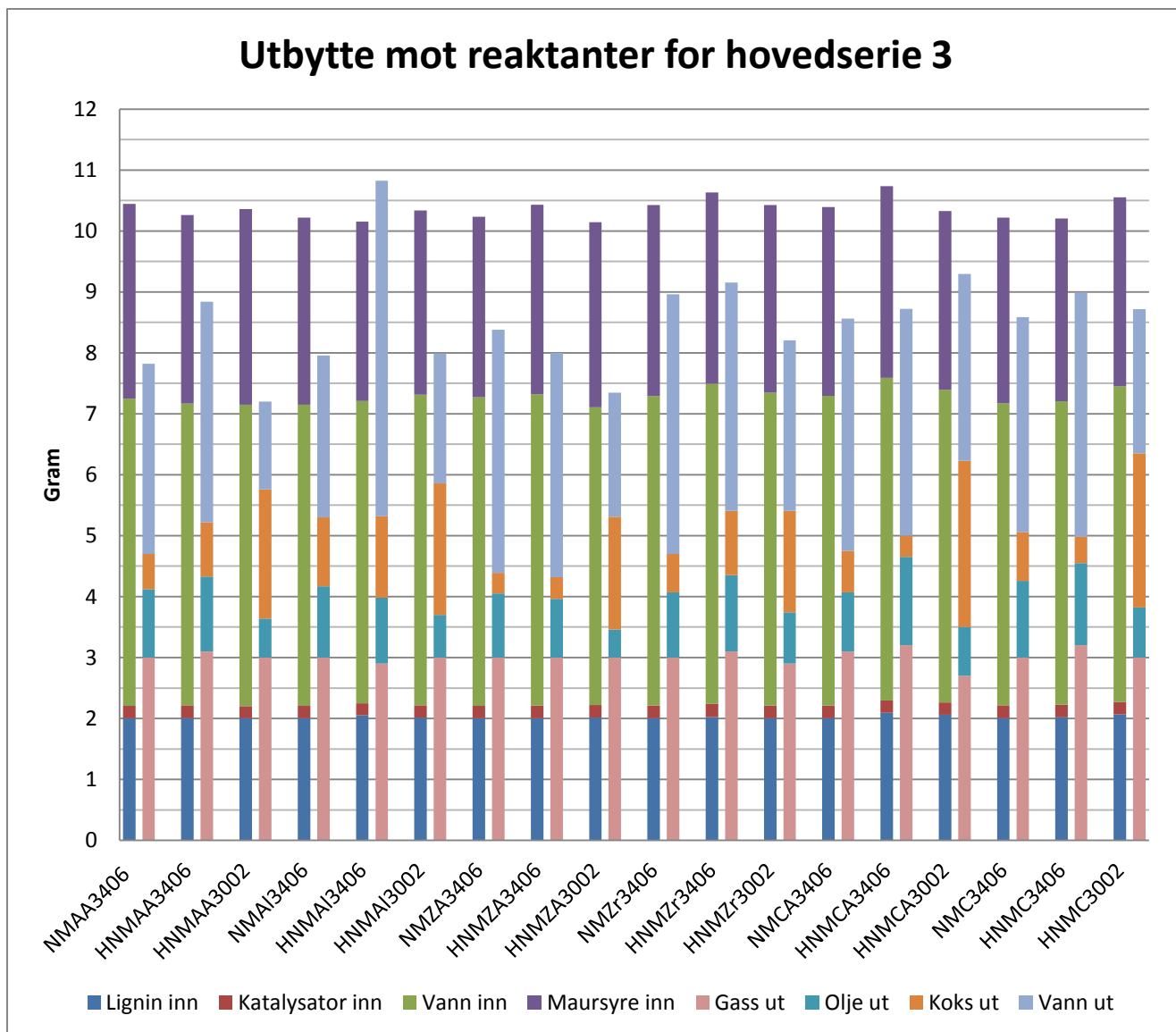
Verdiene i tabell 14 viser stor variasjon mellom eksperimentene, med laveste verdi så lav som 66% (HNMZA3406) og den høyeste verdien på 171% (HNMCA3002). Det er en klar fordeling av verdiene, der de enten er lavere enn 90, eller høyere enn 100.



Figur 14 - Olje-, koks- og gassutbyttene for hovedserie 3

De eksperimentene som produserte best oljeutbytte er HNMAA3406, HNMZr3406, HNMCA3406, NMC3406 og HNMCA3406 som alle fikk et oljeutbytte på over 60%. Av disse seks eksperimentene er det karbon-eksperimentene som har lavest koksutbytte.

En sammenligning med verdiene for hovedserie 1 viser at alle eksperimentene gir høyere oljeutbytte med katalysator og støttematerial, enn kun lignin. En sammenligning med hovedserie 2 viser høyere utbytte for katalysator og aktivt karbon samt begge hydrogenert katalysator og karbon støttematerial (aktivt og syrebehandlet). De andre viser ikke store forskjeller.



Figur 15 - Utbyttet målt mot reaktanter for hovedserie 3

I figur 15 vises det oppmålte utbytte mot reaktanter for hvert eksperiment. Alle eksperimentene viser et lavere utbytte enn råmateriale bortsett fra HNMAI3406, som har større utbytte enn mengde råmateriale. Av de eksperimentene med minst forskjell mellom utbytte og råmateriale er HNMAA3406, NMZr3406 og HNMZr3406. Alle disse tre har massebalanse på mellom 88-90. Det støttematerialet som skiller seg ut her er karbon. Alle eksperimenter med karbon, både aktivt og syrebehandlet, har en massebalanse på over 84, med HNMCA3002 som best med en verdi på 92.

Pga de veldig høye verdiene for "produkt pr lignin" for forsøkene HNMCA3002 og HNNC3002, ble koksen tørket for å se om det påvirket resultatet.

Tabell 14 - "Produkt pr lignin" før og etter tørking av koks til forsøk HNMCA3002 og HNMC3002

	"Produkt pr lignin" før tørking	"Produkt pr lignin" etter tørking	Endring i koksmengde [g]
HNMCA3002	1,71	1,33	- 0,7782
HNMC3002	1,62	1,29	- 0,6821

Fra tabell 15 er det tydelig at det har vært store mengder vann i koksen, og at dette har hatt stor innvirkning på "produkt pr lignin"-størrelsen.

3.3. Resultat fra elementanalyse

Resultatet fra elementanalysen vil fokusere på karbon-, hydrogen- og oksygeninnholdet i prøvene da disse har mest å si for evalueringen av oljen. Nitrogeninnholdet vil utelukkes fra presentasjonen av resultatet ettersom det er så lavt, men det er blitt tatt hensyn til i beregningene av oksygeninnholdet. Det ble utført elementanalyse på alle oljer fra hovedserie 3, samt koks fra de samme serien bortsett fra fra forsøkene NMAI3406, HNMAI3406 og NMZA3406 da disse ikke hadde oppsamlet koks.

Resultatene blir fremstilt i tabell 16 for oljene og tabell 17 for koksen, mens de utvidete dataene er lagt ved som vedlegg C.

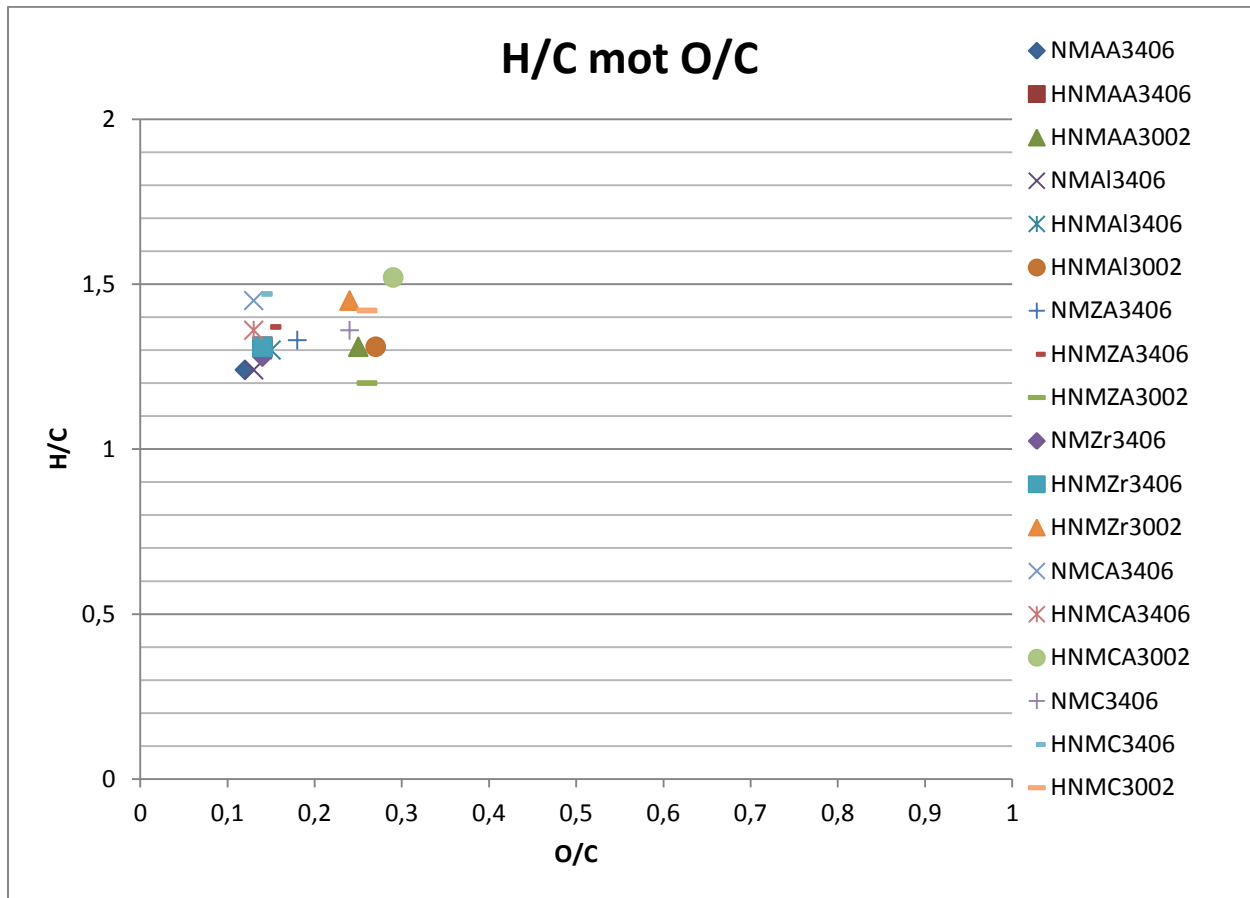
Tabell 15 - Forholdene H/C og O/C for oljene i hovedserie 3

Eksperiment	Ratio	
	H/C	O/C
NMAA3406	1,24	0,12
HNMAA3406	1,31	0,14
HNMAA3002	1,31	0,25
NMAI3406	1,24	0,13
HNMAI3406	1,30	0,15
HNMAI3002	1,31	0,27
NMZA3406	1,33	0,18
HNMZA3406	1,37	0,15
HNMZA3002	1,20	0,26
NMZr3406	1,28	0,14
HNMZr3406	1,31	0,14
HNMZr3002	1,45	0,24
NMCA3406	1,45	0,13
HNMCA3406	1,36	0,13
HNMCA3002	1,52	0,29
NMC3406	1,36	0,24
HNMC3406	1,47	0,14
HNMC3002	1,42	0,26

Tabell 16 viser at den største differansen mellom to H/C-forhold er på 0,32, mellom HNMCA3002 på 1,52 og HNMZA3002 på 1,20, der man har en jevn stigning mellom verdiene. For O/C er det tydeligere skiller. Rundt halvparten av oljene holder seg på et 0,12-0,15-nivå, mens resten av oljene har et nivå på over 0,24. Den største forskjellen for O/C-forholdet er på 0,17 mellom HNMCA3002 på 0,29 og NMAA på 0,12. Det vises også at alle oljene som er lagd på temperaturprogrammet 300°C/2 timer befinner seg i det øvre sjiktet.

Det er likevel ikke noen av oljene som stikker seg veldig ut, hverken på temperaturprogram eller støttematerial. Dette kan også leses fra figur 16, som viser en grafisk fremstilling av alle

oljene tilsvarende Van Krevlen plottet (figur 6, kapittel 1), der alle oljene ligger rundt det samme området.



Figur 16 - H/C-ratio mot O/C-ratio for oljene i hovedserie 3

Det ble også gjort elementanalyse av koksen fra eksperimentene fra hovedserie 3, resultatene fra det vises i tabell 17.

Tabell 16 - Forholdene H/C og O/C for koks fra hovedserie 3

Eksperiment	Ratio	
	H/C	O/C
NMAA3406	0,89	1,55
HNMAA3406	1,60	2,39
HNMAA3002	1,09	0,70
HNMAI3002	1,06	0,73
HNMZA3406	1,51	3,50
HNMZA3002	1,08	0,95
NMZr3406	1,23	1,87
HNMZr3406	1,21	0,95
HNMZr3002	1,05	0,76
NMCA3406	0,66	0,84
HNMCA3406	0,78	0,73
HNMCA3002	0,86	0,55
NMC3406	0,93	0,65
HNMC3406	0,91	0,5
HNMC3002	0,63	1,25

Disse resultatene varierer mye mer enn resultatene for oljene, med en maks H/C differanse på 0,97 og maks O/C differanse på hele 3,0.

For de to høyeste verdiene av O/C, 3,50 og 2,39, finnes flere fellestrekk. De er begge kjørt på temperaturprogrammet 340°C/6 timer, de er begge hydrogenert og de har begge alumina som støttematerial. Det støttematerialet som produserte den koksen med jevnt over lavest O/C-forhold er karbonet, både aktivt og syrebehandlet.

3.4. Resultat fra gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor

Resultatet for gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor vil fokusere på mengden av forskjellige organiske komponenter som finnes i oljene. Mengden av komponentene vil bli oppgitt som masseprosent utbytte av olje. Dette vil gi et bilde på hvilke komponenter som dominerer i de forskjellige oljeprøvene. Resultatene er delt opp i to tabeller, tabell 18 og tabell 19, som kan sees nedenfor. Alle kromatogram finnes i vedlegg D, med de 12 aktuelle toppene i tillegg til kjente topper fra løsemiddel og indre standard. Strukturformler for alle komponenten finnes i vedlegg E

Tabell 17 - Masseprosentene for Fenol, Guaiacol, Catechol, Syringol, Acetofenon, o-Vanilin og Propofol

	Fenol	Guaiacol	Catechol	Syringol	Acetofenon	o-Vanilin	Propofol
Blank3406	5,135	2,314	1,2686	0,1629	1,3393	1,5840	1,2644
Blank3002	4,073	1,891	1,0518	0,7060	1,1809	1,3121	0,8819
SAI3406	4,133	1,829	1,3274	0,1448	1,0775	1,3174	1,0197
SZr3406	3,957	1,794	1,4050	0,1192	1,0211	1,2719	0,9844
SC3406	4,205	1,857	1,5035	0,1238	1,0703	1,3597	1,0854
SAA3406	4,791	2,141	1,6713	0,1199	1,2585	1,5181	1,1860
SZA3406	4,747	2,133	1,4568	0,1348	1,2212	1,5213	1,1610
SCA3406	3,948	1,755	1,0940	0,0893	0,9782	1,2486	0,9822
NMAA3406	3,684	1,645	0,7216	0,0798	0,9366	1,2356	0,8271
HNMAA3406	3,694	1,610	0,5809	0,0868	0,9421	1,2367	0,8092
HNMAA3002	3,472	1,533	0,7560	0,6412	0,9893	1,0947	0,7252
NMAI3406	5,528	2,460	0,9720	0,1938	1,4374	1,8157	1,2211
HNMAI3406	4,727	2,083	0,9060	0,1284	1,2084	1,5552	1,0456
HNMAI3002	5,416	2,431	0,7885	0,7995	1,6235	1,7165	1,1256
NMZA3406	4,755	2,097	0,6994	0,1763	1,2194	1,5572	1,0203
HNMZA3406	4,404	1,936	0,9231	0,1028	1,1583	1,4364	1,0544
HNMZA3002	3,838	1,732	0,5842	0,6922	1,1660	1,2669	0,7864
NMZr3406	3,680	1,697	0,9548	0,1311	0,9501	1,2050	0,9266
HNMZr3406	5,505	2,471	1,0288	0,1424	1,4329	1,7316	1,2598
HNMZr3002	4,027	1,801	0,8062	0,7202	1,1341	1,2914	0,8503
NMCA3406	3,504	1,581	0,8248	0,1075	0,9021	1,1563	0,8737
HNMCA3406	3,689	1,639	0,1720	0,1048	0,9641	1,3030	0,7608
HNMCA3002	4,945	2,267	0,9485	0,7709	1,3892	1,5432	1,0674
NMC3406	3,707	1,662	1,1988	0,1128	0,9609	1,2300	0,9365
HNMC3406	3,700	1,611	0,1942	0,1289	0,9424	1,2992	0,7551
HNMC3002	4,692	2,117	0,6834	0,6788	1,3141	1,5010	0,9930

Tabell 18 - Masseprosentene for Trimetylfenol, Etylcatechol, Kresol, Metylguaiacol, Propylguaiacol samt andel som er ukjent

	Trimetylfenol	Etylcatechol	Kresol	Metylguaiacol	Propylguaiacol	Ukjent
Blank3406	-0,601	1,268	3,705	2,293	2,613	77,654
Blank3002	-0,564	0,875	2,931	1,948	2,191	81,524
SAI3406	-0,488	1,079	3,009	1,857	2,082	81,613
SZr3406	-0,446	1,009	2,838	1,761	1,978	82,309
SC3406	-0,477	1,114	3,020	1,861	2,095	81,183
SAA3406	-0,553	1,228	3,421	2,137	2,363	78,719
SZA3406	-0,569	1,187	3,417	2,118	2,394	79,078
SCA3406	-0,449	0,957	2,842	1,744	1,951	82,859
NMAA3406	-0,403	0,705	2,687	1,644	1,824	84,414
HNMAA3406	-0,396	0,688	2,690	1,647	1,808	84,603
HNMAA3002	-0,483	0,733	2,460	1,653	1,829	84,596
NMAI3406	-0,643	1,090	3,988	2,498	2,751	76,688
HNMAI3406	-0,580	0,940	3,400	2,128	2,325	80,134
HNMAI3002	-0,767	1,070	3,883	2,564	2,855	76,495
NMZA3406	-0,522	0,896	3,426	2,124	2,350	80,202
HNMZA3406	-0,506	1,009	3,191	1,977	2,186	81,128
HNMZA3002	-0,532	0,761	2,748	1,836	2,030	83,091
NMZr3406	-0,402	0,876	2,698	1,655	1,842	83,787
HNMZr3406	-0,685	1,185	3,955	2,470	2,751	76,753
HNMZr3002	-0,577	0,804	2,916	1,926	2,117	82,184
NMCA3406	-0,356	0,803	2,547	1,570	1,722	84,763
HNMCA3406	-0,295	0,695	2,748	1,651	1,823	84,747
HNMCA3002	-0,668	1,008	3,608	2,380	2,629	78,112
NMC3406	-0,406	0,914	2,673	1,653	1,807	83,551
HNMC3406	-0,363	0,701	2,715	1,666	1,835	84,815
HNMC3002	-0,643	0,935	3,331	2,205	2,457	79,736

Tabellene over viser at den største organiske komponenten i oljeprøvene er fenol. Fenol viser en stødig masseprosent på rundt 4-5% for alle prøvene. Det vises også klart at mesteparten av prøven består av uidentifiserte komponenter. Forsøket med minst uidentifisert masse er HNMAI3002 med kun 76,495% ukjent. Det forsøket med mest uidentifisert masse er forsøk HNMC3406 med hele 84,815% ukjent.

De neste største komponentene vises å være kresol (~3-4%), tett etterfulgt av metylguaiacol, propylguaiacol og guaiacol (~2-3%). Den komponenten som skiller seg mest ut er likevel trimetylfenol, med negativ masseprosent, som ikke burdevært mulig.

Forholdet mellom syringol og propofol er også verdt å merke seg. I alle forsøkene fra hovedserie 1 og 2 er propofol tydelig en større komponent enn syringol, typisk 1,0:0,1 til propofol. Forsøk Blank3002 derimot viser at de to komponentene nesten like store, men propofol er fremdeles ca 0,2% større. Denne trenden fortsetter i hovedserie 3. For forsøkene kjørt på temperaturprogrammet 340 °C/6 timer viser propofol seg fremdeles klart større, mens de fleste av forsøkene kjørt på temperaturprogrammet 300 °C/2 timer viser kun en liten forskjell på de to komponentene.

Resten av komponentene viser seg å ligge relativt jevnt for alle forsøkene

3.5. Resultat fra infrarød spektroskopi

Resultatene fra infrarød spektroskopi vil vise funksjonelle grupper, og hvilke bindinger som finnes i stoffet sombliranalyisert. Det er blitt gjort infrarød spektroskopi over koks fra hovedserie 1 og hovedserie 3. Ikke alle forsøkene hadde nok koksprøve til analyse, Det er derfor hovedserie 2 ikke er representert, ingen av disse hadde koksprøve. Tabell 20 viser en oversikt over alle signifikante topper over 1000 cm⁻¹ for hvert spekter som ble tatt opp. Fullstendige spektre kan finnes i vedlegg F.

Tabell 19 - Oversikt over alle signifikante topper for IR-spektrene

Forsøk	Topper (bølgetall, cm ⁻¹)	Intensitet	Mulig binding
Blank3406	2340	Sterk	C≡N, CO ₂
	2360	Sterk	C≡N, CO ₂
Blank3002	2340	Sterk	C≡N, CO ₂
	2360	Sterk	C≡N, CO ₂
NMAA3406	2339	Sterk	C≡N, CO ₂
	2360	Sterk	C≡N, CO ₂
HNMAA3406	2340	Sterk	C≡N, CO ₂
	2360	Sterk	C≡N, CO ₂
HNMAA3002	2360	Medium	C≡N, CO ₂
	1201	Medium	C-O, C-N
	1033	Sterk	C-O, C-N

HNMAI3002	2340	Sterk	C≡N, CO ₂
	2360	Sterk	C≡N, CO ₂
	1932	Medium	Ingen kjent topp
	1056	Medium	C-O, C-N
	1033	Medium	C-O,C-N
HNMZA3406	1932	Medium	Ingen kjent topp
	1198	Sterk	C-O, C-N
	1097	Sterk	C-O,C-N
HNMZA3002	2340	Sterk	C≡N, CO ₂
	2360	Sterk	C≡N, CO ₂
NMZr3406	2340	Sterk	C≡N, CO ₂
	2360	Sterk	C≡N, CO ₂
HNMZr3406	Ingen topper		
HNMZr3002	Ingen topper		
NMCA3406	Ingen topper		
HNMCA3406	1067	Medium	C-O, C-N
HNMCA3002	1069	Medium	C-O, C-N
NMC3406	1067	Medium	C-O, C-N
HNMC3406	1082	Medium	C-O, C-N
HNMC3002	1076	Medium	C-O, C-N

Ingen av spektrene viste mange topper, og det er spesielt to bølgetall som går igjen, 2340-2360 cm⁻¹ og 1000-1100 cm⁻¹. De to toppene med bølgetall på 2340-2360 korresponderer ikke nøyaktig med noen tabellverdi, men kan representere nitril-binding (C≡N) som ligger innenfor området 2240-2260 cm⁻¹. Toppene kan også være forurensing i form av CO₂. Toppene med bølgetall på rett over 1000 kan være C-O bindinger fra alkohol, eter, ester, karboksylsyre eller anhydrider, som ligger i området 1000-1300 cm⁻¹. Disse toppene kan også være C-N bindinger fra aminer, som skal ligge innenfor området 1000-1350 cm⁻¹.

Med bare to topper i mange av spektrene er det vanskelig å se et mønster i resultatene. De få spektrene som skiller seg ut er begge blank-forsøkene, der ingen av dem har topper for C-N eller C-O bindingene. Forsøkene med karbon har på den andre siden ingen topper for $C\equiv N$ eller CO_2 . Det er også tre forsøk, HNMZr3406, HNMZr3002 og NMCA3406, som ikke produserer noen klare topper.

4. Diskusjon

I dette kapitlet blir resultatene fra kapittel 3 diskutert. Oppbyggingen vil være lignende den som har vært tidligere i kapittel 2 og 3, med egne delkapittler for hver av de to forskjellige forsøksseriene og hver av analysemetodene, i tillegg til et ekstra kapittel som omhandler reproduserbarheten til hovedserien.

4.1. Innledende forsøk

Innledende forsøk ble i hovedsak gjort for å bli kjent med metode og utstyr, men også for å teste innvirkningen av Rh-katalysator sammen med ligninen Lignoboost. Resultatene jevnt over viser liten forskjell i utbyttet mellom katalyserte og ukatalyserte forsøk, men forsøk LB3 skiller seg ut med et veldig godt oljeutbytte på 1,21 gram. Det er altså et ukatalysert forsøk som er det beste. Dette er en økning på ca 20% i forhold til det beste katalyserte forsøket (LB-Rh2). Oljeutbyttet for LB3 er også 24% og 22% større enn LB1 og LB2, som kan indikere at forsøket ikke er representativt og at det er skjedd en glipp med forsøket som fører til det gode resultatet.

Selv om oljeutbyttet er det mest relevante, så ser vi også på hvor mye koks som er blitt produsert i hvert forsøk. Her er det større variasjon med den høyeste mengden på 0,301 gram (LB-Rh2) og den laveste er på 0,152 gram (LB2). Jevnt over ser det også ut som de katalyserte forsøkene produserer mest koks. Dette kan gjerne forklares med selve katalysatoren som ikke skal brukes i forsøket, og vil derfor mest sannsynlig ende opp som fast stoff blant koksen.

4.1.1. Reproduserbarhet

Det er blitt gjort tre ukatalyserte forsøk og to katalyserte forsøk.

I de tre ukatalyserte forsøk er det som sagt et forsøk som skiller seg ut (LB3), men dersom vi sammenligner LB2 og LB3 med LB1, så får vi et bedre bilde.

LB2 har et avvik på +1% for oljeutbyttet, -24% for koksutbyttet og +16 % for gassutbyttet.

Mengden lignin er praktisk talt identisk, mer nøyaktig LB2 har et avvik på -0,3% i forhold til LB1.

LB3 har et avvik på +24% for oljeutbyttet, +37% for koksutbyttet og 0% for gassutbyttet.

Avviket i mengde lignin er på +5% for LB3 i forhold til LB1. Ettersom det er oljeutbyttet som

er mest relevant for vurderingen av forsøkene, så kan man påstå at de ukatalyserte forsøkene er reproducerbare. Dette forutsetter da at man anser forsøk LB3 for et feilforsøk. Likevel blir dette et litt tynt grunnlag for å påstå, ettersom det er såpass stor variasjon i de andre verdiene.

I de to katalyserte forsøkene er har LB-Rh2 et avvik på +3% for oljeutbyttet, +12% for koksutbyttet og +7% for gassutbyttet i forhold til LB-Rh1. Avviket for mengde lignin er +2%. Disse verdiene viser mye mindre variasjon enn i de ukatalyserte forsøkene, og viser da til bedre reproducerbarhet.

4.2. Hovedserie

Diskusjonen for hovedserien vil bli delt opp i hovedserie 2 og hovedserie 3, der begge blir målt opp mot blankforsøkene i hovedserie 1. Hovedserie 3 vil også sammenlignes med hovedserie 2.

I hovedserie 1 legges grunnlaget for videre evaluering om katalysator og/eller støttematerial har noen effekt på utbyttet med to blank-forsøk. Disse blir kjørt på begge temperaturprogrammene som er planlagt videre i hovedserien, som er 340°C/6 timer og 300°C/2 timer.

Innad i hovedserie 1 viser temperaturprogrammet 340°C/6 timer seg å være det beste, på alle måter. I Blank3406-forsøket blir det produsert mer olje, som er hovedmålet, men det blir også gjenvunnet mest vann og produsert mindre koks som også er to gode indikatorer. Olje- og koksprosenten legges sammen til en variabel kalt "produkt pr lignin", der målet er å oppnå 100%. Ser vi på Blank3002-forsøket så er koksutbyttet så høyt at "produkt pr lignin" blir over 100%, noe som skal være umulig og vil indikere at forsøket ikke er bra. Mengden gjenvunnet vann er også veldig lav for Blank3002, med kun 2,604 av 5,024 gram gjenvunnet. Dette kan bety at vannet er gått inn i koksen, lagt seg i porene eller klebet seg til kokspartiklene. Dersom det stemmer betyr det at deler av koksmassen består av vann, og vekten vil ikke være representativ for mengde koks.

4.2.1. Hovedserie 2

I hovedserie 2 blir det undersøkt om kun støttematerial vil ha noen invirkning på utbyttet i forhold til blank-forsøkene med kun lignin. Alle forsøkene er blitt kjørt på samme temperaturprogram, 340 °C/6 timer, og vil derfor kun bli sammenlignet med forsøk Blank3406.

Det ble undersøkt totalt 6 forskjellige støttematerial; γ -alumina, ZrO_2 , aktivt karbon og en syrebehandlet versjon av hver av dem. Alle forsøkene gir et høyere oljeutbytte enn blank-forsøket, bortsett fra SC3406 som ga helt likt utbytte, på 44%. Det forsøket som gir best utbytte er SCA3406 med sine 58% olje pr lignin, men SAA3406, SAI3406 og SZr3406 følger rett etter med henholdsvis 57%, 56% og 55%. Av de fire beste forsøkene er to av dem γ -alumina, som kan vise at syrebehandlig av γ -alumina ikke har noen innvirkning på reaksjonen. For aktivt karbon ser det ut som syrebehandlingen har hatt veldig god effekt, der oljeutbyttet går fra å være lavest for SC3406 med kun 44% til høyest med 58% for SCA3406. For ZrO_2 -støttematerialet er det omvendt, der viser syrebehandlingen til lavere utbytte.

Dersom man ser på massebalanse- og "produkt pr lignin"-verdiene for alle seks forsøkene er det igjen SCA3406 som viser de beste resultatene. For disse to variablene ønsker man verdier på så nært 100% som mulig uten å gå over. SCA3406 har den høyeste massebalansen, med en verdi på 80%, og en verdi på 91% for "produkt pr lignin", som er den høyeste verdien for serien uten å gå over 100%. Det er to forsøk i serien som går over 100% for "produkt pr lignin"-verdien, det er begge γ -alumina-forsøkene. Den høye verdien kan gjerne forklares ved det høye koksutbytte. De to høyeste koksutbyttene for serien tilhører de to γ -alumina-forsøkene.

Totalt betyr det at det beste forsøket i hovedserie 2 er SCA340. Dette forsøket har høyest oljeutbytte, best verdi for gjenvinning av vann, massebalanse og "produkt pr lignin".

4.2.2. Hovedserie 3

I hovedserie 3 blir det undersøkt om katalysator sammen med støttematerial har en større og bedre innvirkning på resultatet enn ved kun lignin eller lignin med støttematerial.

Forsøkene i denne serien vil bli sammenlignet med alle tidligere forsøk i hovedserien.

Det er fremdeles de samme totalt seks støttematerialene som blir undersøkt, i denne serien sammen med nikkel-molybdenum-katalysator. Tidligere har syrebehandlet karbon stukket seg frem som det beste støttematerialet, og i følge resultatene fra hovedserie 3 endrer ikke det seg. Det beste forsøket basert på oljeutbytte er HNMCA3406 som får et oljeutbytte på 69%. Sammen med massebalanse- og "produkt pr lignin"-verdier på over 80%, samt en relativt god gjenvinning av vann står dette forsøket frem som et veldig bra resultat. Et annet resultat som står godt frem er HNMC3406. I dette forsøket er det 67% oljeutbytte, litt mindre mengde vann gjenvunnet, og en massebalanse- og "produkt pr lignin"-verdi på henholdsvis 90% og 88%.

I denne serien er det mange av forsøkene som overstiger 100% på størrelsen "produkt pr lignin", som er et problem. En teori er at mye av vannet følger den organiske fasen videre eller forblir i koksen. Denne teorien støttes opp av at mange av de forsøkene med "produkt pr lignin"-verdi over 100% ofte kombinerer det med høy koksprosent og lav gjenvinning av vann. Dette stemmer hvertfall for de tre verste forsøkene HNMAA3002, HNMCA3002 og HNMC3002. Alle disse forsøkene har en koksprosent på over 100 en verdi for gjenvinning av vann på rundt 1,5 - 2,1 g. For å teste teorien ble koksen fra de to karbonforsøkene tørket i varmeskap for å se om vekten sank, og om det ville påvirke "produkt pr lignin"-verdien merkbar. Resultatet av tørkingen sees i tabell 15, og det støtter oppom teorien. Verdien er fremdeles over 100, men man ser god forskjell.

Grunnen til at dette skjer kan ha noe med katalysatoren å gjøre. Den nikkel-baserte katalysatoren hadde ikke den forventede effekten i vannsystem, og det kan se ut som den er blitt deaktivert. Dette gjelder jo da spesielt for temperaturprogrammet 300 °C/2 timer, sådet kan være varmen som er problemet.

Hydrogeneringen har heller ikke vist seg å utgjøre noen stor forskjell, bortsett fra for forsøket HNMCA3406. I dette forsøket går oljeutbyttet fra 48% til 69%, samt at koksmengden halveres.

Kort oppsummert for hele hovedseriener det syrebehandlet karbon som gir den største økningen i utbyttet, enten det er på egenhånd eller med en hydrogenert katalysator. Forsøket bør også kjøres på 340 °C/6 timer for å få den ønskede effekten, men den kombinasjonen har potensial.

4.3. Elementanalyse

I elementanalysen er hensikten å finne ut mer om element-sammensetningen til oljene og koksen. Dette kan brukes for å finne ut forholdet mellom de fire grunnstoffene karbon, hydrogen, nitrogen og oksygen. En liten ting man bør være obs på er imidlertid at oksygenet ikke blir oppgitt som resultat, men kun antas å oppta den resterende massen fra prøven, og verdiene for oksygen vil derfor være noe mer usikre enn de for karbon, hydrogen og nitrogen.

For å oppnå best mulig kompatibilitet er det ønskelig med så høyt H/C-forhold og så lavt O/C-forhold som mulig. I kapittel 3.3 vises resultatene fra oljeprøvene i et plott likt Van Krevelen (figur X). Ser man på Van Krevelen diagrammet, så ligger crude oil, som representerer den konvensjonelle petroleumsoljen, litt over til venstre for LtL-olje-området. Det vil jo indikere at de forsøkene som ligger lengst oppe til høyre vil være mest compatible. Trekker vi ut de fire forsøkene som ligger mest opp mot venstre får vi ut forsøkene NMCA3406, HNMC3406, HNMCA3406 og HNMZA3406. En ting som viser seg tydelig med en gang er at alle disse fire er blitt kjørt på temperaturprogram 340 °C/6 timer. Ellers kan man trekke frem at tre av fire er med karbon som støttematerial, tre av dem er hydrogenert, og tre av dem er syrebehandlet. Desverre er det ikke de samme tre, så ingen tydelig konklusjon kan dras ut fra kun de fire.

Det som er tydelig er at aluminiums-støttematerialene igjen skiller seg ut på et negativt vis, samtidig som aktivt karbon, og da spesielt syrebehandlet, står frem som jevnt over det beste støttematerialet. Dette passer fint med resultatet for utbyttene, da det foreløpig ser ut som de forsøkene som produserer mest utbytte også gir best utbytte.

Flytter man fokuset over på elementanalysen av koksen, ser man mye av den samme trenden. Variasjonen er mye større for verdiene for koksen, enn de for oljen, som gjør det vanskelig å trekke klare konklusjoner. Det er likevel to forsøk som skiller seg klart ut på O/C-forholdet, HNMAA3406 og HNMAI3406, med verdier på henholdsvis 2,39 og 3,50. I motsetning til oljeprøvene er det her temperaturprogrammet 340 °C/6 timer som ser ut til å få høyest O/C-forhold.

4.4. Gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor

Hensikten med å analysere oljeprøvene med gasskromatografi med flammeioniseringsdetektor er for å finne ut mer om hvilke komponenter som finnes i oljene, og i hvor stor grad de er tilstede.

Dette er både for å sjekke hvor kompatible LtL-oljene er med petroleumsoljene, men også for å se om de inneholder komponenter som kan ekstraheres ut og brukes til andre formål. Vanilin og propofol er eksempler på slike komponenter, da de er såkalte høy verdi/lav mengde-produkter. Vanilin er syntetisk vanilje, og er en veldig ettertraktet smakstilsetning. Propofol på sin side er et vanlig kjemikalie å bruke til narkose i forbindelse med operasjoner. Det vil si at dersom det finnes vanilin og/eller propofol i oljene vil dette være en fordel for den langsiktige bioraffineri-planen, da det er bra å ha så mange produkter som mulig. Ser man over resultatene fra LtL-oljene i denne oppgaven så ser man at det er både o-vanilin og propofol tilstedet i oljeprøvene. O-vanilin-innholdet ligger stødig på rundt 1,5% med NMAI3406 som det beste forsøket med en masseprosent på 1,8157%. Propofol ligger generelt på en litt lavere masseprosent enn o-vanilin, med de fleste forsøk på en masseprosent rundt 1%. Det beste forsøket med tanke på propofol er Blank3406, med en masseprosent på 1,2644%. Mengden propofol i oljene varierer i et klart mønster, der temperaturprogrammet 300 °C/2 timer kommer verst ut av det. Det viser seg også at forsøk HNMAA3002 er det forsøket som inneholder minst av både propofol og syringol.

Verdiene til trimetylphenol vises i tabellen som negative, noe som ikke burde vært mulig. Årsaken til dette kan være det at baselinjen blir trukket ned til 0 i kromatogrammet. Baselinjen til hvert kromatogram ligger ikke nødvendigvis på den faktiske 0-linjen, og dette

vil da påvirke de minste komponentene i en negativ retning. Det er likevel mest praktisk å gjøre det på denne måten med baselinjen ettersom det sikrer mest mulig likt grunnlag for alle topper og kromatogram. Etter den lave verdien antas det uansett at trimetylphenol utgjør veldig liten del av oljen.

4.5. Infrarød Spektroskopi

Hensikten med infrarød spektroskopi var å finne ut mer om sammensetningen av koksen som blir produsert i forsøkene. Etter analysen står man ikke igjen med noen tydlige svar på dette. Det var to bølgetall-områder med topper som gikk igjen i spekterne, 2340-2360 cm^{-1} og 1000-1100 cm^{-1} .

Toppene ved 2340 og 2360 cm^{-1} korresponderer ikke fullstendig med noen av verdiene i tabellen funnet fra Lampman (2010), det nærmeste man kommer er til nitril-bindingen, $\text{C}\equiv\text{N}$. Denne har typisk bølgetall på 2240-2260 cm^{-1} . Elementanalysen viste innhold av nitrogen, så det er en mulighet. Det som skurrer litt er intensiteten til toppene. Intensiteten til $\text{C}\equiv\text{N}$ skal i følge Lampman (2010) være medium, men i de aller fleste tilfellene hadde 2340 og 2360-toppene sterk intensitet i spektrene. Unntaket er HNMAA3002, som har en medium 2360 cm^{-1} topp. Dette avviker styrer oss inn på neste alternativ, som er CO_2 -forurensing. Dette virker også veldig mulig siden toppen ikke passer helt til nitril, hverken på bølgetall eller intensitet. Ettersom krystallen hadde hatt en lekkasje er det også naturlig at opptak av spektrene ikke gikk helt etter normalen.

Det andre området der del topper viste seg er området 1000-1100 cm^{-1} , som kan korrespondere med både C-O- og C-N-bindinger. Området til disse bindingene kan strekke seg fra henholdsvis 1000-1300 cm^{-1} og 1000-1350 cm^{-1} . Der C-N bindingen indikerer aminer tilstedet i prøven, så kan C-O indikere "alt" med oksygen bundet til karbon med enkeltbinding, mer spesifikt kan den altså indikere alkohol, eter, ester, karboksylsyrer eller anhydrid. Det som skiller C-O fra C-N i tabellen er intensiteten. C-O skal typisk ha sterk intensitet, mens C-N kan variere fra medium til sterk intensitet. I spektrene er intensiteten

medium, og man kan da argumentere for at amin er det alternativet som høres mest sannsynlig ut.

Som nevnt tidligere så har krystallen på IR-apparatet hatt en lekkasje, og det er mulig at det ikke fungerer helt optimalt. Dette gjør at disse resultatene egentlig ikke er helt til å stole på.

5. Konklusjon

For innledende forsøk blir det vist at en Rhodiumbasert-katalysator ikke har stor effekt på lignoboost-lignin, og oljeutbyttet ble likt for katalyserte og ukatalysert forsøk. Da konkluderes det med at utbyttet for lignoboost-lignin ikke øker ved bruk av Rhodium-katalysator ved de aktuelle reaksjonsbetingelsene.

I hovedserie 2 ble det sett på hvordan utbyttet forandrer seg ved tilføring av støttematerial til rishalm-lignin. Alle forsøkene ble kjørt på samme temperaturprogram, så reaksjonstid vil ikke være en faktor i denne serien. Målet med prosessen er å produsere mest mulig olje og minst mulig koks og gass. Legges de kriteriene til bunns, så kan det konkluderes med at syrebehandlet aktivt karbon er det beste støttematerialet. Ved det forsøket blir det dannet mest olje av alle forsøkene, samtidig som koksproduksjonen er relativt lav.

I hovedserie 3 ble det sett på katalysator med støttematerial, hydrogenert katalysator med støttematerial og forsøkene blir kjørt på to forskjellige temperaturprogram. I denne serien blir det altså sett på forskjellen reaksjonstiden og -temperaturen kan utgjøre. Det kan raskt konkluderes med at en reaksjonstemperatur på 340 °C over en tid på 6 timer gir det beste resultatet. Ved disse betingelsene blir det produsert mer olje enn koks.

I kombinasjonen katalysator med støttematerial konkluderes det igjen med at aktivt karbon gir de beste resultatene. Sammen med katalysator er det ikke lenger stor forskjell på om karbonet er ytterligere syrebehandlet, men katalysatoren må være hydrogenert for å oppnå best resultater.

Etter elementanalyse av oljene står konklusjonen fra hovedserie 3 fast. Karbon-støttemateriale med hydrogenert Nikkel-katalysator er blant de forsøkene som vil gi høyest H/C-verdi og lavest O/C-verdi for oljene. Dette er attraktivt fordi det senker polariteten til oljene, som er ønskelig.

GC-FID analysen gav ganske lik informasjon om alle oljene, og det kan da konkluderes med at sammensetningen er mer avhengig av ligninet enn selve reaksjonsbetingelsene og andre reaktanter. Ut fra de forskjellige komponentene som ble funnet i oljene kan det også konkluderes med at oljene inneholder noen verdifulle ekstraktiver, som vanilin og propofol.

Dette er noe som kan være med på å gjøre et eventuelt fremtidig bioraffineri mer lønnsømt og attraktivt.

6. Litteraturliste

Baird, C. og M. C. Cann (2008). "Environmental chemistry." W.H. Freeman og Company

Barth, T. (2013). "Biomass for renewable energy, fuels og chemicals." Forelesningsnotater i KJEM203, Petroleumskjemi.

Chang, R. (2008) "General Chemistry, The Essential Concepts" . McGraw Hill

Chynoweth, D. P., J. M. Owens, R. Legrand (2001) "Renewable methane from anaerobic digestion of biomass" Renewable energy 22 (1): 1-8

Clark, J. og F. Deswarte. (2008). "Introduction to Chemicals from Biomass." Wiley

Crocker, M (2010). "Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemical." RSC Publishing

Demirbas, A. (2009) "Biofuels: securing the planet's future energy needs". Springer

Goyal *et al.*, H. B., D. Seal og R.C.Saxena (2008). "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2): 504-517

Holmelid, B., M. Kleinert og T. Barth (2012). "Reactivity and reaction pathways in thermochemical treatment of selected lignin-like model compounds under hydrogen rich conditions" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 98: 37-44

Kleinert, M. (2014a) "Biorefinery; Technology and application, Part I" Forelesningsnotater i faget KJBIOREF

Kleinert, M. (2014b) "Biorefinery; Technology and application, Part II" Forelesningsnotater i faget KJBIOREF

Kleinert, M. og T.Barth (2008a) "Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel" *Energy & Fuels* 22 (2): 1371-1379

Kleinert, M. og T. Barth (2008b) "Phenols from lignin" *Chemical Engineering & Technology* 31 (5): 736-745.

Lampman, G. M., D. L. Pavia, G. S. Kriz og J. R. Vyvyan (2010) "Spectroscopy". Brooks/Cole
Miller, J. M. (2005) "Chromatography: concepts and contrasts". Wiley

Mata-Alvarez, J., S. Macé, P.Llabrés (2000). "Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives" *Bioresources Technology* 74 (1): 3-16

McMurry, J. (2011) "Fundamentals of organic chemistry" Belmont, Brooks/Cole

Miller, J. M. (2005) "Chromatography - Concepts and Contrasts" Wiley

Mohan, D., C. U. Pittman og P. H. Steele (2006) "Pyrolysis of wood/biomass for Bio-oil: A Critical Review" *Energy & Fuels* 20 (3): 848-889

Parikh, J., S. A. Channiwala og G. K. Ghosal (2005). "A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels" *Fuel*, 84: 487-494

Saxena, R. C., D. K. Adhikari og H. B. Goyal *et al.* (2009). "Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (1): 167-178

"Skulle bli USAs første klimaflyktninger, men på over tolv år har ingenting skjedd"

<http://www.dagbladet.no/2014/11/26/nyheter/utenriks/politikk/usa/alaska/36445990/>

Hentet 28.11.14

Spleight, J. G. (2007) "The chemistry and technology of petroleum". CRC Press

Zakzeski, J., Bruijninx, C. A. Pieter, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen (2010) "The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals" *Chemical reviews* 110 (6): 3552-3599

VEDLEGG

Vedlegg A: Utfyllende data for innledende forsøk

Vedlegg B: Utfyllende data for hovedserie

Vedlegg C: Elementanalyse

Vedlegg D: GC-FID kromatogrammer

Vedlegg E: Strukturformler for komponenter funnet ved GC-FID

Vedlegg F: IR-spektre

VEDLEGG A: Utfyllende data for innledende forsøk

Data, Lignoboost uten katalysator

	LB1		LB2		LB3	
Tid (timer)	2		2		2	
Temp. (°C)	380		380		380	
Mengde lignin (g)	2,0057		1,9993		2,116	
Mengde vann (g)	4,9365		5,073		4,93	
Mengde FA (g)	2,75		3,496		3,12	
Mengde gass (g)		3,1		3,6		3,1
Mengde koks (g)		0,2006		0,1524		0,276
Mengde olje (g)		0,975		0,9869		1,21

Data, Lignoboost med Rh-katalysator

	LB-Rh1		LB-Rh2	
Tid (timer)	2		2	
Temp. (°C)	380		380	
Mengde lignin (g)	1,9742		2,0195	
Mengde vann (g)	0,2036		0,2011	
Mengde FA (g)	4,9692		5,04	
Mengde katalysator (g)	3,206		3,08	
Mengde gass (g)		3		3,2
Mengde koks (g)		0,2674		0,3012
Mengde olje (g)		0,9583		0,9961

VEDLEGG B: Utfyllende data for hovedserien

Forsøk	Lignin [g]	Vann [g]	Maursyre [g]	Støtte [g]	Temp. [°C]	Tid i ovn [t]	Gass [g]	Koks [g]	Olje [g]	Vann [g]
Blank3406	2,005	5,030	3,173	0,000	340	6	2,90	0,66	0,88	4,278
Blank3002	2,030	5,024	3,185	0,000	300	2	2,90	1,59	0,65	2,604
SAI3406	1,997	5,031	3,196	0,208	340	6	3,10	1,11	1,12	2,546
SZr3406	2,019	4,996	3,075	0,219	340	6	3,00	0,40	1,11	2,302
SC3406	2,006	5,132	3,144	0,202	340	6	3,00	0,41	0,87	2,802
SAA3406	2,000	5,000	3,122	0,199	340	6	3,00	0,97	1,14	1,600
SZA3406	2,034	5,101	3,268	0,206	340	6	3,10	0,44	1,03	2,138
SCA3406	2,056	5,043	3,104	0,205	340	6	3,00	0,68	1,18	3,800
NMAA3406	2,004	5,042	3,197	0,203	340	6	3,00	0,58	1,12	2,423
HNMAA3406	2,008	5,118	3,265	0,223	340	6	3,10	0,89	1,23	2,519
HNMAA3002	2,005	4,948	3,209	0,197	300	2	3,00	2,12	0,64	1,463
NMAI3406	2,003	4,942	3,074	0,203	340	6	3,00	1,13	1,17	2,481
HNMAI3406	2,051	4,958	2,945	0,200	340	6	2,90	1,34	1,08	5,505
HNMAI3002	2,012	5,099	3,022	0,205	300	2	3,00	2,16	0,70	2,658
NMZA3406	2,007	5,065	2,960	0,201	340	6	3,00	0,34	1,05	3,991
HNMZA3406	2,005	5,110	3,110	0,204	340	6	3,00	0,36	0,96	3,120
HNMZA3002	2,014	4,887	3,036	0,206	300	2	2,90	1,85	0,92	2,364
NMZr3406	2,005	5,081	3,135	0,204	340	6	3,00	0,63	1,07	3,431
HNMZr3406	2,024	5,255	3,140	0,215	340	6	3,10	1,06	1,25	3,744
HNMZr3002	2,006	5,135	3,082	0,205	300	2	2,90	1,67	0,84	2,796
NMCA3406	2,006	5,084	3,100	0,205	340	6	3,10	0,68	0,97	3,512
HNMCA3406	2,092	5,296	3,145	0,204	340	6	3,20	0,35	1,45	3,446
HNMCA3002	2,061	5,129	2,935	0,203	300	2	2,70	2,73	0,80	1,844
NMC3406	2,004	4,959	3,045	0,211	340	6	3,00	0,80	1,26	3,097
HNMC3406	2,021	4,979	3,001	0,203	340	6	3,20	0,43	1,35	3,556
HNMC3002	2,068	5,180	3,103	0,203	300	2	3,00	2,53	0,82	2,148

VEDLEGG C: Elementanalyse

Elementanalyse for oljeprøver

NMCA3406	6,223	N	0,868	0,0540	0,0039	H/C
		C	76	4,7295	0,3941	1,46
		H	9,296	0,5785	0,5740	O/C
		O		0,8610	0,0538	0,14
NMCA3406	5,141	N	0,949	0,0488	0,0035	H/C
		C	76,31	3,9231	0,3269	1,43
		H	9,169	0,4714	0,4677	O/C
		O		0,6977	0,0436	0,13
HNMCA3002	6,653	N	0,645	0,0429	0,0031	H/C
		C	66,2	4,4043	0,3670	1,49
		H	8,311	0,5529	0,5487	O/C
		O		1,6529	0,1033	0,28
HNMCA3002	7,798	N	0,562	0,0438	0,0031	H/C
		C	64,76	5,0500	0,4208	1,54
		H	8,36	0,6519	0,6469	O/C
		O		2,0523	0,1283	0,30
HNMC3406	5,808	N	0,93	0,0540	0,0039	H/C
		C	79,11	4,5947	0,3829	1,47
		H	9,738	0,5656	0,5612	O/C
		O		0,5937	0,0371	0,12
HNMC3406	6,630	N	0,796	0,0528	0,0038	H/C
		C	73,08	4,8452	0,4038	1,46
		H	8,966	0,5944	0,5898	O/C
		O		1,1376	0,0711	0,16
NMZA3406	6,062	N	0,682	0,0413	0,0030	H/C
		C	68,25	4,1373	0,3448	1,39
		H	7,991	0,4844	0,4807	O/C
		O		1,3989	0,0875	0,25
NMZA3406	6,798	N	0,577	0,0392	0,0028	H/C
		C	67,24	4,5710	0,3809	1,44
		H	8,123	0,5522	0,5479	O/C
		O		1,6356	0,1023	0,27
NMC3406	5,888	N	0,825	0,0486	0,0035	H/C
		C	63,25	3,7242	0,3103	1,35
		H	7,183	0,4229	0,4197	O/C
		O		1,6923	0,1058	0,27
NMC3406	6,730	N	0,867	0,0583	0,0042	H/C
		C	75,53	5,0832	0,4236	1,37
		H	8,669	0,5834	0,5789	O/C

		O		1,0051	0,0628	0,20
HNMCA3406	6,160	N	0,895	0,0551	0,0039	H/C
		C	78,12	4,8122	0,4010	1,39
		H	9,12	0,5618	0,5574	O/C
		O		0,7309	0,0457	0,11
	8,188	N	0,74	0,0606	0,0043	H/C
		C	75,36	6,1705	0,5142	1,33
		H	8,408	0,6884	0,6831	O/C
		O		1,2685	0,0793	0,15
NMZr3406	3,897	N	1,103	0,0430	0,0031	H/C
		C	76,65	2,9871	0,2489	1,26
		H	8,131	0,3169	0,3144	O/C
		O		0,5501	0,0344	0,14
	5,618	N	0,921	0,0517	0,0037	H/C
		C	75,8	4,2584	0,3549	1,29
		H	8,228	0,4622	0,4587	O/C
		O		0,8456	0,0529	0,15
HNMZr3002	8,257	N	0,533	0,0440	0,0031	H/C
		C	69,39	5,7295	0,4775	1,44
		H	8,408	0,6942	0,6889	O/C
		O		1,7892	0,1119	0,23
	9,162	N	0,483	0,0443	0,0032	H/C
		C	68,34	6,2613	0,5218	1,45
		H	8,324	0,7626	0,7567	O/C
		O		2,0938	0,1309	0,25
NMZA3406	5,572	N	0,562	0,0313	0,0022	H/C
		C	70,34	3,9193	0,3266	1,34
		H	7,921	0,4414	0,4379	O/C
		O		1,1800	0,0738	0,20
	7,138	N	0,873	0,0623	0,0045	H/C
		C	77,41	5,5255	0,4605	1,31
		H	8,532	0,6090	0,6043	O/C
		O		0,9411	0,0588	0,16
HNMAA3002	5,090	N	0,694	0,0353	0,0025	H/C
		C	69,41	3,5330	0,2944	1,28
		H	7,459	0,3797	0,3767	O/C
		O		1,1420	0,0714	0,24
	7,229	N	0,547	0,0395	0,0028	H/C
		C	68,39	4,9439	0,4120	1,34
		H	7,68	0,5552	0,5509	O/C
		O		1,6904	0,1057	0,26
HNMZr3406	6,848	N	0,865	0,0592	0,0042	H/C
		C	76,58	5,2442	0,4370	1,30

		H	8,39	0,5745	0,5701	O/C
		O		0,9700	0,0606	0,14
		N	0,806	0,0651	0,0047	H/C
		C	76,25	6,1618	0,5135	1,31
		H	8,418	0,6803	0,6750	O/C
	8,081	O		1,1738	0,0734	0,14
		N	0,655	0,0379	0,0027	H/C
		C	68,77	3,9804	0,3317	1,32
		H	7,609	0,4404	0,4370	O/C
	5,788	O		1,3293	0,0831	0,25
		N	0,376	0,0251	0,0018	H/C
		C	66,55	4,4495	0,3708	1,30
		H	7,257	0,4852	0,4814	O/C
HNMAI3002	6,686	O		1,7261	0,1079	0,29
		N	0,808	0,0583	0,0042	H/C
		C	77,12	5,5665	0,4639	1,31
		H	8,49	0,6128	0,6081	O/C
	7,218	O		0,9803	0,0613	0,13
		N	0,834	0,0543	0,0039	H/C
		C	74,87	4,8755	0,4063	1,31
		H	8,229	0,5359	0,5317	O/C
HNMAA3406	6,512	O		1,0463	0,0654	0,16
		N	0,846	0,0475	0,0034	H/C
		C	75,79	4,2541	0,3545	1,34
		H	8,519	0,4782	0,4745	O/C
	5,613	O		0,8332	0,0521	0,15
		N	0,734	0,0538	0,0038	H/C
		C	74,53	5,4586	0,4549	1,40
		H	8,755	0,6412	0,6363	O/C
HNMZA3406	7,324	O		1,1704	0,0732	0,16
		N	0,561	0,0207	0,0015	H/C
		C	68,42	2,5220	0,2102	1,20
		H	6,88	0,2536	0,2516	O/C
HNMZA3002	3,686	O		0,8898	0,0556	0,26
		N	0,962	0,0464	0,0033	H/C
		C	78,21	3,7697	0,3141	1,25
		H	8,203	0,3954	0,3923	O/C
	4,820	O		0,6085	0,0380	0,12
		N	0,971	0,0375	0,0027	H/C
		C	78,14	3,0217	0,2518	1,22
		H	7,997	0,3092	0,3069	O/C
NMAA3406	3,867	O		0,4985	0,0312	0,12
NMAI3406	4,876	N	0,962	0,0469	0,0033	H/C

		C	77,79	3,7930	0,3161	1,23
		H	8,068	0,3934	0,3904	O/C
		O		0,6427	0,0402	0,13
	4,736	N	0,982	0,0465	0,0033	H/C
		C	77,81	3,6851	0,3071	1,25
		H	8,148	0,3859	0,3829	O/C
		O		0,6185	0,0387	0,13
	7,854	N	0,766	0,0602	0,0043	H/C
		C	76,15	5,9808	0,4984	1,31
		H	8,359	0,6565	0,6514	O/C
		O		1,1565	0,0723	0,15
	6,857	N	0,825	0,0566	0,0040	H/C
		C	76,92	5,2744	0,4395	1,30
		H	8,426	0,5778	0,5733	O/C
HNMAI3406		O		0,9483	0,0593	0,13

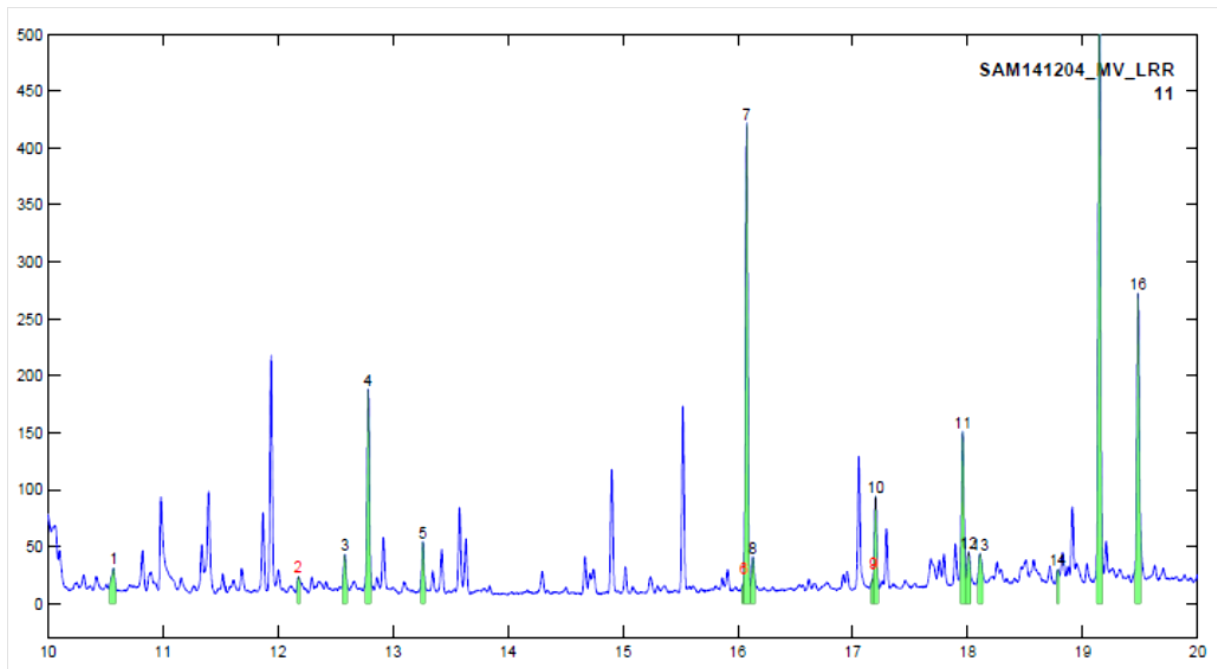
Elementanalyse for koks

Forsøk	Masse [mg]	Element	Mengde [vekt%]	mengde [mg]	mengde [mol]	Ratio
NMAA3406	5,798	N	0,711	0,0412	0,0029	H/C
	5,798	C	31,55	1,8293	0,1524	0,89
	5,798	H	2,358	0,1367	0,1357	O/C
	5,798	O		3,7908	0,2370	1,55
NMZr3406	4,771	N	0,436	0,0208	0,0015	H/C
	4,771	C	27,73	1,3230	0,1102	1,23
	4,771	H	2,859	0,1364	0,1353	O/C
	4,771	O		3,2908	0,2057	1,87
HNMC3002	7,640	N	0,664	0,0507	0,0036	H/C
	7,640	C	53,8	4,1103	0,3425	0,91
	7,640	H	4,133	0,3158	0,3133	O/C
	7,640	O		3,1632	0,1978	0,58
HNMZr3002	5,631	N	0,604	0,0340	0,0024	H/C
	5,631	C	47,42	2,6702	0,2225	1,05
	5,631	H	4,168	0,2347	0,2329	O/C
	5,631	O		2,6921	0,1683	0,76
HNMA3406	5,432	N	0,409	0,0222	0,0016	H/C
	5,432	C	17,21	0,9348	0,0779	1,51
	5,432	H	2,183	0,1186	0,1177	O/C
	5,432	O		4,3564	0,2724	3,50
NMCA3406	6,032	N	0,534	0,0322	0,0023	H/C
	6,032	C	45,78	2,7614	0,2301	0,66
	6,032	H	2,519	0,1519	0,1508	O/C
	6,032	O		3,0864	0,1930	0,84
HNMAI3002	4,804	N	0,618	0,0297	0,0021	H/C
	4,804	C	48,18	2,3146	0,1929	1,06
	4,804	H	4,3	0,2066	0,2050	O/C
	4,804	O		2,2532	0,1409	0,73
HNMAA3406	4,326	N	0,641	0,0277	0,0020	H/C
	4,326	C	23	0,9950	0,0829	1,60
	4,326	H	3,081	0,1333	0,1323	O/C
	4,326	O		3,1700	0,1982	2,39
HNMCA3002	5,134	N	0,674	0,0346	0,0025	H/C
	5,134	C	55,08	2,8278	0,2357	0,86
	5,134	H	3,957	0,2032	0,2016	O/C
	5,134	O		2,0684	0,1293	0,55
HNMAA3002	4,219	N	0,683	0,0288	0,0021	H/C
	4,219	C	49,02	2,0682	0,1723	1,09
	4,219	H	4,478	0,1889	0,1875	O/C
	4,219	O		1,9331	0,1209	0,70

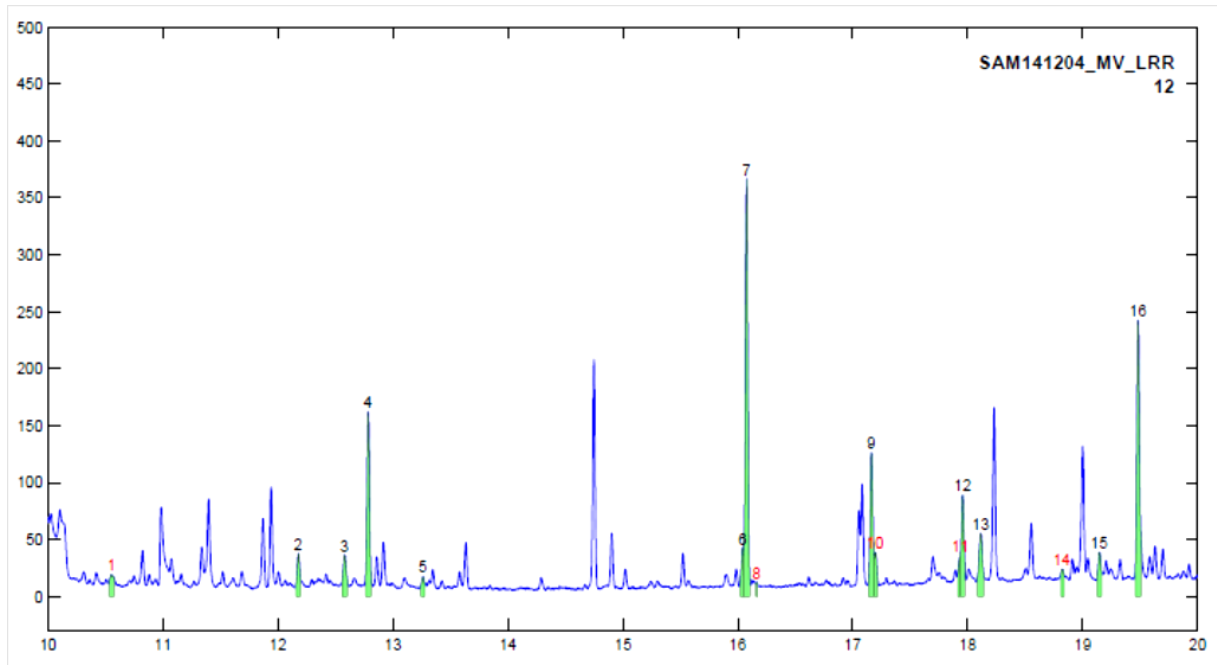
HNMCA3406	3,568 N	0,485	0,0173	0,0012 H/C	
	3,568 C	48,94	1,7462	0,1455	0,78
	3,568 H	3,226	0,1151	0,1142 O/C	
	3,568 O		1,6894	0,1056	0,73
HNMZA3002	5,800 N	0,575	0,0334	0,0024 H/C	
	5,800 C	42,2	2,4476	0,2040	1,08
	5,800 H	3,813	0,2212	0,2194 O/C	
	5,800 O		3,0979	0,1937	0,95
HNMZr3406	5,445 N	0,42	0,0229	0,0016 H/C	
	5,445 C	26,72	1,4549	0,1212	1,21
	5,445 H	2,724	0,1483	0,1472 O/C	
	5,445 O		3,8189	0,2388	1,97
NMC3406	5,271 N	0,582	0,0307	0,0022 H/C	
	5,271 C	51,07	2,6919	0,2243	0,93
	5,271 H	3,985	0,2100	0,2084 O/C	
	5,271 O		2,3384	0,1462	0,65
HNMC3406	8,203 N	0,449	0,0368	0,0026 H/C	
	8,203 C	36,57	2,9998	0,2500	0,63
	8,203 H	1,941	0,1592	0,1580 O/C	
	8,203 O		5,0071	0,3130	1,25

VEDLEGG D: GC-FID kromatogrammer

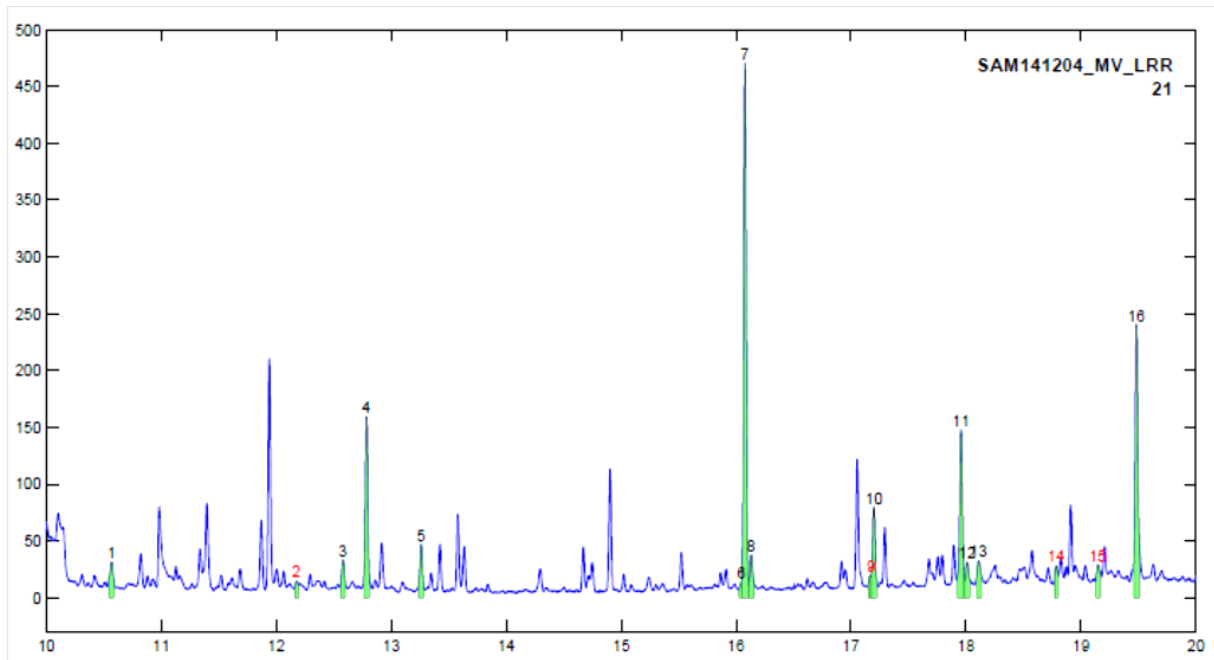
Blank3406



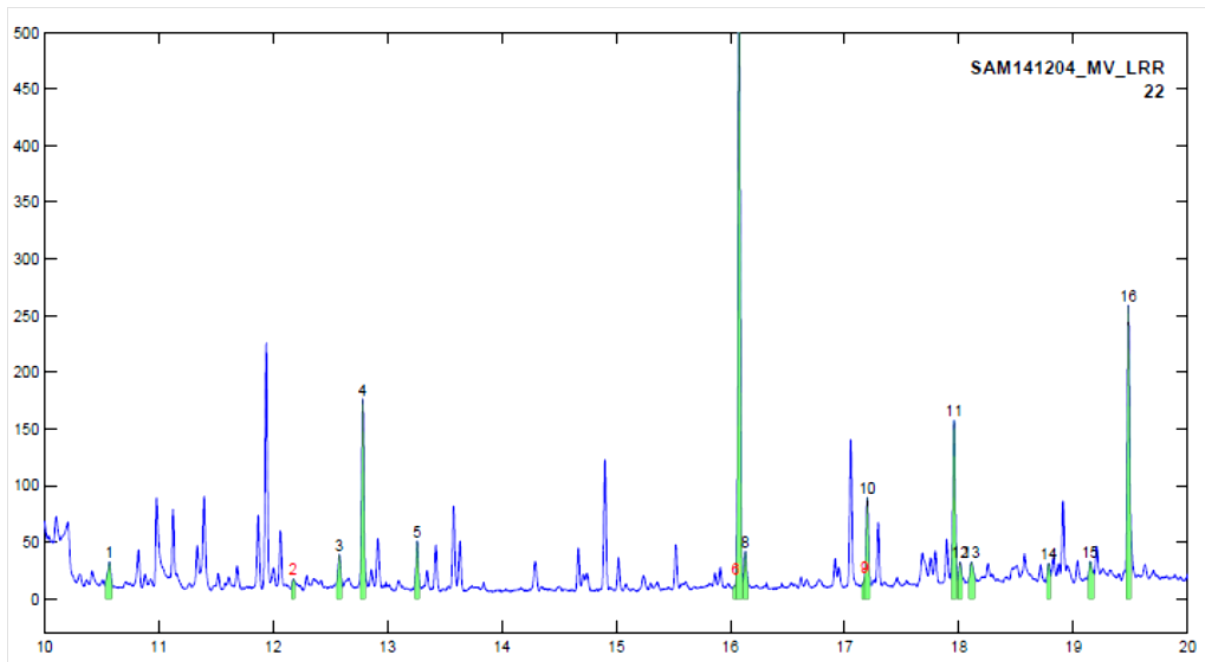
Blank3002



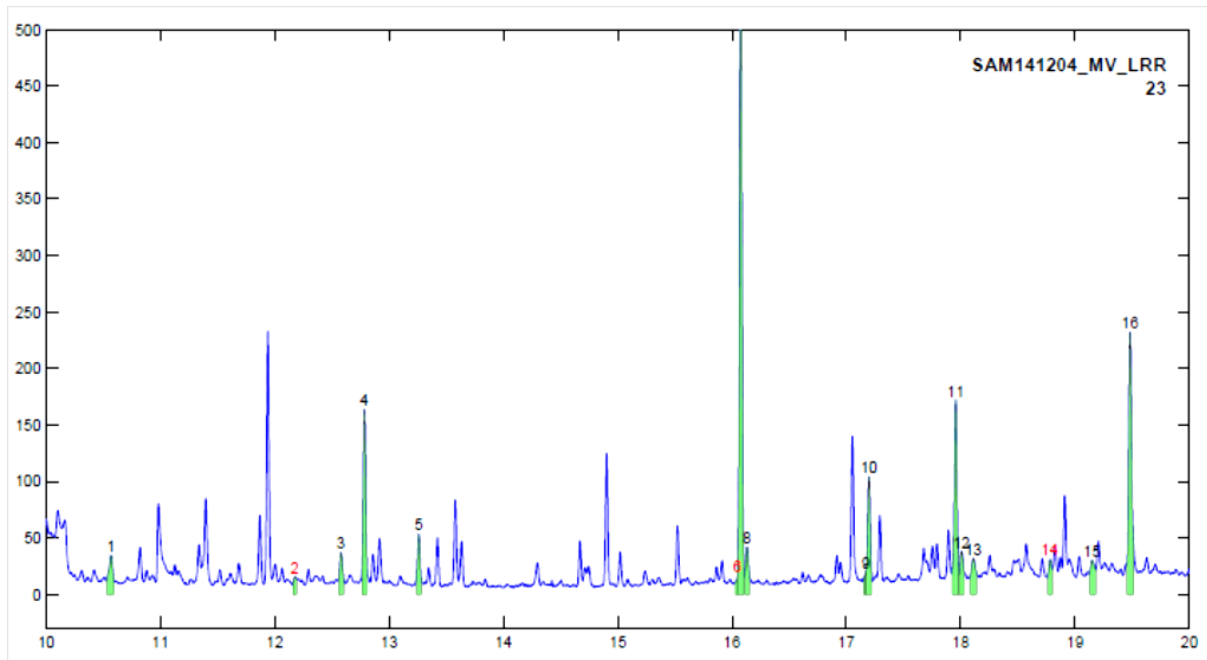
SAI3406



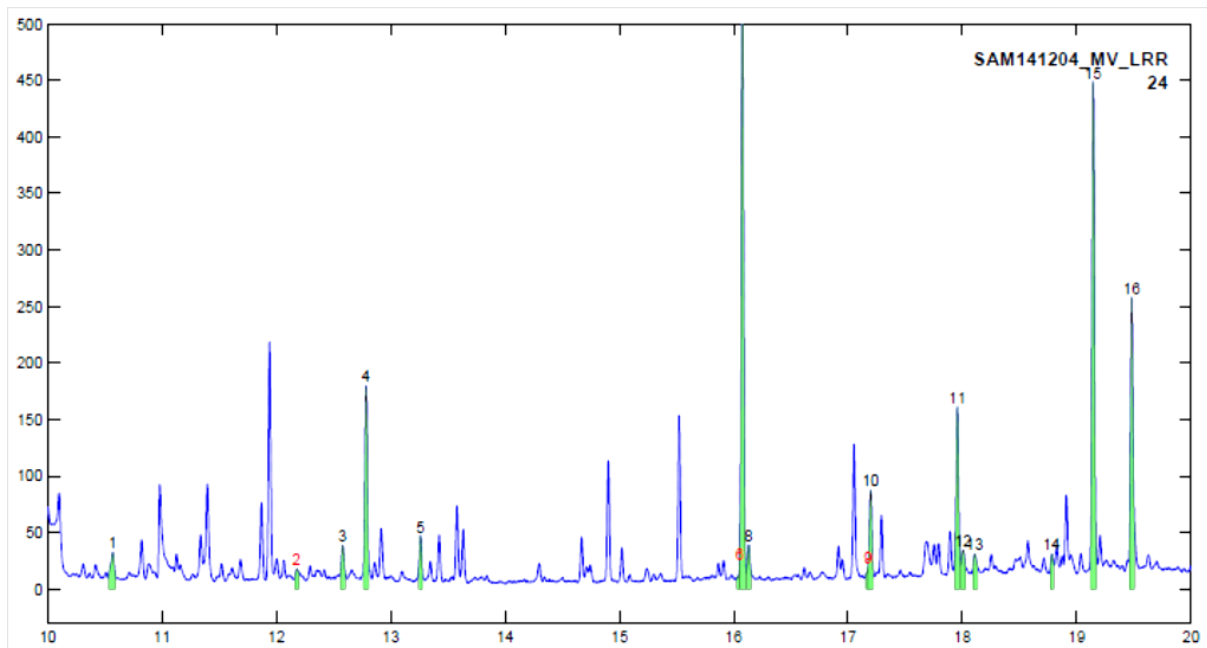
SZr3406



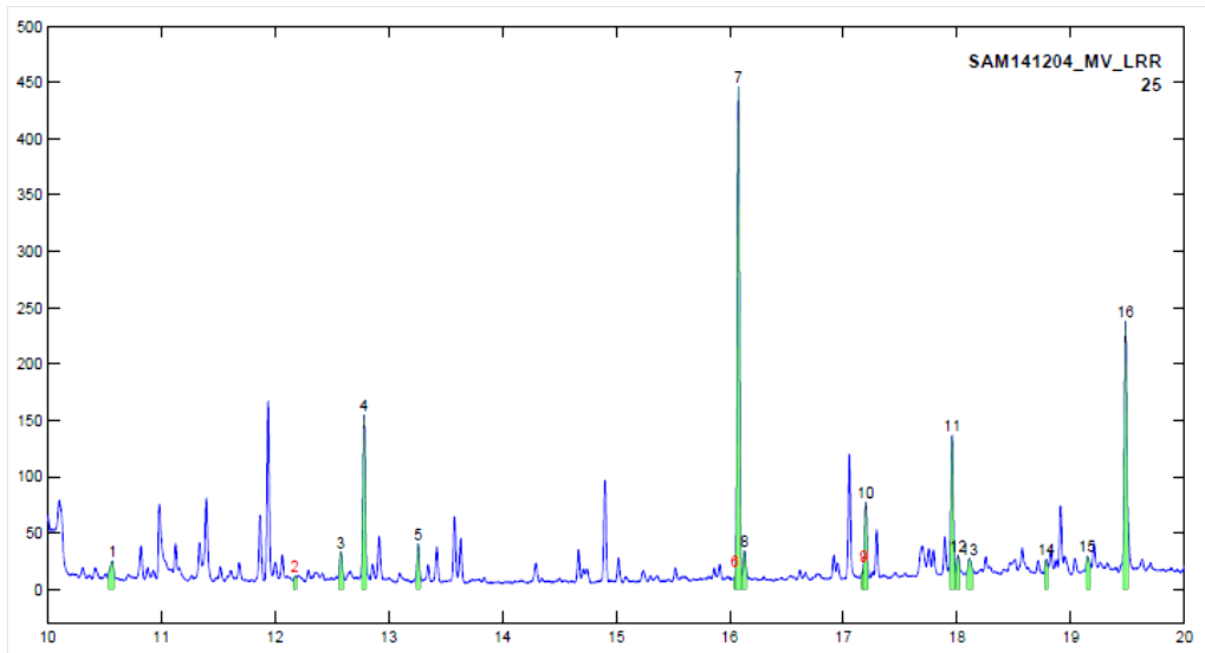
SC3406



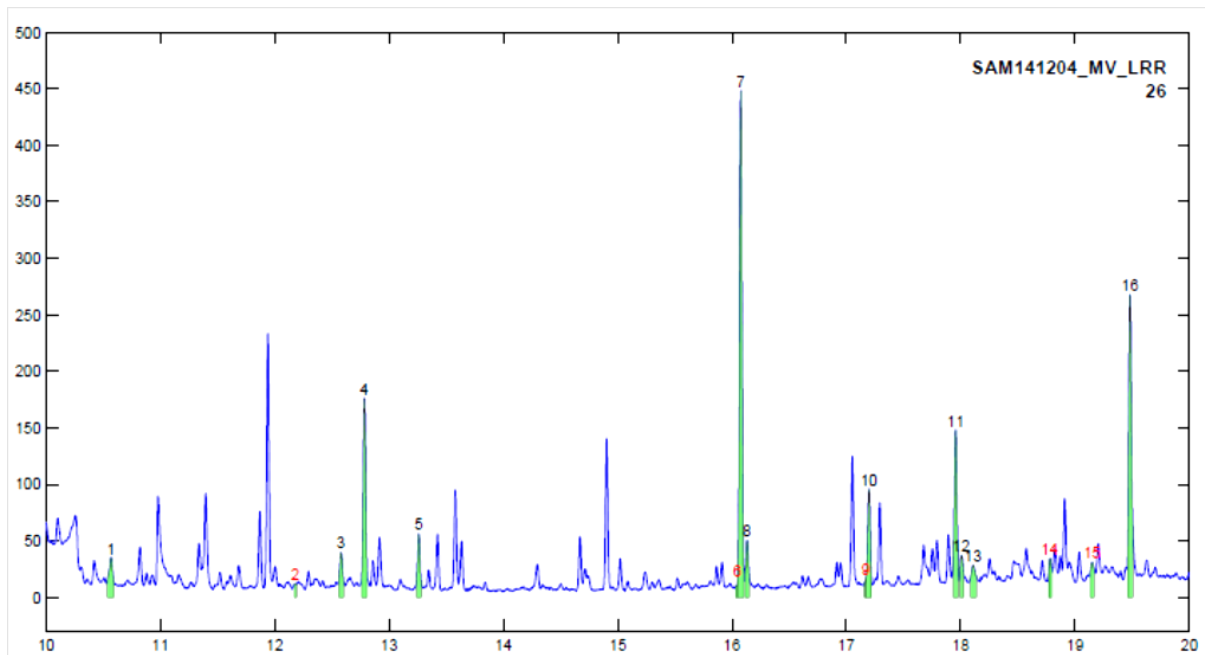
SAA3406



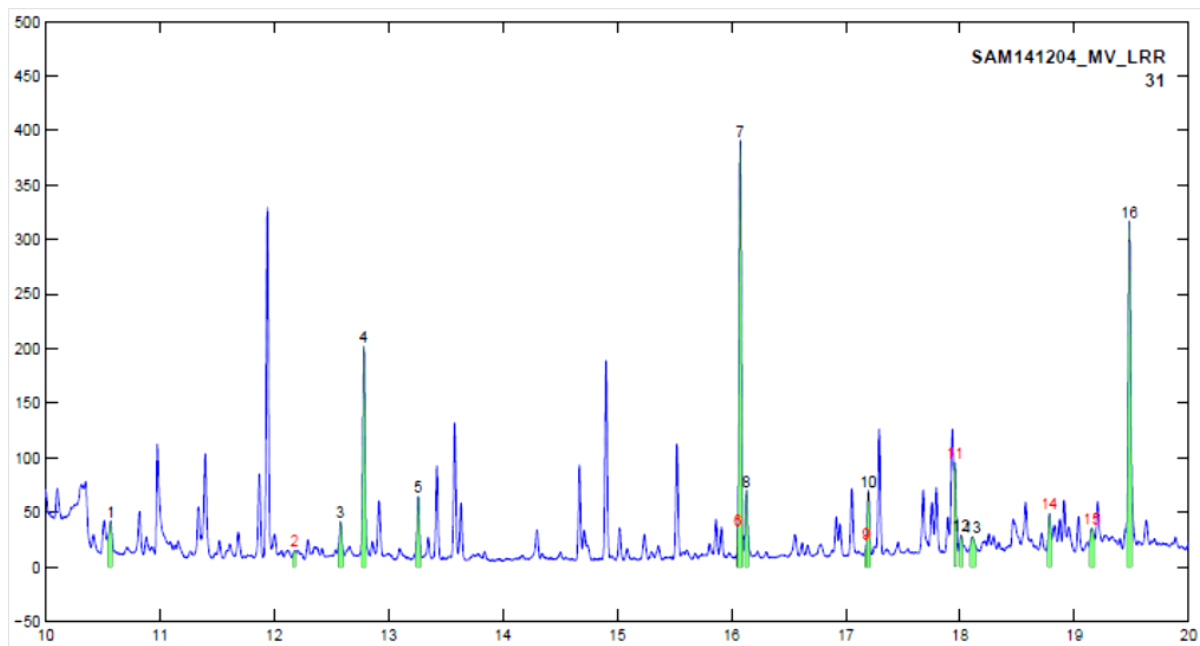
SZA3406



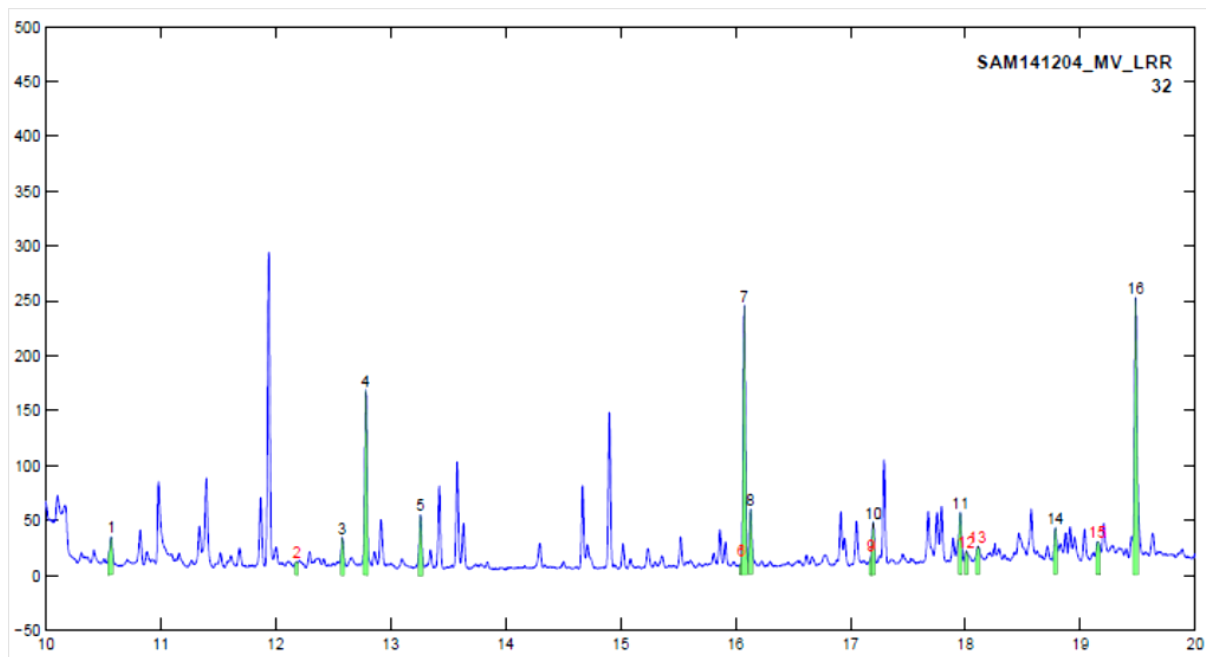
SCA3406



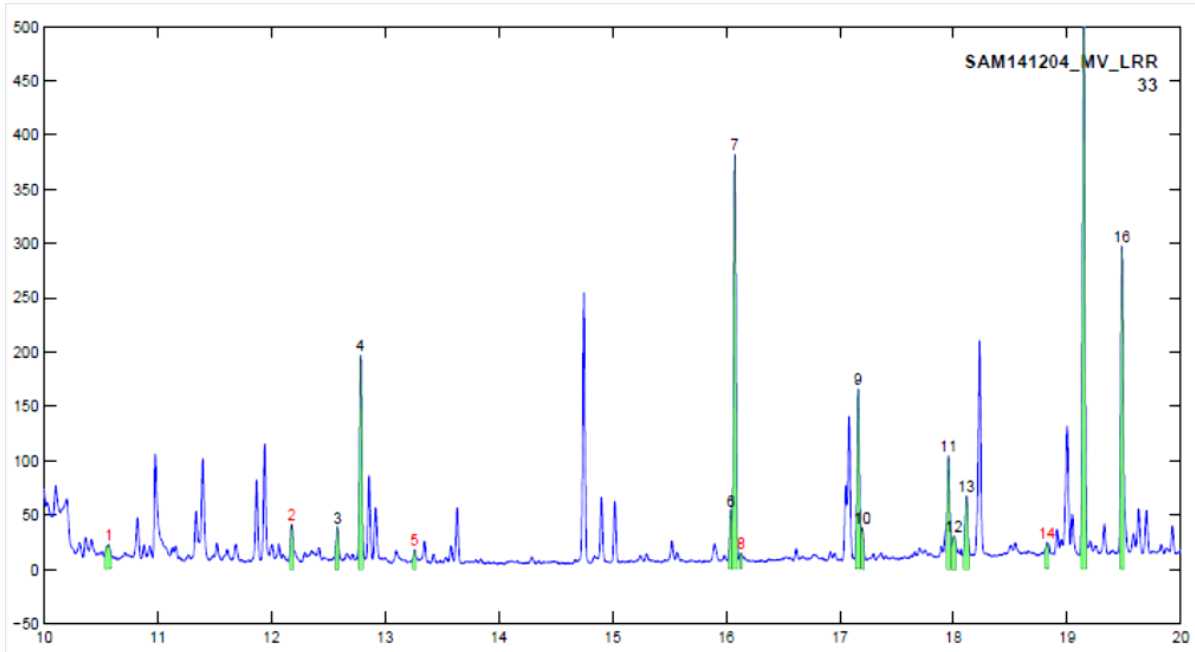
NMAA3406



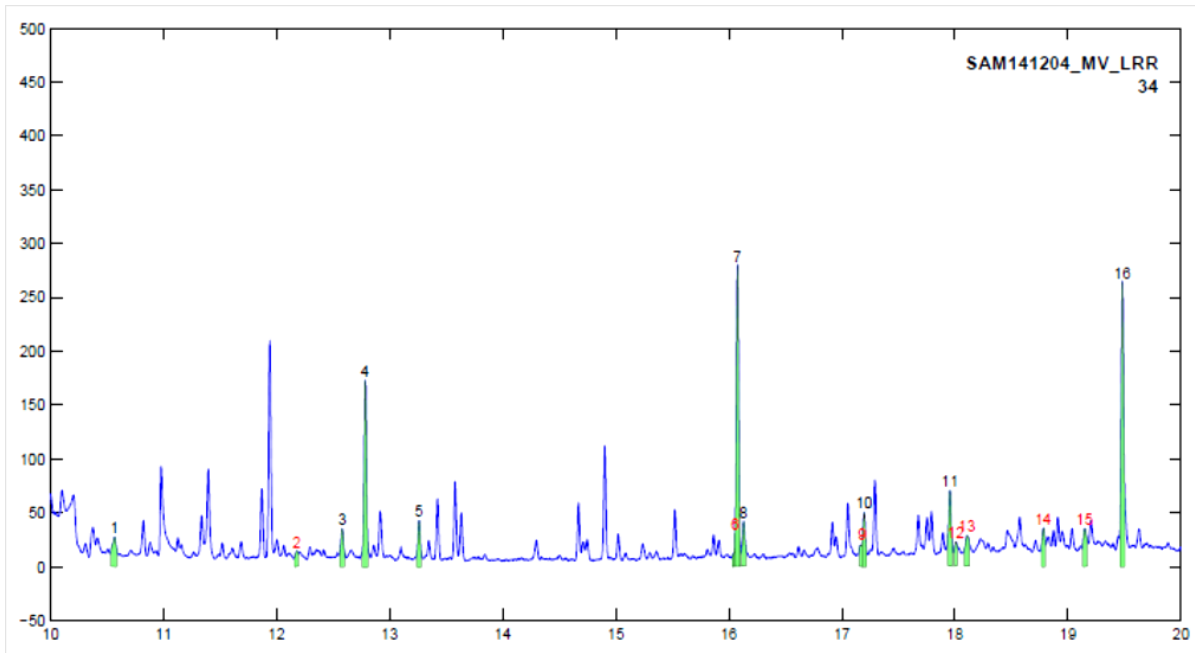
HNMAA3406



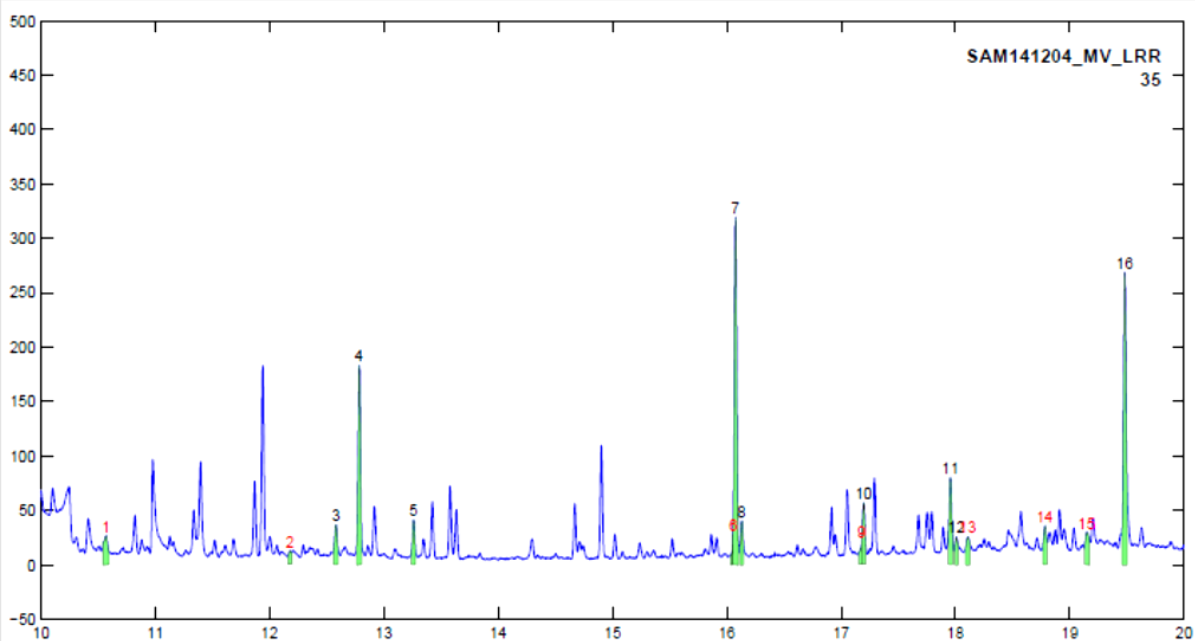
HNMAA3002



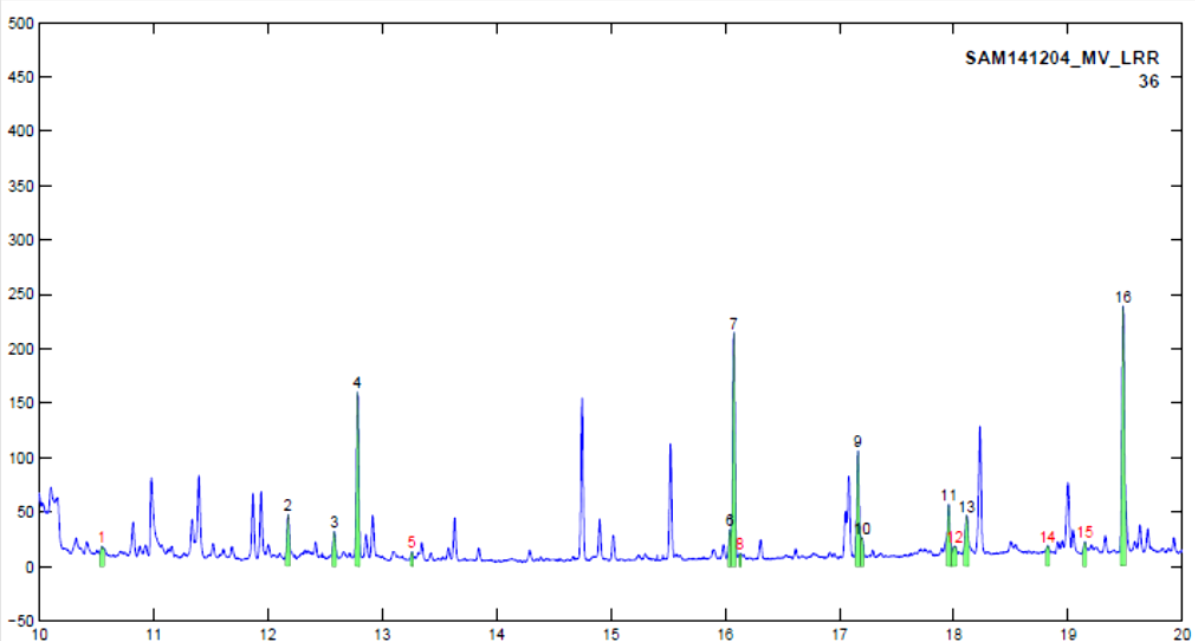
NMAI3406



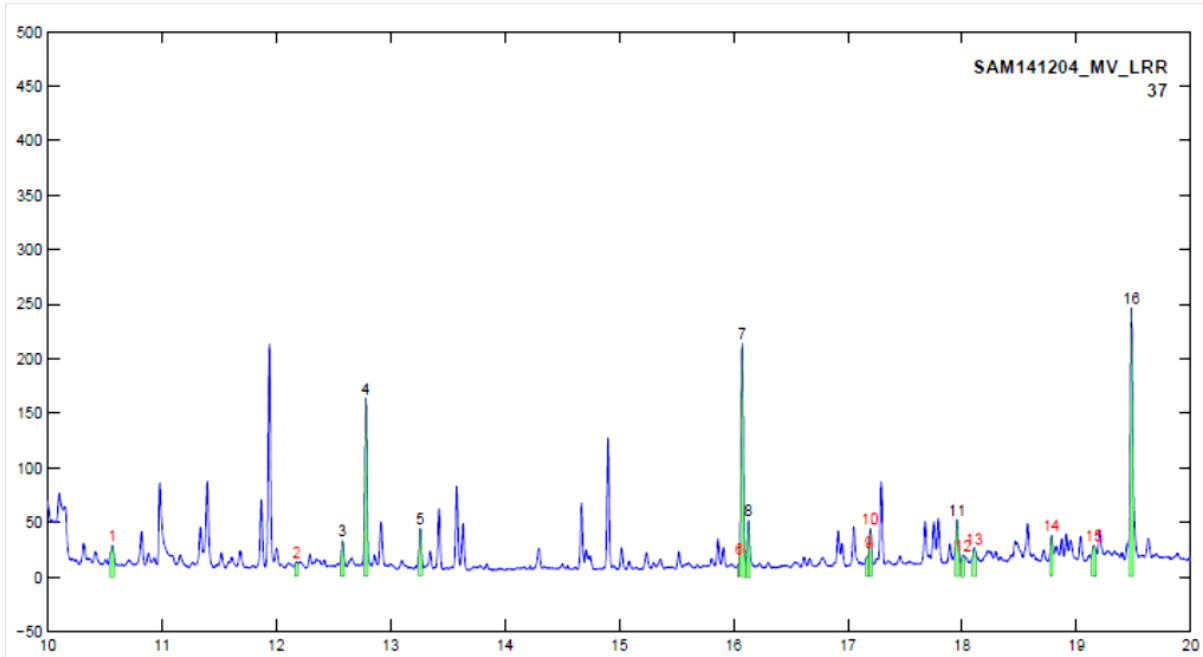
HNMAI3406



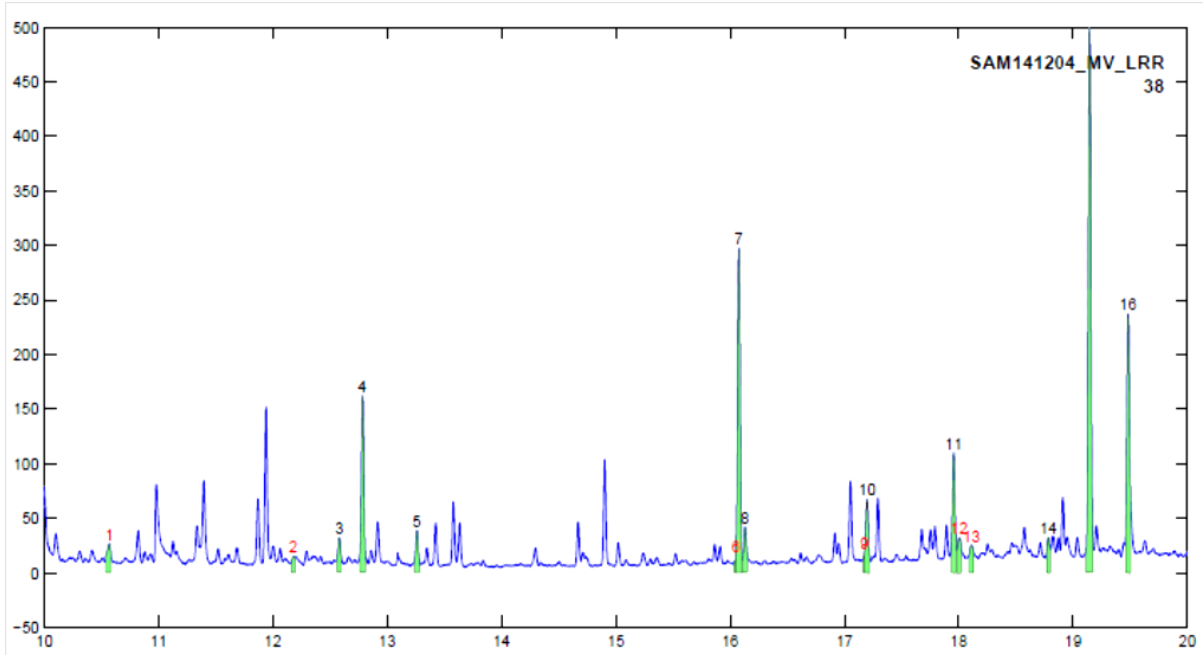
HNMAI3002



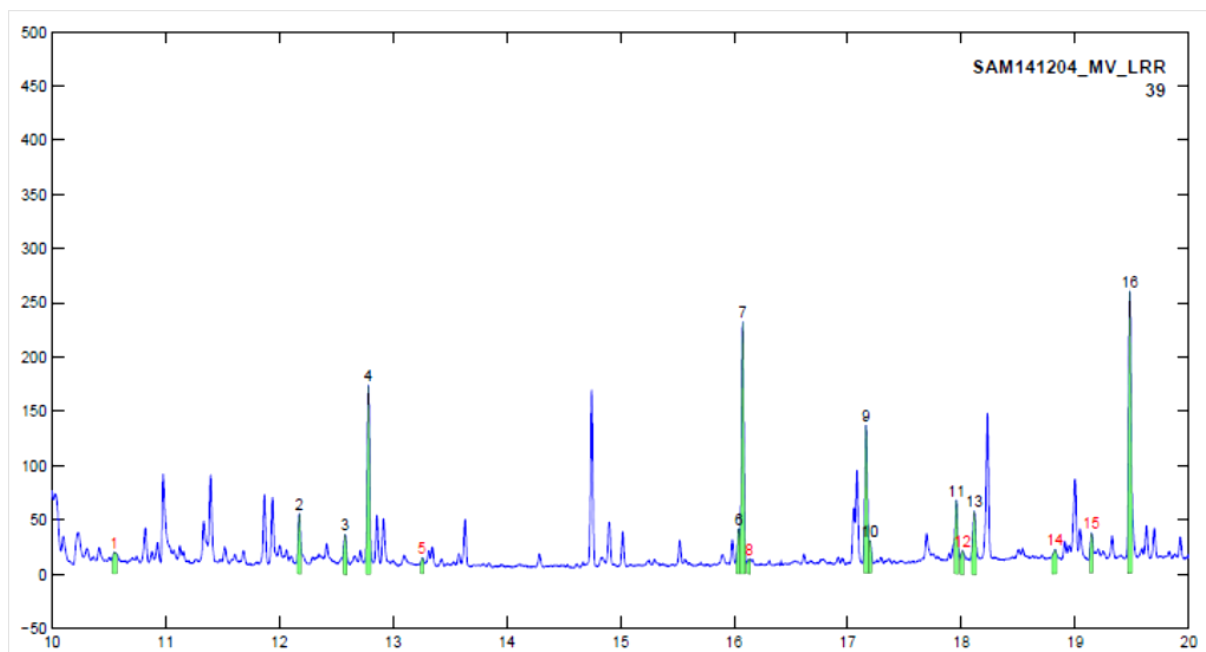
NMZA3406



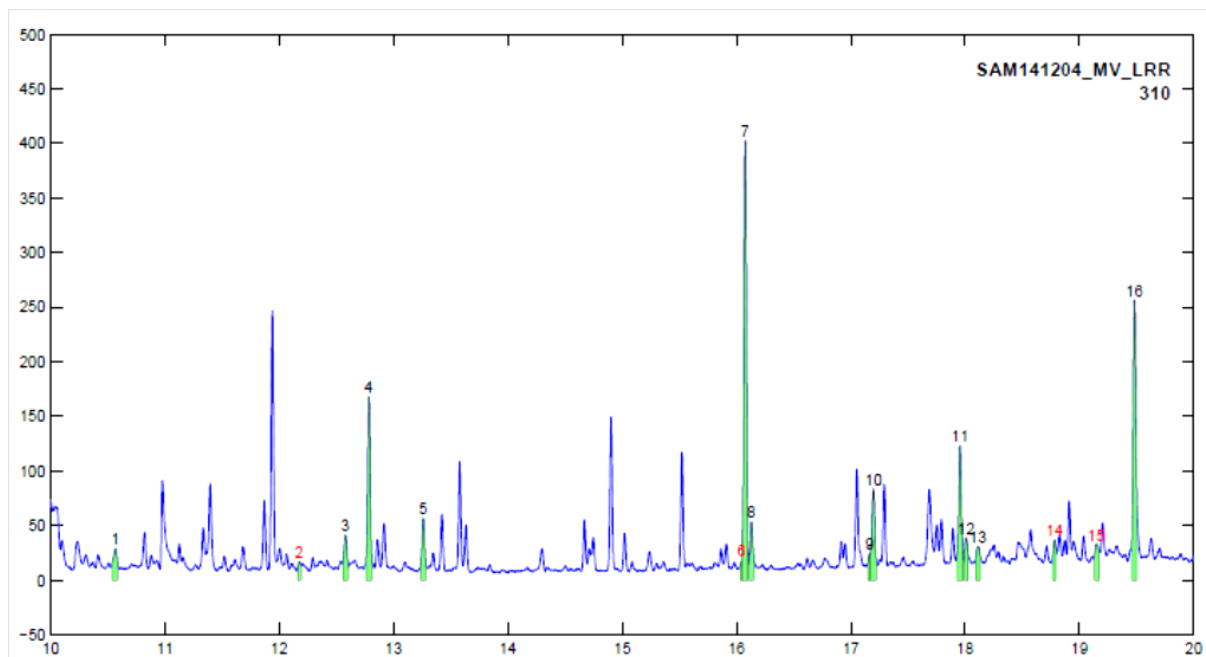
HNMZA3406



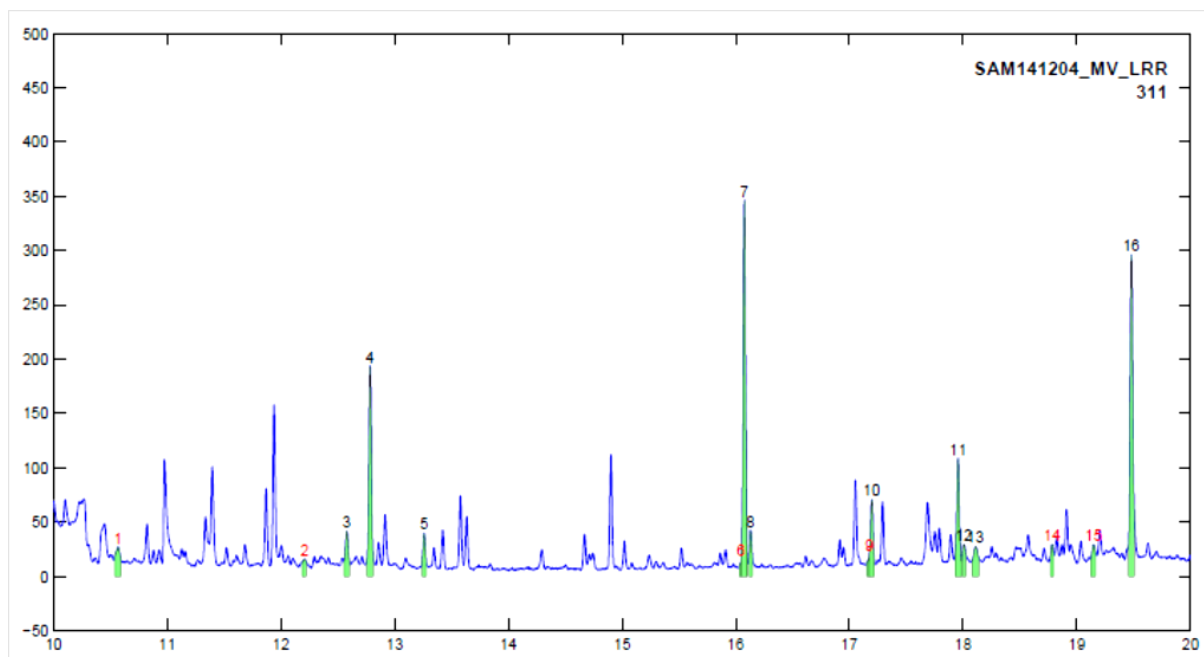
HNMZA3002



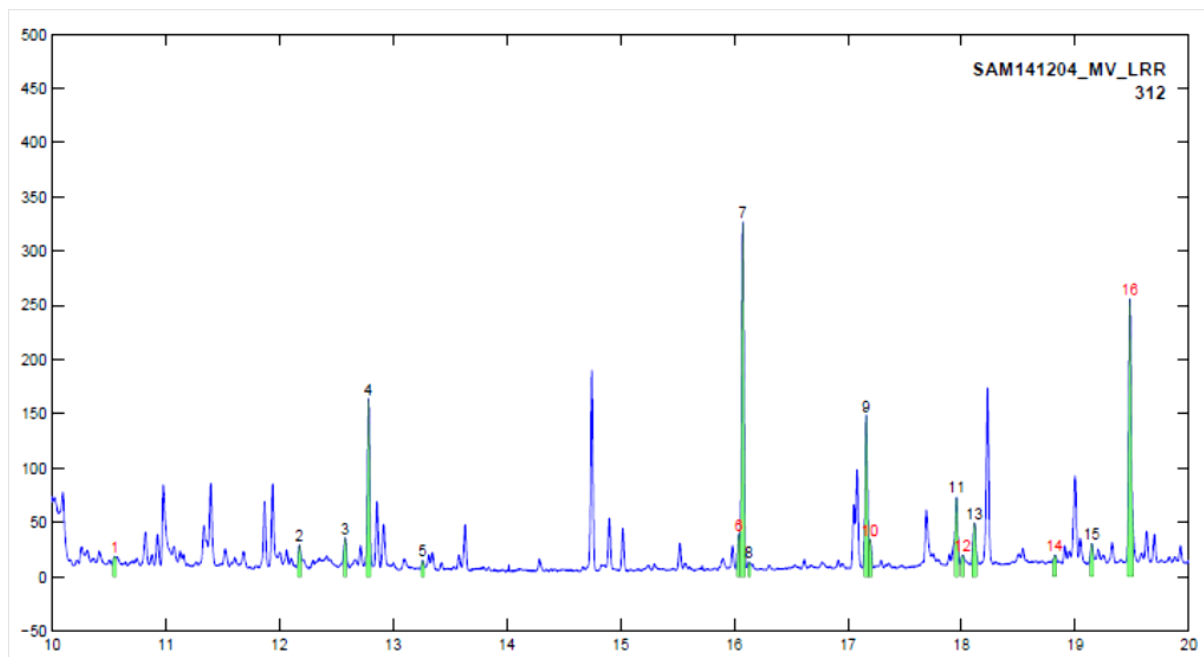
NMZR3406



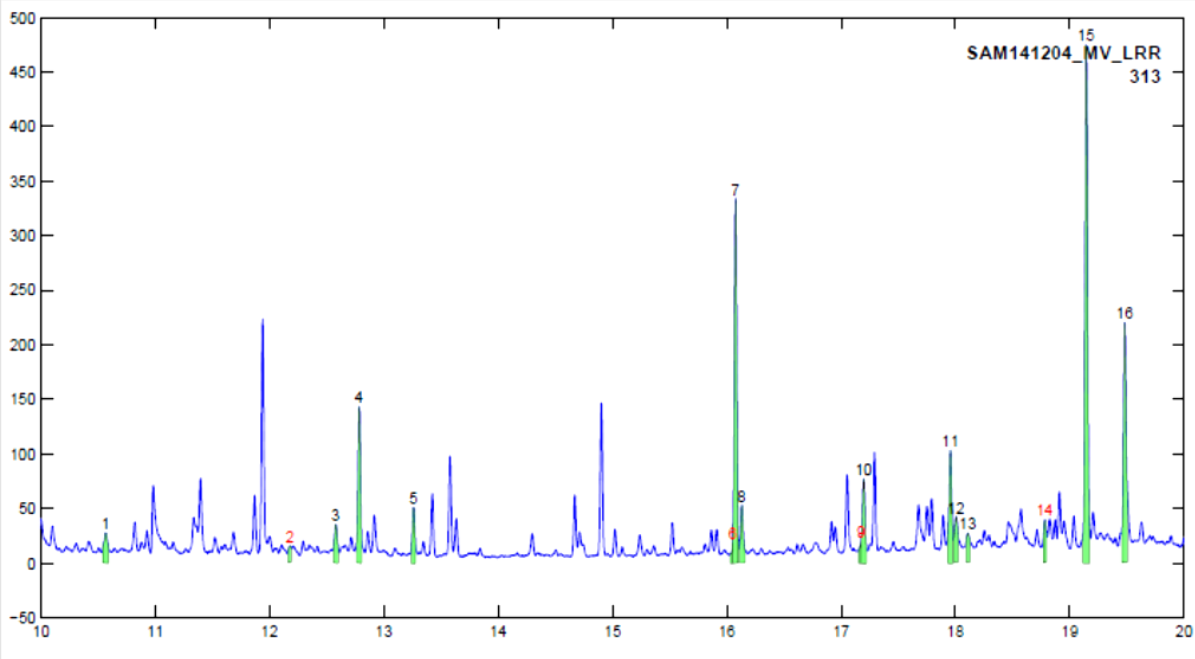
HNMRzr3406



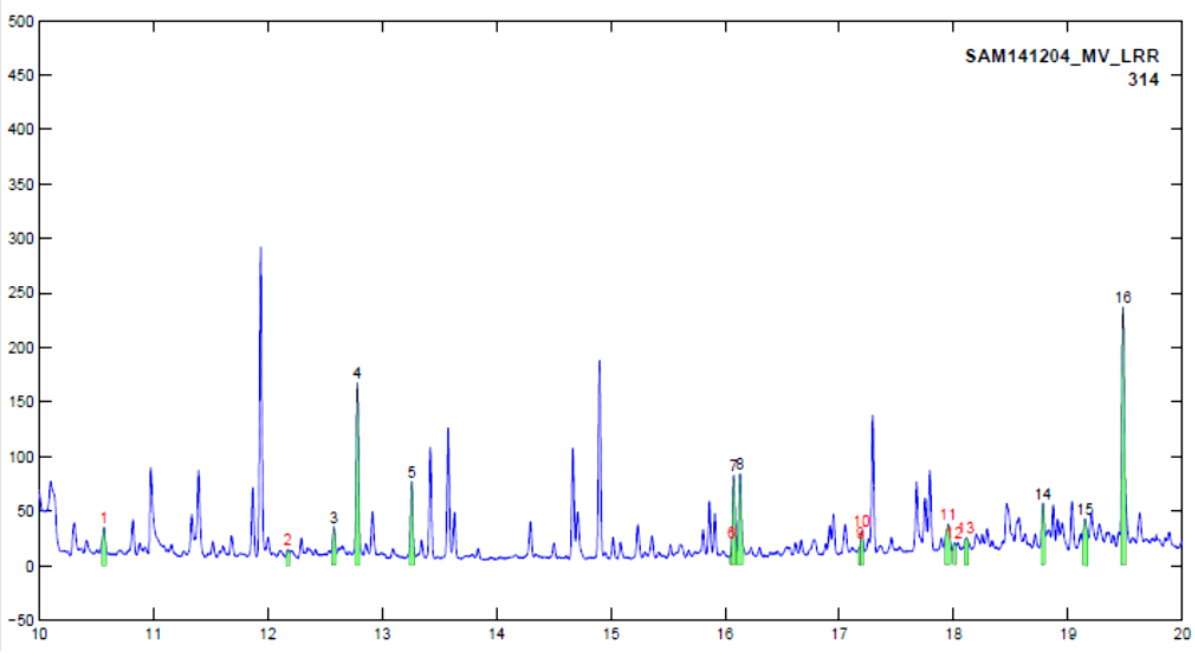
HNMRzr3002



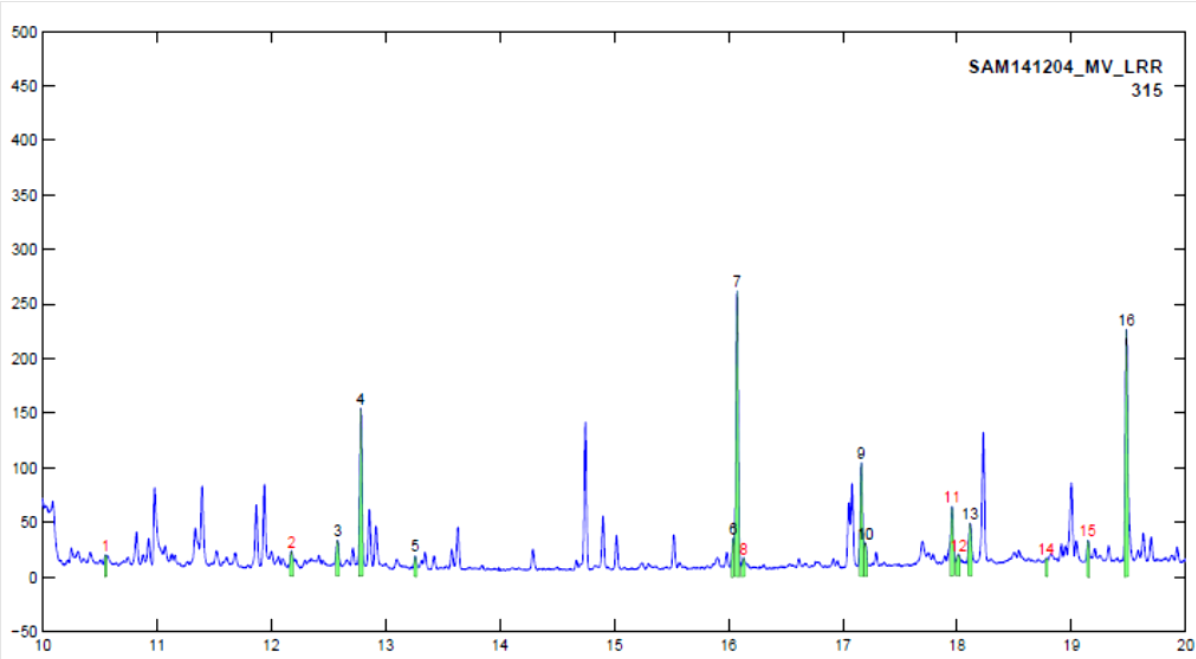
NMCA3406



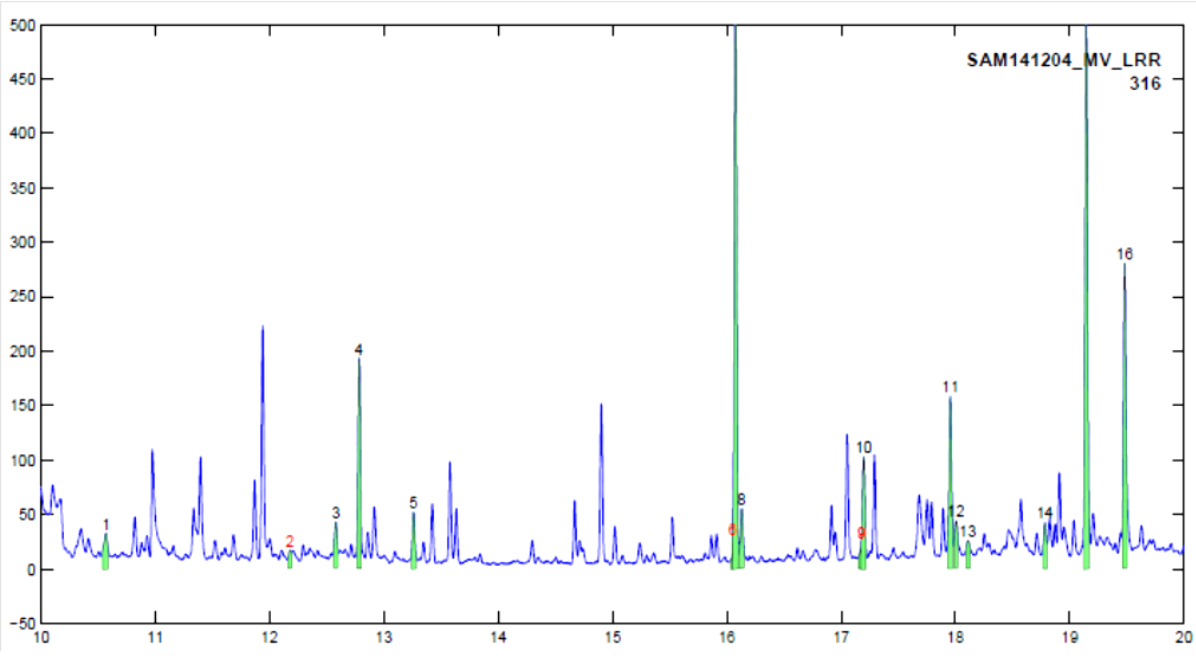
HNMCA3406



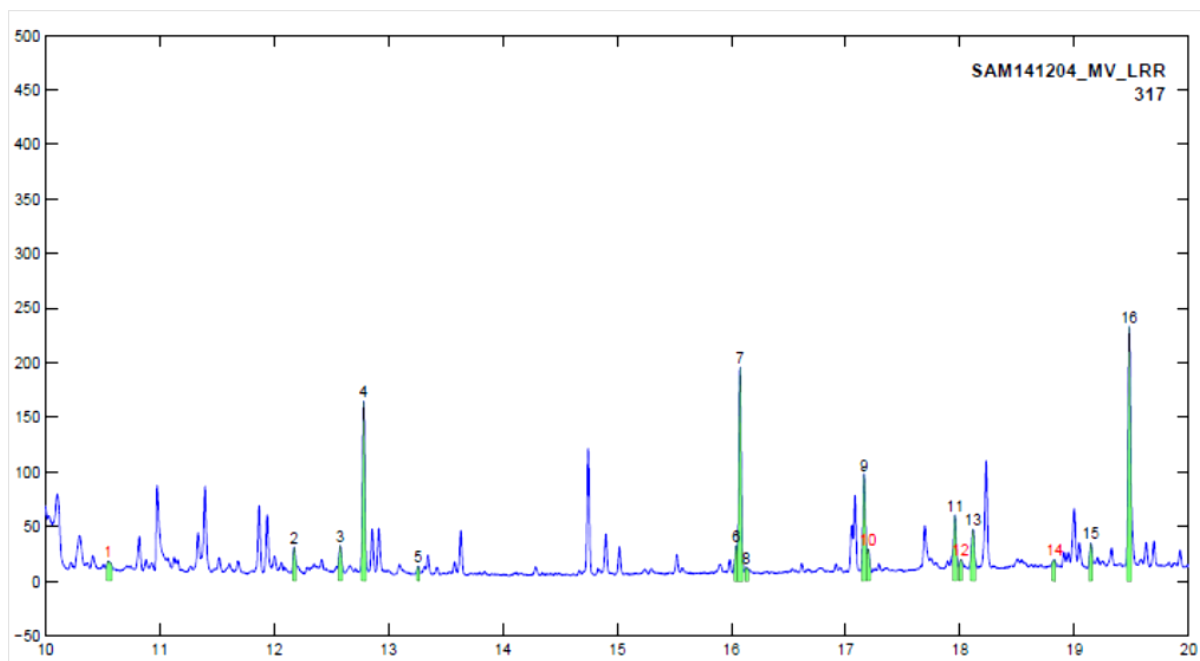
HNMCA3002



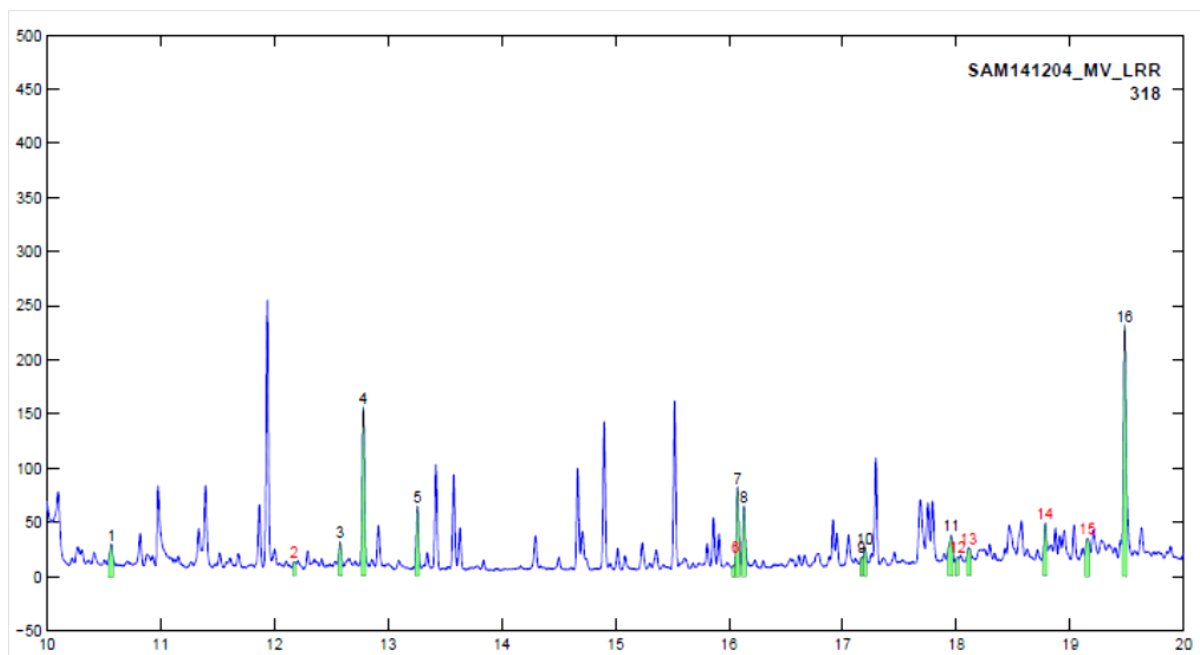
NMC3406



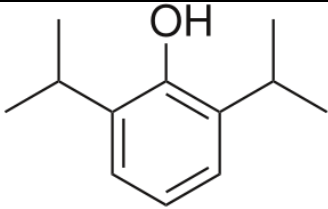

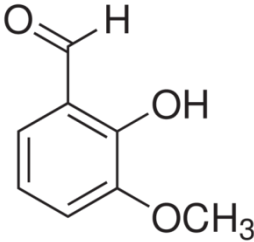
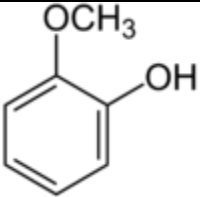
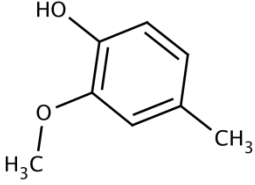
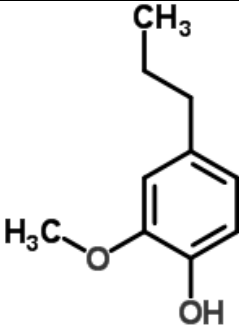
HNMC3406

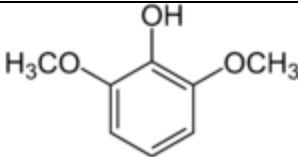
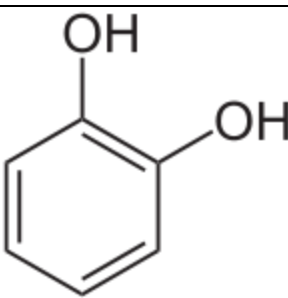
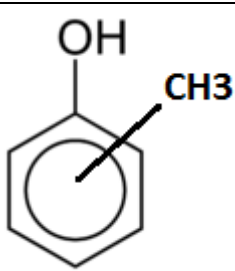
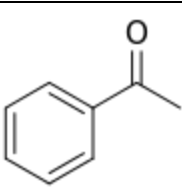
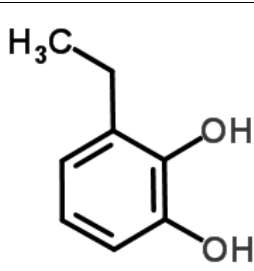
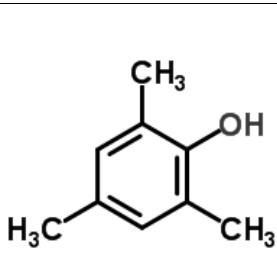


HNMC3002



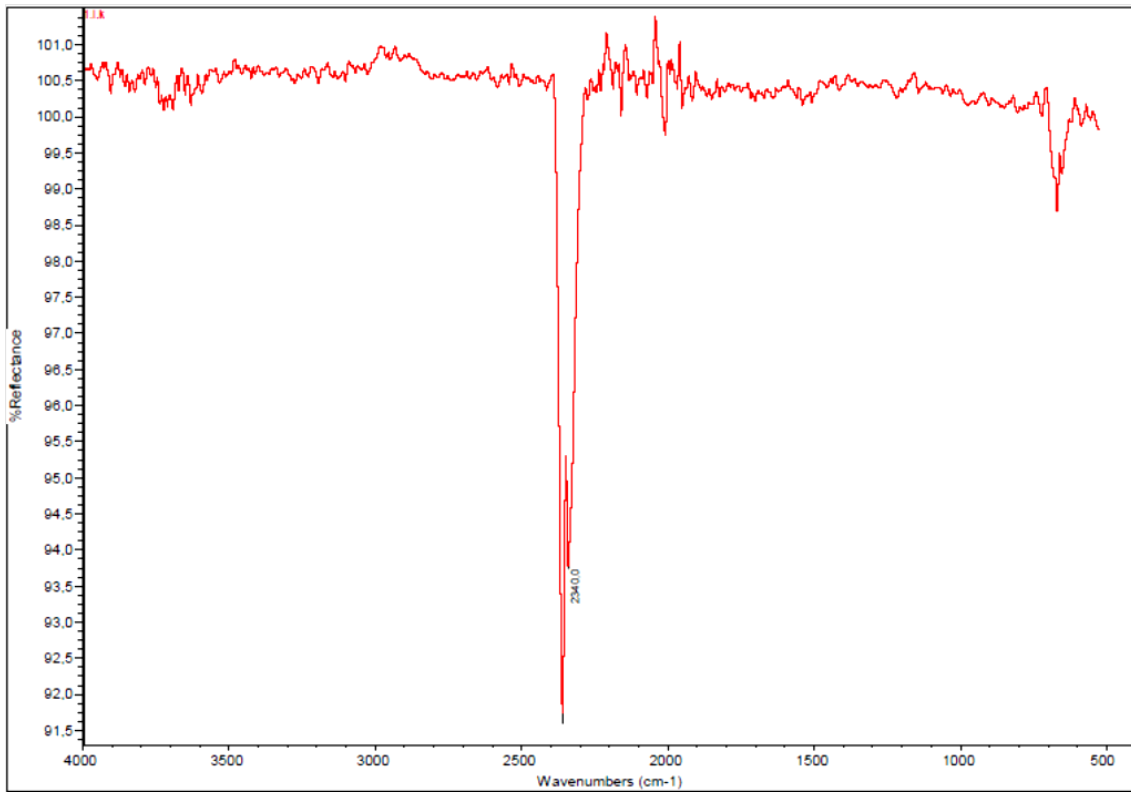
VEDLEGG E: Strukturformler for komponenter funnet ved GC-FID

Navn på komponent	Strukturformel
Propofol	
Fenol	
o-Vanilin	
Guaiacol	
Metylguaiacol	
Propylguaiacol	

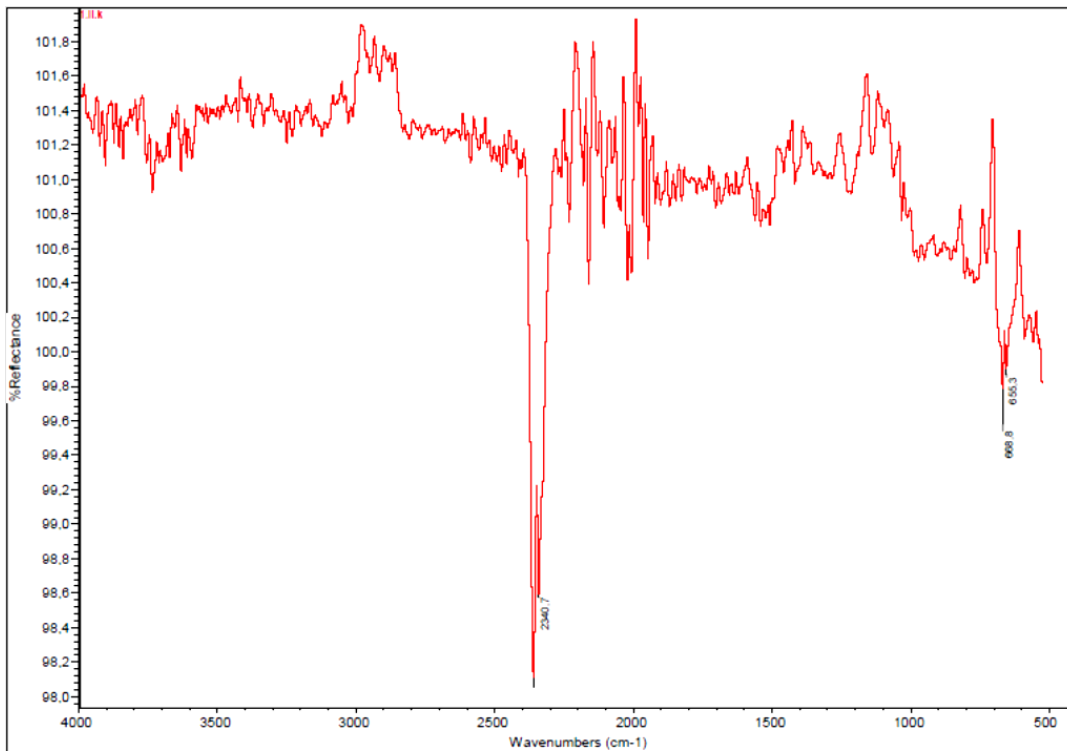
Syringol	
Catechol	
Kresol	
Acetofenon	
Etylcatechol	
Trimetylfenol	

VEDLEGG F: IR-spektre

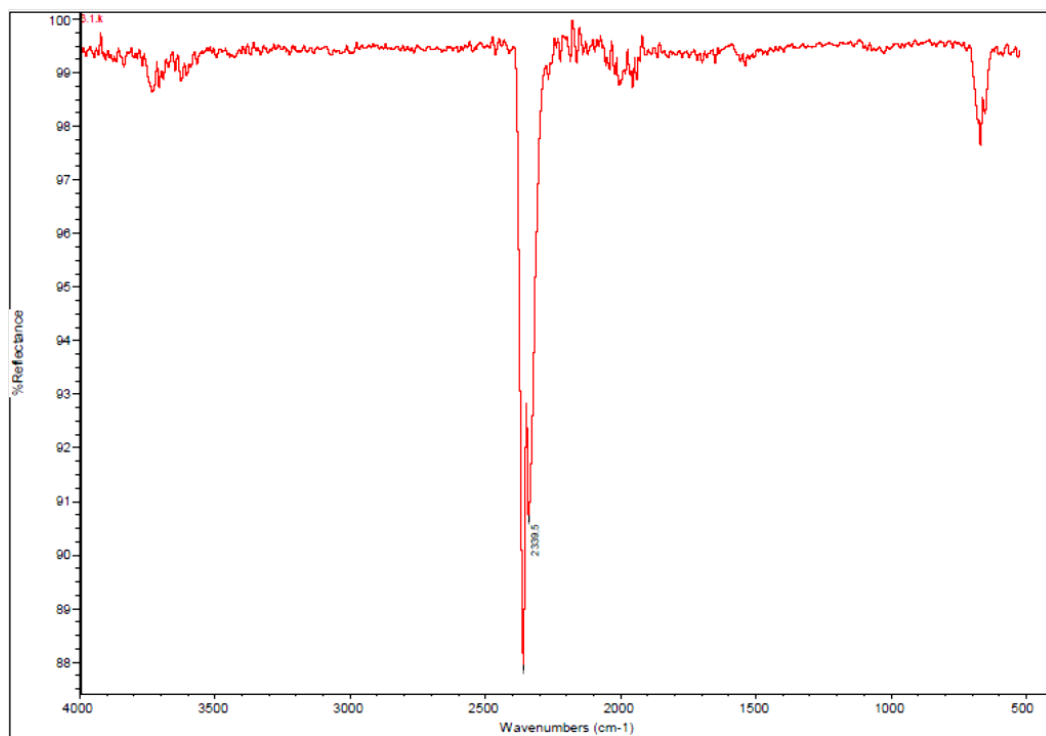
Blank3406



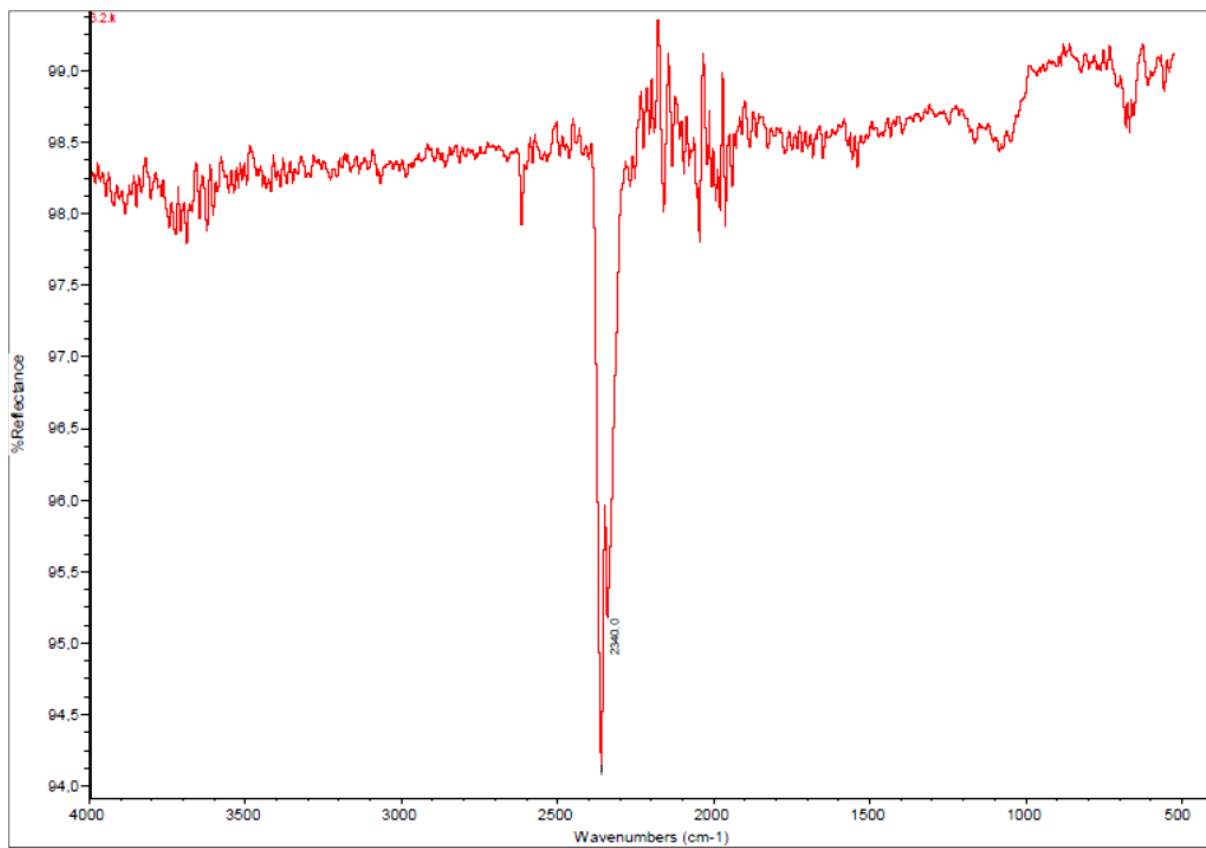
Blank3002



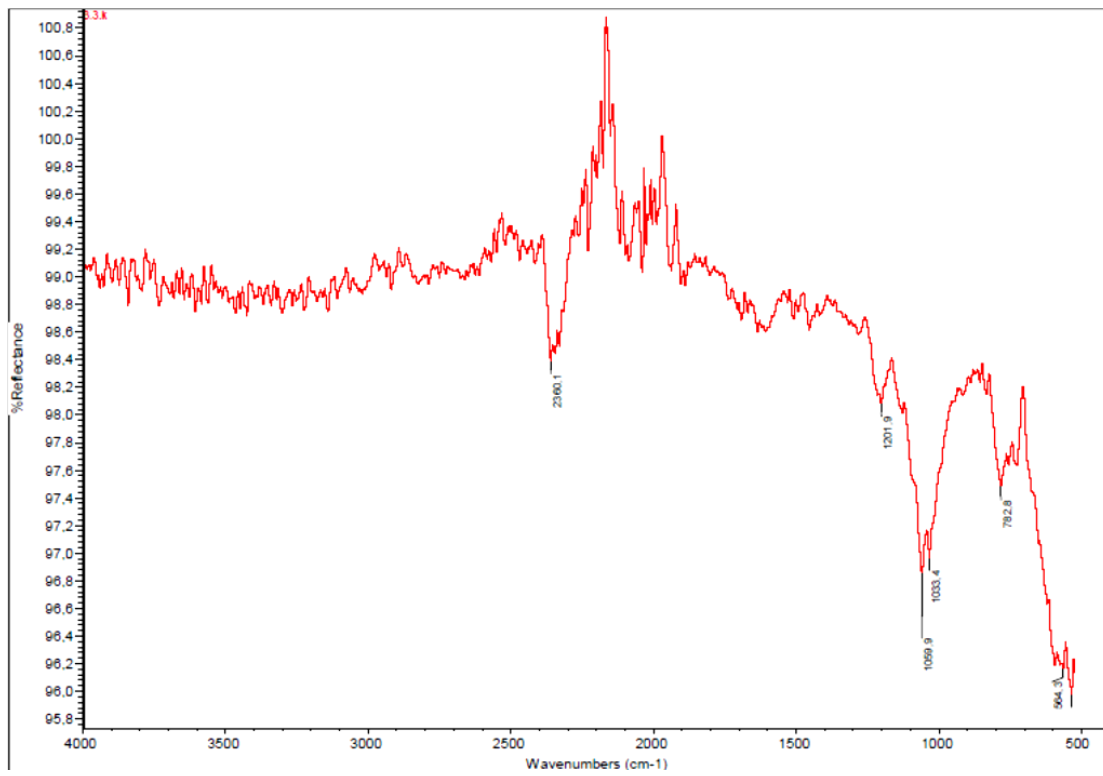
NMAA3406



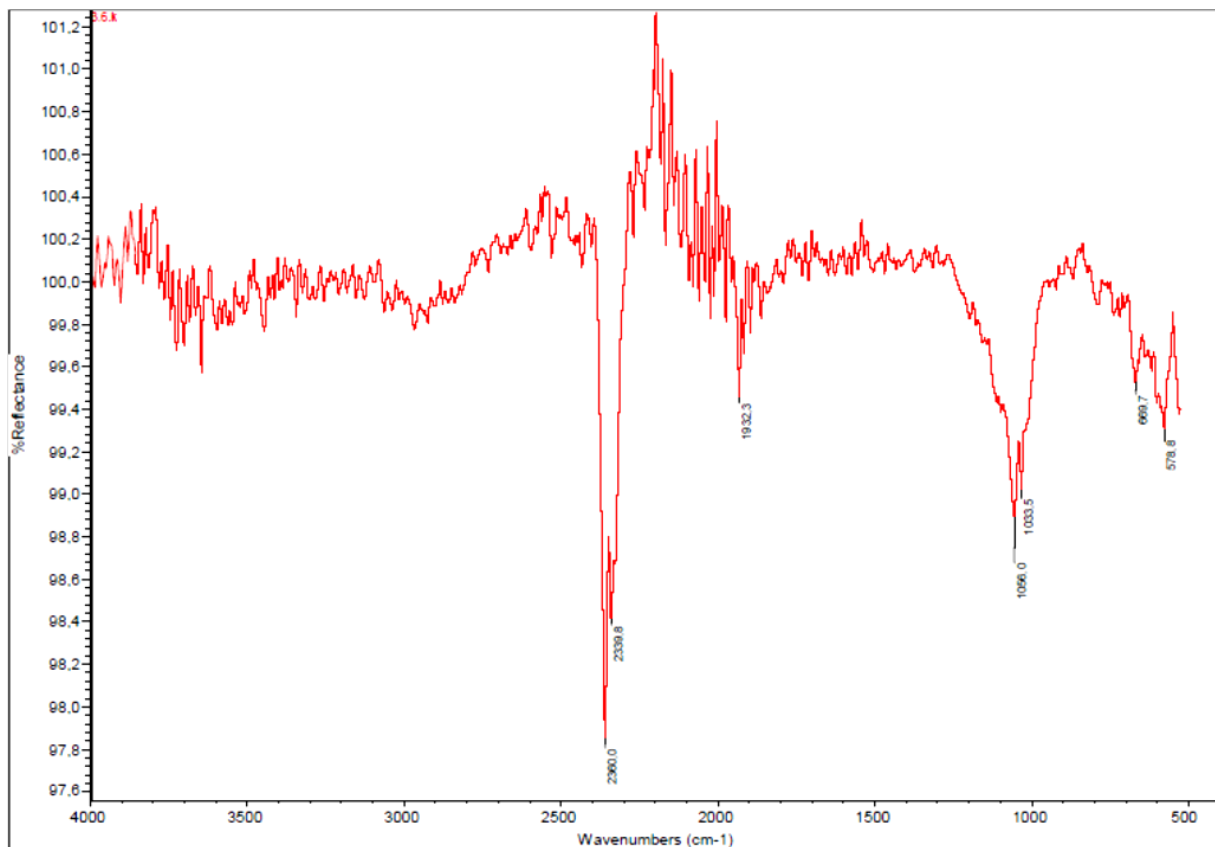
HNMAA3406



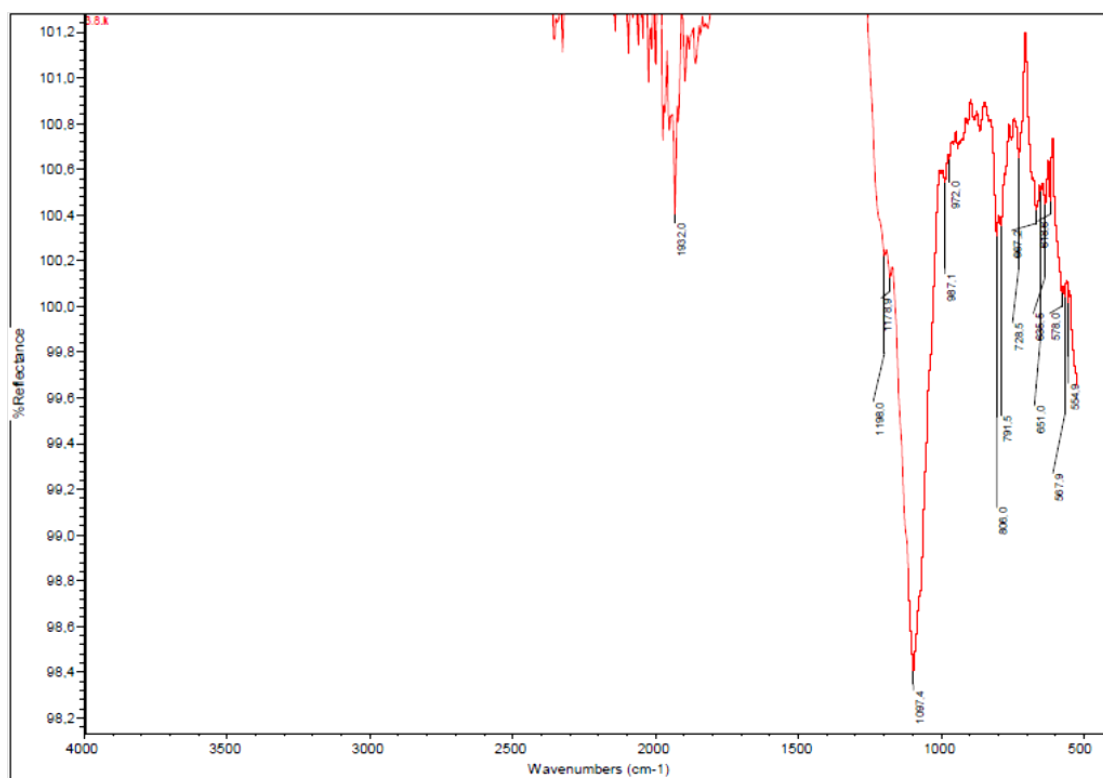
HNMAA3002



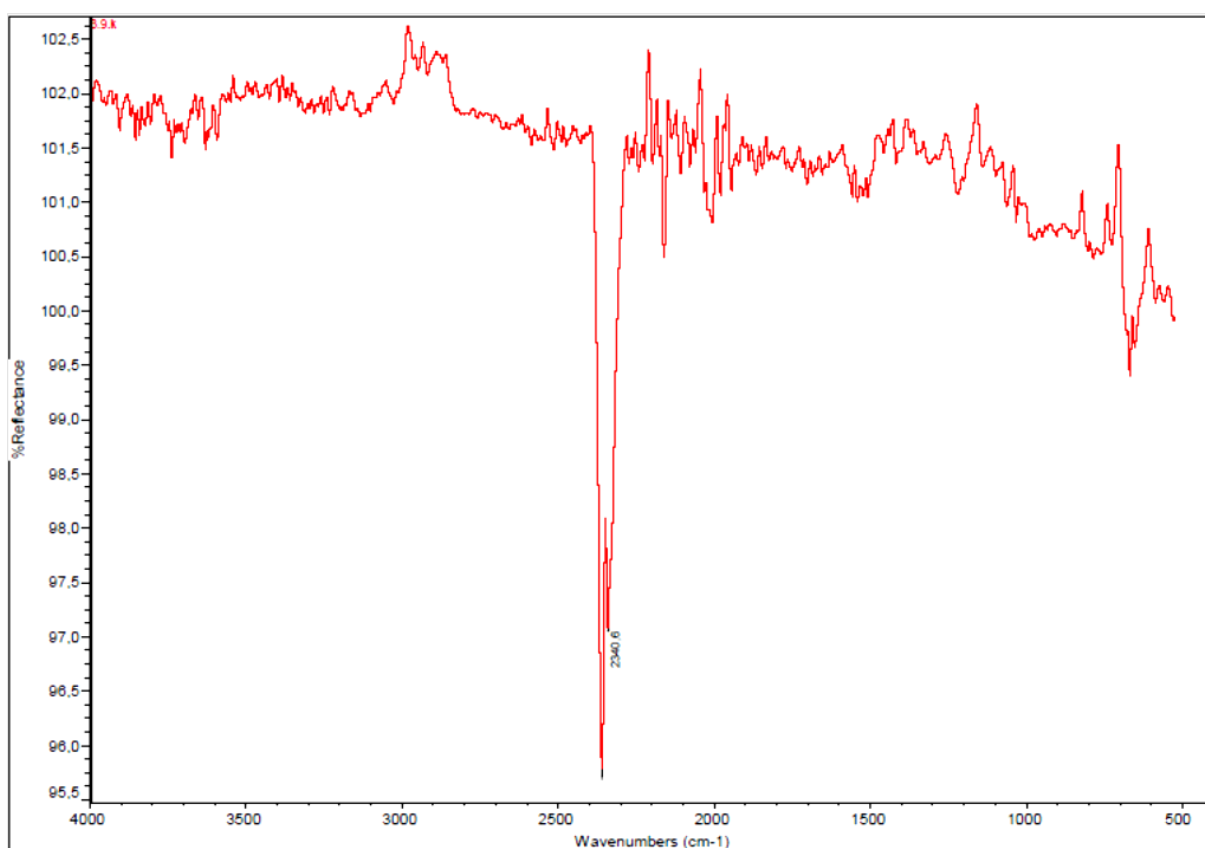
HNMAI3002



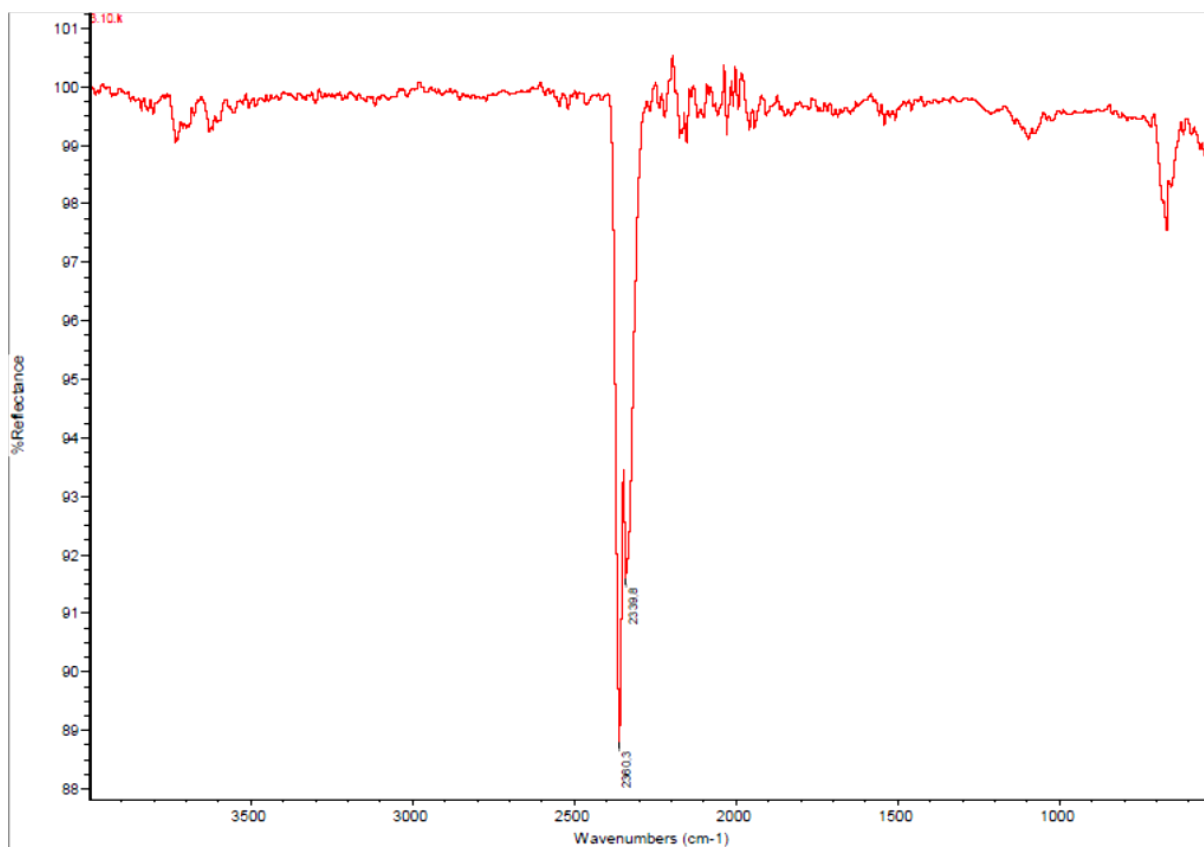
HNMZA3406



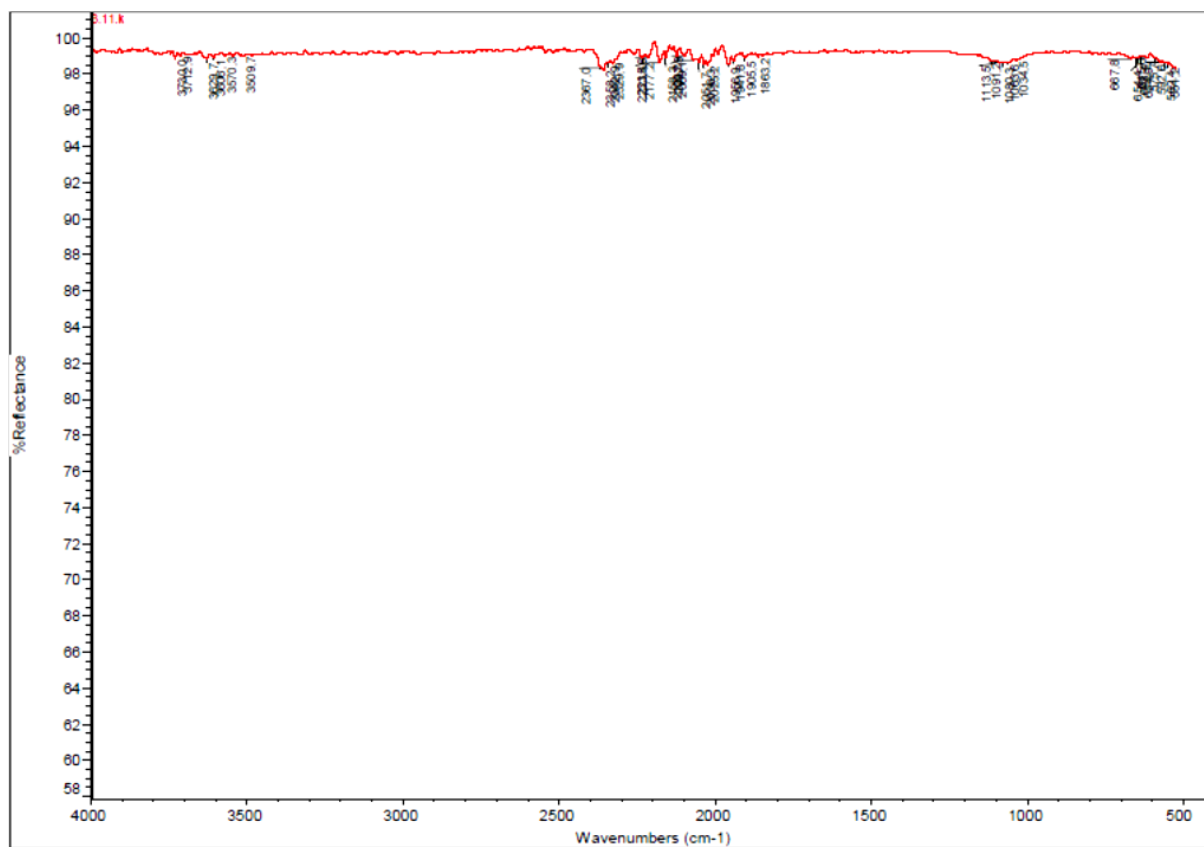
HNMZA3002



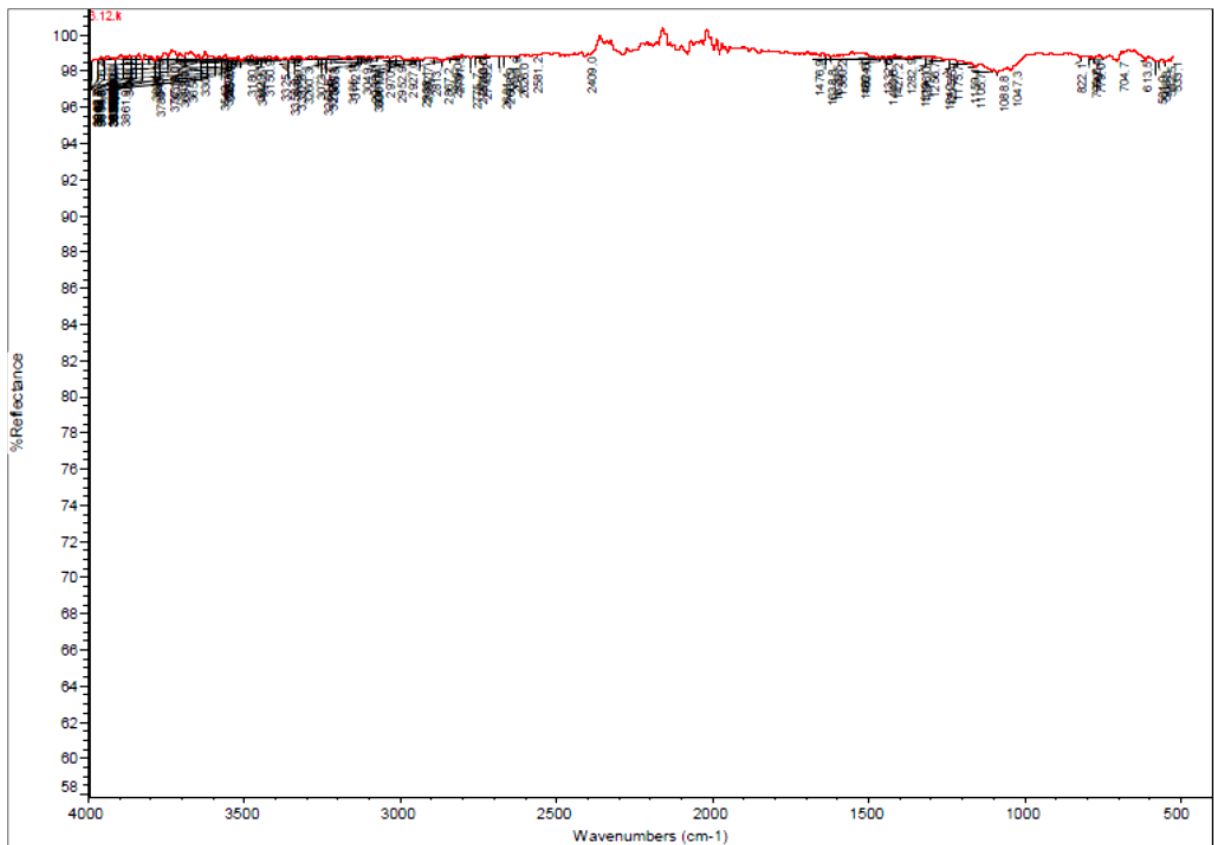
NMZr3406



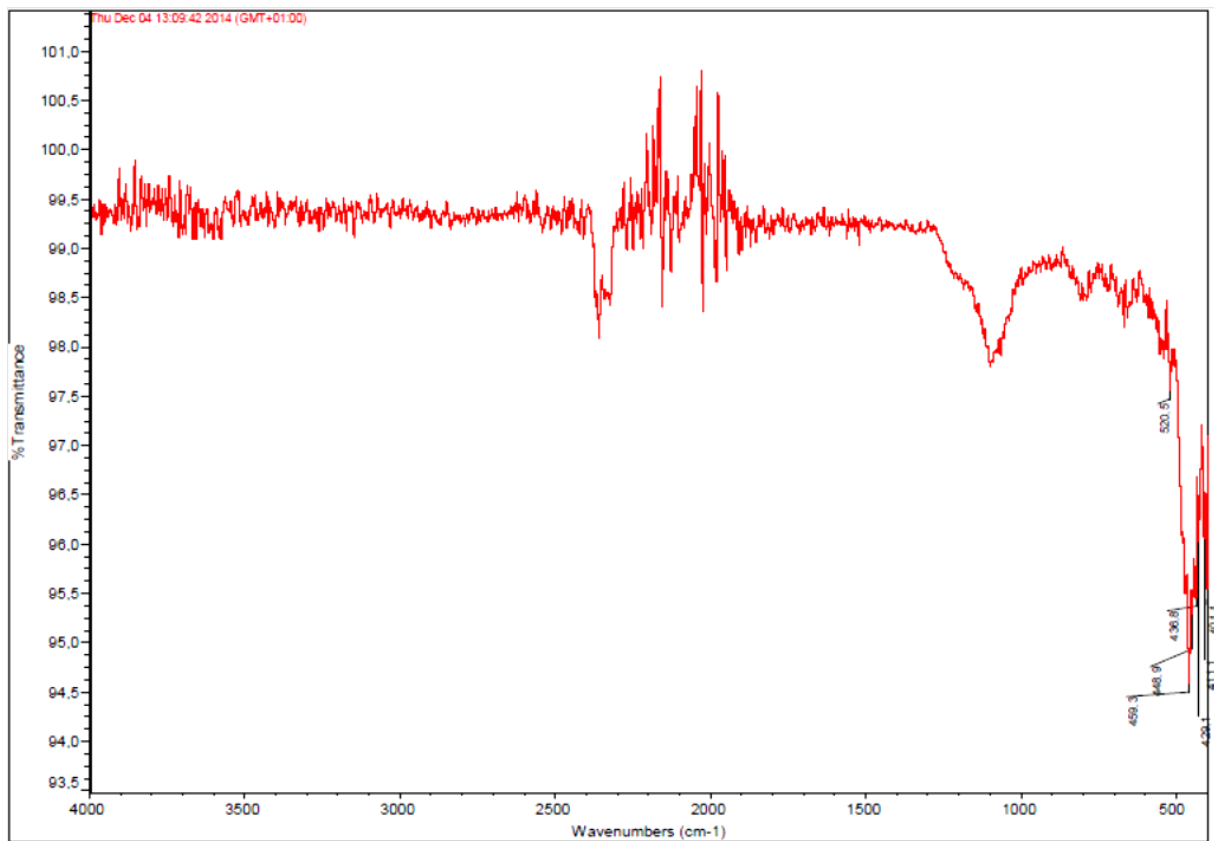
HNMZr3406



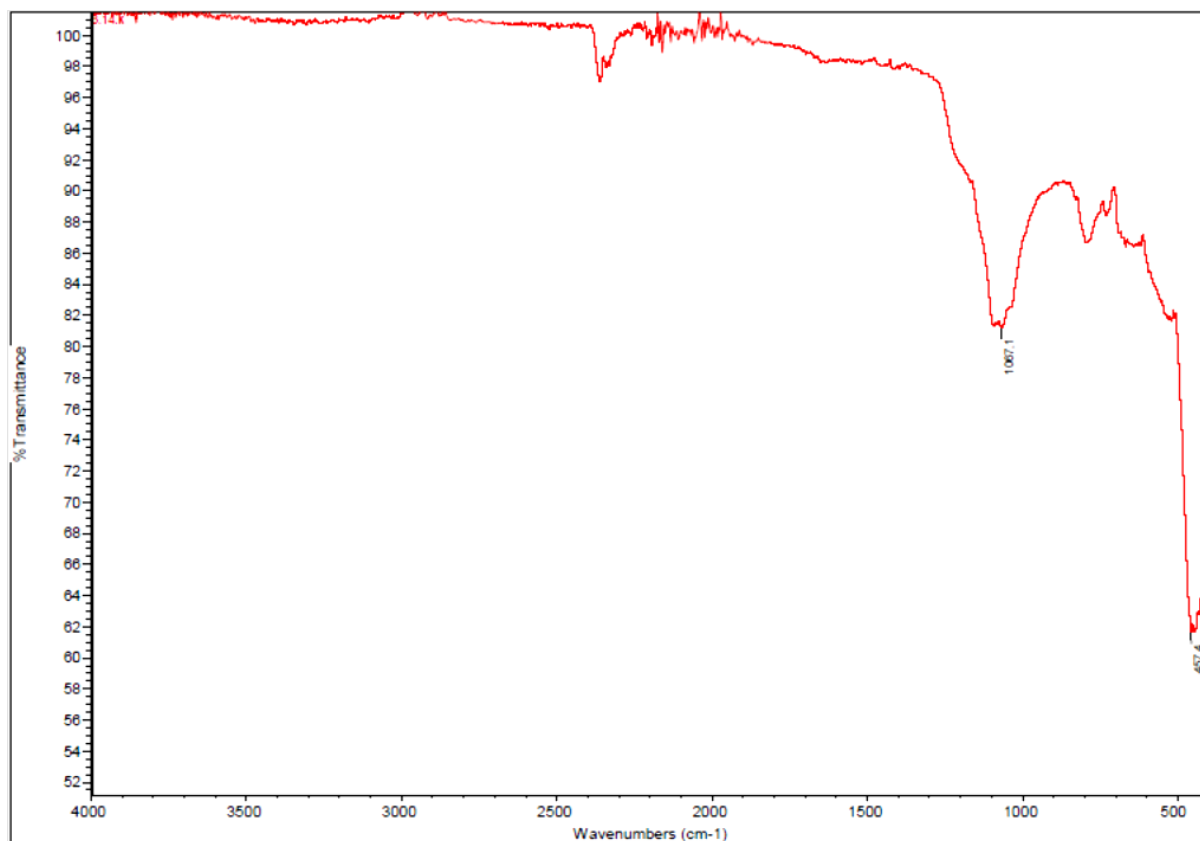
HNMZr3002



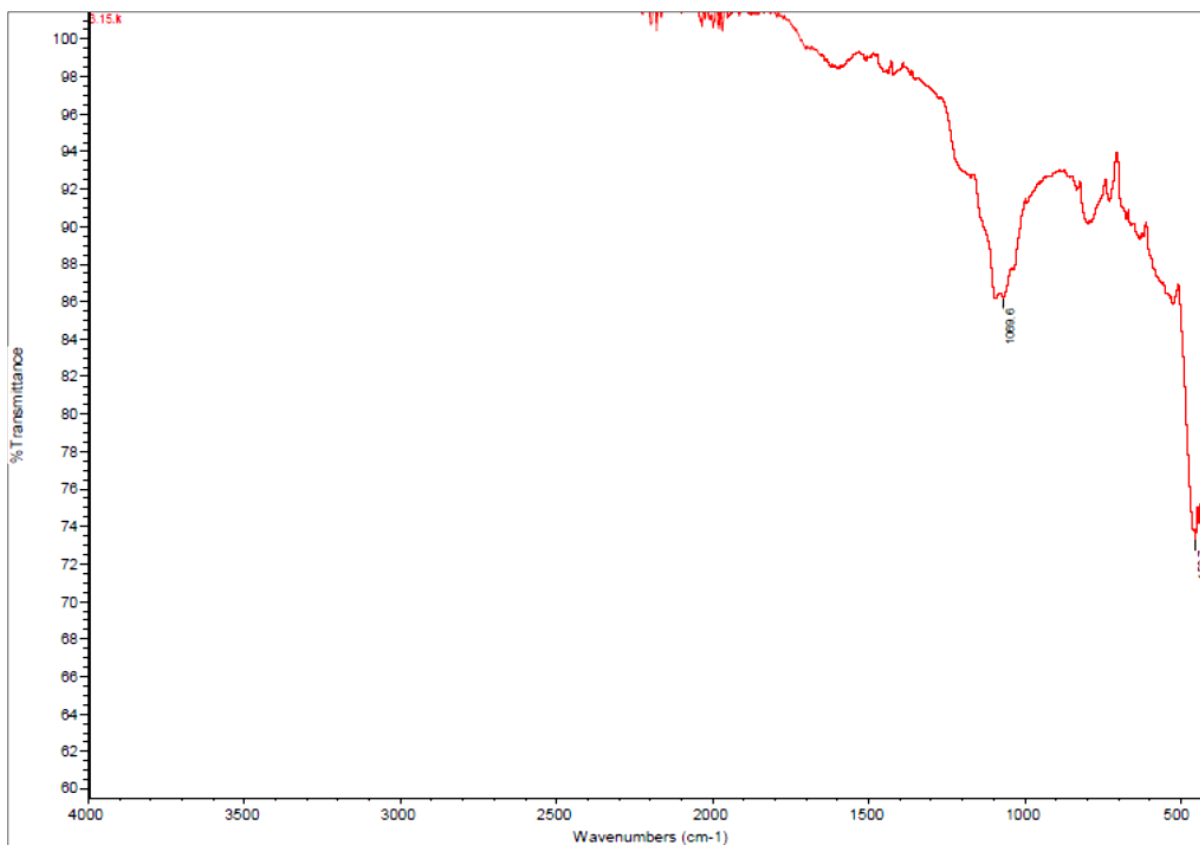
NMCA3406



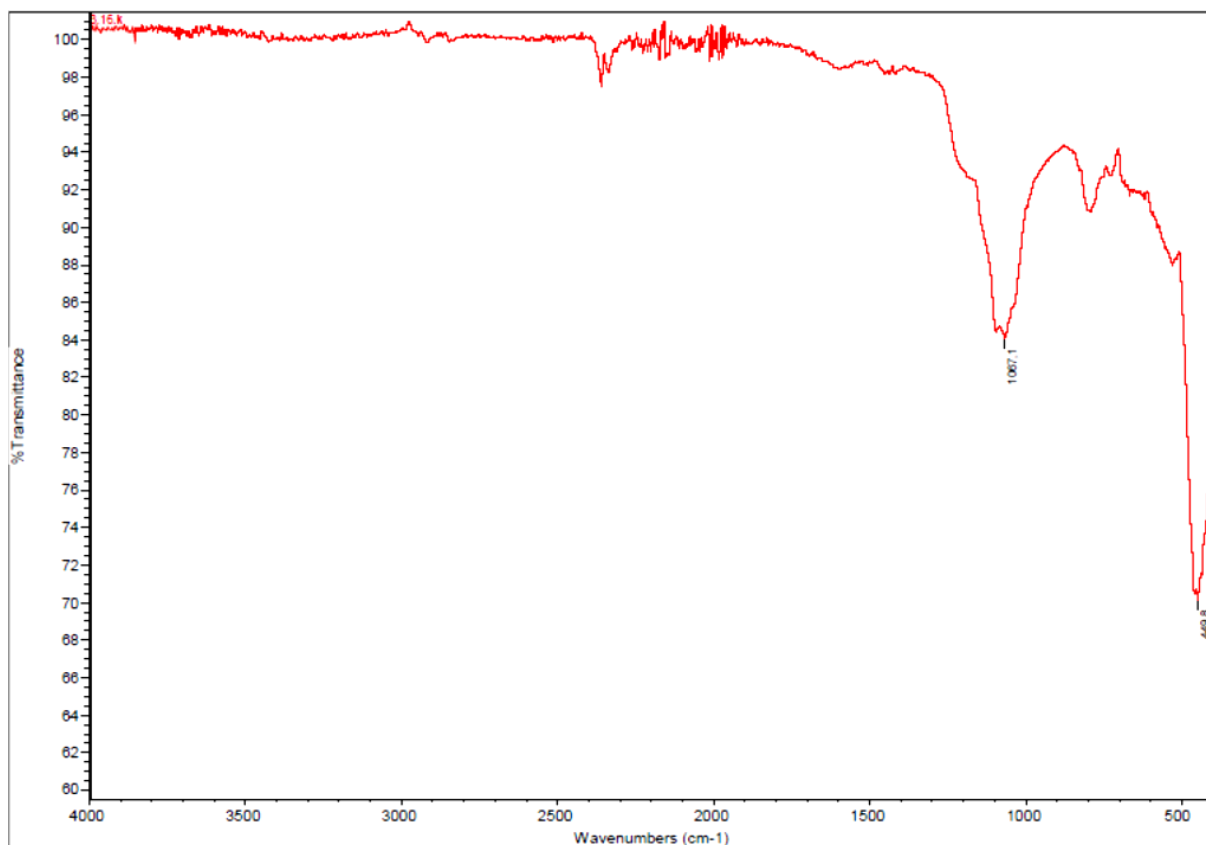
HNMCA3406



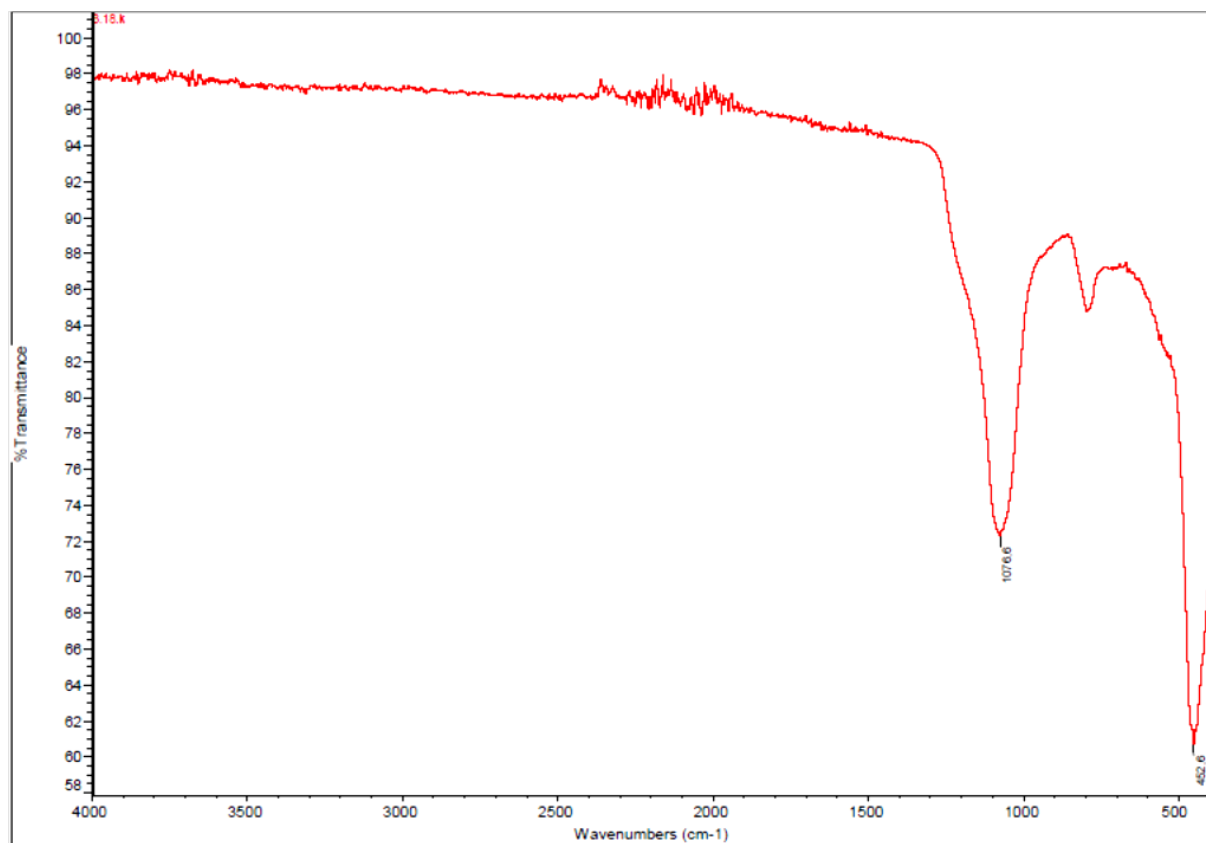
HNMCA3002



NMC3406



HNMC3406



HNMC3002

