

MASTEROPPGAVE I KJEMI

**KVANTITATIV ANALYSE AV
BIOOLJER FRA LTL-PROSESSEN VED
BRUK AV GC-FID**

Av:

Mari Hove Vogt

februar 2015



Kjemisk institutt

Universitetet i Bergen

Forord

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

Først og fremst vil jeg takke min veileder Tanja Barth for all hjelp og støtte gjennom denne oppgaven. Selv i tider hvor det så ut som om ingenting kom til å fungere, ga hun oppmuntring og hjelp på veien.

Jeg vil også takke Mikel Oregui for all veiledning og hjelp med lab arbeidet, og Terje Lygre og Svein A. Mjøs for lån og hjelp med GC-FID. Denne oppgaven hadde ikke vært mulig uten deres hjelp.

Jeg vil også gjerne takke Anne Vaag Eikeland, Ingrid Steen Kyrkjebø og Maria Steene Eriksen for hyggelige lunsjer og jentekvelder som har holdt motivasjonen oppe. I tillegg vil jeg takke Lene Renate Dyhring Rossebø for hjelp med Ltl-metoden, all oppmuntring underveis og mange koselige kaffepauser.

Jeg vil også takke Victoria Fossen Hansen og Lena Ingvaldsen for alle de lange kveldene vi har tilbrakt sammen, og all støtte dere har gitt meg underveis.

Til slutt vil jeg takke familien min. Jeg vil takke Pappa for hjelp med korrekturlesning og støtte under hele min tid som student. Jeg vil takke Mamma for all støtte og veiledning under oppturer og nedturer, som alltid har holdt motet mitt oppe. Jeg vil også takke mine to flotte søstre for alt de har gjort for meg gjennom årene.

Jeg har hatt en flott mastertid her på Kjemisk Institutt og lært masse av kloke og kunnskapsrike mennesker som jeg er glad for å kunne ta med meg videre.

Tusen Takk

Forkortelser

I.S.	Intern Standard
R.I.S.	Reaktiv Intern Standard
DCM	Diklormetan
MeOH	Metanol
FID	Flammeioniseringsdetektor
GC	Gaskromatografi
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FT	Fischer-Tropsch
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries
CCS	Karbonfangst og –lagring (Carbon Capture and Storage)
Ltl	Lignin-to-liquid

Sammendrag

Etter hvert som energiresurser minker og klima endres, blir det nødvendig med en ny fornybar energikilde som ikke tilfører nytt CO₂ til atmosfæren, er kompatibel med nåtidens bilmotorer, samt ikke konkurrerer med matproduksjon. Lignocellulose er det fornybare materialet det finnes mest av, og lignin (en av tre hovedkomponenter i lignocellulose) er et biprodukt fra f.eks. papirindustrien.

I biomassegruppen til Tanja Barth på kjemisk institutt, UiB har det blitt utviklet en metode for å omgjøre lignin til fornybart drivstoff, denne prosessen kalles Lignin-to-liquid (Ltl). Ltl-prosessen er relativt lik rask pyrolyse, men gir betydelig lavere O/C forhold, og høyere H/C forhold. Denne biooljen er også blandbar med eksisterende fossilt drivstoff.

I denne oppgaven blir en metode for kvantitativ analyse av disse biooljene med GC-FID utviklet og validert. Behovet for derivatisering av biooljene før analyse bestemt. Utbytte av et utvalg av essensielle komponenter blir studert, og de beste tids- og temperaturbetingelser for Ltl-prosessen, samt best mulig katalysator er evaluert. Visse komponenter har også vist seg å ha høy verdi som rene kjemikalier (f.eks. *o*-vanilin og propofol), beste betingelser for disse stoffene blir også studert.

Det er påvist at derivatisering var nødvendig for å få korrekte relative utbytter av komponentene. Det er også bestemt at 300 μL BSTFA var nødvendig per mg bioolje. Reaksjonsbetingelsene i for produksjon av oljer som er analysert varierte fra 300 til 380 °C, og 2 til 10 timer.

Det ble oppdaget at gjennomsnittlig best relative utbytte av de undersøkte av komponentene ble funnet i de ukatalyserte biooljene og biooljene laget med rhodiumkatalysator. Best relativt utbytte forekom også i hovedsak i biooljene laget med 2 timers oppholdstid.

Det ble også funnet at biooljene produsert ved 300 °C og 2 timer ga best drivstoffkvalitet, med lavt innhold av komponenter med høyt oksygen til karbonforhold, og høyt innhold av komponenter med høyt hydrogen til karbonforhold.

Best utbytte av de verdikende komponentene *o*-vanilin og propofol ble funnet i de ukatalyserte biooljene laget ved 380 °C og 2 timer.

Innholdsfortegnelse

1. Innledning og teori	13
1.1. Fornybare drivstoff.....	13
1.1.1. Peak oil	15
1.1.2. Første generasjons fornybart drivstoff.....	17
1.1.3. Andre generasjons fornybart drivstoff.....	19
1.1.4. Konvertering av biomasse	21
1.1.5. Lignocellulosisk bioraffineri.....	22
1.1.6. Alternative klimaløsninger	24
1.2. Lignin-to-liquid metoden (Ltl-metoden).....	26
1.3. Verdiøkende kjemikalier fra biomasse	32
1.4. Formål.....	33
2. Metode og Materiale	33
2.1. Materiale	33
2.1.1. Pyrolyse/solvolyse	33
2.2. Gasskromatografi	35
2.2.1. Kapillær Gasskromatografi	35
2.2.2. Split/splitless-injeksjon.....	36
2.2.3. Kapillær kolonne.....	36
2.2.4. Flammeionisasjonsdetektor (FID).....	37
2.2.5. Kvantifisering av analytt med GC-FID.....	37
2.3. Multipl regresjonsanalyse	42
2.4. GC-MS analyse.....	42
2.5. Derivatisering av fenoler	43
2.5.1. Silylering	43
2.6. Metodeutvikling	44
3. Eksperimentelt	47
3.1. Metodebeskrivelse for tillaging av standardløsninger.....	47
3.1.1. Løsemiddel med I.S. for standardløsninger.....	47
3.1.2. Lagerløsning.....	47
3.1.3. Fortynningsløsninger	47
3.1.4. Tolkning av kromatogram.....	47
3.2. Metode for prøveopparbeidelse	48
3.2.1. Løsemiddel med I.S.....	48

3.2.2.	Fortynning av olje	48
3.3.	Derivatisering	48
3.3.1.	Tillaging av standarder til bruk med derivatiserte prøver	48
3.3.2.	Metodebeskrivelse for tillaging av derivatiserte prøver	48
3.4.	Derivatisering med reaktiv I.S.	49
3.4.1.	Tillaging av standarder til bruk med derivatiserte prøver med reaktiv I.S.	50
3.5.	Bytte av kolonne	50
4.	Resultat	51
4.1.	Tilpassing av metoden	51
4.1.1.	Kalibreringsligninger fra uderivatiserte standarder	51
4.1.2.	Kalibreringsligninger fra derivatiserte standarder	54
4.2.	Reaktiv I.S.	62
4.2.1.	Standarder med R.I.S.	62
4.3.	Ny kolonne	64
4.4.	Uderivatiserte prøver	67
4.4.1.	Alumina katalysator	67
4.5.	Test av Silylering	72
4.6.	GC-MS analyse av uidentifiserte topper	74
4.7.	Derivatiserte prøver	79
4.7.1.	Derivatiserte biooljer fremstilt uten katalysator	79
4.7.2.	Derivatiserte biooljer fremstilt med aluminakatalysator	84
4.7.3.	Derivatiserte biooljer fremstilt med palladiumkatalysator	89
4.7.4.	Derivatiserte biooljer fremstilt med rhodiumkatalysator	94
4.7.5.	Derivatiserte biooljer fremstilt med rutheniumkatalysator	97
4.7.6.	Oversikt over prosent kvantifisert	102
5.	Diskusjon	104
5.1.	Metode for kvantitativ analyse av biooljer ved bruk av GC-FID	104
5.2.	Effekt av produksjonsbetingelser på utbytte fra Ltl prosessen	104
5.2.1.	Effekt av temperatur og tid	105
5.2.2.	Sammenligning av prøveparalleller	108
5.2.3.	Effekt av katalysator	108
5.2.4.	Trender i relativt utbytte av komponenter	110
5.2.5.	Multipel regresjonsanalyse av relativt utbytte	113
5.3.	Innhold av verdiøkende komponenter	118

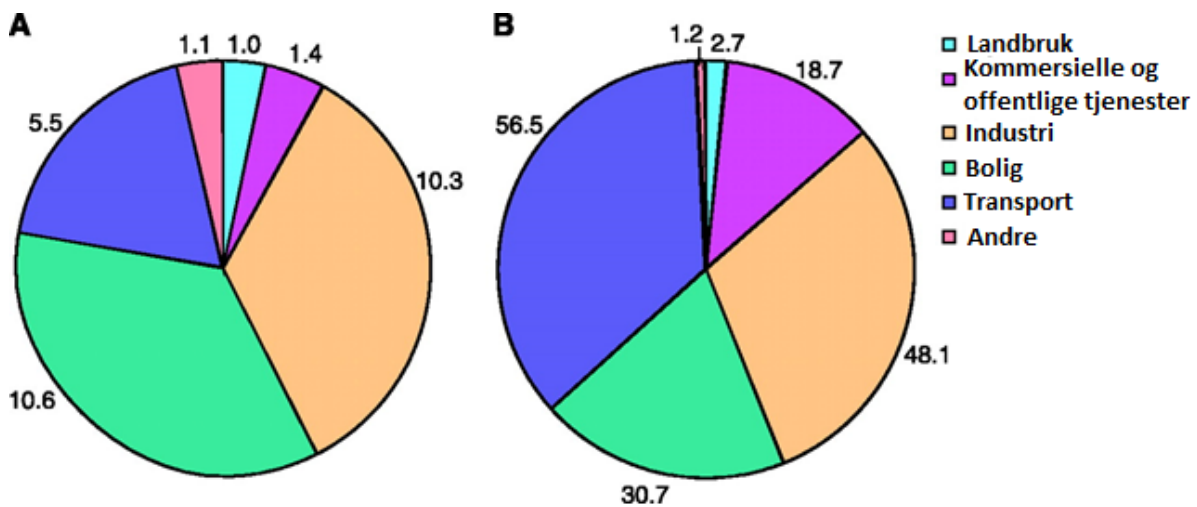
6.	Konklusjon	119
7.	Videre arbeid	120
	Referanseliste	121
8.	Appendiks	126
8.1.	Tabeller av fortynningsserier, standardavvik og total utbytte av verdiøkende komponenter 126	
8.2.	Bruk av GC-FID	136
8.3.	Kromatogrammer	138
8.3.1.	Standarder	139
8.3.2.	Oljer	147
8.4.	Tabeller over prosentandel identifisert	161
8.5.	Prosedyre for solvolyse	163
8.5.1.	Forarbeid	163
8.5.2.	Etter ovnen	163
8.5.3.	Utskilling av koks	163
8.5.4.	Rensing av vannfase	164
8.5.5.	Filtrering	164
8.5.6.	Etterarbeid	164

1. Innledning og teori

1.1. Fornybare drivstoff

På grunn av populasjonsveksten, og den stadig økende forbruksveksten, blir behovet for energi stadig større. Verdens energibehov er forventet å vokse med mer enn 50 % innen 2020. Det meste av denne økningen i etterspørsel kommer fra den raske velstandsutviklingen og dermed forbruksveksten i utviklingslandene.

Mesteparten (80 % i 2013) av vår energiproduksjon er basert på ikke-fornybare kilder (Gadonneix, Nadeau et al. 2013). Ca. 1,3 milliarder mennesker (17 % av befolkningen) har ikke elektrisitet (IEA 2012). Ettersom utviklingsland som Kina får bedre og bedre økonomi, og kjøpekraften øker, vil flere og flere ønske å ha egen bil, behagelig inneklima og fjerne feriemål. Dette vil føre til at de får et like høyt energiforbruk per person som i i-land. Dette er en ikke bærekraftig utvikling både med hensyn til at de fossile energiressursene er i ferd med å tømmes, og at det vil øke sjansen for alvorlige uønskede miljø og klima effekter fra produksjon, distribusjon og forbruk av energi. Ettersom velstanden øker, utgjør drivstoff til transport en økende andel av det totale energiforbruket. I industrialiserte land står transport for 36 % av det totale energibehovet (Figur 1.1).



Figur 1.1 Fordeling av energiforbruk mellom forskjellige sektorer i utviklingsland (A) og industrialiserte land (B). Verdiene gir per capita energiforbruk. (Chow, Kopp et al. 2003)

Store punktutslipp av CO₂ fra fossile kraftverk er potensielt mulig å løse gjennom bruk av CCS teknologi (Carbon Capture and Storage; Kap. 1.1.6.1). Diffuse CO₂ utslipp fra transportsektoren er imidlertid ikke mulig å løse med CCS. Det er derfor viktig å vurdere hva en kan gjøre innenfor transportsektoren hvis en skal løse energi- og klima utfordringene. Alternative energibærere for

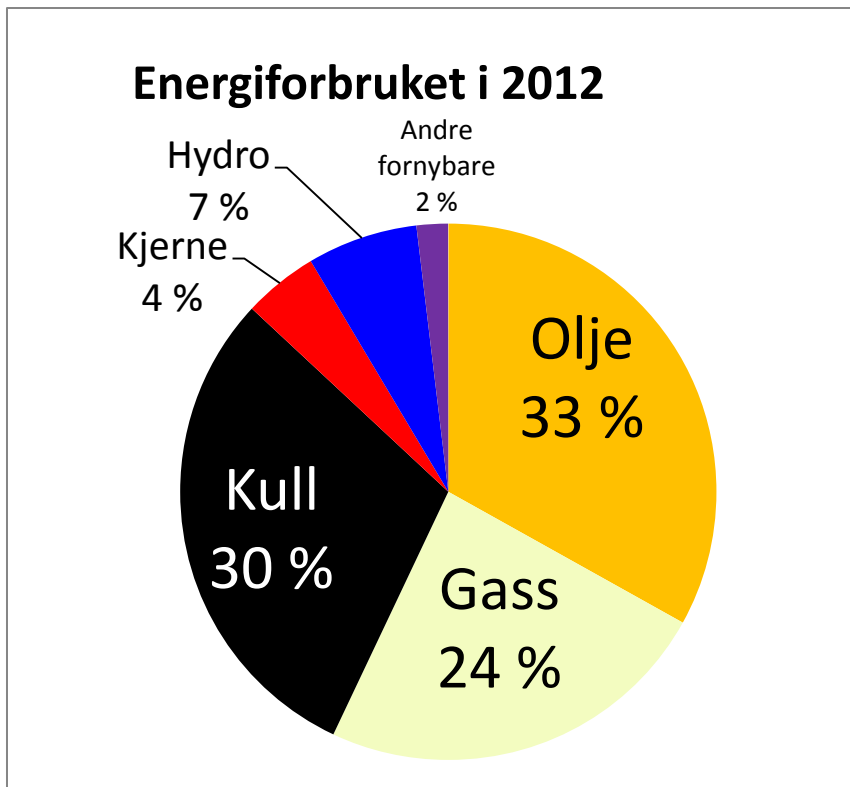
bensin og diesel innen transport som elektrisitet og biodrivstoff er i bruk og det forskes mye på bruk av hydrogengass. Sekundære energikilder basert på fossilt brensel kan i prinsippet delvis løse energi og klimautfordringene ved bruk av syngass og CCS. Imidlertid er det mange utfordringer før en i praksis klarer å komme i mål ved å innføre et hydrogensamfunn. En må derfor parallelt også se på mulighetene for å bruke fornybare energikilder til drivstoff.

Energi generert gjennom forbrenning av kull (kullenergi) er ansett som den mest miljøbelastende formen for energiproduksjon. Dette utgjør i dag en større og større del av det europeiske energiforbruket. Dette skyldes i stor grad skiferoljeproduksjonen i USA og Canada; nå som USA og Canada har sluttet å kjøpe kull produsert i Europa, har kullprisene og til dels oljeprisene sunket så lavt at det utkonkurrerer alle fornybare energikilder.

I verdenssammenheng er våre fossile petroleumsressurser i ferd med å tømmes siden vi stadig forbruker mer enn det vi oppdager av nye fossile ressurser, samtidig som vi i stadig økende grad er avhengig av petroleumsprodukter. Dette omtales nærmere i Kap. 1.1.1.

Forbrenningen av fossile lagre av karbon fører i tillegg til økende konsentrasjon av CO₂ i atmosfæren. Siden CO₂ adsorberer lang-bølget stråling fra jorda fører dette til en drivhuseffekt. I følge IPCC (2014) fører dette med stor grad av sannsynlighet til en global oppvarming. Hvis vi ikke slutter å slippe ut fossilt CO₂ i atmosfæren, vil gjennomsnittstemperaturen på kloden kunne stige med enn 4 °C. Dette vil føre til enorme endringer i miljøet og våre økosystemer, som igjen vil føre til store negative effekter på mennesker (IPCC 2014).

Fossilolje og -gass står for ca. 57 % av verdens energibehov i dag (BP 2013), (Figur 1.2) og vil garantert fortsette å spille en stor rolle i energitilførselen i mange år fremover. Der er imidlertid helt nødvendig å utvikle fornybare energiressurser som kan utgjøre signifikante alternative energikilder til petroleum i fremtiden, hvis vi skal kunne produsere nok energi samtidig som vi må redusere utslipp av CO₂.



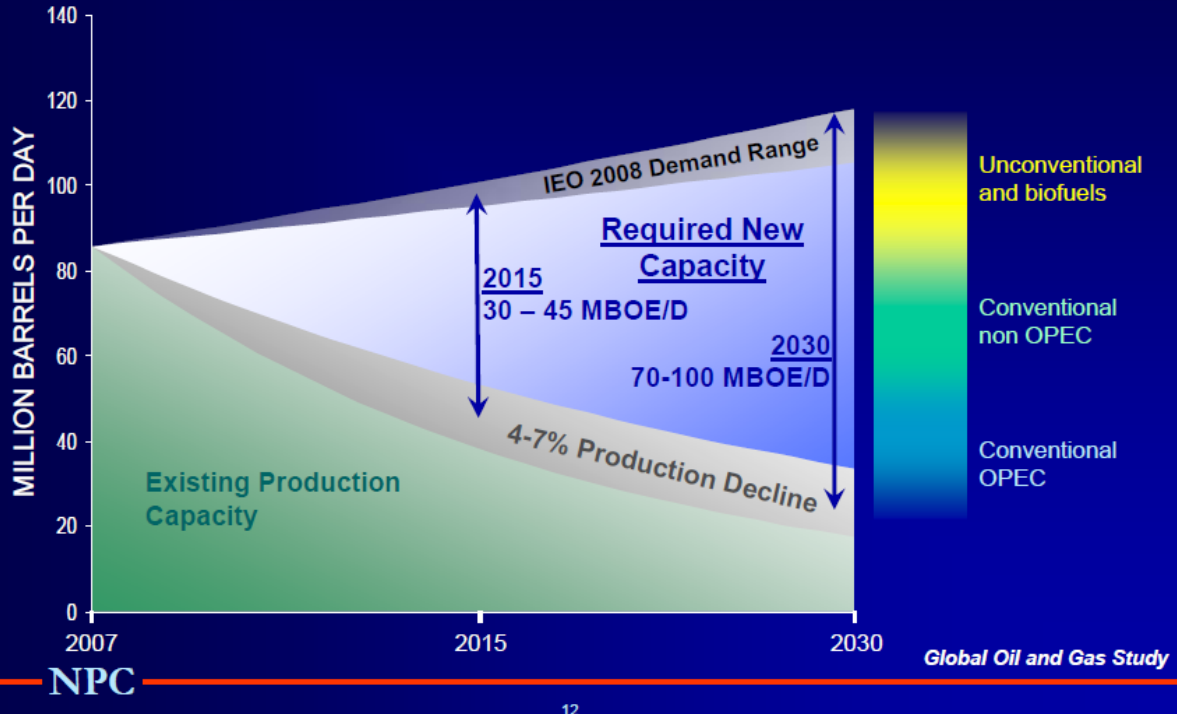
Figur 1.2 Oversikt over andelen forskjellige energikilder i verden i 2012 (BP 2013)

1.1.1. Peak oil

«Peak oil» beskrives som det tidspunktet hvor vi har nådd toppen på kurven av oljeutvinning, og mengden olje produsert begynner å synke. Det er stor enighet om at vi enten har nådd «peak oil» eller at det er nært forestående. Oljereservene er forventet å vare til 2050 (BP 2013). Det finns to faktorer å vurdere når man snakker om «peak oil». Den ene faktoren er fra et geologisk standpunkt. Denne tilsier at vi på et tidspunkt, relativt snart, vil gå tom for nye reservoarer å oppdage (Figur 1.3). Den andre faktoren er fra et økonomisk synspunkt og baserer seg på tilbud og etterspørsel.

The Growing Liquids Supply Challenge

Increasing demand and natural production decline create growing need for significant new production capacity



Figur 1.3 Forholdet mellom produsert olje og forbruk (Paul, Caggiano et al. 2008)

Det var lenge antatt fra økonomene sin side at ettersom det ble mindre og mindre olje igjen i reservoarene, ville oljeprisene stige. Dette ville føre til at flere kilder (reserver) blir lønnsomme. Som en effekt av økte oljepriser, vil det bli mer penger til forskning, som igjen ville føre til bedre og mer effektive utvinningsprosesser.

Det vi imidlertid ser nå, er at utvinning av store mengder skifergass og tjæresand i USA har ført til at oljeprisene på kort sikt har blitt halvert.

En må på lang sikt fortsatt tenke gjennom hva pengene fra oljeproduksjonen bør brukes til videre.

På den ene siden kan man bruke disse midlene på å effektivisere utvinning av alternative fossile petroleumsressurser som skifergass, tungolje og tjæresand. Disse prosessene bygger mye på den eksisterende teknologien, og vil derfor være lettere å ta i bruk. På den andre siden er disse ressursene som er svært forurensende og slipper ut mye CO₂. En kan også satse på utvinning av oljeforekomster i nordområdene. Her er imidlertid problemet at dette er i svært sårbar natur om noe skulle gå galt. Uansett vil også disse olje- og gass ressursene på et punkt også gå tomme. Gass kan imidlertid

produseres ved gassifisering av kull til syngass. Våre kullreserver er anslått til å vare mer en 110år fremover (WorldCoalAssociation 2014). Et mye større problem er derfor de store miljøproblemene som kommer som følge av utvinning, transport, foredling og forbrenning av våre fossile energiresurser. Et sentralt spørsmål rundt bruken av fossile energikilder er klimaspørsmålet. Det store spørsmålet er hva utslippet til atmosfæren av fossilt karbon i form av CO₂ vil gjøre med klima.

Vi står derfor igjen med et tosidet og koblet problem. Økt behov for energi, og et behov for å redusere effekten fra produksjon, transport og bruk av fossile energikilder. Spørsmålet er da om man i stedet bør rette forskningsinnsatsen inn på fornybare energikilder som vannkraft, vindkraft og biomasse som f.eks. trevirke? Av denne grunn kan forskning på drivstoff laget av biomasse være svært essensielt for framtiden.

1.1.2. Første generasjons fornybart drivstoff

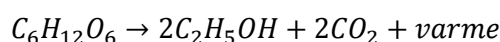
Det finnes i prinsippet to typer fornybart drivstoff, den første typen kalles første generasjons fornybart drivstoff. Første generasjons fornybart drivstoff er biodrivstoff laget på tradisjonelle matressurser med enkel teknologi, ingen teknisk innovasjon nødvendig. Drivstoffet blir produsert direkte fra råmaterialer som i prinsippet er fornybare. Dette er i hovedsak bioetanol fra stivelse- og sukkerholdige planter (Kap. 1.1.2.1), biodiesel fra metylestere (FAME) fra matoljer (Kap. 1.1.2.2) og flydrivstoff fra hydrogenisering av planteoljer (Kap. 1.1.2.3).

Det er imidlertid store etiske problemer knyttet til å forbrenne mat for å produsere energi til transport i en verden der en stor del av befolkningen sulter. Store arealer med matjord går med til å produsere råvarene til biodrivstoff. Dette fører til at matvareprisene stiger med store konsekvenser for den fattige delen av verden. Det å benytte store deler av jordens begrensede matressurser til å produsere drivstoff til biler og andre fremkomstmidler er derfor ikke bærekraftig. Disse vil heller aldri kunne produseres i store nok mengder til å dekke mer enn en brøkdel av dagens behov.

Et annet stort problem med første generasjons biodrivstoff er knyttet til produksjon og transport. All biomasse må dyrkes og transporteres fra diverse jorder til raffinerier som kan behandle biomassen. Transportmidlene trenger energi. Er det derfor verdt å bruke nesten like mye fossilt brennstoff på å produsere og transportere biomasse, som biomassen er tenkt å erstatte? Det utvikles imidlertid mer effektive transport og komprimeringsmetoder (f.eks. pellets).

1.1.2.1. Bioetanol

Bioetanol fra stivelse og sukkerholdige planter blir produsert ved hjelp av fermentering og destillering (Formel 1.1).

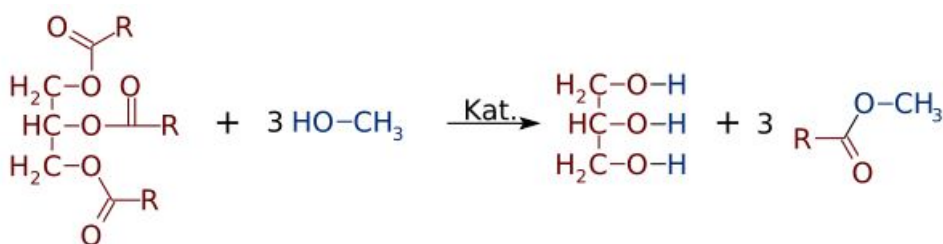


Formel 1.1 Fermentering av sukker til alkohol

Positive sider ved bioetanol som drivstoff er at det lett kan blandes med bensin i nåværende forbrenningsmotorer. Dette fører til reduksjon av utslipp av fossilt CO₂, og krever ingen ny teknologi.

1.1.2.2. Biodiesel (FAME)

Biodiesel fra metylestere i matoljer blir produsert ved en transesterifiseringsreaksjon (Formel 1.2).



Formel 1.2 Transesterifiseringsreaksjon (Wikipedia 2015)

Sluttresultatet av reaksjonen i Formel 1.2 er glyserol og Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Denne reaksjonen er såpass enkel å gjennomføre at den blir gjort i mange hjem ved å ta i bruk rester av matolje fra matlaging. Biodiesel har mange positive aspekter. Biodiesel har høy energitetthet, og 70% av dette blir overført til brukbar energi. Bruk av biodiesel vil også føre til mindre utslipp av f.eks SO₂ enn ved bruk av fossilt brennsel.

Problemer med biodiesel er blant annet behovet for overskudd av alkohol, de frie fettsyrene gjør reaksjonen ueffektiv, i tillegg til at reaksjonen er relativt treg (1 time+). Bruk av biodiesel kan også ha negative effekter på miljøet, ettersom utslippet av NO_x-gasser vil øke med 10-25%, og andre toksiske gasser og partikler kan potensielt få økt utslipp.

1.1.2.3. Flydrivstoff

Flydrivstoff blir produsert enten ved biologisk syntetisk parafin kerosen (Bio-SPK) fra planteoljer eller ved Fischer-Tropsch syntetisk parafin kerosen (FT-SPK) fra fast biomasse. Bio-SPK baserer seg på cracking og hydroprosessering av plante- og avfalls-oljer. FT-SPK blir produsert ved pyrolyse eller gassifisering av biomasse.

Det er innen flydrivstoff biodrivstoff har det største potensiale til å ha en sentral rolle som en fornybar energibærer i fremtiden. Det finnes ingen annen mulig fornybar energibærer til fly, og med

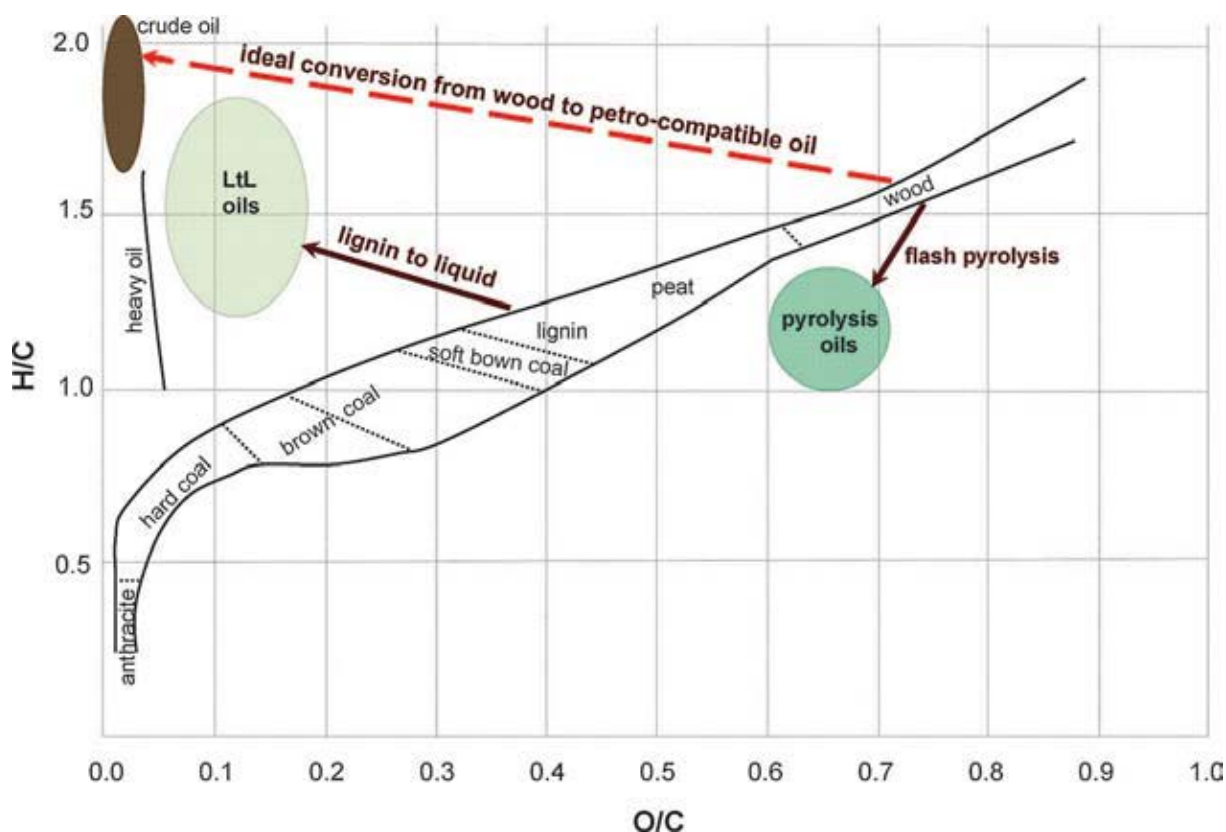
FT-prosesser kan fornybart biodrivstoff redusere CO₂-utslippet med 81 % i.f.t. fossilt Jet-A1 (Rambøll 2013).

1.1.3. Andre generasjons fornybart drivstoff

Andre generasjons fornybart drivstoff er basert på mer avanserte konverteringsprosesser, som på flere plan kan sammenlignes med oppgraderingsprosessen til fossilt drivstoff. Et av kriteriene for denne betegnelsen er at denne teknologien kun benytter råmateriale som ikke er dyrket frem for å produsere biodrivstoff men er avfallsstoff fra annen industri bl.a. treindustrien. Denne teknologien er ikke ferdig utviklet og trenger derfor videre forskning og utvikling før den kan bli et reelt alternativ til biodrivstoff.

Eksempler på 2. generasjons drivstoff er etanol fra lignocellulose (trevirke), biodrivstoff fra biomasse gjennom Fischer-Tropsch prosessen (Kap.1.1.6.2), biogass fra biologisk avfall (Kap. 1.1.3.1), hydrogengass fra biomasse (4-6 %) osv. Ved bruk av genmanipulering kan også vokseraten til biomasse (trær) økes.

Det er ønskelig med et høyt H/C og lavt O/C-forhold i drivstoff. Figur 1.4 viser forholdet mellom hydrogen og karbon (H/C) og oksygen og karbon (O/C) i diverse biomasser og fossile materialer. Denne figuren illustrerer den tydelige likheten mellom råoljer og Ltl-oljer (Kap. 1.2). Her kan vi også se hvor energikilder som kull, torv og rent trevirke ligger i forhold til oksygen og hydrogen nivå.



Figur 1.4 van Krevelen diagram (Kleinert og Barth 2008)

I Figur 1.4 kan man også se den dårlige kvaliteten på oljer laget ved rask pyrolyse. Dette blir beskrevet nærmere i Kap. 1.2.

1.1.3.1. Biogass

Biogass produsert ved anorobisk fermentering (Formel 1.3) av biologisk avfall kan regnes som en andre generasjons fornybar energikilde.



Formel 1.3 Anorobisk fermentering

Biogass er produsert fra organiske avfallsstoffer der restproduktet kan brukes som jordforbedringsmiddel. Det vil si at det ikke fremstilles for energiproduksjon. I tillegg finnes det ikke noen konkurrerende bruk for dette materialet. Prosessen er i tillegg svært billig. Bærekraftigheten til biogass er derfor i utgangspunktet god, men fremstillingen av biogass fra organisk avfall er en treg prosess og det er en relativt begrenset ressurs (vått organisk avfall) som etterlater store mengder rester. Biogass inneholder i tillegg 30-50% ikke-brennbar gass (CO_2) (Klass 1998). Imidlertid er dette ikke fossilt CO_2 .

1.1.4. Konvertering av biomasse

Biomasse er en fellesbetegnelse på biologisk materiale hentet fra organismer. I hovedsak referer dette til planter, spesielt trær. Mer spesifikt refererer vi til dette som lignocellulosisk biomasse. Det blir naturlig produsert 170 milliarder tonn biomasse per år via fotosyntese, hvorav 75 % kan sies å være karbohydrater (Corma, Iborra et al. 2007).

Når man ser på energiinnhold til forskjellige biomasseprodukter, topper terpen ($(C_5H_8)_n$) listen, etterfulgt av vegetabilsk olje, lignin og sukker. Etersom produksjonen av terpen er for lav til å tilfredsstille kravene for biodrivstoff, har hovedandelen av forskningen basert seg på vegetabiliske oljer. I nyere tid har imidlertid fokuset, av etiske grunner belyst i Kap. 1.1.2, skiftet mer mot lignocellulose (Corma, Iborra et al. 2007).

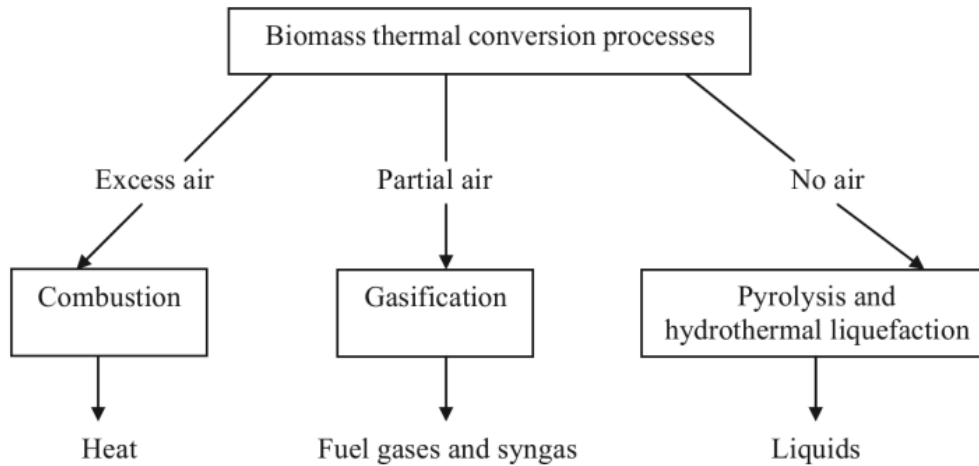
Det finnes i to hovedtyper konverteringsprosesser av lignocellulose til biodrivstoff; biokjemisk konvertering og termokjemisk konvertering.

1.1.4.1. Biokjemisk konvertering

Biokjemisk konvertering baserer seg i hovedsak på fermenteringsprosesser og anaerobe fordøyningsprosesser. Anaerobe fordøyningsprosesser brukes til framstilling av biogass (CH_4). Fermentering kan brukes ved konvertering av cellulose til alkohol (i hovedsak bioetanol) men også ved framstilling av biogass.

1.1.4.2. Termokjemisk konvertering

Termokjemisk konvertering kan deles inn i tre underkategorier. Forbrenning, gassifisering eller pyrolyse og væskedannelse. Man kan skille mellom disse tre ved å se på tilgang på luft (Figur 1.5). Forbrenning skjer ved stor lufttilførsel, og man får dannet varme. Dette er det som skjer når man brenner ved i peisen. Gassifisering skjer ved begrenset tilgang på luft, det blir da dannet syngass, som kan prosesseres videre til drivstoff ved Fischer-Tropsch prosessen (Formel 1.5). Den tredje prosessen, pyrolyse og væskedannelse skjer uten tilgang på luft. Her dannes det i hovedsak biooljer.

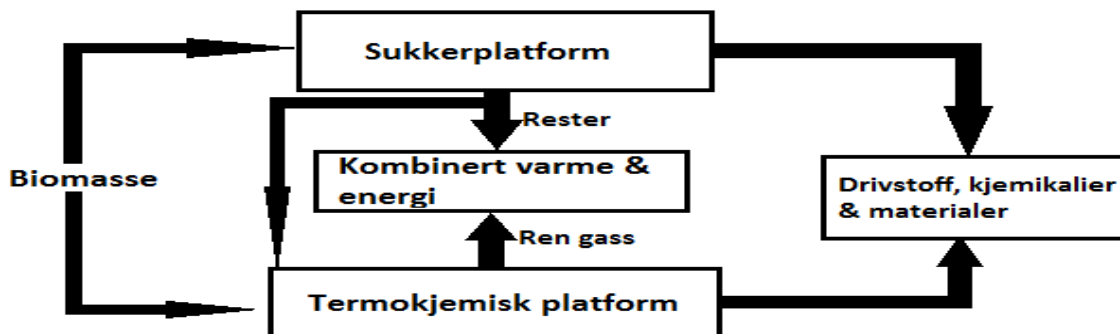


Figur 1.5 Forskjellige prinsipper ved termisk konvertering av biomasse (Demirbas 2009)

1.1.5. Lignocellulosisk bioraffineri

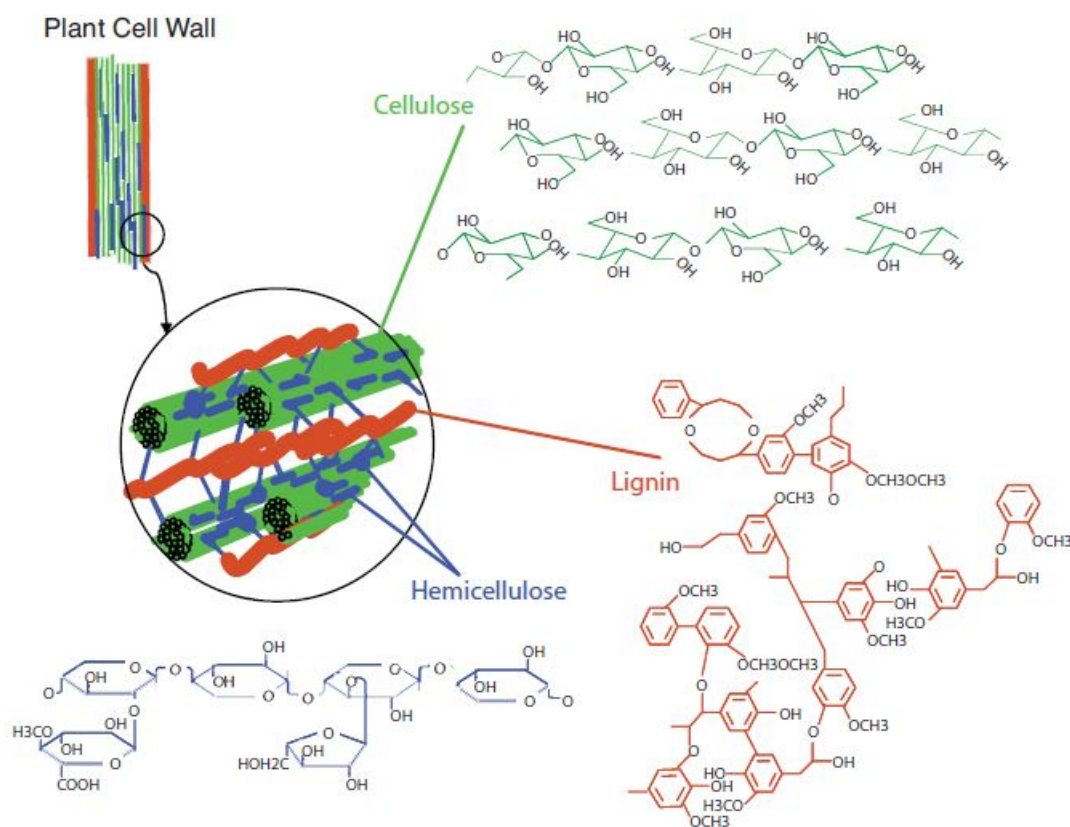
Et bioraffineri vil, på samme måten som oljeraffineri destillerer og videreforedler råoljer, utvinne brukbare produkter av så stor andel av biomassen som mulig.

Figur 1.6 viser en forenklet illustrasjon av et bioraffineri, for produksjon av drivstoff, kjemikalier og materialer fra biomasse.



Figur 1.6 Forenklet illustrasjon av bioraffinerikonseptet (Crocker 2010)

Et av mange relevante eksempel på et slikt bioraffineri er et lignocellulosisk bioraffineri. Dette utvinner i hovedsak biodrivstoff ut i fra trevirke. Et lignocellulosisk bioraffineri benytter både termokjemiske- og biokjemiske konverteringsprosesser. For å sikre at prosessen er så «karbonnøytral» som mulig, er det viktig at trærne blir forbehandlet (f.eks. tørket, pulverisert og presset inn i pellets) så nærme kilden som mulig. Biomasse fra trevirke vil da bli transportert til raffineriet i form av pellets laget «on site». Pelletsene blir så malt til pulver og suspendert i vann og ved hjelp av hydrolyse spaltes i lignin, cellulose og hemicellulose (Figur 1.7).



Figur 1.7 Generiske strukturer av forskjellige komponenter av lignocellulose (Kowsari 2014).

Sukker dannet ved nedbrytning av cellulose og hemicellulose vil videre bli fermentert og destillert til bioetanol. Den resterende biomassen fra denne prosessen blir tilbakeført til ligninen. Lignin og resterende biomasse fra fermentering går gjennom en gassifiseringsreaksjon. Her vil biomasse omgjøres til syngass (syntesegass). Eventuelle koks-rester kan tas i bruk som katalysatorer etter en sulfoneringsreaksjon. (Dora, Bhaskar et al. 2012). Lignin kan evt. i stedet omdannes til biodrivstoff gjennom Ltl-prosessen (Kap. 1.2).

I Norge vil en etablering og drift av et lignocellulosisk bioraffineri være optimalt p.g.a. de store forekomstene av skog vi har her i landet.

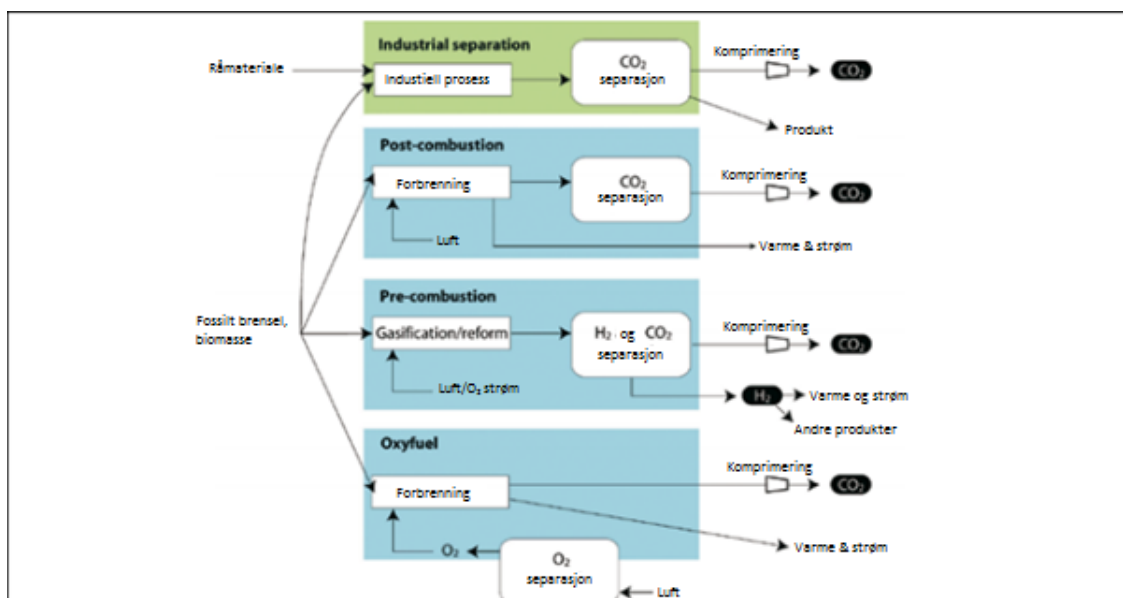
1.1.6. Alternative klimaløsninger

I tillegg til bruk av fornybare ressurser kan klimaeffekten ved bruk av fossile drivstoff reduseres. Dette inngår ikke i produksjonen av bioolje, men er en faktor å forholde seg til hvis man ønsker mindre CO₂ utslipp i atmosfæren.

1.1.6.1. Redusere CO₂-utslipp

En kan redusere utslipp av CO₂ ved å forbedre effektiviteten til forbrenningsovner, ved sekundær energi produksjon eller ved å fange CO₂ og lagre det nede i bakken.

Før og etterfjerning av CO₂ kan gjøres ved CCS-metoden. CCS står for "Carbon Capture and Storage". Det er en felles betegnelse for mange forskjellige teknikker for å fjerne og lagre CO₂. CCS kan deles i tre kategorier: «post-combustion», «pre-combustion» og «oxyfuel combustion». (IPCC 2005)



Figur 1.8 Sjematisk representasjon av CCS. (IPCC 2005)

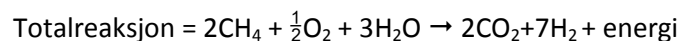
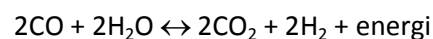
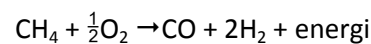
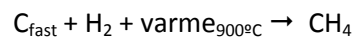
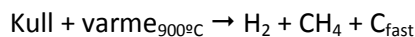
«Post combustion»-karbonfangst er i stor grad fremdeles under testing og utprøving. Det finnes en rekke testanlegg for karbonfangst i verden, slik som på Teknologisenteret Mongstad (TCM). I Canada har de verdens eneste fullskala anlegg for karbonfangst i tilknytning til et kullkraftverk (Boundary Dam). Et stort problem i dag er at noe av aminene som benyttes for å fange CO₂ slipper ut med avgassene til atmosfæren. I atmosfæren foto-oksidere de til nitraminer som potensielt kan være kreftfremkallende. Det er også en meget energikrevende og kostbar prosess. For at det skal bli økonomisk gjennomførbart må en ha et gunstig skatteregime (karbonskatt) eller et nisjemarked.

Teknologien bak «Pre-combustion»-karbonfangst brukes allerede i gjødsel- og hydrogenproduksjon. Selv om de første stegene i prosessen er kompliserte og dyre, gjør den høye konsentrasjonen av CO₂ i gasstrømmen og det høye trykket, separasjonsprosessen lettere.

«Oxyfuel»-forbrenning er i en demonstrasjonsfase. Dette betyr at teknologien er bygget og drives i et prøveanlegg, men at videre utvikling kreves før teknologien er klar for fullskala. Oxyfuelforbrenning bruker oksygen med høy renhet. Dette resulterer i høye konsentrasjoner av CO₂ i gasstrømmen, som igjen fører til enklere separasjon av CO₂ (IPCC 2005).

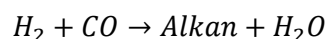
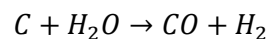
1.1.6.2. Gassifisering (fra kull til gass)

Kull og naturgass(CH₄) kan gjennom en enkel pyrolyse (Formel 1.4), omgjøres til syngass (H₂, CO og CO₂). Hydrogengassen vil dermed kunne fungere som en energibærer i stedet for kull og naturgass. Fordelen med dette (pre-combustion) fremfor å utvinne energien ved å forbrenne kull og naturgass direkte (post-combustion) er at dette foregår i et lukket system der det er relativt enkelt å fange og dermed fjerne CO₂.



Formel 1.4 Kull til syngas

Syngass kan ved hjelp av en katalysator og trykk omgjøres til alkaner. Prosessen fra biomasse til alkan kalles Fischer-Tropsch (FT) (Formel 1.5).



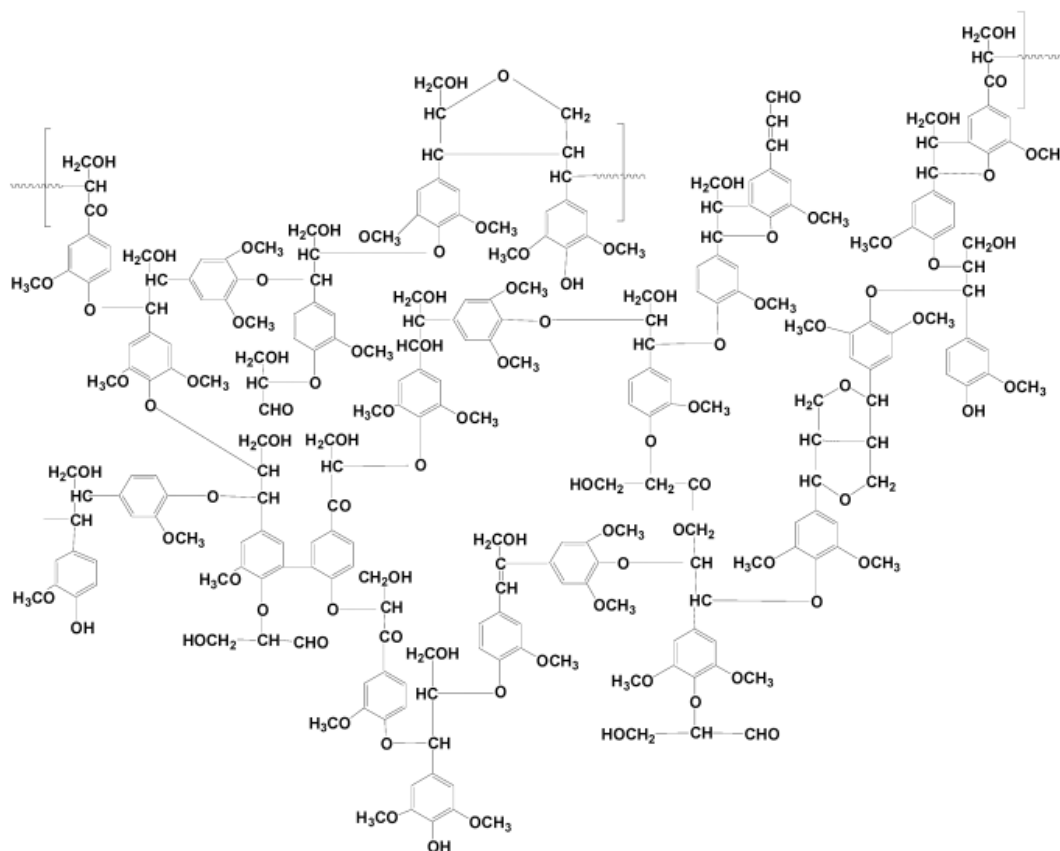
Formel 1.5 Fischer-Tropsch

1.2. Lignin-to-liquid metoden (Ltl-metoden)

Den enkleste og billigste måten å få til en generell bruk av fornybart biodrivstoff vil være å produsere et drivstoff som er kompatibelt med eksisterende motorteknologi og – infrastruktur, slik at direkte substitusjon eller blanding av konvensjonell og fornybart drivstoff vil være mulig. Dette mye på grunn av manglende ressurser i tillegg til etiske grunner diskutert i Kap. 1.1.2. Trevirke er derfor å foretrekke som råmateriale for produksjon av biodrivstoff, basert på ressurs- og prosessevalueringer. I tillegg kan mengden «kort-rotasjon-skogbruk» økes betraktelig, uten at det konkurrerer med mat produksjon. Generelt kan alt plantemateriale brukes til Ltl-metoden, f.eks. landbruksavfall (halm fra ris og korn) og sortert husholdningsavfall (teblader, kaffegrut o.l.).

Bærekraftig bruk av biomasse er imidlertid avhengig av at alle komponenter av råmateriale blir brukt. Hydrolyse og fermentering av karbohydrater som cellulose i trevirke til alkohol er allerede en godt utviklet teknologi. Problemet er resten av trevirket (Figur 1.7). Lignin som er en integrert del av den sekundære celleveggen i planter er potensielt den nest største kilden til fornybart og bærekraftig karbon, etter cellulose, og burde derfor utnyttes deretter.

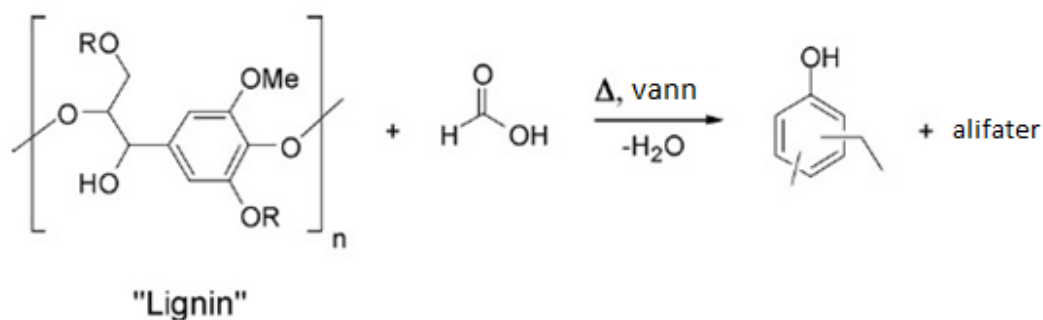
Lignin er en kompleks polymer av aromatiske alkoholer kjent som monolignol (Figur 1.9).



Figur 1.9 En generisk struktur for et ligninmolekyl (Mohan, Pittman et al. 2006)

Pyrolyse har i lengre tid blitt undersøkt som en konverteringsprosess fra fast trevirke og vegetabilsk biomasse til væske. Pyrolyse defineres som «*Termisk nedbrytning av organiske forbindelser i fravær av luft*» (Mohan, Pittman et al. 2006). Enkle pyrolyse teknikker vil i hovedsak resultere i fast koks og gass, og ikke olje. Rask pyrolyse fører til mye produkt, men problemet ligger i den høye prosentandelen med oksygen (Figur 1.4) og dermed høyt innhold av syregrupper som gjør produktet mer hydrofilt. Denne oljen er derfor ikke blandbar med petroleum-olje. I tillegg har disse biooljene veldig lav pH og er dermed korroderende og ustabile over tid, noe som gjør dem lite egnet som biodrivstoff.

Målet med Ltl-metoden er i hovedsak å produsere drivstoff som er fysisk og kjemisk kompatibel med fossilt brennstoff fra lignocellulosisk materiale ved en enklest mulig prosess. Problemene ligger i den høye oksygenandelen og overvekten av aromatiske strukturer i ligninet. Dette krever at hydrogen tilføres prosessen i form av maursyre, for å øke H/C-ratioen og for å fjerne oksygen i form av vann. En generell formel for omgjøring av lignin til organisk væske er gitt i Formel 1.6.



Formel 1.6 Prinsipp ligning for omgjøring av lignin til organisk væske (Kleinert og Barth 2008).

Denne prosessen kalles alternativt pyrolyse eller solvolyse. Fast lignin blir oppvarmet i et løsemiddel og konvertert til væske. I vårt tilfelle ble en maursyre/vann-blanding brukt som reaksjonsmedium for konverteringen (Formel 1.6) (Kleinert og Barth 2008).

Disse biooljene ble laget under forskjellige temperatur- og tidsprogram, og med varierende katalysatorer i Ltl prosessen. Det er ønskelig at katalysatorene både hydrogenerer og deoksygenerer komponentene. Biooljene er laget ved hjelp av fire forskjellige katalysatorer (alumina (Al), palladium (Pd), rhodium (Rh) og ruthenium (Ru)), i tillegg er et sett med oljer laget uten katalysator (Ukat). Alumina er brukt som støttemateriale i alle de katalyserte oljene. Dette er fordi alumina er relativt stabil og billig. Det har også en katalytisk effekt, ettersom det gjennom de sure aktive setene på aluminaen, kan påvirke depolymeriseringen av ligninet og øke antallet bindinger som blir brutt og

dermed mengden olje som blir produsert. De metallene kan øke hydrodeoksygenering i solvolyseprosessen. Dermed vil metallkatalysatoren og den aktive støtten de gir ha ulik innvirkning på solvolysen og muliggjør et økt oljeutbytte og en forbedret stabilitet på oljefasen (Hertzberg 2013). Egenskapene til de forskjellige katalysatorene er sammenfattet i Tabell 1.1.

Tabell 1.1 Katalysatorer brukt og deres egenskaper

Katalysator	Støtte- materiale	Egenskap	Leverandør
Alumina	Alumina	<ul style="list-style-type: none"> Gir en høyere konsentrasjon av lettere komponenter enn rhodium og ruthenium (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015) Har også en svak effekt som Brønsted-syre, som igjen kan føre til hydrogenering (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015) 	Sigma- Aldrich
Palladium	Alumina	<ul style="list-style-type: none"> Kan brukes ved høyere temperaturer enn ruthenium, uten stor gassifisering (Elliot og Hart 2009) Gir en høyere konsentrasjon av lettere komponenter enn rhodium og ruthenium (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015) 	Sigma- Aldrich
Rhodium	Alumina	<ul style="list-style-type: none"> Rhodium ble valgt som katalysator pga. likhetene med palladium og ruthenium. På lik linje med palladium og ruthenium er rhodium en hydrogenert katalysator som i teorien skal hydrogenere komponentene i biooljen 	Sigma- Aldrich
Ruthenium	Alumina	<ul style="list-style-type: none"> Mer aktiv katalysator for hydrogeneringer enn palladium (Elliot og Hart 2009) Kan brukes ved lavere temperaturer (Elliot og Hart 2009) Stor gassutvikling ved høyere enn 250 °C (Elliot og Hart 2009; Osada, Sato et al. 2006) 	Sigma- Aldrich

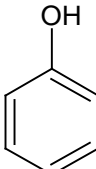
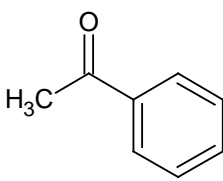
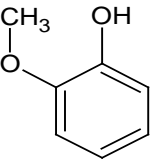
Biooljene lages ved forskjellige reaktortemperaturer og –tid. Disse er gitt i Tabell 1.2.

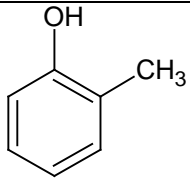
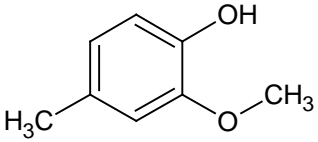
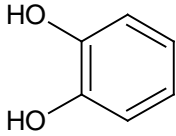
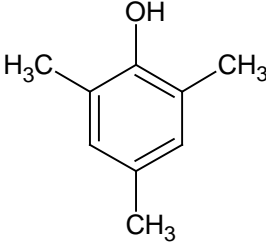
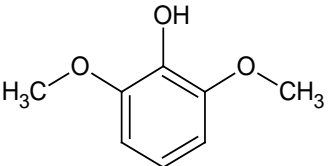
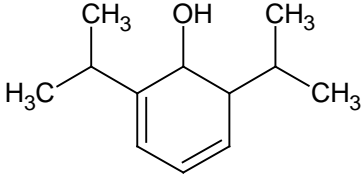
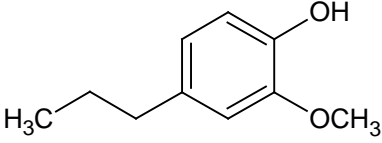
Tabell 1.2 Oversikt over betingelser biooljene er laget under.

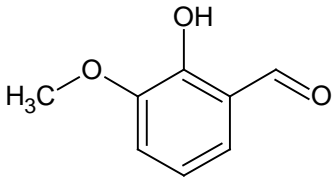
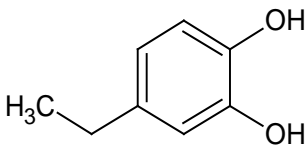
Prøve nr.	temp. [°C]	tid [timer]
1	300	10
2	380	10
3	300	2
4	380	2
5	340	6
6	340	6

Denne masteroppgaven går derfor i hovedsak ut på å studere mengden av de forskjellige identifiserte komponentene i biooljen, og hvordan utbyttet av disse påvirkes av temperatur, tid og katalysator. Komponentene som er analysert er beskrevet i Tabell 1.3. Ikke alle disse komponentene ble identifisert i de uderivatiserte biooljene.

Tabell 1.3 Komponenter kvantifisert i derivatisert bioolje

Komponent	Molekylstruktur	Bruksområder og utvalgskriterier
Fenol		Grunnkomponent for mange andre fenol-grupper og mellomprodukt for et stort antall aromater. Er også funnet i mange lignintyper som monolignolen <i>p</i> -coumaryl alkohol.
Acetofenon (1-fenyletanon)		Råmateriale for medikamenter som smertestilleren dekstropropoksyfen (DXP) og det slimhinneavsvellende middelet Norefedrin (fenylpropanolamin). Grunnkomponent for andre aromatiske ketoner.
Guaiacol (2-metoksyfenol)		Forløper for smaksstoffer som eugenol og vanilin. Derivatene kan anvendes som slimløsende, antiseptiske og lokalbedøvende middel. Guaiacol er også funnet i råmaterialet (lignin) som monolignolen coniferyl alkohol.

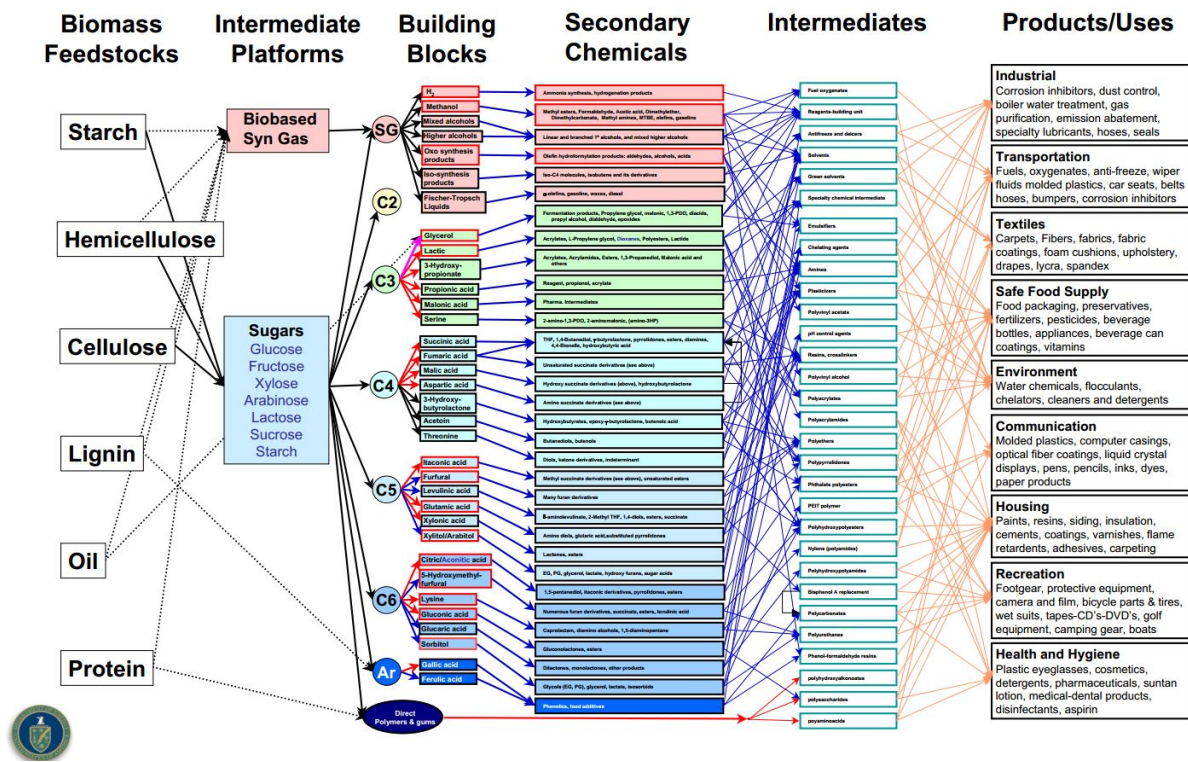
<p><i>o</i>-Kresol (2-metylphenol)</p>		<p>Mellomprodukt til produkter som plast, legemiddel, fargestoffer og pesticider. <i>o</i>-Kresol er funnet i store mengder i Ltl-biooljer.</p>
<p>Metylguaiacol (Kreosol, 2-metoksy-4-metylphenol)</p>		<p>Anvendes som desinfeksjonsmiddel og til fremstilling av harpiks. Metylguaiacol er i likhet med guaiacol funnet i lignin.</p>
<p>Catechol (bensen-1,2-diol)</p>		<p>Brukes i hovedsak til produksjon av pesticider. Den resterende mengden brukes som forløper til parfymer og legemidler. Catechol er et mellomprodukt i Ltl-prosessen, og er derfor et interessant analyseobjekt.</p>
<p>Trimetylphenol (2,4,6-trimetylphenol)</p>		<p>Høyt H/C forhold. Dette gjør trimetylphenol til en god drivstoffkomponent.</p>
<p>Syringol (1,3-dimetoksy-2-hydroksybensen)</p>		<p>Hovedkjemikaliet som sørger for «røykfull aroma» ved røyking av mat. Syringol har også et høyt O/C forhold, som gjør det til en dårlig drivstoffkomponent. Syringol-strukturen er også funnet i lignin som monolignolen sinapyl alkohol.</p>
<p>Propofol (2,6-diisopropylphenol)</p>		<p>Et kortvirkende intravenøst anestesimiddel, i hovedsak beregnet på narkose under kirurgiske inngrep.</p>
<p>Propylguaiacol (2-metoksy-4-propylphenol)</p>		<p>Kan brukes som smakstilsetning ved forbedring av røyksmaker, nyanser av kanel og pepper, og i vanilje og frukt nyanser. Funnet i lignin i likhet med guaiacol og metylguaiacol.</p>

<p><i>o</i>-vanilin (4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd)</p>		<p>Brukes i hovedsak som vanilje-smakstilsetning i iskrem og sjokolade. Vanilin kan også brukes i parfyme eller smakstilsetning i medikamenter.</p>
<p>Etylcatechol (3,4-dihydroksyetylbensen)</p>		<p>Etylcatechol er interessant i sammenheng med denne oppgaven ettersom det er et klart tegn på alkylering i reaktoren, i tillegg til at det er et mellomprodukt i Ltl-prosessen.</p>

1.3. Verdiøkende kjemikalier fra biomasse

Prinsippet bak uttrykket "verdiøkende" ligger i at det finnes komponenter i biooljer som har høyere verdi som kjemikalie til andre formål enn som en komponent i drivstoff. Dette er i hovedsak stoffer som kan brukes som smakstilsetninger eller som farmasøytiske stoffer. Det finnes flere eksempler på dette i biooljen fra lignin. To eksempler som skal diskuteres senere i oppgaven er *o*-vanilin (4-hydrokxy-3-metoksybenzaldehyd) som er hovedkomponenten i naturlig vanilje, og anvendes som smakstilsetning i kunstig vanilje. Det andre eksempelet er propofol som er et kortvirkende intravenøst anestesimiddel (Barth 2010).

Av denne grunn kan en kvantitativ analyse av bestanddelene i forskjellige biooljer fortelle oss mer enn om oljen egner seg kun som drivstoff, den kan også fortelle oss hvilke råstoff, temperaturprogram, tidsprogram osv. som gir best uttelling på de ønskede kjemikaliene. Figur 1.10 illustrerer det store nettet av produkter og byggeblokker som kan fremstilles fra biomasse.



Figur 1.10 "Flow-chart" over biobaserte produkter fra biomasse (Werpy, Petersen et al. 2004)

1.4. Formål

Formålet med denne masteroppgaven er å studere sammensetningen av biooljer laget fra lignin med «Lignin-to-liquid» (Ltl)-metoden. I oppgaven blir det gjort kvantitativ analyse ved hjelp av gasskromatografi med flammeionisasjonsdetektor (GC-FID) (Kap. 2.2) av komponenter i biooljer produsert fra lignin fra bjørkeved ved forskjellige prosessbetingelser. Disse dataene blir i hovedsak brukt til tre underformål:

Det første underformålet med oppgaven var å få på plass en GC-FID metode og validere denne for kvantitativ analyse av biooljer. Det ble utført en mengde tester for å sjekke om GC-FID er en pålitelig metode for kvantifisering, og deretter ble prøveopparbeiding ved fortynning og silyleringsprosessen optimalisert.

Hovedformålet med denne oppgaven var å studere sammensetningen av biooljen som produseres med Ltl-metoden. Her vurderes hvordan mengden med ønskede og uønskede komponenter varierer i biooljer laget ved forskjellige temperaturer og termokjemisk behandlingstid i Ltl prosessen. På denne måten kan man komme fram til den beste metoden for å produsere bioolje med høyest mulige kvalitet. En er her spesielt ute etter å produsere olje med minst mulig innhold av komponenter som har korrosive egenskaper, dvs. stoff med polare og sure funksjonelle grupper.

Det siste underformålet med analysen var å se etter signifikant innhold av verdifulle komponenter, eller såkalte «verdiøkende» kjemikalier, og identifisere de beste produksjonsbetingelsene for disse.

2. Metode og Materiale

2.1. Materiale

2.1.1. Pyrolyse/solvolyse

Biooljene som er studert i denne oppgaven ble i hovedsak fremstilt ved den termokjemiske Ltl metoden (Kap. 1.2) av PhD stipendiat Mikel Oregui, UiB, via prosessen Solvolyse. Ltl metoden går i korthet ut på å varme en blanding av lignin med vann (evt. alkohol) og maursyre i en lukket reaktor ved 300-380 °C med konstant tilgang på hydrogen fra maursyren for å øke H/C forholdet i produktet (Løhre 2012). Denne prosedyren er utarbeidet av Oregui på bakgrunn av en Masteroppgavene til Løhre (2012) og Hertzberg (2013) og artikkelen av Kleinert og Barth (2008).

Prosedyren er gitt i sin helhet i Appendiks (Kap. 8.5), og er tidligere beskrevet i Rossebø (2014)

Tabell 2.1 oppgir hvor mye av hver komponent som ble opprinnelig veid inn i reaktoren. Senere ble vannet erstattet av etanol.

Tabell 2.1 Oversikt over hvor mye av hver komponent som ble veid inn (ca. nøyaktig)

	vekt [g]
Vann	5
Maursyre	3,075
Lignin	2
katalysator	0,2

Betingelsene de forskjellig katalyserte biooljene er laget ved, er oppgitt i tabellene under (Tabell 2.2 - Tabell 2.6).

Tabell 2.2 Betingelser for ukatalyserte prøver (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015).

Temp(°C)=temperatur i ovnen, i grader celsius. Tid(h) = tid prøven er i ovnen, i timer. Lignin(g)=gram lignin veid inn i reaktor. Vann(wt %)= vektprosent vann i reaktor. Kat.(wt %) = vektprosent katalysator i reaktor. FA(g)= gram maursyre(formic acid) i reaktor. Olje (% av lignin) = prosent av lignin som ble olje. Koks (% av lignin)=prosent av lignin som ble koks. Gass(g)= gram gass produsert i reaktor. Vann (% total) = prosent av totale produktet som er vann. Gjenvunnet (%) = prosent av lignin som ble olje og koks.

	Temp (°C)	Tid (h)	Lignin (g)	Vann (wt %)	Kat. (wt %)	FA (g)	Olje (% av lignin)	Koks (% av lignin)	Gass (g)	Vann (% total)	Gjenvunnet (%)
Ukat1	300	10	2,0	49,7	0,0	3,1	64,8	31,7	3,1	101,18	96,5
Ukat2	380	10	2,0	49,4	0,0	3,2	50,2	16,2	3,4	98,30	66,4
Ukat3	300	2	2,0	49,2	0,0	3,2	32,1	57,5	3,1	72,64	89,6
Ukat4	380	2	2,0	49,5	0,0	3,1	54,0	26,3	3,0	108,20	80,2
Ukat5	340	6	2,0	49,7	0,0	3,1	58,2	22,4	3,1	103,57	80,6
Ukat6	340	6	2,0	49,6	0,0	3,1	62,3	23,0	3,1	102,41	85,3

Tabell 2.3 Betingelser for aluminakatalyserte prøver (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015).

	Temp (°C)	Tid (h)	Lignin (g)	Vann (wt %)	Kat. (wt %)	FA (g)	Olje (% av lignin)	Koks (% av lignin)	Gass (g)	Vann (% total)	Gjenvunnet (%)
Al1	300	10	2,0	48,7	1,9	3,1	84,8	16,1	3,1	96,38	100,9
Al2	380	10	2,0	48,7	2,0	3,1	48,2	17,3	3,3	92,75	65,4
Al3	300	2	2,0	48,8	2,0	3,1	36,8	61,8	2,8	66,46	98,7
Al4	380	2	2,0	48,5	2,0	3,1	57,4	24,5	3,1	101,28	81,9
Al5	340	6	2,0	48,9	2,0	3,1	63,1	22,0	3,1	94,80	85,1

Tabell 2.4 Betingelser for palladiumkatalyserte prøver (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015).

	Temp (°C)	Tid (h)	Lignin (g)	Vann (wt %)	Kat. (wt %)	FA (g)	Olje (% av lignin)	Koks (% av lignin)	Gass (g)	Vann (% total)	Gjenvunnet (%)
Pd1	300	10	2,0	48,2	2,0	3,2	86,1	12,8	3,2	95,81	98,8
Pd2	380	10	2,0	48,8	2,0	3,1	57,1	6,2	3,2	94,85	63,4
Pd3	300	2	2,0	48,5	2,0	3,1	38,2	60,3	3,1	65,77	98,5
Pd4	380	2	2,0	48,4	2,0	3,1	78,5	7,5	3,4	100,50	86,0
Pd5	340	6	2,0	48,5	2,0	3,1	81,7	2,8	3,2	101,10	84,4
Pd6	340	6	2,0	48,3	2,0	3,1	85,4	2,4	3,1	95,20	87,8

Tabell 2.5 Betingelser for rhodiumskatalyserte derivatiserte prøver (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015).

	Temp (°C)	Tid (h)	Lignin (g)	Vann (wt %)	Kat. (wt %)	FA (g)	Olje (% av lignin)	Koks (% av lignin)	Gass (g)	Vann (% total)	Gjenvunnet (%)
Rh1	300	10	2,0	49,0	1,9	3,1	83,0	16,5	3,0	100,30	99,5
Rh2	380	10	2,0	48,6	2,0	3,1	58,9	5,7	3,3	100,76	64,6
Rh3	300	2	2,0	48,6	2,0	3,1	38,4	56,4	3,1	80,37	94,8
Rh4	380	2	2,0	48,7	2,0	3,1	74,0	5,2	3,2	97,43	79,2
Rh5	340	6	2,0	48,3	2,0	3,1	81,0	4,8	3,1	106,27	85,7
Rh6	340	6	2,0	48,2	1,9	3,2	83,9	4,0	3,1	99,85	87,9

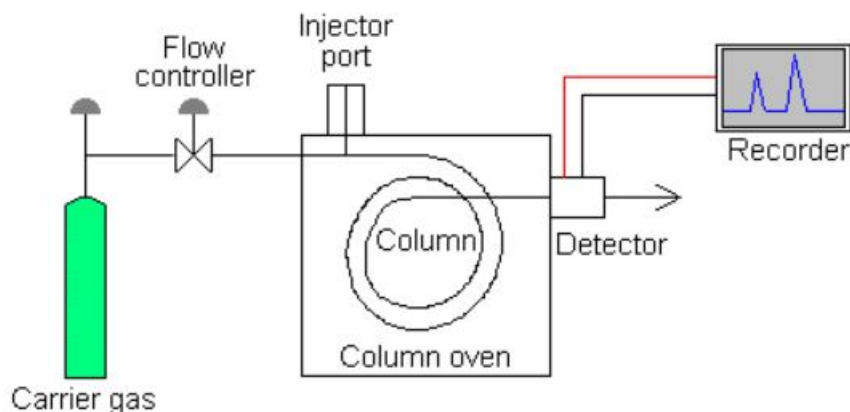
Tabell 2.6 Betingelser for rutheniumskatalyserte derivatiserte prøver (Bengoechea, Hertzberg et al. 2015).

	Temp (°C)	Tid (h)	Lignin (g)	Vann (wt %)	Kat. (wt %)	FA (g)	Olje (% av lignin)	Koks (% av lignin)	Gass (g)	Vann (% total)	Gjenvunnet (%)
Ru1	300	10	2,0	48,7	2,0	3,1	91,8	10,1	3,2	94,87	102,0
Ru2	380	10	2,0	48,5	2,0	3,1	60,7	5,0	3,2	96,40	65,8
Ru3	300	2	2,0	48,8	2,0	3,1	37,0	61,9	3,1	79,00	98,9
Ru4	380	2	2,0	48,6	2,0	3,1	83,9	8,2	3,4	110,08	92,1
Ru5	340	6	2,0	48,5	2,0	3,1	90,0	5,1	3,2	102,59	95,0
Ru6	340	6	2,0	48,5	2,0	3,1	98,4	4,4	3,1	95,40	102,8
Ru7	340	6	2,0	48,5	1,9	3,1	86,2	3,2	3,4	102,492	89,4

2.2. Gasskromatografi

2.2.1. Kapillær Gasskromatografi

Gasskromatografi (GC) består i grunnleggende prinsipp av en bæregass (en mobil fase), flow regulator, injektor (hvor prøve injiseres), kolonne (som separerer prøven) og detektor (detekterer et elektrisk signal som er proporsjonalt med mengden analytt i injisert prøve) (Figur 2.1).



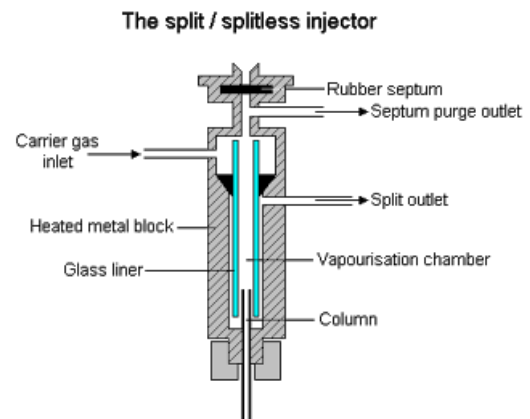
Figur 2.1 Skjematiske oversikt over en Gasskromatograf (Sheffield-Hallam 2014)

Bæregassen strømmer gjennom injektoren, kolonnen og til detektoren. Prøven introduseres i den oppvarmede injektoren hvor prøven fordampes 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 termostaterte ovner (Miller 2005).

2.2.2. Split/splitless-injeksjon

Ved splitless-injeksjon løses prøven i et løsningsmiddel og injiseres i sin helhet gjennom septum og liner inn i kolonnen. Prøven fordampes og blandes med bæregassen (Miller 2005).

Med split-injeksjon fortynnes prøven i instrumentet (Figur 2.2). Derved blir toppene skarpere fordi strømmen av bæregass gjennom lineren er sterkere i split-injeksjon, noe som fører prøven inn i kolonnen raskere, som vil si smalere topp (Crawford-Scientific 2015).



Figur 2.2 Grafisk fremstilling av en injektor, med septum, split uttak og liner (Sheffield-Hallam 2014)

I forsøkene utført i dette studiet ble 1µL av løsningen med bioolje injisert med split-injeksjon (1:50) i en bæregass av helium.

Lineren har flere formål. Den hindrer at gassene kommer nær den varme metalloverflaten og dermed dekomponeres. Lineren har også en glassulldott som blir brukt som et stort overflateareal hvor de mindre flyktige komponentene kan fordampe. Den gir også en buktet vei gjennom foringen, slik at prøvedampen blir tilstrekkelig blandet og homogen. En siste nytte ved lineren er at glassulldotten tørker av sprøytespissen, som fører til at man unngår kontaminering av prøven og kolonnen (Crawford-Scientific 2015).

Prøven fraktes til en kald kolonne med bæregassen hvor prøven og løsningsmiddelet kondenserer. Etter 0,8min tømmes split-ventilen for å fjerne eventuelle urenheter i injektoren. Økningen av temperaturen i kolonnen er programmert slik at først vil løsemiddelet fordampe og fraktes gjennom kolonnen, deretter vil prøven fordampe ved høyere temperaturer og fraktes gjennom kolonnen og separeres etter kokepunkt (Miller 2005).

2.2.3. Kapillær kolonne

Kolonnen holdes enten ved en konstant temperatur (isoterm) eller ved en programmert temperatur økning (temperaturgradient). I analysene utført i dette studiet benyttes temperaturgradient.

Temperaturen holdes under kokepunktet til analyttene for å øke analyttenes interaksjon med stasjonærfase og slik øke separasjonen mellom analyttene. Det finnes ulike typer kapillære kolonner med ulik stasjonærfase. WCOT (Wall Coated) har en stasjonærvæskefase, SCOT (Support Coated) har fast støttemateriale dekket med stasjonærvæskefase, og PLOT (Porous Layer) har faste stasjonærfasepartikler. Molekylene vil vandre gjennom kolonnen med en hastighet som er bestemt av deres flyktighet og løselighet i stasjonærfase og temperatur. Upolare kolonner gir liten mulighet for andre typer interaksjoner, og vil dermed separere etter flyktighet (kokepunkt). Mens ved polare kolonner vil molekylene kunne interagere med stasjonærfase ut i fra deres egen polaritet, slik at separasjon av molekylene avhenger av polariteten (interaksjonen med stasjonær fase) til molekylene, samt flyktigheten (Miller 2005). Kolonnene brukt i denne oppgaven var upolar, WCOT. Begge kolonnene som ble benyttet har 5 % fenyl og 95 % metyl-polysiloksan som stasjonærfase (Agilent 2015).

2.2.4. Flammeionisasjonsdetektor (FID)

Prøven transporteres av bæregassen inn til Flammeionisasjonsdetektoren (FID), der en oksygen-hydrogen flamme forbrenner prøven fullstendig slik at analytten omdannes til ioner og elektroner som kan lede elektrisitet gjennom flammen.

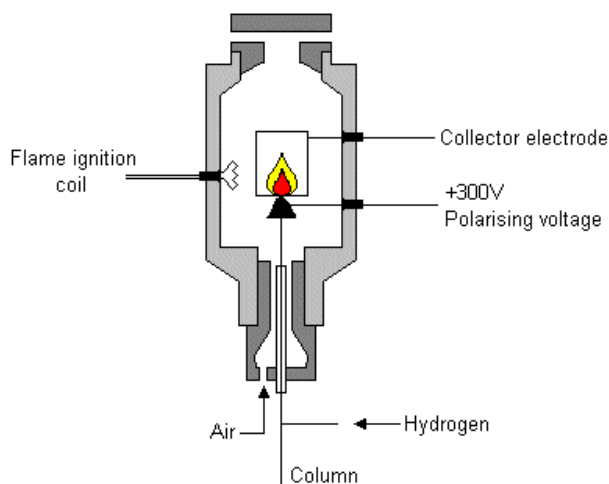
Mengden ioner som dannes er proporsjonalt med konsentrasjonen av analytten i prøven.

Et stort elektrisk potensial påføres brennerspissen, og en oppsamler-elektrode er plassert over flammen (Figur 2.3). Den elektriske strømmen fra pyrolysen av alle de organiske forbindelsene blir amplifisert og detektert (Sheffield-Hallam 2014).

FID er spesifikk for karbon-forbindelser (organiske forbindelser) men responsen reduseres med økende antall O-atom i

molekylet. FID er en destruktiv detektor med deteksjonsgrense 10^{-12} g C s⁻¹, og den har god stabilitet og linearitet (Miller 2005). I dette studiet ble komponentene i prøven separert med GC kolonne og mengden bestemt med en FID detektor. Dette omtales som GC-FID analyse.

The Flame Ionisation Detector



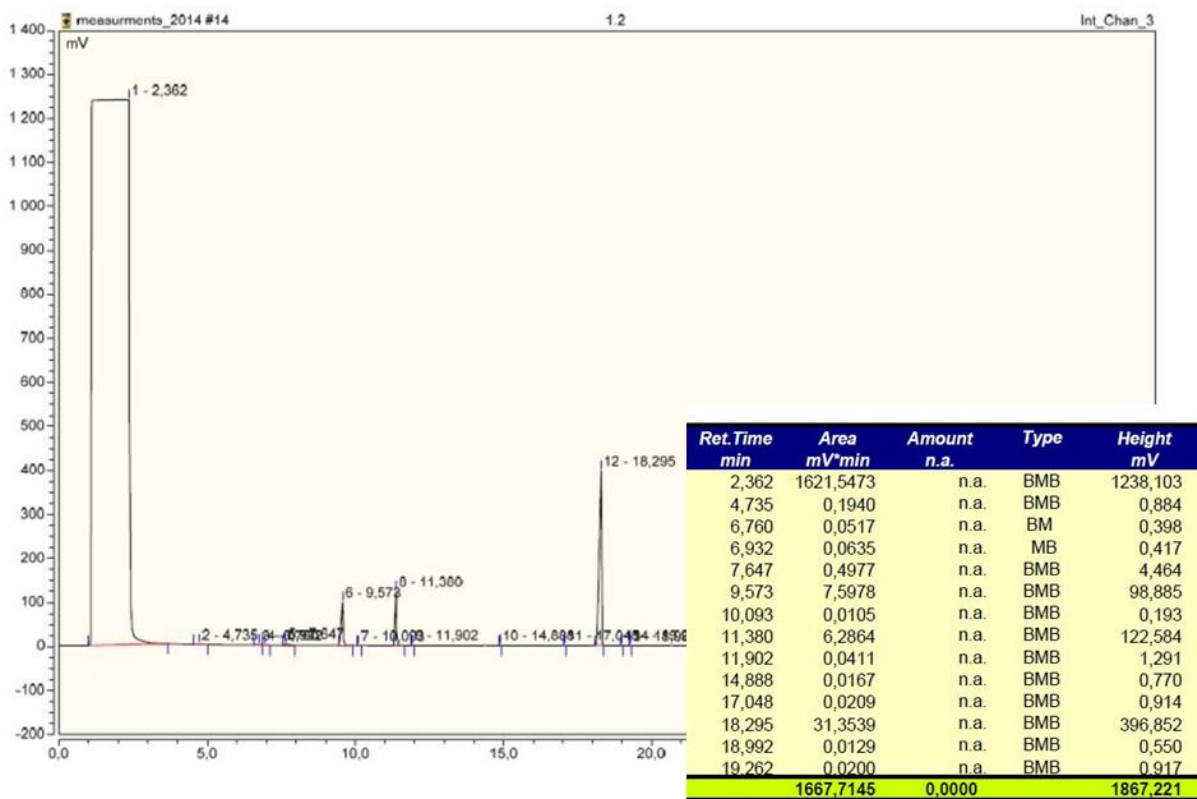
Figur 2.3 Grafisk fremstilling av en flammeionisasjonsdetektor (Sheffield-Hallam 2014)

2.2.5. Kvantifisering av analytt med GC-FID

Metoden for kvantifisering av en analytt i en prøve ved bruk av GC-FID består av flere prosedyrer. En begynner med å bestemme en egnet temperaturgradient som gir en god separasjon av analytten

gjennom kolonnen. Dette må være fast gjennom hele forsøksperioden. Neste trinn er å identifisere toppene i kromatogrammet. Dette gjøres ved å kjøre forskjellige kjente forbindelser med kjente konsentrasjoner sammen med en intern standard (I.S.) (her heksadekan) gjennom instrumentet. Dette gir et kromatogram med én topp per komponent en har i løsningen, pluss en topp for I.S. Konsentrasjonen til I.S. bør helst være den samme i alle standardene og prøvene. Selv med varierende konsentrasjon på komponentene skal konsentrasjonen til I.S. holdes stabil.

Figur 2.4 viser et eksempel på et kromatogram man genererer når en standard er analysert med GC-FID. Den samme forbindelsen blir så kjørt ved 2-3 andre konsentrasjoner, slik at forholdet mellom arealet av toppen til komponenten og mengden av analytten kan bestemmes.



Figur 2.4 Eksempel på kromatogram og rådata ved analyse av fenol (retensjonstid=9,573) og guaiacol (retensjonstid=11,380) med heksadekan (retensjonstid=18,295) som I.S.

Standardene gir oss dermed to opplysninger som er viktige for videre kvantifisering:

- Retensjonstiden for de forskjellige komponentene i prøven.
- Forholdet mellom arealet til komponenten (A_s) og mengde injisert analytt.

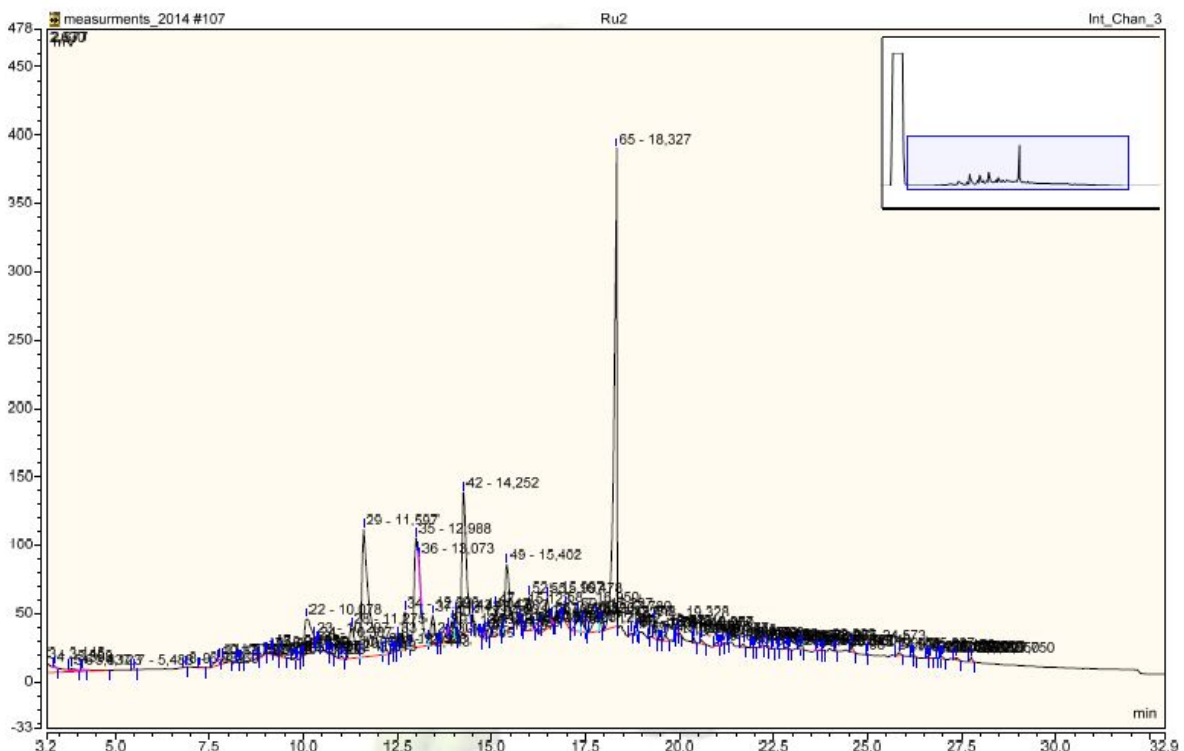
Ettersom injiseringsvolumet er kjent, kan en enkelt beregne konsentrasjonen av analytten i prøven ut fra mengden injisert analytt delt på injiseringsvolumet.

Konsentrasjonen til standardene i fortynningsseriene blir utregnet etter følgende ligning:

$$\frac{\left[\frac{m_{\text{innveid}} \text{ (mg)}}{3 \text{ mL DCM:MeOH}} \times \frac{A \times 1 \text{ mL}}{1000 \text{ } \mu\text{L}} \right]}{3 \text{ mL løsemiddel med I.S.} + (2 - A \text{ mL pentan})}$$

Formel 2.1 Ligning for utregning av konsentrasjon av standarder i fortynningsseriene.
A står for μL av lagerløsningen fortynnet

Vi kan se ut i fra kromatogrammet av standarden med fenol og guaiacol med heksadekan som I.S. (Figur 2.4) at fenol har en retensjonstid på ca. 9,5 min. ved den temperaturgradienten som er brukt i dette studiet (Appendiks, Kap. 8.2.1). Merk at retensjonstiden endres ved å endre temperaturgradient, lengde på kolonne, type kolonne o.l.. Når man vet retensjonstiden til kjente komponenter ved et gitt metodeoppsett, kan dette brukes til å identifisere topper i kromatogrammer til en ukjent prøve. Kromatogrammene til biooljer er en samling av veldig mange topper, og det er da viktig å vite hvilken topp som skyldes hvilken komponent, se Figur 2.5.



Figur 2.5 Eksempel på et kromatogram av biooljer. Dette er av den uderivatiserte oljen Ru2, med kolonnen HP Ultra 2 (Kap. 3.5)

I.S. tilsettes oljene i fortrinnsvis samme konsentrasjon som i standardene. Intern standard brukes for å korrigere for systematiske variasjoner i retensjonstid og areal, og ustabilitet i apparatet som påvirker resultatene. Ved at en I.S. tilsettes hver prøve i kjent konsentrasjon, kan forholdet mellom

arealet av toppene til komponentene og internstandarden (A_S/A_{IS}) brukes som et forholdstall som er proporsjonalt med mengde injisert analytt. Dette gir bedre presisjon ved kvantifisering enn ved kun å benytte arealet av toppen til analytten.

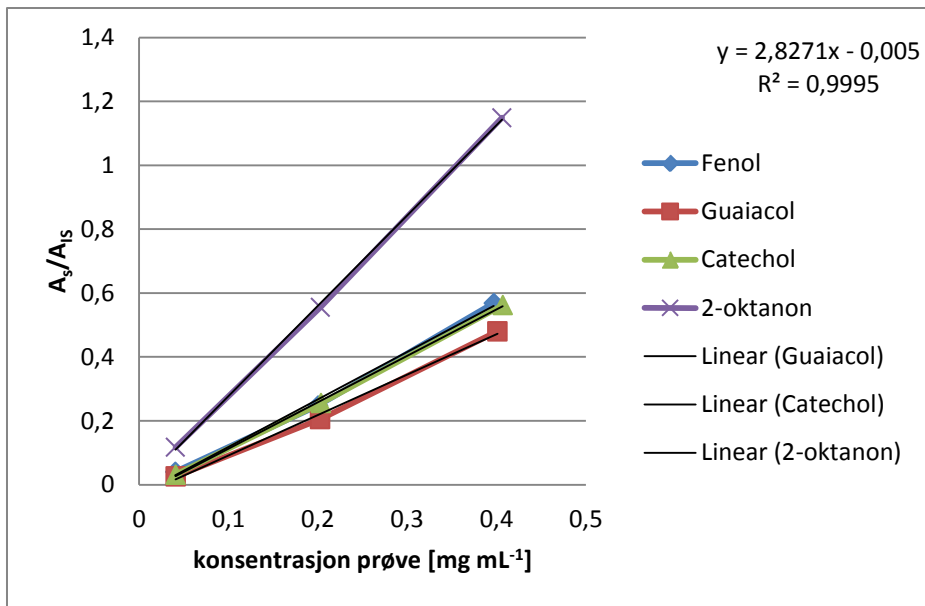
Hvis man ser på kromatogram av biooljer analysert på HP Ultra-2 kolonnen, f.eks. Figur 2.5, kan vi se at det er lite, til ingen topper etter 22 min. Det er derfor svært lite sannsynlig at det er noen betydelig mengde komponenter tyngre enn heksadekan i biooljen. Det er derimot også mulig at de tunge komponentene ikke blir fordampet.

Ettersom det ikke er praktisk mulig å ha helt konstant intern standard konsentrasjon på alle standarder og prøver, må en normalisere for konsentrasjonsforskjeller (c_x) av internstandarder i ettertid. Dette gjøres ved å dele arealet av toppen for internstandarder (A_{IS}) med konsentrasjonen av I.S. (Formel 2.2).

$$\frac{A_S}{\left(\frac{A_{IS} * \text{spesifikk kons.}}{c_{IS}}\right)}$$

Formel 2.2 Korrigering for forskjellige konsentrasjoner av I.S.

Neste steg i den kvantitative analysen er å lage standardkurver for hver av analyttene ved å plote verdiene fra korrigert signal av analytt (Formel 2.2) mot kjente konsentrasjoner til komponentene i injisert standardløsning. Et eksempel på dette kan sees i Figur 2.6. Etter plotting kan man med minste kvadraters metode bestemme en lineær «trendlinje» med ligning $y=mx+b$ for forholdet mellom konsentrasjon (x) og det korrigerede areal(y), samt en korrelasjonskoeffisient (R^2). For at disse dataene skal kunne brukes videre er det viktig at korrelasjonskoeffisienten er minst 0,99, da dette betyr at 99 % av den totale variasjonen i det korrigerede arealet (y som er arealforholdet mellom stoff og I.S. [A_S/A_{IS}]) kan forklares med et lineært forhold mellom det korrigerede arealet og konsentrasjonen i [mg mL^{-1}] av analytt i prøven. M.a.o. viser det til et tilfredsstillende lineært forhold mellom konsentrasjon og areal.



Figur 2.6 Eksempel på standardplott av A_s/A_{I_s} mot kjent konsentrasjon av prøve, med regresjonsformel for fenol.

Kalibreringskurvene gir regresjonsformlene for forholdet mellom konsentrasjon av analytt, og korrigert arealforhold.

Siste trinn i bestemmelse av konsentrasjonen av analytt i biooljen består i å legge verdien for arealet av toppene til analyttene delt på det kons. korrigerede arealet av I.S. inn for y i sine respektive regresjonsformler. Man kan da beregne konsentrasjonen av hver av komponentene i biooljen.

2.2.5.1. Mål på usikkerhet

Det ble utført en rekke tester for å finne usikkerheten i metoden. Formlene under er da brukt.

Utrekning av standardavvik:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Formel 2.3 Formel for utregning av standardavvik.
n er antall variabler.

Paret t-test:

$$t_{n-1} = \frac{\bar{d} - \mu_0}{s_d / \sqrt{n}}$$

Formel 2.4 Formel for utregning av t-verdi ved paret t-test.
d er gjennomsnitt av de parede forskjellene, μ_0 er forventet gjennomsnitt,
 s_d er standardavviket til forskjellene og n er antall par.

Utrekning av små uteliggere:

$$Q_{1/3} \pm 1,5 \times IQ$$

Formel 2.5 Utrekning av konfidensintervall for små uteliggere.
 Q_1 og Q_3 er hhv. kvartil 1 og kvartil 3, og IQ er det interkvartile området.

Utrekning av store uteliggere:

$$Q_{1/3} \pm 3 \times IQ$$

Formel 2.6 Utrekning av konfidensintervall for store uteliggere.
 Q_1 og Q_3 er hhv. kvartil 1 og kvartil 3, og IQ er det interkvartile området.

2.3. Multippel regresjonsanalyse

Den multiple regresjonsanalysen ble utviklet i Matlab av Mikel Oregui ved UiB. Den statistiske analysen er basert på en metode beskrevet i læreboka «Design and optimization in organic synthesis» skrevet av Carlson (1992). I tillegg til utbyttedataene presentert i Kap. 4.7 ble også såkalte «stjernepunkter» analysert. Dette er punkter som ligger utenfor det gitte programmetode-spekteret (300 - 380 °C, 2-10 timer)(Tabell 1.2).

2.4. GC-MS analyse

GC-MS programmet brukt for analysene het MSD Chemstation fra Agilent, og brukte biblioteket NIST MS. Kolonnen er av samme type som ved GC-FID, DB-5 MS. Temperaturprogrammet brukt er også det samme som det brukt i GC-FID.

2.5. Derivatisering av fenoler

Ltl-oljer inneholder i hovedsak fenoler som er vanskelige å separere og kvantifisere med GC-FID. Dette skyldes intermolekulære van der Waal-bindinger mellom de polare fenolene som gjør dem så polare at de adsorberer på liner og andre overflater som ikke er rene nok. For å unngå dette problemet utfører man en derivatiseringsreaksjon på prøven for å blokkere de polare funksjonelle gruppene på fenol komponentene. Resultatet av en derivatiseringsreaksjon er en modifisert analytt som kalles derivatet.

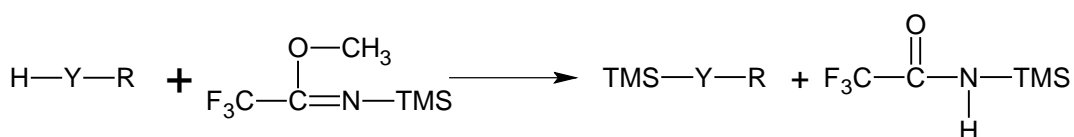
Derivatisering kan gjøres på mange forskjellige måter, men generelt for alle er at det reaktive hydrogenet i funksjonelle grupper som -SH, -OH, -NH og -COOH, byttes ut med en mindre polar gruppe. (Orata 2012)

2.5.1. Silylering

I denne oppgaven derivatiseres biooljen ved silylering. Ved silylering blir det reaktive hydrogenet byttet ut med en mindre reaktiv silylgruppe (Formel 2.7). Gjennom denne relativt enkle reaksjonen reduseres dipol-dipol-momentet. Mer spesifikt reagerer silyl-reagenten med alkoholene/syrene og former trimetylsilyl etere/estere. Disse derivatene har bedre kromatografi-egenskaper og skal derfor i teorien være enkle å separere. Dette fører til et prøvemateriale som er svært mye lettere å analysere med GC-FID. Pyridin benyttes som katalysator til silyleringen (Orata 2012).

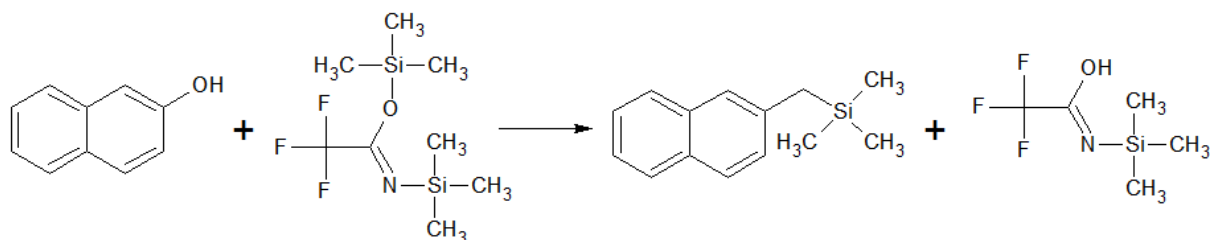
Reagenser som ofte blir brukt ved silyleringer er Heksametyldisilan(HMDS), Trimetylklorosilan (TMCS), Trimetylsilylimidasol (TMSI), N-metyl-trimetylsilyltrifluoroacetamid (MSTFA), N-metyl-N-t-butylsilyltrifluoroacetamid (MTBSTFA), Trimetylsilyldietylamin (TMS-DEA), Bistrimetylsilylacetamid (BSA) og Bismetylsilyltrifluoroacetamid (BSTFA) (Orata 2012).

BSTFA og BSA er de to mest populære silyleringsreagentene. De reagerer raskt med organiske syrer, og gir høyt utbytte. I denne masteroppgaven ble BSTFA brukt.



Formel 2.7 Silyleringsreaksjon med BSTFA. TMS står for trimetylsilyl (Si(CH₃)₃), Y for O, S, NH, NR', COO, og R står for alkaner eller aromater (Orata 2012).

Silyleringsreaksjonen kan illustreres enda tydeligere ved å se på et eksempel. I Formel 2.8 vises reaksjonsligningen for derivatiseringen av et hydroksylert polyaromatisk hydrokarbon.



Formel 2.8 Derivatisering av en hydroksy-PAH med BSTFA (Orata 2012)

2.6. Metodeutvikling

En sentral del av denne masteroppgaven har blitt å utvikle en egnet metode og prosedyrer for å bestemme innholdet av de ulike kjente analyttene i biooljen. Metodene for tillaging av standardløsninger, prøveopparbeidelse av oljer, og valg av temperaturprogram og kolonne for GC-FID var i utgangspunktet ment å følge en eksisterende metode og prosedyrer beskrevet i Gil (2013). Disse metodene har imidlertid gjennom dette studiet i stor grad blitt modifisert siden de ikke genererte meningsfulle analyse resultater. Ved bruk av udervatiserte prøver viste det seg at det høye innholdet av polare komponenter i biooljen førte til dårlig kromatografisk separasjon av komponentene, noe som gjorde kvantifisering vanskelig. Bruk av en WCOT GC kolonne som enten var for utbrukt eller ikke var optimal for formålet førte i tillegg til lange haler i bak kant av alle toppene i kromatogrammene.

Det ble derfor først utført forsøk med å silylere biooljen. Meningen her var å øke flyktigheten av komponentene ved å gjøre dem mindre polare og dermed bedre separasjon på kolonnen (Kap. 2.5). Etter et stort antall analyser viste imidlertid dette tiltaket å kun bidra til en delvis løsning: Separasjonen på kolonnen ble bedre, men halene var fortsatt tilstede slik at forholdet mellom areal og konsentrasjon fortsatt ikke var lineært. Det ble derfor antatt at tilleggsproblemet mest sannsynlig lå i bestemmelse av baselinjen på kromatogrammene. Kriteriene som ble benyttet som grunnlag for legging av baselinjen ble derfor grundig revurdert, og på grunnlag av denne gjennomgangen modifisert. Dette førte til noe forbedrede analyse resultater, men fremdeles var presisjonen til metoden for dårlig til å kunne benyttes til det som i utgangspunktet var målet for dette masterstudiet.

Halene på toppene i kromatogrammene kunne skyldes bruk av gamle liner og septum. Fornying av liner og septum ble derfor først forsøkt, men dette ga ingen forbedring i metoden. I tillegg var det mulig at halene skyldes for høye mengder av analytt i injisert prøve (overmetning av kolonnen). Det påfølgende forsøket var derfor å prøve med redusert konsentrasjonen av både biooljen og I.S. Dette

ga imidlertid kun dårligere analyse resultater pga. topper nær deteksjonsgrensen i kromatogrammene. Basert på fortynningsforsøket ble det konkludert at ved analysene skal det benyttes en konsentrasjon av prøve og I.S. som ligger midt i mellom den som ble benyttet tidligere og dette forsøket.

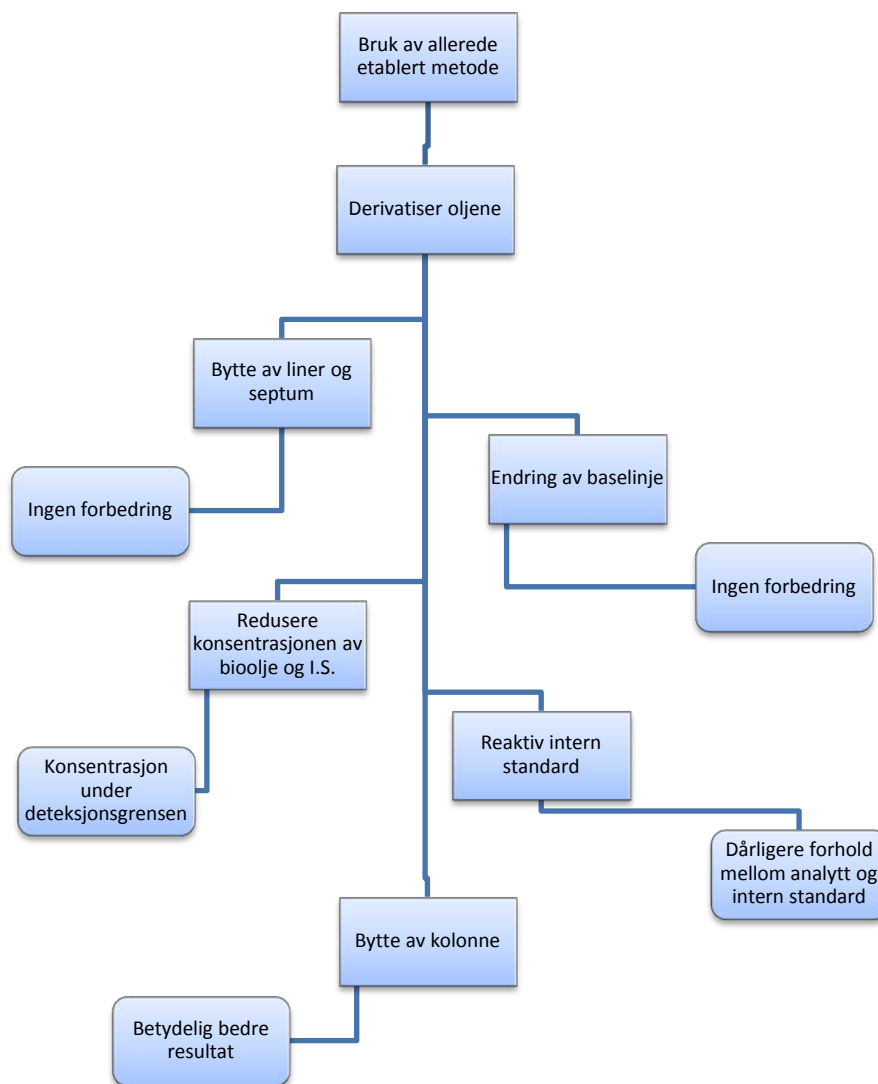
Den neste mulige forklaringen på metodens dårlige presisjon lå i at I.S. som ble benyttet ikke ble derivatisert på lik linje med analyttene. Ettersom heksadekan (I.S.) ikke har noen hydroksyl-grupper blir den ikke silylert. Forutsetningen ved bruk av I.S., at dens fysiokjemiske egenskaper likner analyttene, er dermed ikke oppfylt. Dette kan føre til at det ikke blir et konstant forhold mellom arealene til I.S. og analyttene i kromatogrammene. Dette var spesielt tydelig med varierende konsentrasjoner på prøvene. Det ble derfor utført en test analyse av analyttene fenol og guaiacol, med både heksadekan og nitroguaiacol som I.S. Nitroguaiacol vil bli silylert og er derfor en reaktiv intern standard (R.I.S.). I tillegg finnes den ikke i biooljene. Hensikten med dette forsøket var å se om nitroguaiacol som R.I.S. ga mer lineære standard korrelasjoner med analytt komponentene. Imidlertid var standard regresjonslinjene med bruk av R.I.S. like eller enda dårligere enn de med heksadekan som I.S. Resultatene fra dette forsøket blir nærmere diskutert i Kap. 4.2.

Ingen av de metodiske forsøkene beskrevet overfor løste problemet forbundet med haler på toppene i kromatogrammene. Det ble derfor analysert en prøve med en serie med alkaner for å fastslå om problemet var for høye konsentrasjoner av polare komponenter, eller om kolonnen ikke fungerte for dette formålet. Ettersom stasjonær fase på kolonnen var upolar, skulle en rekke med alkaner i teorien gi helt symmetriske topper. Da det var tydelige haler på toppene til alle alkanene i kromatogrammene ble det bestemt å bytte kolonne fra den som var anbefalt av leverandøren, til en med tykkere lag av stasjonær fase på veggen (wall coating). Denne ville holde bedre på analyttene i kolonnen. Dette er var en «worst case scenario»-løsning, ettersom dette innebar at alle resultater og tester gjort fram til dette skiftet ikke ville kunne brukes til kvantifisering, eller sammenliknes med analysene utført med den nye kolonnen.

For å teste den nye kolonnen ble et par standarder og noen testoljer analysert. Resultatene fra dette forsøket blir nøye diskutert i Kap. 4.3. Det viste seg at analyseresultatene ved bruk av den nye kolonnen var mye bedre: Standardene viste lineære forhold mellom areal og konsentrasjon, toppene på oljene var godt separert og uten haler, og etter behandling av data så vi at utbyttene lå i det området som var forventet. Det var derfor endelig etablert en metode som var tilfredsstillende både mhp. kvalitativ separasjon av analyttene, samt kvantitativ presisjon og nøyaktighet. Dette betydde imidlertid at alle standarder og prøver måtte analyseres på nytt.

Ettersom silyleringen førte til noe bedre separasjon ble det bestemt å ikke analysere så mange uderivatiserte prøver på den nye kolonnen, kun de som var fremstilt med hjelp av aluminakatalysator (Kap. 4.4.1). Dette var fordi oljer med aluminakatalysator går gjennom mer komplekse prosesser, som kan være verdifullt å studere både derivatisert og uderivatisert.

Hele prosessen for utvikling av analysemetoden er forenklet i Figur 2.7.



Figur 2.7 Flytskjema over metodeutviklingen

3. Eksperimentelt

Nedenfor følger eksperimentelle beskrivelser av de tilpassede metodene som har generert resultatene som brukes i Resultat og Diskusjonskapittelet. Dette er metodene for tillaging av standardløsningene og oppløsning og forbehandling av biooljer (derivatisering) samt tolkning av kromatogram utarbeidet basert på det utførte analytiske metodearbeidet. Denne teksten er med hensikt stilet slik at det kan benyttes som en manual til bruk ved den videre forskning på biooljene. Først redegjøres for metoden uten silylering (Kap. 3.1 og 3.2) før metoden for derivatisering blir beskrevet (Kap. 3.3).

3.1. Metodebeskrivelse for tillaging av standardløsninger

3.1.1. Løsemiddel med I.S. for standardløsninger

Heksadekan(C_{16}) benyttes som intern standard. I denne oppgaven ble 0,250g heksadekan tilsatt en 500mL målekolbe med kork og fortynnet til merket med det upolare løsningsmiddelet pentan. Dette ga en heksadekan konsentrasjon på $5 \times 10^{-4} \text{g mL}^{-1}$.

3.1.2. Lagerløsning

Lagerløsningen lages ved å veie opp ca. nøyaktig 0,06g av et standardmateriale i 5mL glass med skrukork og tilsettes det polare løsningsmiddelet DCM:MeOH (93:7), slik at man får et totalvolum på 3mL. Dette gir lagerløsninger på ca. 20mg mL^{-1} . Lagerløsning oppbevares i kjøleskap.

3.1.3. Fortynningsløsninger

Hhv. 10, 50, (75) og $100 \mu\text{L}$ lagerløsning med standardmateriale fra Kap. 3.1.2 tilsettes hvert sitt 8mL glass med skrukork. I hvert glass kan med fordel to forskjellige lagerløsninger med standardmateriale tilsettes, forutsatt at de har tilstrekkelig forskjellige kokepunkt/retensjonstid. Tilsett 3mL løsemiddel med I.S. (Kap. 3.1.1) til hvert glass. Tilsett ren pentan til et totalvolum på 5mL. Oppbevar fortynningsløsninger i kjøleskap (Gil 2013).

3.1.4. Tolkning av kromatogram

Vær oppmerksom på formen på toppene til standardene i kromatogrammet. Hvis de har en hale skyldes det en overmetning av kolonnen som kommer av at konsentrasjon av standard i fortynningsløsningene er for høy, eller at kolonnen er utslitt og ikke klarer å holde på komponentene. Det er også viktig å sjekke at formen og bredden på løsningsmiddeltoppen ikke endrer seg, da dette kan tyde på feil ved injisering.

3.2. Metode for prøveopparbeidelse

3.2.1. Løsemiddel med I.S

Vei inn 0,03g heksadekan i 100mL målekolbe. Fortynn til 100mL med DCM:MeOH. Dette vil gi en heksadekan konsentrasjon på $3 \times 10^{-4} \text{g mL}^{-1}$. Løsningsmiddelblandingen skal oppbevares i kjøleskap.

3.2.2. Fortynning av olje

Ca. nøyaktig 0,02550g bioolje overføres til 2mL glass med skrukork og løses opp ved å tilsette 1mL løsemiddel med I.S. (Kap. 3.2.1). Dette gir en konsentrasjon på 25,5 mg bioolje/mL. Det antas her at biooljen ikke bidrar med noe volum.

Nøyaktig 0,05mL av den oppløste prøven overføres til en GC-glass der biooljen fortynnes til en konsentrasjon på $1,02 \text{mg mL}^{-1}$ med 1,2mL DCM:MeOH. Siden biooljen inneholder partikler som kan ødelegge GC kolonnen må prøven filtreres gjennom $0,2 \mu\text{m}$ sprøytefilter. Den oppløste biooljen kan lagres i kjøleskap.

3.3. Derivatisering

3.3.1. Tillaging av standarder til bruk med derivatiserte prøver

3.3.1.1. Løsemiddel med I.S. for derivatiserte standardløsninger

En $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ pentan løsning av den interne standarden heksadekan lages ved å blande 0,2 mg heksadekan med 1000mL pentan i en målekolbe. Løsningsmiddelet oppbevares i kjøleskap.

3.3.1.2. Lagerløsninger og fortynningsløsninger for derivatiserte standardløsninger

Tillaging av lagerløsning og fortynningsløsninger for derivatiserte standardløsninger er helt lik tillaging for uderivatiserte standarder beskrevet i Kap. 3.1.2 og Kap. 3.1.3.

3.3.1.3. Derivatisering av standardløsningene

Komponentene i standardløsningene ble silylert ved å overføre 1mL fra fortynningsløsningen (Kap. 3.3.1.2) til en 2mL GC-glass og tilsette $100 \mu\text{L}$ Pyridin og $100 \mu\text{L}$ BSTFA. Løsningen blandes til en fase og varmes til $70 \text{ }^\circ\text{C}$ i 20min i en lukket beholder. Avkjøl til romtemperatur og sett i kjøleskap.

3.3.2. Metodebeskrivelse for tillaging av derivatiserte prøver

3.3.2.1. Løsemiddel med I.S. for derivatiserte prøver

$10 \mu\text{L}$ heksadekan fortynnes til 250mL med det polare løsningsmiddelet DCM:MeOH i en målekolbe. Dette gir en konsentrasjon på $0,04 \mu\text{L}$ heksadekan mL^{-1} DCM:MeOH. Løsningen lagres i kjøleskap.

3.3.2.2. Oppløsning av bioolje

Ca. nøyaktig 0,001g bioolje overføres til et 4mL glass og fortynnes med 0,5mL løsemiddel med I.S. (Kap. 3.3.2.1) og 0,5mL rent løsemiddel (DCM:MeOH). Dette gir en konsentrasjon på 1mg bioolje mL⁻¹. Det antas her at biooljen ikke bidrar signifikant med noe volum. Løsningen lagres i kjøleskap.

3.3.2.3. Derivatisering av prøve

Den oppløste biooljen fra Kap. 3.3.2.2 (1mL) tilsettes 300µL Pyridin og 300µL BSTFA. Prøven blandes til en fase, puttes i ovnen (70 °C i 30min). Den avkjøles så til romtemperatur. Deretter overføres 0,5mL til et 2mL GC-glass. Tilsett så 0,5mL pentan, sett i kjøleskapet over natten. Prøven blir deretter filtrert gjennom et 0,2µm sprøytefilter. Eventuelle uderivatiserte komponenter som ikke er løselige i pentan felles ut som partikler og vil filtreres bort.

3.4. Derivatisering med reaktiv I.S.

Tabell 3.1 viser konsentrasjonen på komponentene i standarden.

Tabell 3.1 Konsentrasjon av I.S., R.I.S., fenol og guaiacol i standardprøve

Stoff	Kons. i derivatiserte løsninger [mg mL ⁻¹]		
	10µL	50µL	100µL
I.S. Heksadekan	0,1615	0,1615	0,1615
R.I.S. Nitroguaiacol	0,1660	0,1660	0,1660
Fenol	0,0326	0,1628	0,3257
Guaiacol	0,0325	0,1623	0,3246

Alle tre prøvene ble analysert tre ganger (analysereplikater), for å øke presisjonen. Deretter ble det tatt gjennomsnitt av disse arealene, som ble plottet mot mengden fenol og guaiacol tilsatt til prøven (10, 50 og 100µL).

Testen med reaktiv intern standard ble utført før bytte av kolonne, og hadde derfor en mye høyere konsentrasjon av de interne standardene, enn i prosedyren til de derivatiserte standardene over.

3.4.1. Tillaging av standarder til bruk med derivatiserte prøver med reaktiv I.S.

3.4.1.1. Løsemiddel med reaktiv I.S. for derivatiserte standardløsninger

Vei opp ca. nøyaktig 0,03g heksadekan og 0,03g nitroguaiacol i en 100mL målekolbe med kork. Fortynn løsningen med DCM:MeOH opp til merket, dette gir en konsentrasjon på $3 \times 10^{-4} \text{g mL}^{-1}$ av hver av de to standardene. Løsemiddelet med de to interne standardene settes i kjøleskap.

3.4.1.2. Lagerløsninger og fortynningsløsninger for derivatiserte standardløsninger med reaktiv I.S.

Tillaging av lagerløsning og fortynningsløsninger for derivatiserte standardløsninger med reaktiv I.S. er identisk til tillagingen for uderivatiserte standarder beskrevet i Kap. 3.1.2 og Kap. 3.1.3.

3.4.1.3. Derivatisering av standardløsningene med reaktiv I.S.

Silylering av standardløsningene med reaktiv I.S. følger samme prosedyre som beskrevet i Kap. 3.3.1.3.

3.5. Bytte av kolonne

En standard med alle alkanene med fra 7 til 30 karbonatomer (C7-C30) på $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ble analysert.

4. Resultat

I dette kapitelet vil kun de analytiske resultatene bli presentert. Resultatene fra dette kapittelet vil bli knyttet opp til det bioolfefaglige i diskusjonskapitelet (Kap. 5).

4.1. Tilpassing av metoden

4.1.1. Kalibreringsligninger fra uderivatiserte standarder

Retensjonstider og kalibreringskurver ved bruk av den nye DB-5 MS for 7 ulike forbindelser (12 for de derivatiserte) fordelt på 4 prøveglass ble bestemt slik det er beskrevet i Kap. 3.1 og 3.2.

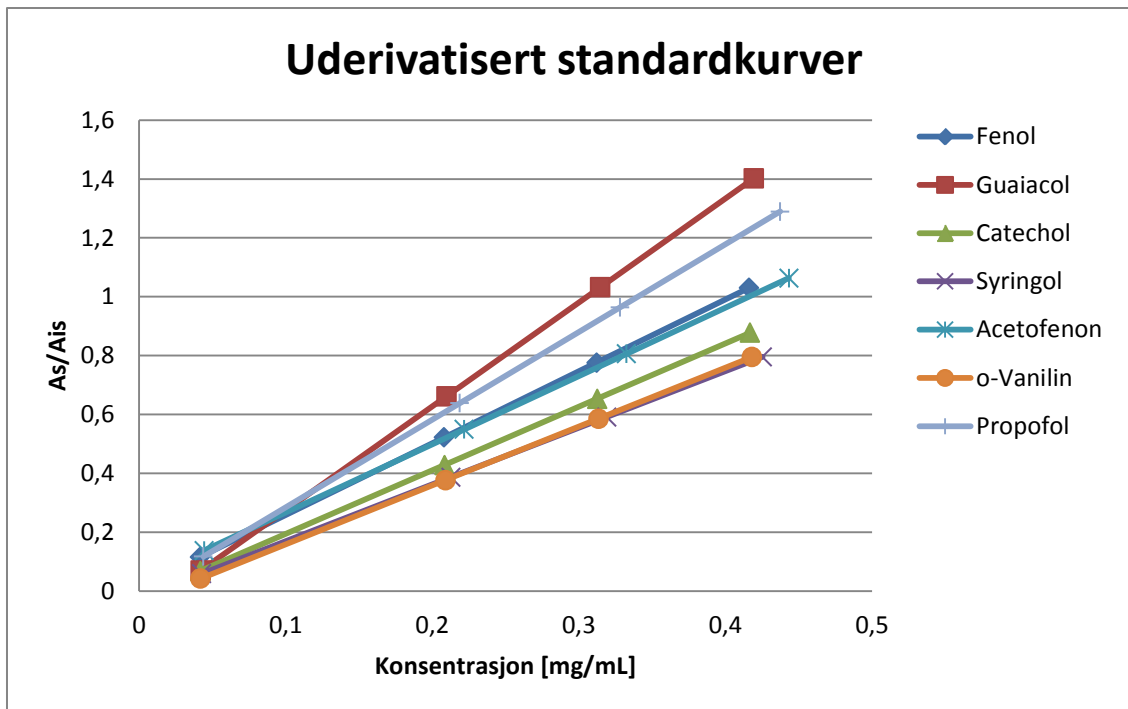
Arealdataene fra fortyningsserien til fenol vises i Tabell 4.1, de andre fortyningsseriene finnes i Appendiks (Kap. 8.1, Tabell 8.1 - Tabell 8.6).

Tabell 4.1 Fortyningsserier til uderivatisert fenol analysert med GC-FID:

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg mL^{-1}]	Kons. I.S. [mg mL^{-1}]	Areal (A_S) [mV min]	I.S. areal (A_{IS}) korr. [mV min]	Arealforhold [A_S/A_{IS}]
10	0,0416	0,30	1780,404	17075	0,1043
50	0,2080	0,30	9249,4	16724	0,5531
75	0,3120	0,30	12305,38	16251	0,7572

Kun analyser der standardrekkene ga korrelasjonskoeffisienten (R^2) over 0,99. R^2 ble akseptert (Tabell 4.2).

Ved tillaging av standardkurver ble det også sørget for at baselinjen var lik ved alle konsentrasjonene. Figur 4.1 viser standardkurvene for de 7 organiske forbindelsene som ble undersøkt. De resterende 5 forbindelsene ble ikke analysert uderivatisert.



Figur 4.1 Standardkurver for uderivatiserte standarder med DB-5 MS kolonnen.

Regresjonslikningene beregnet ut fra standardkurvene (Figur 4.1) samt retensjonstid for hver av de 7 analyttene er gitt i Tabell 4.2.

Tabell 4.2 Regresjonslikning, korrelasjonskoeffisient og retensjonstid for uderivatiserte standardforbindelser

Stoff	Regresjonslikning	Korrelasjonskoeffisient [R ²]	Retensjonstid [min]
Fenol	$Y = 2,4409x + 0,0146$	0,9935	10,57
Acetofenon	$Y = 2,3184x + 0,0354$	0,9965	12,21
Guaiacol	$Y = 3,5289x - 0,0778$	1,000	12,57
Catechol	$Y = 2,1595x - 0,0218$	0,9974	14,22
o-Vanilin	$Y = 1,9994x - 0,0408$	0,9952	15,90
Syringol	$Y = 1,9249x - 0,0228$	0,9994	16,43
Propofol	$Y = 2,9759x - 0,0121$	0,9943	16,62

4.1.1.1. Test av analysemetodens reproduserbarhet på standarder

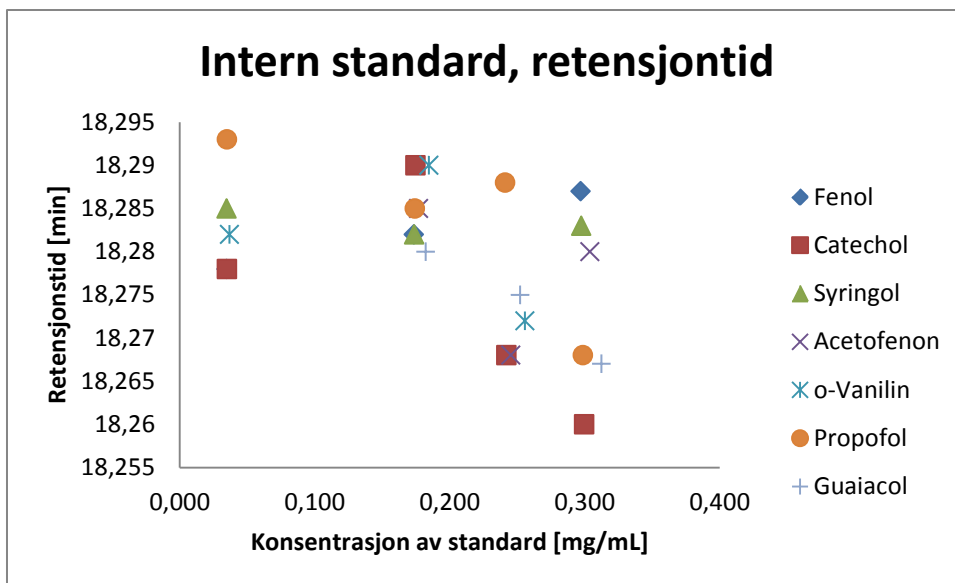
For å kunne kvantitativt teste presisjonen til metoden og for å avdekke eventuell variasjon i retensjonstidene ble standardene catechol og 2-oktanon med konsentrasjon $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ analysert tre ekstra ganger på GC-FID ved bruk av den gamle HP Ultra-2 kolonnen. De til sammen fire prøvereplikatenes ble utført med rundt to dagers mellomrom.

Beregnet standardavvik til retensjonstiden ble brukt for å bestemme grensene for bruk av retensjonstidene til å identifisere toppene i kromatogrammet. Resultatene fra disse utregningene er gitt i Appendiks (Kap. 8.1, Tabell 8.7 - Tabell 8.9). Formelen for utregning av standardavvik er gitt i Kap. 2.2.5.1, Formel 2.3.

Standardavviket til alle tre forbindelsene ligger under 0.007min, noe som kan sies å være et akseptabelt nivå ettersom avstanden mellom toppene er så stor at et så lite avvik ikke vil føre til feil i identifikasjonen. Standardavviket til catechol og 2-oktanon ligger under 0.003min. Retensjonstiden til I.S. i replikant nr. 0 skiller seg ganske kraftig fra de andre testene. Ved bruk av Formel 2.5 ble det bestemt at replikant nr. 0 likevel ikke var en uteligger. Dette vil derfor si at det ikke er noen signifikant forskjell mellom de fire retensjonstidene. Den lille variasjonen kan skyldes at den ble analysert mye før de andre (5-6 måneder). Det kan ha blitt dannet urenheter i kolonnen over denne tidsperioden, som fører til at de tre senere prøvene fikk litt lengre retensjonstid.

Potensielle uteliggere ved retensjonstiden til catechol og 2-oktanon ble også undersøkt ved bruk av Formel 2.5, og det ble ikke funnet noen uteliggere.

Retensjonstiden til I.S. i alle standardene er plottet mot konsentrasjonen av standardprøven (kun for å få spredning i punktene) i Figur 4.2, for å se om retensjonstiden til I.S. varierer med konsentrasjon. Det kan der sees at retensjonstiden til heksadekan i standardene fordeler seg jevnt over et lite område. Standardavvik (Formel 2.3) ble beregnet av retensjonstiden til I.S. i alle standardprøvene (n=42) og funnet til å være $8,52 \times 10^{-3}$, slik at retensjonstiden blir $18,280 \pm 0,017$ med to standardavvik. Dette bekreftet at det ikke var noen store systematiske eller tilfeldige avvik i retensjonstidene ved GC-FID analysene.



Figur 4.2 Plot av retensjonstid av I.S. mot konsentrasjon av forskjellige standardforbindelser I.S. er analysert sammen med.

Standardavviket i A_S/A_{IS} for catechol og 2-oktanon ble beregnet. Dette ble $s_{\text{catechol}}=0,0145$ og $s_{\text{oktanon}}=0,0064$. Hvis man går ut i fra det høyeste standardavviket (catechol), kan man si at alle resultatene har en usikkerhet på $0,222 \pm 0,029$ med to standardavvik.

4.1.2. Kalibreringsligninger fra derivatiserte standarder

Kromatogrammene fra analyser på uderivatiserte prøver viser at separasjonene av komponentene var dårlig. Grunnen til dette er som beskrevet i Kap. 2.5, at komponentene er for polare og derfor adsorberes. I et forsøk på å forbedre separasjon på toppene med den nye GC kolonnen (DB-5 MS) ble det utført en derivatisering av fenolene i standarder og prøver (Kap. 3.3). Dette ble gjort ved silylering som fører til at komponentene blir upolare og derfor har bedre retensjonsegenskaper i kolonnen. For å teste om denne derivatiseringen førte til en bedre kvantitativ bestemmelse av analyttene ble standardene derivatisert og analysert.

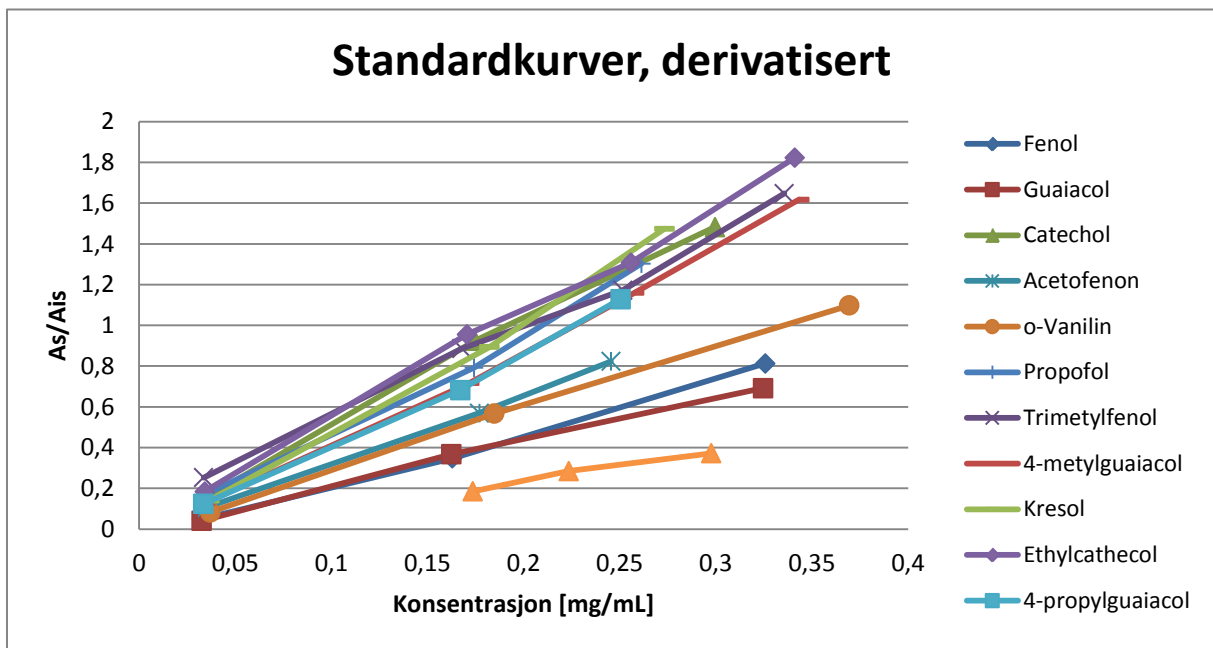
5 nye standardforbindelser ble inkludert for å kvantifisere en større andel av prøven. De nye standardene som ble kjørt var trimetylphenol, etylcatechol, o-kresol, metylguaiacol og propylguaiacol.

Fortynningsseriene ble laget ved å derivatisere de allerede fortynnede uderivatiserte standardene (Kap. 3.3.1). Det ble også laget en ny fortynningsløsning, med $75\mu\text{L}$ av lagerløsningen, for noen av stoffene, ettersom $10\mu\text{L}$ viste seg ofte å være for lavt til å kunne benyttes i kvantifisering fordi det var ingen indikasjon på topp. Tabell 4.3 viser et eksempel på en fortynningsserie. Resten kan finnes i Appendiks (Kap. 8.1, Tabell 8.10 - Tabell 8.21).

Tabell 4.3 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Guaiacol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg mL^{-1}]	Kons I.S. [mg mL^{-1}]	Areal standard (A_S) [mV min]	I.S. areal korr. (A_{IS}) [mV min]	Arealforhold [A_S/A_{IS}]
10	0,023	0,058	588	14311	0,0411
50	0,117	0,058	7756	15809	0,4906
75	0,175	0,058	10184	14608	0,6972
100	0,233	0,058	13642	14672	0,9298

Tabell over gjennomsnittlig retensjonstid er gitt i Tabell 4.4. Standardkurvene for de derivatiserte standardforbindelsene er vist i Figur 4.3.



Figur 4.3 Standardkurver for derivatiserte standarder

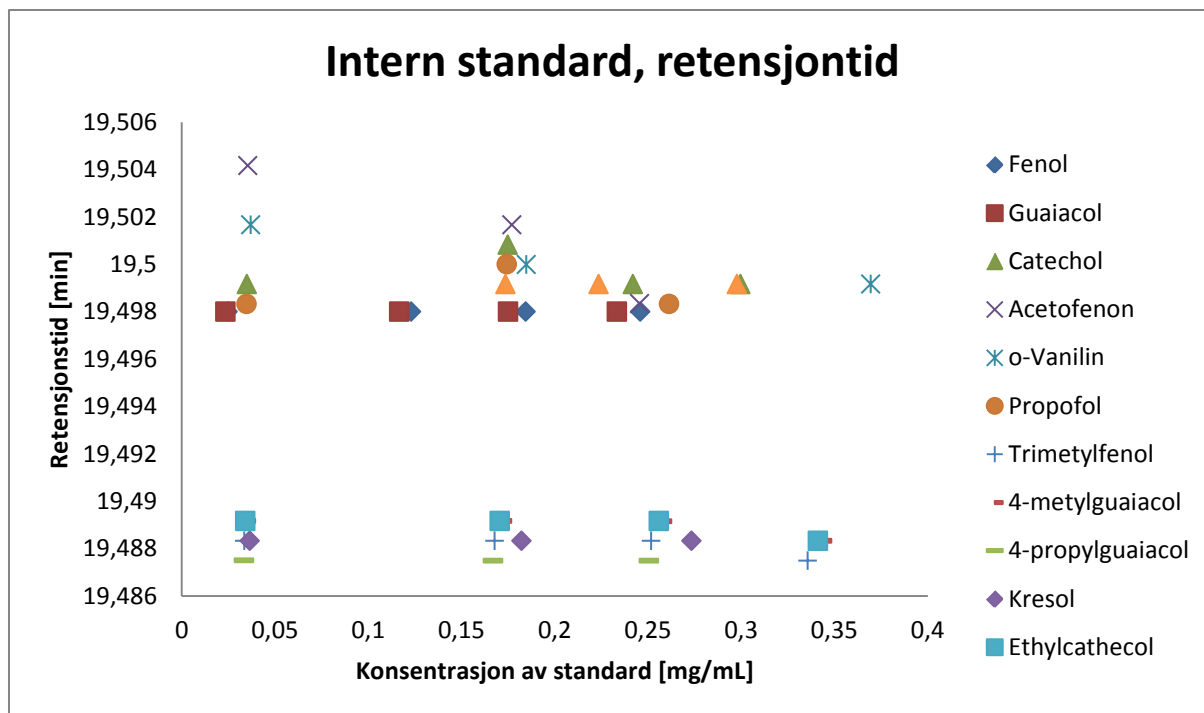
Korrelasjonskoeffisienten til trendlinjen til syringol er kun 0,98. Dette betyr at data utregnet ved bruk av trendlikningen til syringol høyere usikkerhet en ved de andre komponentene.

Tabell 4.4 Regresjonslinje, korrelasjonskoeffisient og retensjonstid for derivatiserte standardforbindelser

Stoff	Regresjonslinje	Korrelasjonskoeffisient [R ²]	Retensjonstid [min]
Fenol	Y=4,9308x-0,0286	0,9991	11,936
Acetofenon	Y=3,3881x-0,0170	0,9990	12,185
o-Kresol	Y=5,5879x-0,0804	0,9967	13,266
Guaiacol	Y=4,1816x-0,037	0,9954	14,747
4-metylguaiacol	Y=4,8089x-0,0644	0,9967	16,050
Catechol	Y=5,0269x+0,0009	0,9965	16,096
Trimetylphenol	Y=4,5118x+0,0999	0,9942	16,194
Syringol	Y=1,1483x-0,0623	0,9773	17,179
Propofol	Y=4,9422x-0,0189	0,9942	17,213
Etylcatechol	Y=5,2485x+0,0160	0,9965	17,966
4-propylguaiacol	Y=4,5882x-0,0443	0,9954	18,124
o-Vanilin	Y=3,0479x-0,0179	0,9986	18,794

4.1.2.1. Standardavvik på retensjonstid og areal til derivatisert I.S.

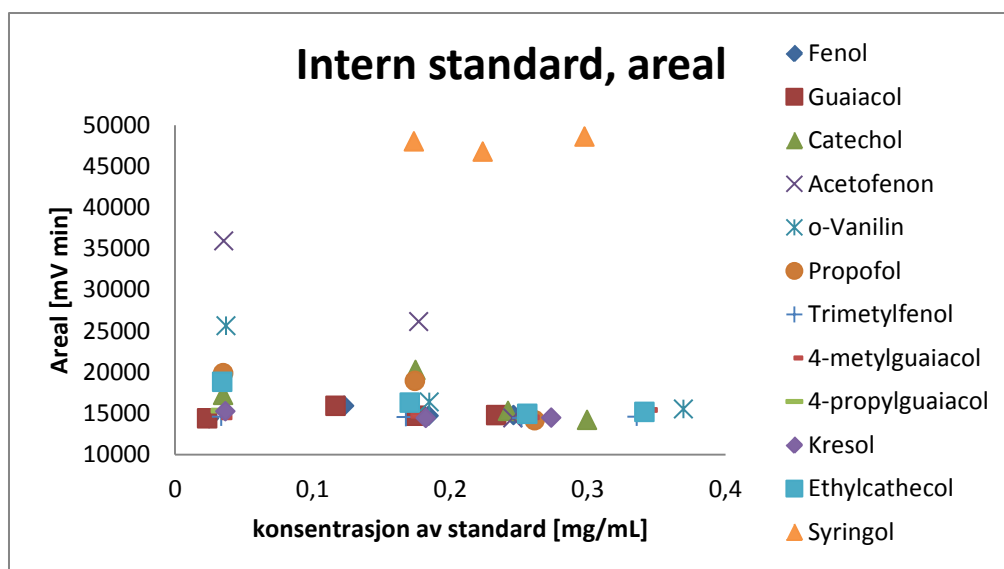
Standardavviket til retensjonstiden og arealet til I.S. i de derivatiserte standardene ble beregnet ved bruk av Formel 2.3. Analysedata av prøvereplikatene til I.S. finnes i Appendiks (Hhv. Kap. 8.1, Tabell 8.22 og Tabell 8.23). For å se etter uteliggere i retensjonstiden eller arealet til I.S. ble de plottet mot konsentrasjonen av standarden (hhv. Figur 4.4 og Figur 4.5).



Figur 4.4 Plot av retensjonstiden til I.S. mot konsentrasjon av forskjellige standardforbindelser I.S. er analysert sammen med.

Fra Figur 4.4 kan man se at retensjonstidene fordeler seg i to grupper av forbindelser. Disse to gruppene korresponderer til de to omgangene standardene ble analysert i. Dette ser i utgangspunktet ut som en systematisk feil, men usikkerheten til retensjonstidene ble utregnet til $19,495 \pm 0,011$ med to standardavvik. Dette tilsvarer 0,06 % som ikke kan sies å være en signifikant variasjon.

Variasjon i arealet til I.S. ble også analysert (Figur 4.5).



Figur 4.5 Plot av arealet av toppene til I.S. mot konsentrasjon av forskjellige standardforbindelser I.S. er analysert sammen med.

Arealene av I.S. i standardene med syringol, acetofenon og *o*-vanilin kan se ut som uteliggere. Ved bruk av Formel 2.5 og Formel 2.6 ble det funnet at et areal i *o*-vanilinprøven og et areal i acetofenonprøven var små uteliggere. Det ble også funnet at et areal i acetofenonprøven og alle arealene i syringolprøven var store uteliggere.

Selv om forskjellen mellom de forskjellige arealene ikke er viktige, kan det være greit å finne et standardavvik. Etter å ha fjernet «uteliggerne», dvs. løsningene med *o*-vanilin, syringol og acetofenon, ble standardavviket 3145, som tilsvarer 20,3 %.

Ettersom det ikke er mulig å trekke noe ut noen informasjon ved å kun se på arealet til I.S. alene, ble 5 replikaer av fenol og guaiacol standard utført for å finne standardavviket til A_S/A_{IS} med denne metoden. Utregningene er gitt i Appendiks (Kap. 8.1, Tabell 8.24 og Tabell 8.25). Gjennomsnittlig standardavvik var på 0,03. Hvis man regner med en usikkerhet på to standardavvik, kan man si at usikkerheten ved metoden er på $2,50 \pm 0,06$. Det er også verdt å merke at standardavviket synker med konsentrasjon på prøven. Ved konsentrasjoner av fenol og guaiacol på rundt $0,025 \text{ mg mL}^{-1}$, var standardavviket nede i 0,001. Dette vil si at usikkerheten i metoden ligger på opp til 1 %.

4.1.2.2. Test av analysemetodens reproduserbarhet på prøver

De ukatalyserte biooljene ble valgt til dette eksperimentet fordi de kan sies å være mest representative, uten innvirkning av en katalysator. Biooljer fremstilt uten katalysator ble fortynnet og derivatisert etter prosedyren beskrevet i Kap. 3.3.2.

I dette kapittelet sammenlignes resultatene fra to paralleller med data for å teste reproduserbarheten. Denne testen skiller seg fra den utført i Kap. 4.1.2.1 ved at testen beskrevet i Kap. 4.1.2.1 ble utført på standarder mens testen beskrevet her er utført på reelle biooljeprøver. Biooljene er mye mer kompliserte enn de rene standardmaterialene og vil derfor plukke opp problemer testen i Kap. 4.1.2.1 ikke ville gjort.

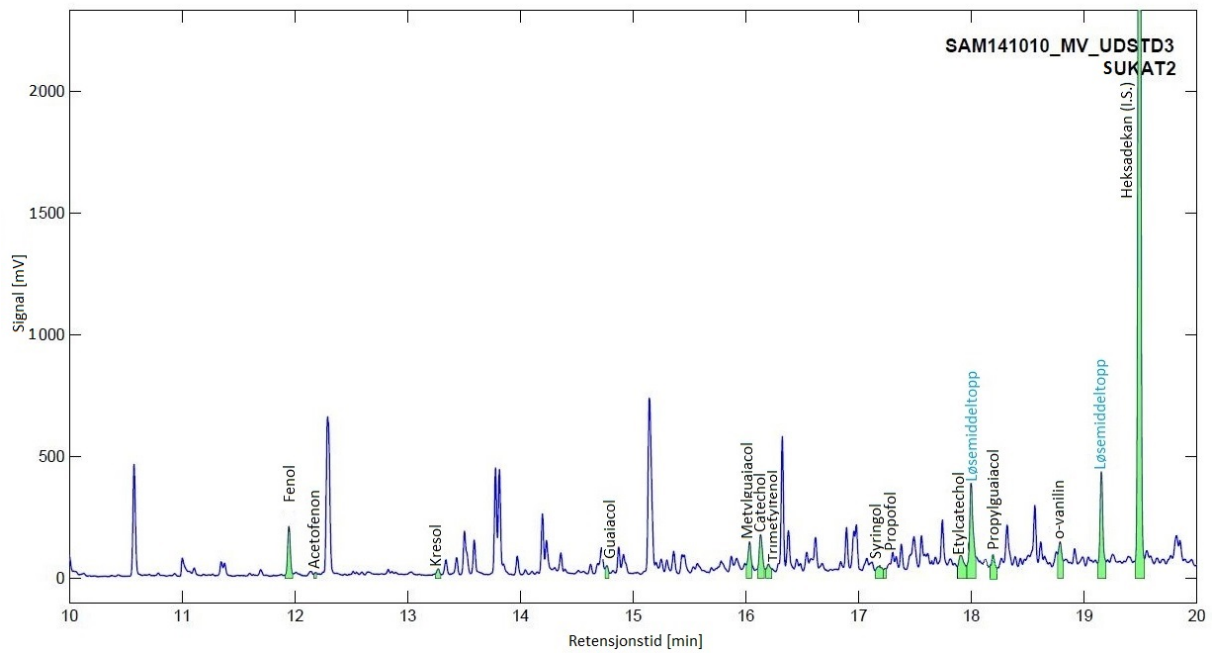
Denne testen ble utført før testen av silylering (Kap. 4.5). Mengden tilsatt silyleringsmiddel var for lite og konsentrasjonen av olje og intern standard var for høy. Dette betyr at flere av komponentene i biooljene ble kun delvis derivatisert. Dette fører til ustabile silylerte mengder og dermed usikkerhet i presisjonsmålingene.

Oljene ble fortynnet til konsentrasjonene gitt i Tabell 4.5. Konsentrasjonen av I.S. var $0,1317 \text{ mg mL}^{-1}$ i alle 6 prøvene ved begge analyseomgangene.

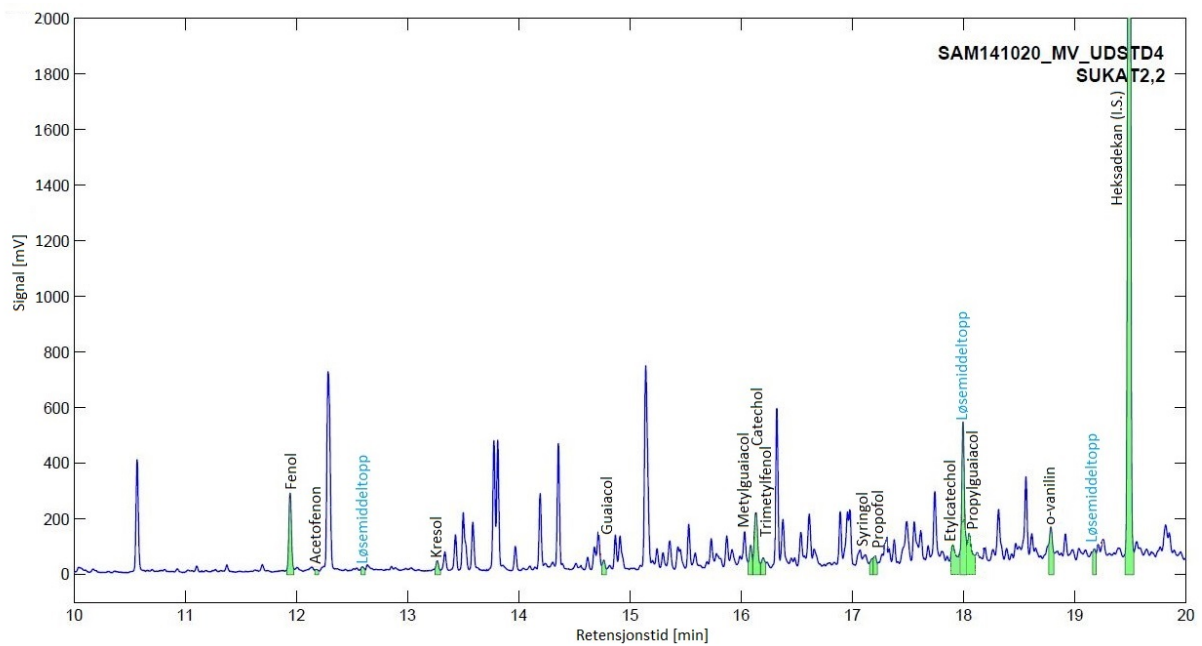
Tabell 4.5 Konsentrasjon av bioolje i derivatiserte prøver, sammenligning mellom to runder med analyser.

	Olje kons [mg mL ⁻¹]	
	1. parallell	2. parallell
SUkat1	2,792	2,646
SUkat2	2,708	2,583
SUkat3	2,625	2,500
SUkat4	2,875	2,583
SUkat5	2,625	2,563
SUkat6	2,792	2,625

Begge settene med ukatalyserte biooljer ble analysert med samme temperaturprogram på GC-FID instrumentet. Eksempel på kromatogrammene fra disse analysene er vist i Figur 4.6 og Figur 4.7.



Figur 4.6 Kromatogram av ett av de derivatiserte biooljene (SUKAT2) fremstilt uten katalysator, 1.parallell



Figur 4.7 Kromatogram av ett av de derivatiserte biooljene fremstilt uten katalysator (SUKAT2), 2.parallell

Man kan se små forskjeller mellom arealene til de forskjellige komponentene. Det ble der for utført en paret t-test (Formel 2.4).

Vet hjelp av t-testen ble det funnet at det var en signifikant forskjell mellom de to parallellene (Tabell 4.6) med 99 % sannsynlighet.

Tabell 4.6 Oversikt over prosent relativt utbytte av komponentene i forhold til injisert bioolje ved parallell 1 og 2

	% Utbytte	
	1. parallell	2. parallell
Fenol	1,39	1,54
Acetofenon	0,67	0,70
o-Kresol	3,04	3,19
Guaiacol	1,46	1,53
Metylguaiacol	2,65	2,67
Catechol	0,31	0,41
Syringol	0,30	0,18
Propofol	0,75	0,85
Etylcatechol	0,15	0,22
Propylguaiacol	1,82	1,87
o-Vanilin	1,16	1,21

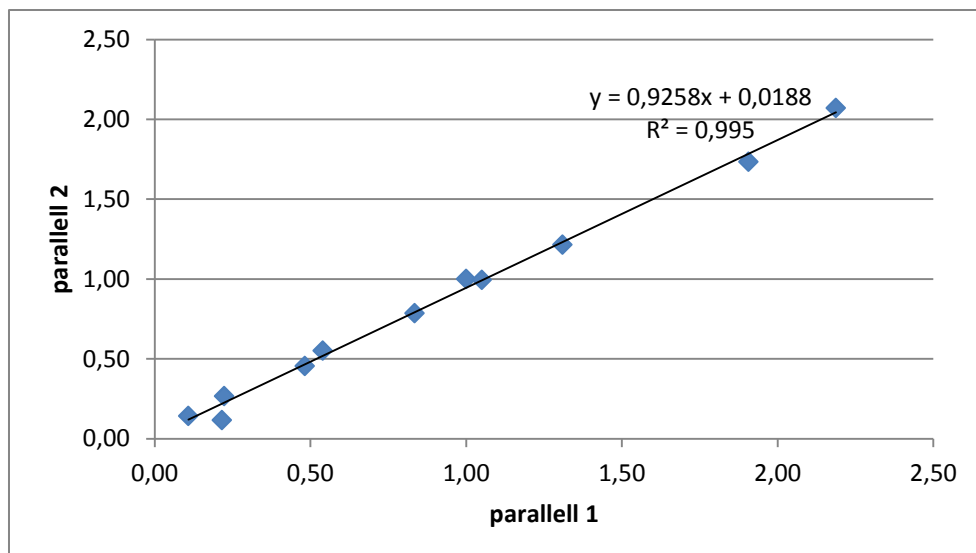
Ut fra Tabell 4.6 kan man se at utbytte av komponentene nesten konsekvent er lavere i parallell 1.

For å se om denne forskjellen var korrelert ble forholdstall mellom de utvalgte komponentene regnet ut (alle utbyttene ble delt på utbytte av fenol) (Tabell 4.7).

Tabell 4.7 Forhold mellom komponentene i de to parallellene

	Forhold innad i hver parallell	
	1. parallell	2. parallell
Fenol	1,00	1,00
Acetofenon	0,48	0,45
o-Kresol	2,19	2,07
Guaiacol	1,05	0,99
Metylguaiacol	1,91	1,73
Catechol	0,22	0,27
Syringol	0,22	0,12
Propofol	0,54	0,55
Etylcatechol	0,11	0,14
Propylguaiacol	1,31	1,21
o-Vanilin	0,83	0,79

Forholdene mellom komponentene i parallellene (Tabell 4.7) ble så plottet mot hverandre (Figur 4.8).

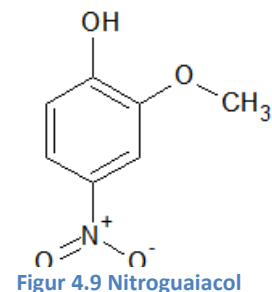


Figur 4.8 Plott av korrelasjonen mellom parallell 1 og parallell 2

Figur 4.8 viser at selv om nøyaktigheten muligens er litt svak pga. små forskjeller i konsentrasjon og derfor grad av silylering, er presisjonen ved metoden svært god.

4.2. Reaktiv I.S.

Etter flere forsøk med bruk av heksadekan som I.S. som ikke lar seg derivatisere, ble det klart at forholdet mellom konsentrasjonen av I.S. og arealet av toppene til I.S. (C_{IS}/A_{IS}) ikke var konstant. Forholdet mellom konsentrasjon av komponentene og arealet av komponentene (C_K/A_K) kunne derfor ikke benyttes som mål for mengden analytt. Årsak til at forholdene endres var sannsynligvis at heksadekan ikke lar seg silylere mens analytt komponentene lar seg derivatisere. For å teste denne teorien ble standarder med en reaktiv I.S. derivatisert og analysert på den gamle HP Ultra-2 kolonnen.

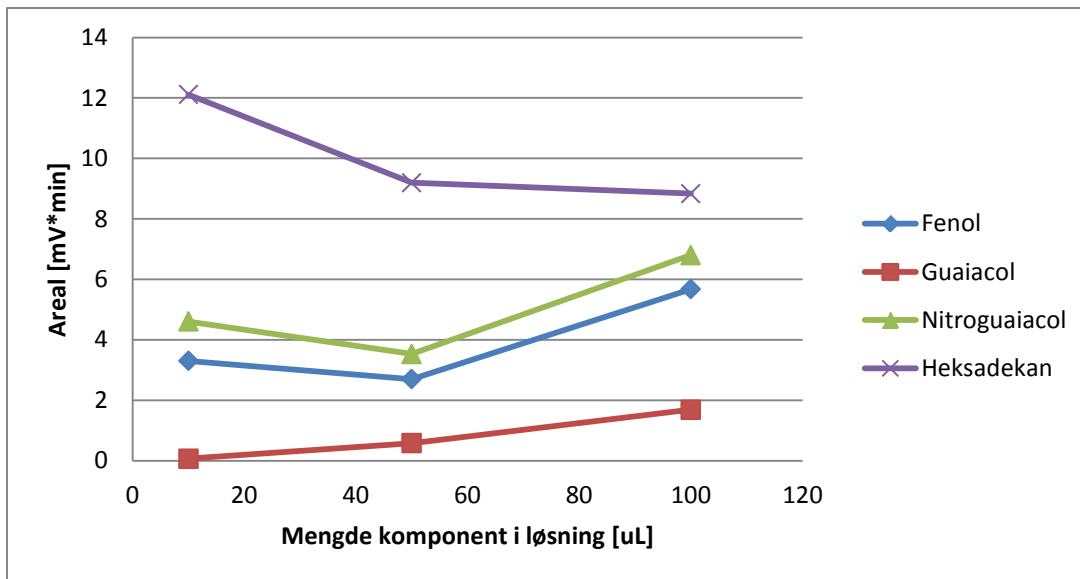


Figur 4.9 Nitroguaiacol

Nitroguaiacol(NG) (Figur 4.9) ble valgt som reaktiv intern standard (R.I.S.). Dette stoffet ble valgt på grunnlag av den store likheten den har med en av hovedkomponentene i bioolje, guaiacol (Tabell 1.3). NG er også svært gunstig for derivatisering ettersom det positivt ladde nitrogenet i nitrogruppen vil trekke på elektronene, og gjøre hydrogenet i hydroksoy-gruppen enklere å silylere.

4.2.1. Standarder med R.I.S.

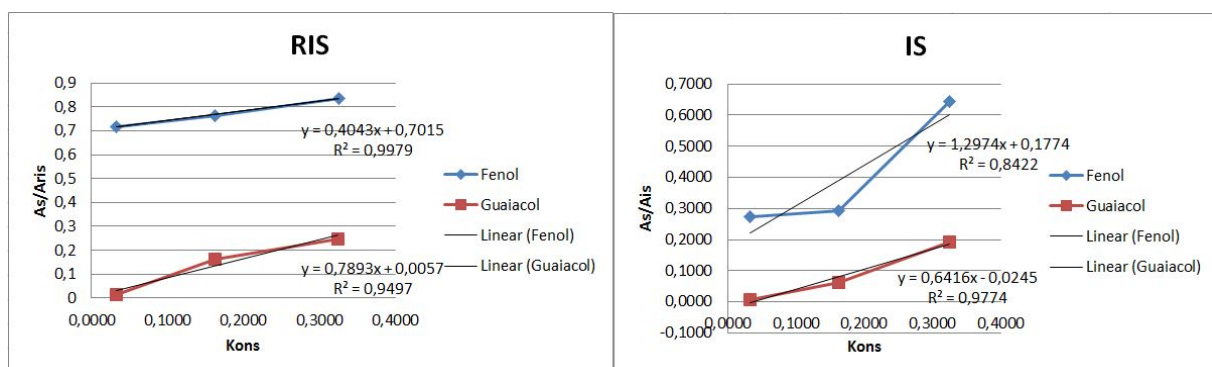
Det ble kjørt tre standardkonsentrasjoner med fenol og guaiacol sammen med en konstant konsentrasjon av de to interne standardene heksadekan og nitroguaiacol. Konsentrasjonene som ble benyttet er gitt i Tabell 3.1. Hensikten med dette forsøket med R.I.S. var å studere forskjellen mellom hvordan arealene av toppene til I.S. og R.I.S. i kromatogrammene endret seg i forhold til analyttene ved forskjellige konsentrasjoner.



Figur 4.10 Areal av toppene til Fenol, Guaiacol, Nitroguaiacol og Heksadekan

Figur 4.10 viser at nitroguaiacol og fenol ved injisering av 50 μ L har et lavere areal enn ved injisering av 10 μ L og 100 μ L. Dette kan være på grunn av svingninger i instrumentet, eller feil ved fortykning av prøvene. Størrelsen på signalet til nitroguaiacol og fenol følger imidlertid hverandre, mens signalet til guaiacol viser en forventet økning med økende konsentrasjon av standarden. Signalet til heksadekan avtar med økende konsentrasjon. Det viser at heksadekan sannsynligvis ikke er egnet som intern standard i derivatiserte prøver.

Denne trenden blir enda tydeligere ved å plotte A_S/A_{IS} og A_S/A_{RIS} mot konsentrasjon.



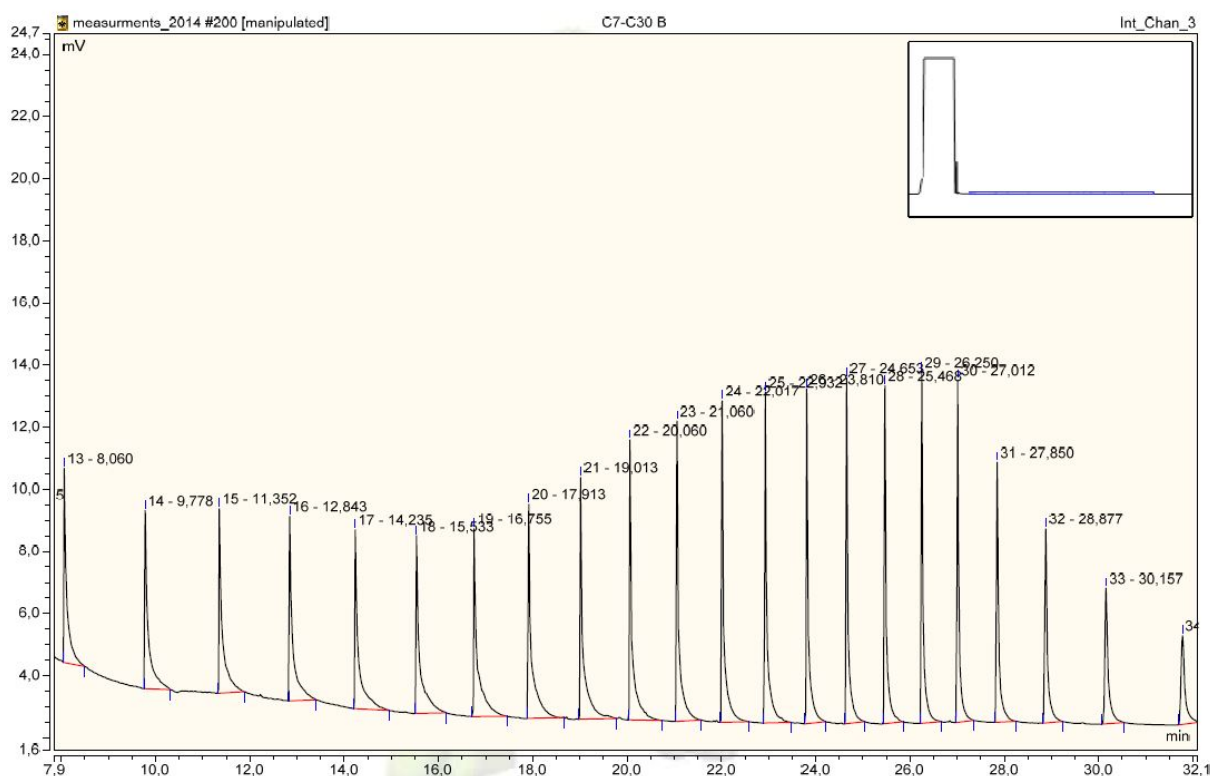
Figur 4.11 A_S/A_{RIS} og A_S/A_{IS} plottet mot konsentrasjon

I Figur 4.11 kan man se at R^2 til standardkurven for fenol er 0,8422 når heksadekan er indre standard. Dette er langt under grensen på 0,99 som ble satt for korrelasjonskoeffisienten. Den samme standardforbindelsen har en korrelasjonskoeffisient på 0,9979 med R.I.S. Dette er en stor forbedring. Imidlertid vedvarer de analytiske problemene når en ser på guaiacol. For guaiacol ligger R^2 under

grensen (0,99) for begge de interne standardene, og R^2 for guaiacol med R.I.S. er lavest. Dette tyder på at problemet ligger et annet sted enn ved den interne standarden.

4.3. Ny kolonne

På grunn av de dårlige korrelasjonene for guaiacol mellom arealforhold (A_S/A_{RIS}) i kromatogrammene og konsentrasjoner til standardene ble det kjørt en standardserie med alkaner fra C7 til C30 med isooktan som løsemiddel på den gamle HP Ultra-2 kolonnen som beskrevet i Kap. 3.5. Standarden ga kromatogrammet vist i Figur 4.12. Hensikten med dette forsøket var å teste om kolonnen ville gi symmetriske toppene for helt upolare komponenter.



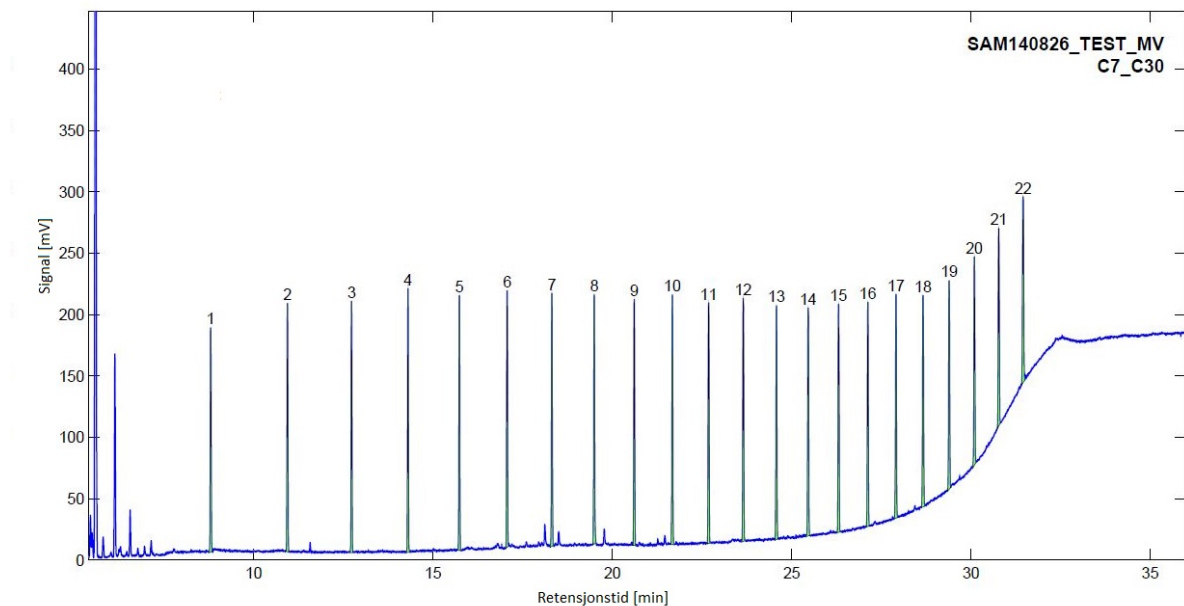
Figur 4.12 Kromatogram av C7-C30 standard analysert med HP Ultra-2 kolonne (toppene for C7 og C8 forsvant inn i løsemiddeltoppen)

Figur 4.12 viser tydelige haler mot høyre på alle toppene. Dette kan være et tegn på feil type kolonne, eller at kolonnen over tid har blitt ødelagt. Halene kan tyde på overmetning i systemet. Dette kunne skyldes at HP Ultra-2 kolonnen hadde for tynn stasjonærfase, og dermed ikke klarte å holde på stoffene. Et forsøk med fortynnede oljer ga ikke detekterbare signaler (Kap. 2.6). Det ble derfor forsøkt med en annen kolonne. Den nye kolonnen (DB-5 MS) har en tykkere stasjonærfase og større indre diameter på kolonnen. Dette vil føre til høyere retensjonstider, ettersom stasjonærfasen holder bedre på prøven. Rekkefølgen på toppene vil derimot bli lik.

Tabell 4.8 Forskjeller mellom de to kolonnene

	Gammel kolonne	Ny kolonne
Navn	HP Ultra-2	DB-5 MS
Lengde	25m	30m
Indre diameter	0,20mm	0,25mm
Filmtykkelse	0,11µm	0,25µm

Etter bytte av kolonne, ble den samme alkanrekken som i Figur 4.12 analysert.

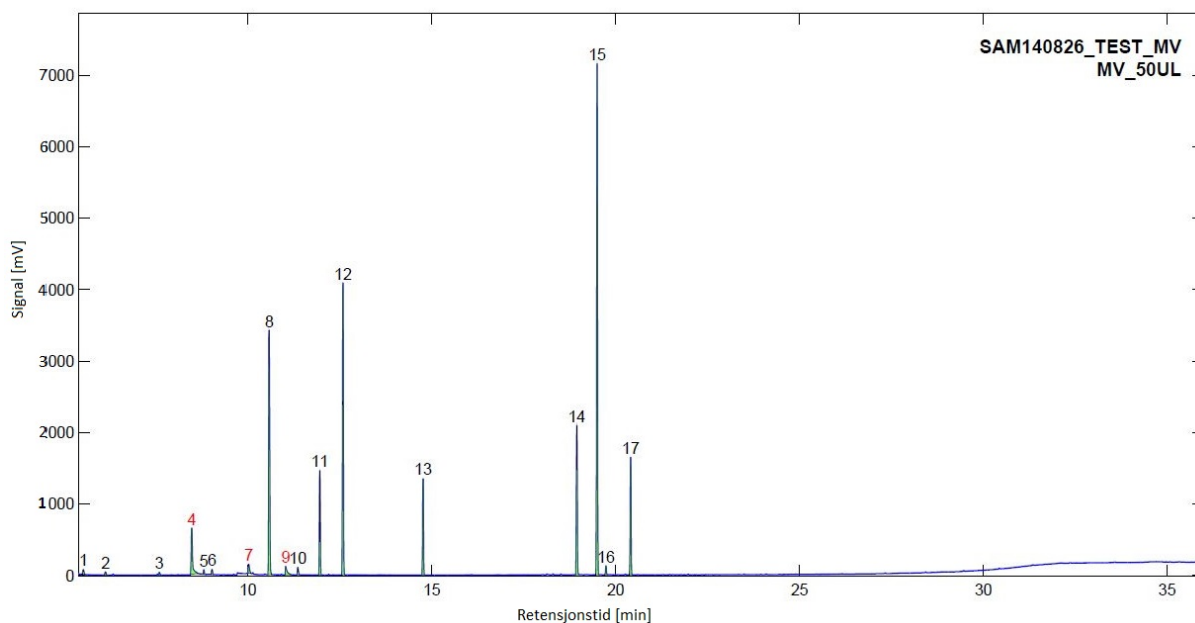


Figur 4.13 Kromatogram av C7-C30 standard etter bytte av kolonne

Figur 4.13 viser en klar forbedring i forhold til Figur 4.12. De tydelige halene på alle toppene i Figur 4.12 er helt forsvunnet i Figur 4.13.

Det er også verdt å bemerke seg at i Figur 4.12 minker høyden og arealet på toppene etter 27 min. Dette kan skyldes en for lav injeksjonstemperatur. Dette kan også føre til at tunge komponenter i oljene ikke vises på kromatogrammene.

For å konstatere at den nye kolonnen også vil gi gode resultater på mer polare prøver, ble en prøve med to standardkomponenter sammen med begge intern standardene, analysert.



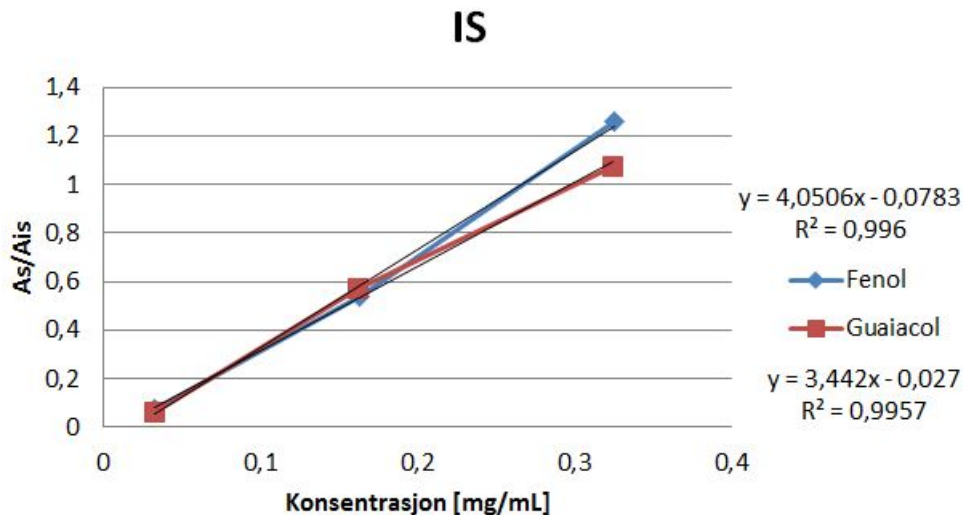
Figur 4.14 Kromatogram av fenol- og guaiacolstandard, ved 50uL fortyning.

Figur 4.14 viser kromatogrammet fra analyse av fenol- og guaiacolstandard, med nitroguaiacol og heksadekan som interne standarder med den nye DB-5 MS kolonnen. Denne prøven var flere uker gammel, noe som kan ha ført til urenheter i prøven. De aktuelle toppene er imidlertid tydelige, og poenget med denne analysen var kun å se på om disse toppene var symmetriske. Tabell 4.9 viser hvor i kromatogrammet de relevante stoffene finnes.

Tabell 4.9 Oversikt over relevante topper i kromatogrammet vist i Figur 4.14

Topp #	Stoff	Analytisk funksjon
4	Nitroguaiacol	Reaktiv intern standard
8	Fenol	Analytt
12	Guaiacol	Analytt
15	Heksadekan	Ikke reaktiv intern standard

Figur 4.14 viser også at halene er helt borte på selv de relativt polare toppene. Areal data ble så plottet mot konsentrasjonen av fenol og guaiacol. Resultatene vises i Figur 4.15



Figur 4.15 Kalibreringskurve for Fenol og Guaiacol, med heksadekan som intern standard. På ny kolonne

Figur 4.15 viser en god korrelasjon mellom A_S/A_{IS} og konsentrasjon av fenol og guaiacol. Korrelasjonskoeffisienten er over 0,990 for både fenol og guaiacol. Dette tyder på et godt og jevnt forhold mellom arealet av toppen til stoffene, arealet av toppen til intern standard, og konsentrasjon.

Dette resultatet gir grunnlag for å trekke konklusjonen at den gamle HP Ultra-2 kolonnen har vært hovedproblemet ved tidligere analyser, og at alle analysene derfor måtte utføres på nytt med den nye DB-5 MS kolonnen.

4.4.Uderivatiserte prøver

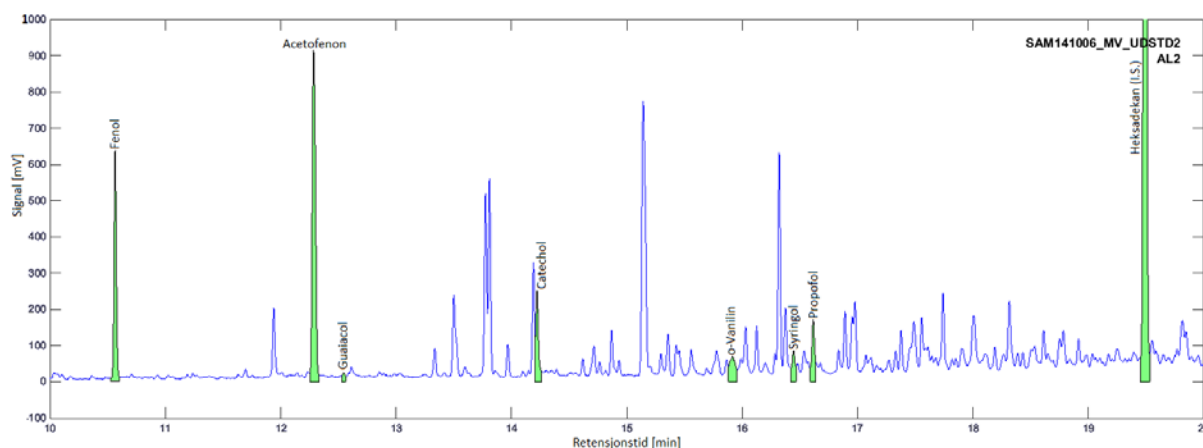
I dette kapittelet blir resultatene fra analysen av 5 uderivatiserte biooljer laget med en alumina-katalysator (Al) beskrevet. Disse biooljene ble laget ved forskjellige reaktortemperaturer og behandlingstid slik det er beskrevet i Kap. 2.1.

Den opprinnelige analyse metoden for kvantitativ bestemmelse av komponenter i bioolje ble først testet på uderivatiserte biooljer.

4.4.1. Alumina katalysator

Biooljene laget av lignin fra bjørk med bruk av alumina-katalysator (Al), ble fortynnet etter prosedyre beskrevet i Kap. 3.2.

Disse biooljene ga kromatogram som vist et eksempel av i Figur 4.16. For dette og alle påfølgende kromatogram som er gitt i teksten er resultatene fra prøve 2 vist (framstilt ved maks temperatur og reaktortid; Tabell 1.2). Dette er gjort for å fremme muligheten for sammenlikning. Toppene til de forskjellige analyttene ble identifisert ut i fra retensjonstidene gitt i Tabell 4.2.



Figur 4.16 Kromatogram av 3 mg mL^{-1} uderivatisert bioolje fremstilt med Alumina katalysator, ved $380 \text{ }^\circ\text{C}$ i 10 timer (Prøve AL2). Toppene som svarer til de undersøkte analyttene er markert med navn, arealene til toppene er markert med grønt.

Alle kromatogrammene er tilgjengelige i Appendiks (Kap. 8.3.2.5, Figur 8.50 - Figur 8.54)

Alle komponentene er mulige å identifisere i kromatogrammet (Figur 4.16), men arealene til toppene er nær eller under deteksjonsgrensen. Dette diskuteres videre i Kap. 4.4.1.1. En mulig forklaring på den lave følsomheten ved analyse av uderivatiserte polare komponenter er at liner, septum og kolonne må være helt rene. Da dette er nesten umulig å opprettholde ved analyse av disse oljene, vil de polare komponentene holdes igjen av disse urenheterne, og gi svært små utbytter. Fenol og acetofenon viser store topper, som kan komme av at de er relativt upolare, men utregnet utbytte (Figur 4.17) viser at mye av komponentene fortsatt blir værende igjen i liner eller kolonnen.

4.4.1.1. Vurdering av beste produksjonsbetingelser ved Ltl metoden med aluminakatalysator basert på uderivatiserte prøver

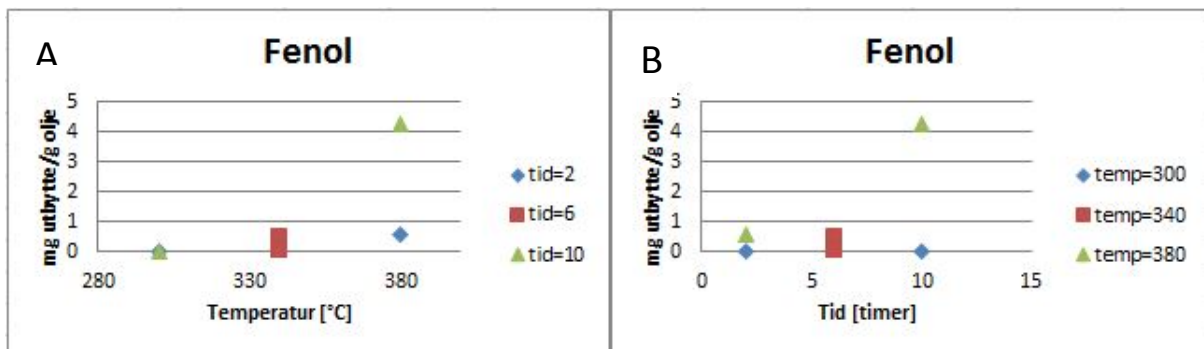
Det er formålstjenlig å finne de beste produksjonsbetingelsene under Ltl prosessen slik at en får produsert størst mulig utbytte av biooljer. Det er trolig spesielt ovnstemperaturen og varighet av oppvarming som vil påvirke utbytte. Endringer i utbytte av de studerte forbindelsene i biooljen fremstilt ved forskjellig temperatur og reaksjonstid ble derfor undersøkt.

Uderivatiserte prøver av bioolje fremstilt med alumina som katalysator ved de 6 forskjellige produksjonsbetingelsene, gitt i Tabell 1.2, er analysert på GC-FID med den nye DB-5 MS kolonnen.

Konsentrasjonen av hver av de 7 analyttene i den analyserte biooljen ble bestemt ut fra et areal av toppene i kromatogrammene ved bruk av regresjonslikningene fra Tabell 4.2. Ut i fra dette ble utbyttet av hver av de undersøkte komponentene utregnet. Dette ble plottet mot både tid og temperatur prøvene ble produsert ved. Basert på disse utbyttene ble de beste produksjonsbetingelser vurdert.

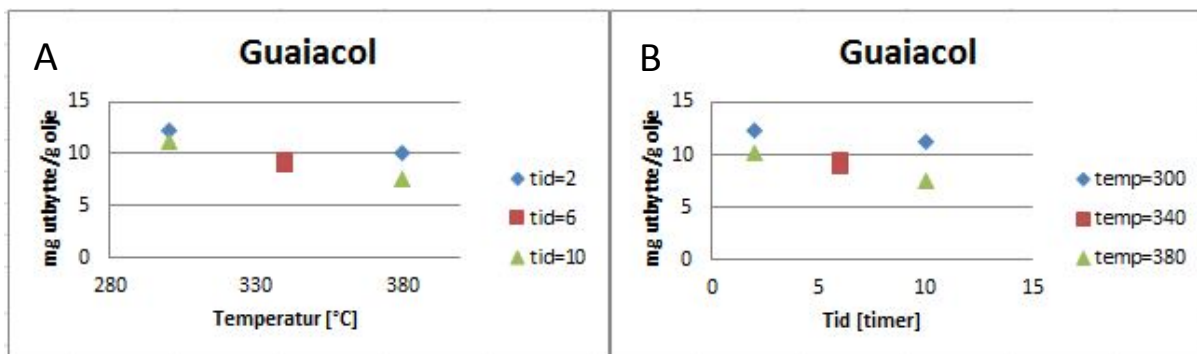
Konsentrasjonen av I.S. i prøven er lavere enn standardene. Dette er ikke en optimal prosedyre men ble valgt å opprettholde basert på en prioritering av tid til analyser av silylerte derivater av biooljen. Forskjeller i konsentrasjon blir uansett korrigert for ved bruk av Formel 2.2.

Figur 4.17 viser utbyttet av fenol i mg g^{-1} olje injisert plottet mot både reaktor temperatur, og oppvarmingstid. Utbyttet er målt i mg g^{-1} (promille). Dette vil si mg utbytte av komponenten, delt på gram olje injisert i GC-FID. Promille ble valgt over g g^{-1} for å få høyere tall, som lettere kan vise forskjeller i utbytte.



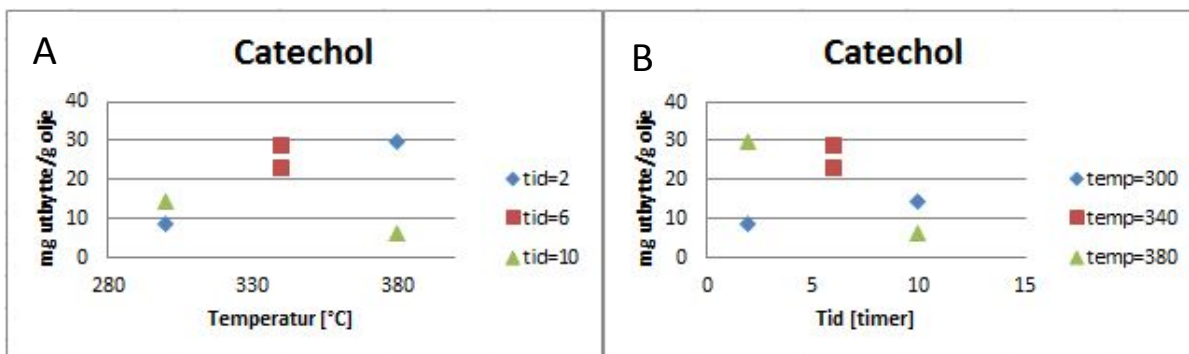
Figur 4.17 Utbytte av uderivatisert fenol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden.

Figur 4.17 viser at utbyttet av fenol ($0,00-4,2497\text{mg g}^{-1}$) er så lavt at toppene forsvinner i støyet i baselinjen (spor-mengder) ved bruk av relativt lave ovnstemperaturer og kort reaksjonstid under fremstillingen av bioolje med Ltl metoden, men øker med økende temperatur og reaktortid. Det lave utbyttet ved den laveste ovnstemperaturen (300 °C) skyldes først og fremst at det er lite fenol i biooljen. I tillegg skyldes det at de polare komponentene blir holdt igjen i kolonnen og liner som gir lavt utbytte. Det er derfor meget små mengder av det begrensede innholdet av fenolen i biooljen som passerer gjennom kolonnen. Mengden kvantifisert blir dermed lavere enn støygrensen ved analysen. Man kan derimot trekke ut fra de begrensede data at utbyttet av fenol øker med tid og temperatur. Fenol er derfor et sluttprodukt.



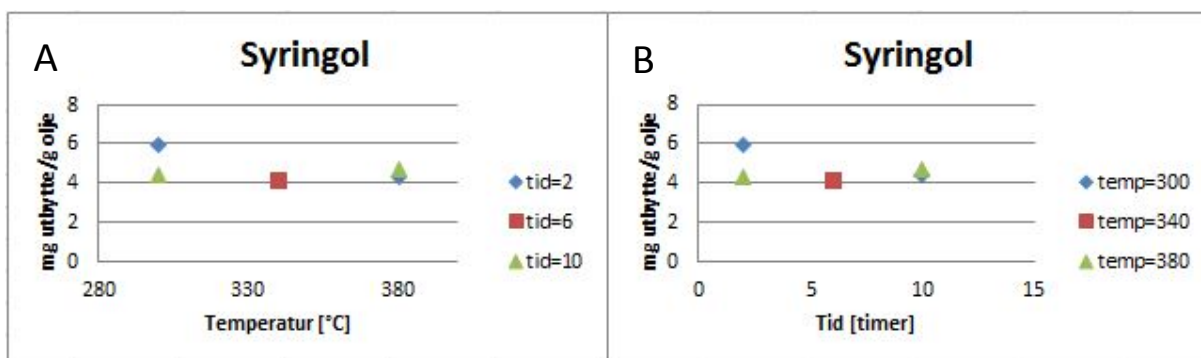
Figur 4.18 Utbytte av uderivatisert guaiacol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.18 viser en avtagende mengde guaiacol, både ved økt temperatur og tid i ovnen. Endringene kan derimot sies å være svært små, spesielt ved 300 °C. Dette vil si at guaiacol er et primærprodukt som omdannes til andre komponenter ved høyere temperatur og reaktortid.



Figur 4.19 Utbytte av uderivatisert catechol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

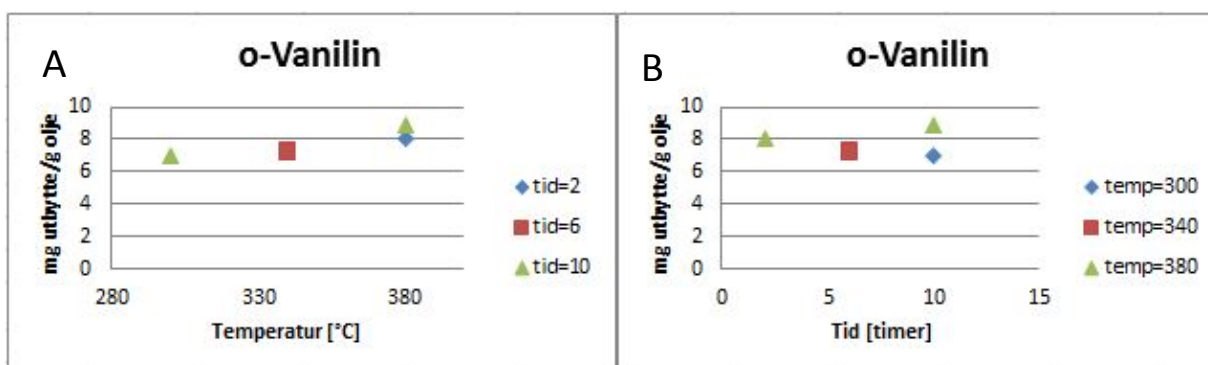
Vi kan se ut i fra Figur 4.19B, at utbyttet av catechol øker med økende reaktortid ved lave temperaturer (300 °C), men avtar med tid ved høye temperaturer (380 °C). Det er også verdt å merke seg at det er en tydelig forskjell, på ca. 10 %, mellom de to prøvene (5 og 6 (se Tabell 1.2)) fremstilt ved middels produksjonsbetingelser (ved 6 timer og 340 °C). Dette kan skyldes ulikheter i oljen produsert (urenheter, små forskjeller i prøveuttak av råmaterialet osv.), men også at catechol er et typisk mellomprodukt. Ettersom catechol både dannes og omgjøres til andre komponenter samtidig er derfor ofte nesten umulig å få to helt like prøvereplikater ved middels reaktortid og –temperatur.



Figur 4.20 Utbytte av uderivatisert syringol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden.

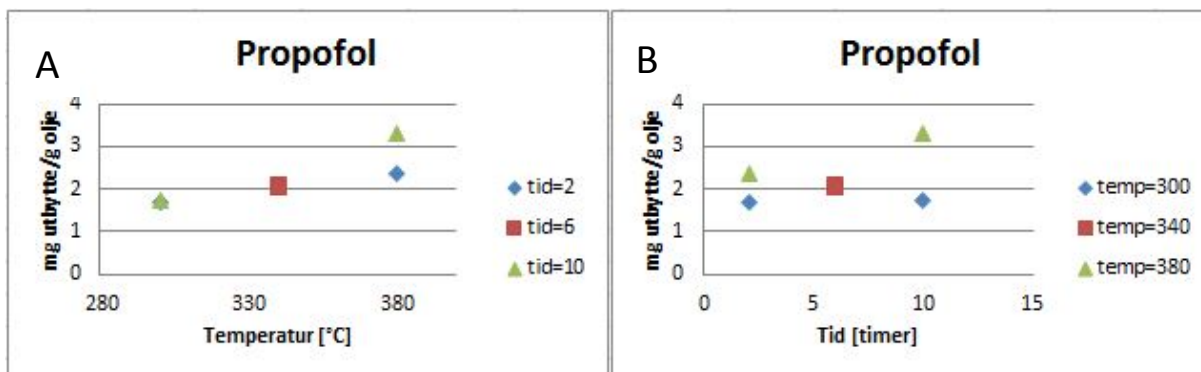
Figur 4.20 viser at utbyttet av syringol er relativt stabilt, uavhengig av tid eller temperatur benyttet under tillaging med Ltl metoden. Det er imidlertid en svak økning i utbytte ved kort tid og lav temperatur. En slik trend kan tyde på omdanning til andre komponenter ved høyere temperatur og lengre behandlingstid, og er derfor et primærprodukt.

Acetofenon ble kun funnet i spormengder i de uderivatiserte oljene. Vurderingen av utbytte av acetofenon er derfor droppet i de uderivatiserte biooljene.



Figur 4.21 Utbytte av uderivatisert o-vanilin fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden.

Figur 4.21 viser at utbyttet av o-vanilin er tilnærmet upåvirket av reaktortid, selv om det er et ubetydelig høyere utbytte av o-vanilin i materialet som er fremstilt ved 380 °C og ved lengre reaktortid. Vi kan også se en svak trend til økning i utbytte av o-vanilin ved stigende temperatur. Så i likhet med fenol er o-vanilin et sluttprodukt.



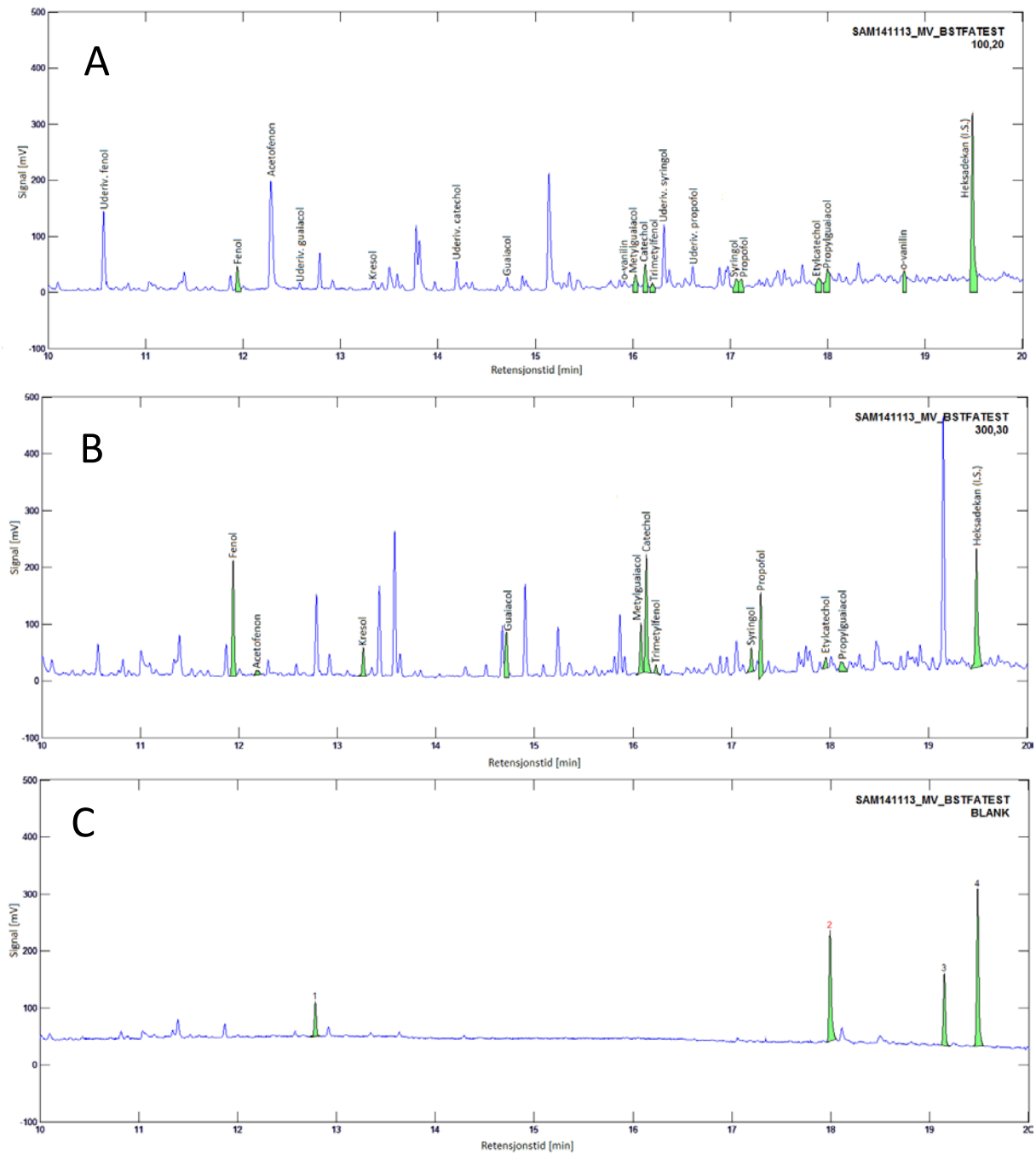
Figur 4.22 Utbytte av uderivatisert propofol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden.

Figur 4.22A viser at utbyttet av propofol er uavhengig av tid ved lave temperaturer. Vi kan imidlertid se at ved reaktortemperaturer over 300 °C øker utbyttet både med tid og temperatur. Dette vil se at propofol, i likhet med fenol og *o*-vanilin er et sluttprodukt.

Resultatene over viser at de utvalgte komponentene blir detektert i veldig små mengder. Dette er bakgrunnen for at silylering ble gjennomført.

4.5. Test av Silylering

Alle kromatogrammene fra GC-FID analysene av biooljer viser store uidentifiserte topper som nødvendigvis er svært relevante å få identifisert. Av denne grunn ble det kjørt en kvalitativ analyse med GC-MS av biooljene. Figur 4.23A viser at de store toppene for det meste skyldes uderivatiserte komponenter. Av den grunn ble i stedet prosessvariablene ved silyleringsprosessen testet. Det ble derfor analysert biooljer hvor mengden silyleringsmiddel ble doblet og triplet, og silyleringstiden ble økt til 30min og 40min. På denne måten kunne den beste silyleringsprosedyren bestemmes, og heretter kunne en bedre metode benyttes og undersøkes.



Figur 4.23 (A) Kromatogram fra GC-FID (SUKat2) med topper identifisert vha. GC-MS analyse som viser silylerte og usilylerte topper
 (B) Kromatogram av derivatiserte analytter ved de beste silyleringsbetingelsene (300uL av BSTFA og 30 min i ovnen).
 (C) Kromatogram av blankprøve

Tabell 4.10 Mengde silyleringsmiddel (BSTFA) og tid i ovnen ved derivatisering av biooljen som ble brukt for å teste silyeringsbetingelsene. Biooljen hadde en konsentrasjon på 0,250 mg mL⁻¹.

Forsøk nr.	Mengde BSTFA [μ L]	Tid i ovnen [min]	Kommentar
1	100	20	Stor grad av usilylerte komponenter.
2	200	30	Mindre areal på de usilylerte toppene, men fortsatt store topper.
3	200	50	Veldig lik forsøk nr. 2.
4	300	30	I hovedsak kun silylerte topper
5	300	50	Omtrent til forsøk nr. 4, men med veldig høye løsemiddeltopper

Ut i fra kromatogrammene fremkommet ved forskjellige silyeringsbetingelser gitt i Tabell 4.10, var det klart at det laveste utbytte av usilylerte komponenter var i forsøk nr. 4 (Figur 4.23B) som ble utført med bruk av 300 μ L av BSTFA og 30 min i ovnen. Kromatogram av biooljene laget ved de varierende betingelsene er gitt i Appendiks (Kap. 8.3.2.6, Figur 8.60 - Figur 8.64).

Det ble også analysert en blank-prøve med I.S. Kromatogrammet til blankprøven (Figur 4.23C) viste 4 topper, hvor den siste toppen (topp 4) er I.S. Vi kunne derfor konkludere med at disse toppene i prøvechromatogrammene mest sannsynlig må komme fra silylerte forbindelser av de to løsemidlene brukt, mest sannsynlig silylert DCM:MeOH.

De fire toppene i Figur 4.23C som skyldes silylerte forbindelser av løsningsmiddelet har retensjonstidene som gitt i Tabell 4.11.

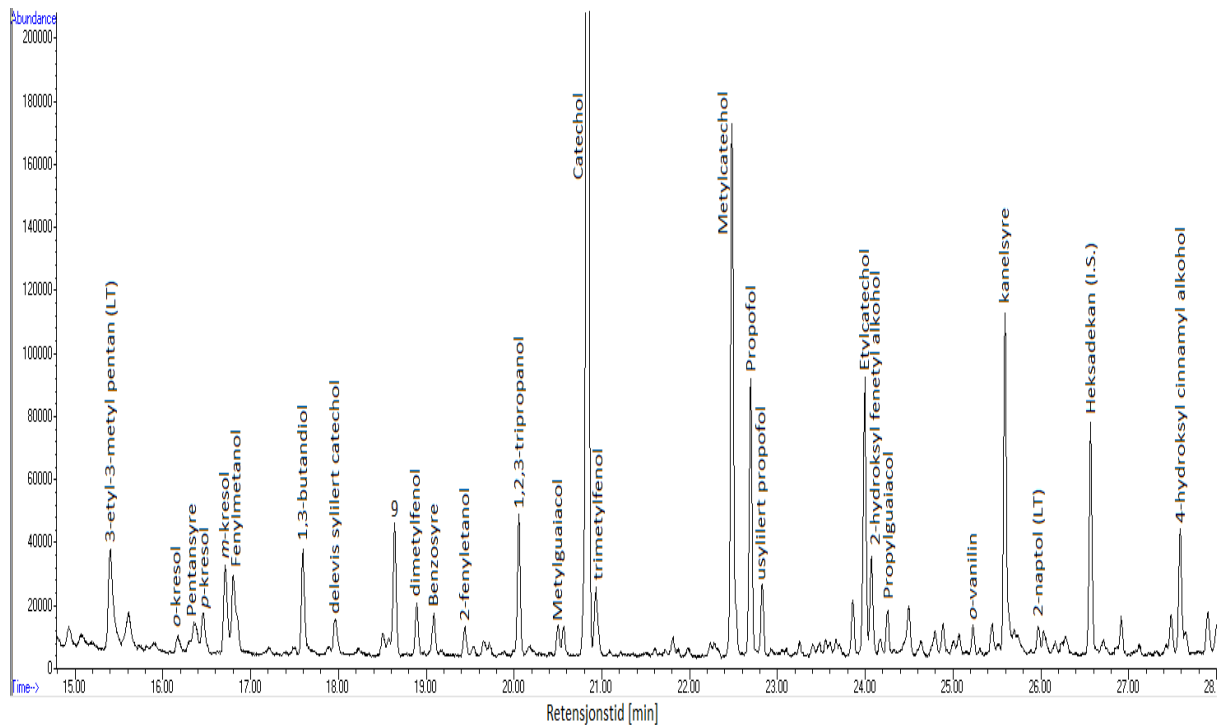
Tabell 4.11 Retensjonstider til topper i blankprøve

Topp nr.	Retensjonstid [min]
1	12,787
2	17,993
3	19,143
4	19,488

4.6. GC-MS analyse av uidentifiserte topper

I Kap. 4.7.6 ble det funnet at kun rundt 20-35 % av prøven er identifisert og kvantifisert. Det ble

derfor utført en GC-MS analyse på noen av oljene, for å få et svar på hva de resterende uidentifiserte toppene er.



Figur 4.24 GC-MS kromatogram av biooljen (ved beste derivatiseringsbetingelser) laget med aluminakatalysator (Prøve SAI6). Topper markert med LT er toppe funnet i blankprøven kjørt på GC-FID (Figur 4.23C).

Alle komponentene er silylerte, om ikke annet er spesifisert. Retensjonstidene i Figur 4.24 vil være forskjellig fra de i GC-FID kromatogrammene ettersom kolonnelengden er forskjellig, men ellers skal rekkefølgen være lik. Toppene identifisert med GC-MS er gitt i Tabell 4.12.

Tabell 4.12 Forbindelsene identifisert med GC-MS, i tillegg til allerede kvantifiserte komponenter

Topp nr.	Forbindelse	Retensjonstid [min]
1	3-etyl-3-metyl pentan (LT)	15,4
3	pentansyre	16,35
4	<i>p</i> -kresol	16,45
5	<i>m</i> -kresol	16,7
6	fenylmetanol	16,8
7	1,3-butandiol	17,6
8	catechol (delvis silylert)	17,95
9	guaiacol?	18,65
10	dimetylphenol	18,9
11	benzosyre	19,1
12	2-fenyletanol	19,45
13	1,2,3-tripropanol	20,05
14	metylguaiacol	20,5
19	propofol (ikke silylert)	22,85
20	2-hydroksyl fenentyl etanol	24,1
23	kannelsyre	25,6
24	2-naftol (LT)	25,95
26	4-hydroksyl cinnamyl alkohol	27,6

GC-MS programmet oppga med 96 % sikkerhet at topp nummer 9 representerte guaiacol. Alle derivatiserte standarder kjørt av guaiacol på GC-FID har plassert toppen til den derivatiserte forbindelsen rett før blankprøvetoppen 3-etyl-3-metyl pentan som kommer veldig mye tidligere i kromatogrammet. Det var to mulige forklaringer på dette. Den ene var at toppen vi så var en isomer av silylert guaiacol, og at massespekteret for denne ikke lå i programmet. En annen var at alle standardene analysert av silylert guaiacol hadde vært delvis eller fullstendig usilylerte.

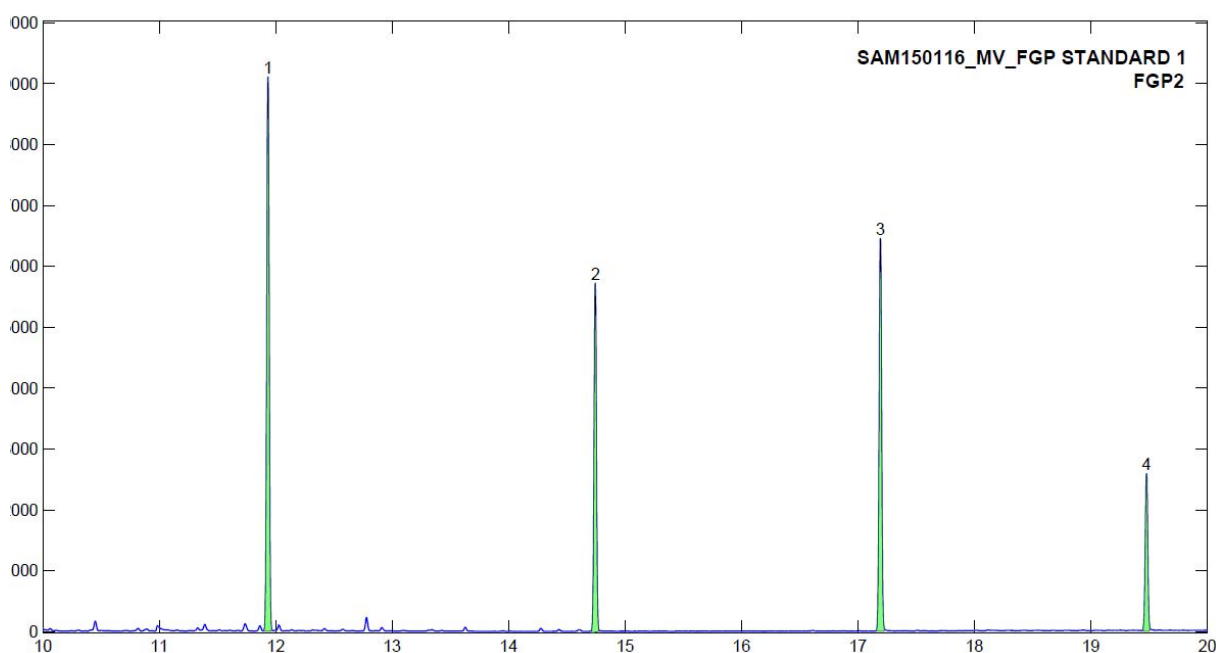
For å teste om det er mulig at standarden for guaiacol ikke har blitt silylert, ble retensjonstidene for alle analyttene før og etter silylering sammenlignet (Tabell 4.13).

Tabell 4.13 Sammenligning av retensjonstidene til kjente stoff i derivatisert og uderivatiserte biooljer

uderivatisert		derivatisert	
Stoff	Retensjonstid [min]	Stoff	Retensjonstid [min]
Fenol	10,566	Fenol	10,579
Acetofenon	12,214	Acetofenon	12,185
Guaiacol	12,572	Guaiacol	12,587
Catechol	14,222	Catechol	16,096
<i>o</i> -Vanilin	15,900		
Syringol	16,432	Syringol	17,179
Propofol	16,623	Propofol	17,213
		<i>o</i> -Vanilin	18,794

Ut i fra Tabell 4.13 kan man se at fenol og guaiacol har beholdt omtrent lik retensjonstid etter derivatisering. Dette er et potensielt tegn på at disse to ikke har blitt silylert. Acetofenon har heller ikke endret retensjonstid signifikant, men den har heller ikke noen hydroksyl-gruppe å silylere.

På grunn av disse resultatene ble en silylert standardprøve av fenol og guaiacol analysert på GC-FID, sammen med propofol og I.S. (for sammenligning) (Figur 4.25).



Figur 4.25 Analyse av fenol og guaiacol med mer silyeringsmiddel. Propofol og I.S. er med for å ha noe å sammenligne med.

I Figur 4.25 er topp #1 fenol, topp #2 guaiacol, topp #3 propofol og topp #4 I.S.

Retensjonstidene til komponentene i Figur 4.25 er gitt i Tabell 4.14.

Tabell 4.14 Retensjonstidene til komponentene vist i Figur 4.25

Komponent	Retensjonstid [min]
Fenol	11,935
Guaiacol	14,748
Propofol	17,219
Heksadekan (I.S.)	19,480

Ved å sammenligne Tabell 4.13 og Tabell 4.14 kan man se at fenol og guaiacol har en ny retensjonstid. Dette betydde imidlertid at alle data funnet om disse to komponentene frem til dette punktet var feil.

Nye standardrekker ble derfor analysert for de to komponentene, og utbytter ble regnet ut på nytt. Resultatene gitt for fenol og guaiacol i Kap. 4.7, er med de riktige verdiene.

Topp 8 og 19 ga hhv. delvis silylert catechol og usilylert propofol. Dette betyr at utbytte for disse to komponentene er høyere enn det som er angitt i Kap. 4.7.

Andre komponenter man også kan forvente å finne, som ikke ble identifisert i dette GC-MS kromatogrammet, men som sannsynligvis ville vært synlige i andre biooljer er alkylfenoler, etylguaiacol, sykloheksanon og 5-indanol (Gil 2013).

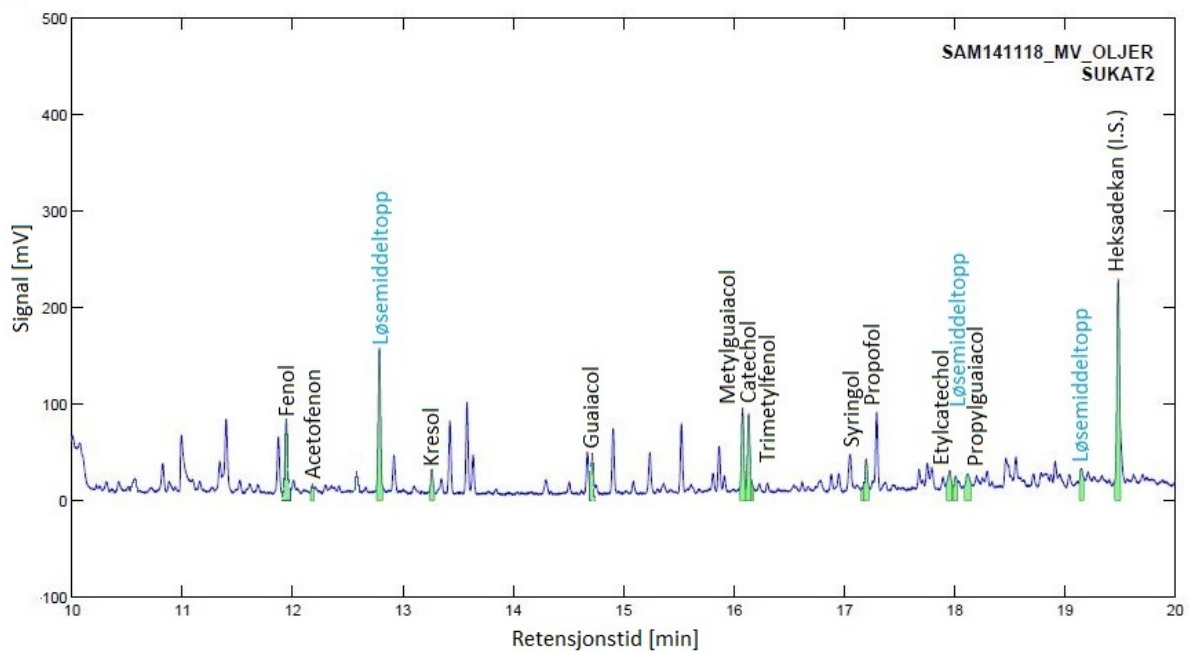
4.7. Derivatiserte prøver

I dette kapittelet blir resultatene fra analysen av derivatiserte biooljer laget med forskjellige katalysatorer presentert. Mengden av komponentene i biooljen forekommer i ulik grad avhengig av produksjonsbetingelsene ved fremstilling med de forskjellige katalysatorene. Det er derfor et poeng å undersøke trendene til de forskjellige identifiserte analyttene fremstilt ved forskjellige reaktortider og temperaturer med forskjellige katalysatorer. For hver katalysator er de 6 forskjellige produksjonsbetingelsene, som vises i Tabell 1.2, analysert. Prøvene har blitt gitt navn etter om de er silylert(S) eller ikke, etterfulgt av en forkortelse for katalysator som er brukt under fremstillingen (Tabell 1.1), og så til slutt etter hvilket tids- og temperaturprogram de er laget under (se Tabell 1.2)

4.7.1. Derivatiserte biooljer fremstilt uten katalysator

Biooljer laget uten katalysator (Ukat) fra lignin fra bjørk, ble fortynnet og derivatisert etter prosedyren beskrevet i Kap. 3.3.2. Betingelser er gitt i Tabell 2.2.

Toppene ble identifisert vha. retensjonstidene hentet fra Tabell 4.4.



Figur 4.26 Kromatogram av derivatisert bioolje fremstilt uten bruk av katalysator (Prøve 2).

Alle kromatogrammene er gitt i Appendiks (Kap. 8.3.2.4, Figur 8.44-Figur 8.49).

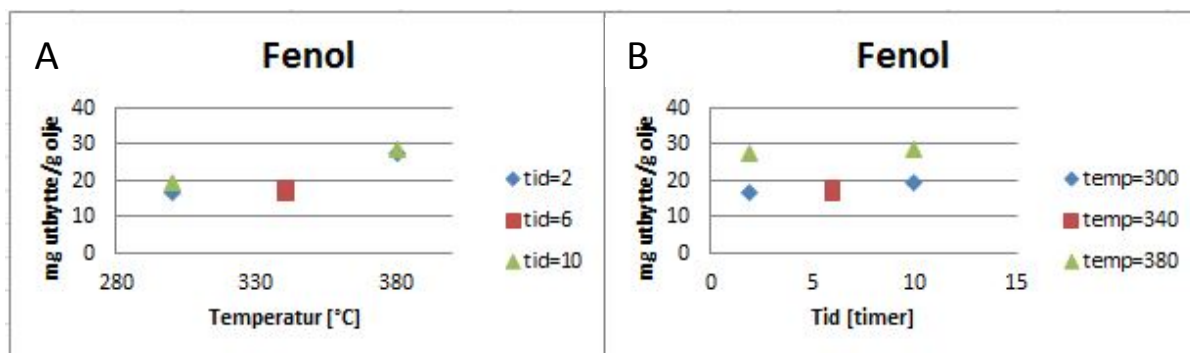
4.7.1.1. Utbytte av enkeltforbindelser som funksjon av temperatur og tid

I Kap. 4.4.1 ble beste reaktortemperatur og oppvarmingstid bestemt ut fra vurdering av det beste

utbyttet av 7 stoffer i den uderivatiserte biooljen fremstilt med bruk av alumina som katalysator i Ltl metoden. Her utføres en tilsvarende undersøkelse ved bruk av de 12 forbindelsene (Tabell 1.3) som var kvantifisert i de derivatiserte biooljer laget uten katalysator. I påfølgende kapitler (4.7.1 - 4.7.5) blir samme undersøkelsen gjort på resultatene fra prøver fremstilt med forskjellige katalysatorer (Alumina (Al), Palladium (Pd), Rhodium (Rh), og Ruthenium (Ru)).

For å studere effekten av produksjonsbetingelsene på utbytte av hver av de analyserte komponentene er utbyttet i promille av den totale biooljen injisert (mg g^{-1}) plottet mot forskjellige reaktortemperaturer og oppvarmingstid (Tabell 1.2)(Figur 4.27 -Figur 4.32). Eksempel på kromatogram fra disse analysene er gitt i Figur 4.26.

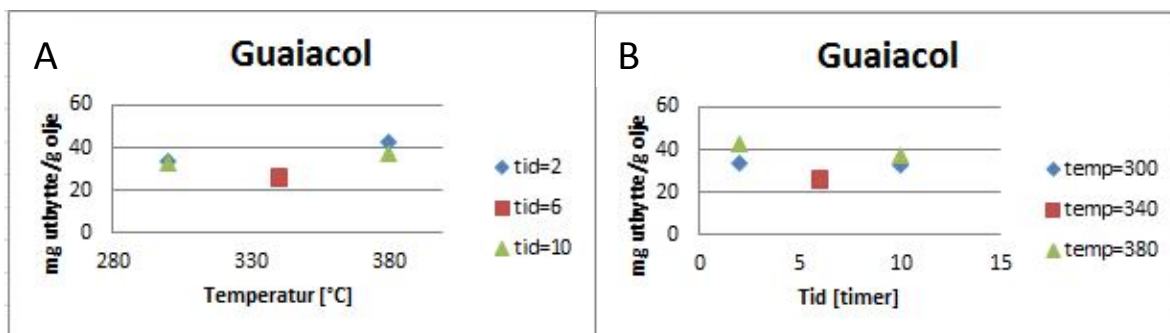
De syv forbindelsene studert i Kap. 4.4.1.1 ovenfor var målt i både uderivatisert og i derivatiserte biooljer. Her er det derfor mulig å gjøre en direkte sammenlikning av resultatene. I analysene på derivatiserte oljer kunne en i tillegg måle innholdet av *o*-kresol, 4-metylguaiacol, trimetylphenol (senere fjernet pga. for små utbytter), etylcatechol og propylguaiacol. Effekten i utbytte av disse forbindelsene av å variere temperatur og behandlingstid ved Ltl metoden (Tabell 1.2) er derfor beskrevet nedenfor.



Figur 4.27 Utbyttet av derivatisert fenol fremstilt uten katalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.27 viser et relativt stabilt utbytte av fenol over tid, men mengden øker med en økende temperatur.

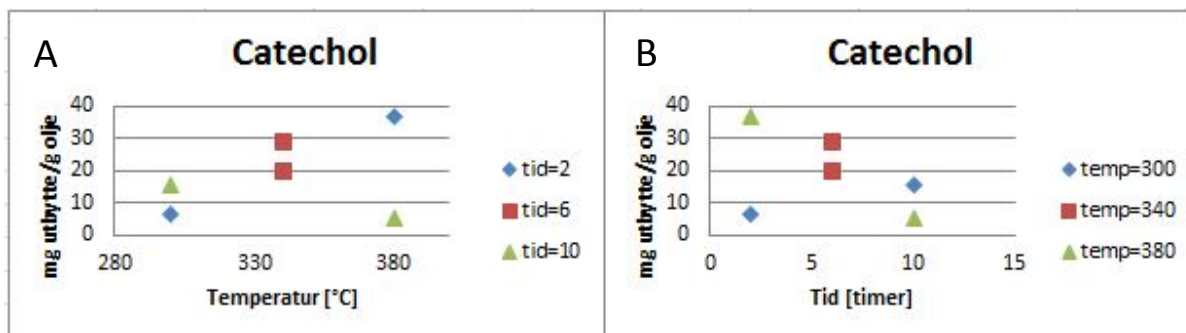
Trenden til acetofenon ($13,2\text{-}21,8\text{mg g}^{-1}$) og *o*-kresol ($36,2\text{-}59,5\text{mg g}^{-1}$) er lik den vi kan se til fenol, og er derfor ikke vist i egne figurer. Ettersom utbyttet av disse analyttene øker med temperatur, er de sluttprodukter.



Figur 4.28 Utbyttet av derivatisert guaiacol fremstilt uten katalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.28 viser at utbyttet av guaiacol først avtar med både tid og temperatur, før den øker igjen.

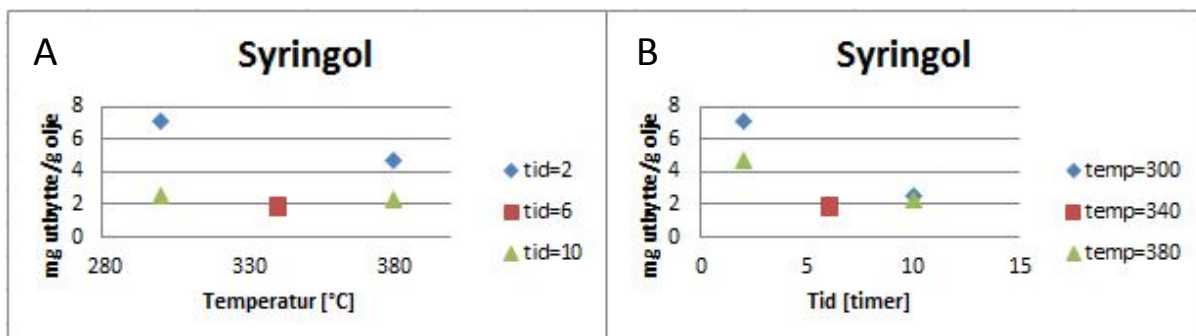
Trendene til metylguaiacol ($23,8-42,9\text{mg g}^{-1}$) og propylguaiacol ($24,9-44,0\text{mg g}^{-1}$) er lik den man kan se for guaiacol, ettersom høyest utbytte er ved høyest reaktortemperatur ($380\text{ }^{\circ}\text{C}$), men lavest reaktortid (2 timer), er det ikke mulig å si om komponentene er primær- eller sluttprodukt.



Figur 4.29 Utbyttet av derivatisert catechol fremstilt uten katalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

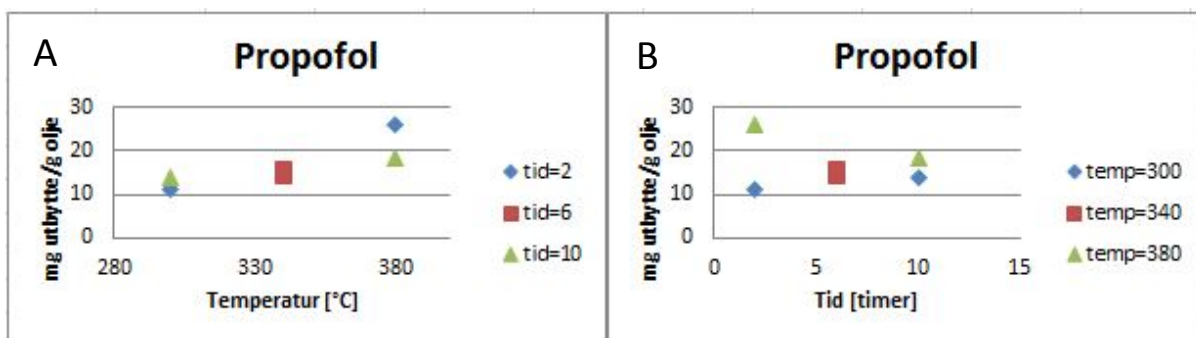
Utbyttet av catechol (Figur 4.29) øker kraftig med temperatur ved kort tid, men begynner å avta etter noen timer. Dette viser til at catechol er et mellomprodukt. Det er igjen en tydelig forskjell mellom de to oljene kjørt ved $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ og 6 timer, fordi det er et mellomprodukt, som raskt omdannes til andre komponenter ved denne temperaturen.

Etylcatechol ($9,8-23,3\text{mg g}^{-1}$) viser samme trenden som catechol.



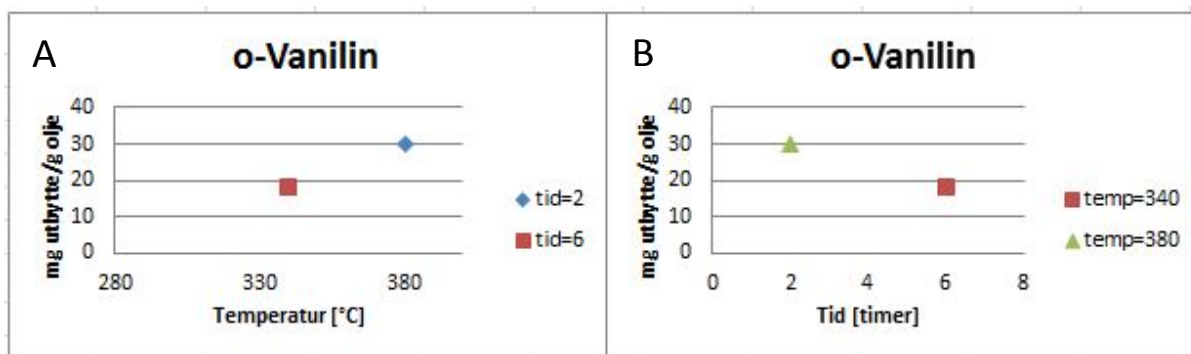
Figur 4.30 Utbyttet av derivatisert syringol fremstilt uten katalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.30 viser en trend hvor utbyttet av syringol avtar med temperatur ved kort tid, men stabiliserer seg deretter over lengre tid. Denne trenden er nokså lik den til guaiacol (Figur 4.28). Etersom utbyttet av syringol avtar med både tid og reaktortemperatur kan det sies å være et primærprodukt.



Figur 4.31 Utbyttet av derivatisert propofol fremstilt uten katalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.31A viser en økning i utbytte av propofol ved økt temperatur. Figur 4.31B viser at utbyttet av propofol avtar over tid ved høye temperaturer, men øker over tid ved lave reaktortemperaturer. Etersom de høyeste utbyttene er ved høyest temperatur (380 °C), kan propofol sies å være et sluttprodukt.



Figur 4.32 Utbyttet av derivatisert *o*-vanilin fremstilt uten katalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

I Figur 4.32 kan vi se at det kun er i to oljer vi kan finne noe utbytte av *o*-vanilin. Ved å anta at de ukvantifiserbare oljene hadde et utbytte av *o*-vanilin lik null, kan man si at utbyttet av *o*-vanilin øker med temperatur over kort tid, og avtar med tid ved høye temperaturer. På grunn av begrenset mengde på data, kan man ikke si noe om *o*-vanilin er et primær-, mellom- eller sluttprodukt.

Trimetylfenol ble kun funnet i spormengder og fremkommer med negative utbytter. Det er to mulige grunner til at tallene blir negative, og ikke bare veldig små. Den første er at trimetylfenol toppen ligger så tett innpå den mye større catechol toppen (Figur 4.33). Dette kan føre til at en stor andel av arealet ikke blir registrert i prøven. Dette vil derimot i teorien ikke gi negativt utbytte, kun svært lavt. Hovedgrunnen til at utbyttet vises som negativt er at baselinjen i kromatogrammet ble lagt til null, og ikke der toppen ser ut til å slutte. Dette er for å lettere kunne få lik baselinje på standardene og prøvene, men fører til at regresjonslinjen til standardene ikke går gjennom origo.



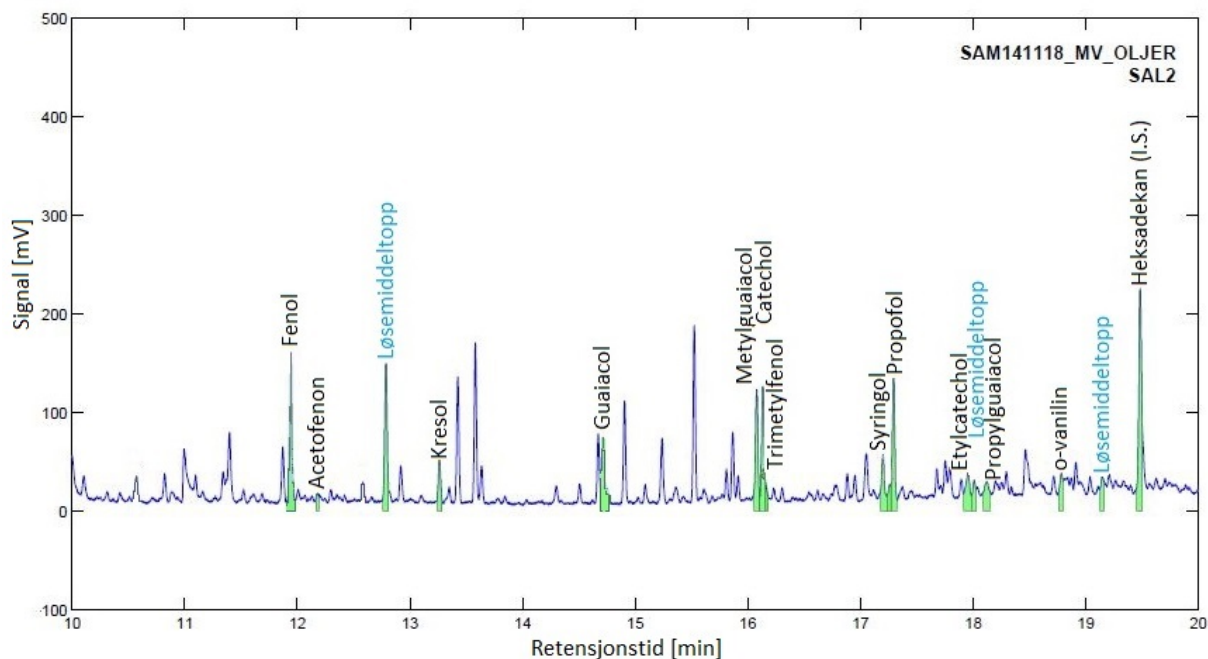
Figur 4.33 Bilde av toppene til metylguaiacol, catechol og trimetylfenol

Trimetylfenol ga kun spormengder med alle katalysatorene, og blir derfor ikke diskutert i senere delkapitler.

4.7.2. Derivatiserte biooljer fremstilt med aluminakatalysator

I dette forsøket ble kun 5 biooljene analysert. Prøve nr. 6 er ikke analysert, ettersom tillagingen av oljen gikk galt. Som nevnt tidligere er prøve nr. 6 kun et prøvereplikat, så tolkning av analyseresultatene kan fortsatt gjennomføres. Biooljene som ble benyttet i dette forsøket er de samme som er beskrevet i Kap. 4.4.1. Forskjellen her er at disse oljene ble derivatisert før analyse. Biooljene ble fortynnet og derivatisert i hht. Prosedyren beskrevet i Kap. 3.3.2.

Biooljene, som ble analysert med den nye DB-5 MS kolonnen, ga kromatogram som vist eksempel av i Figur 4.34.

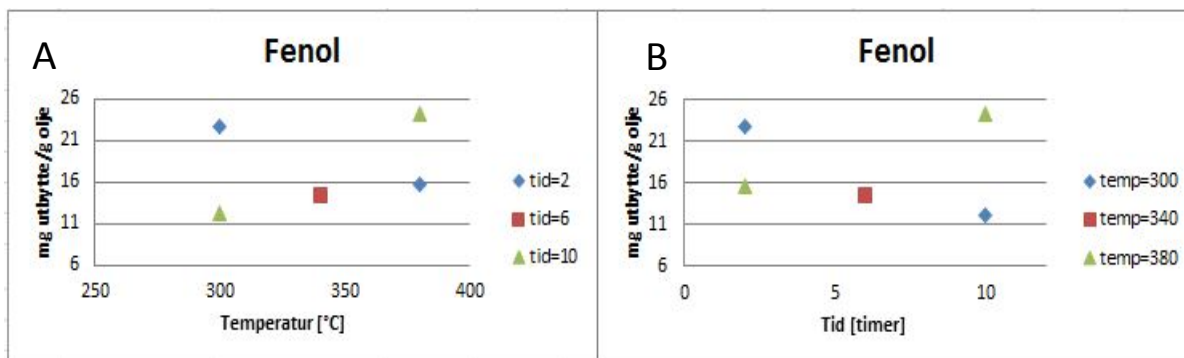


Figur 4.34 Kromatogram av derivatisert bioolje fremstilt med Alumina katalysator (Prøve SAL2). Toppene som svarte til de undersøkte analyttene er markert med navn, arealene til toppene er markert med grønt.

Alle kromatogrammene finnes i Appendiks (Kap. 8.3.2.5, Figur 8.55 - Figur 8.59).

4.7.2.1. Utbytte av enkeltforbindelser som funksjon av temperatur og tid

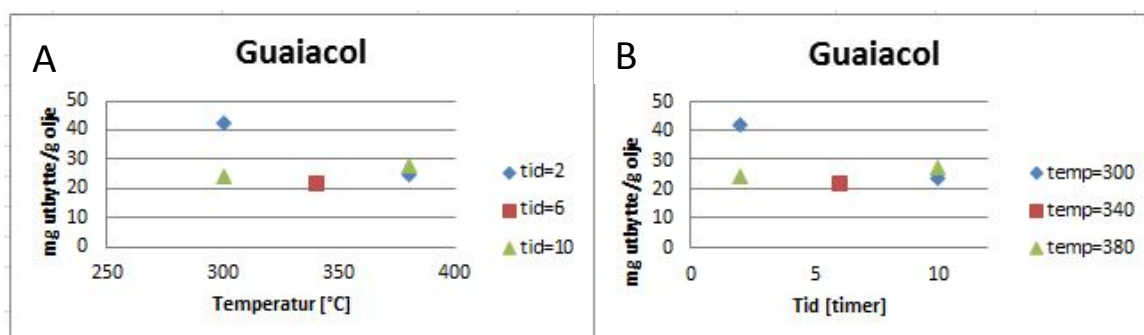
I Kap. 4.4.1.1 og 4.7.1.1 ble best mulig reaktortemperatur og reaksjonstid bestemt ut fra beste utbytte av hhv. 7 stoffer i biooljen fremstilt med bruk av alumina som katalysator i uderivatiserte biooljer og 12 stoffer i biooljen fremstilt uten katalysator i derivatiserte biooljer. Her utføres en tilsvarende undersøkelse ved bruk av de 12 forbindelsene som var mulig å identifisere og kvantifisere med den nye kolonnen i derivatiserte biooljer som ble fremstilt med bruk av alumina som katalysator. Rekkefølgen komponentene blir diskutert er i hht. stigende retensjonstid. Dette er valgt for å lette sammenlikningen med de andre utbytte-undersøkelsene. På samme måte som tidligere er utbyttet (i mg g^{-1}) av hver analytt plottet mot både temperatur prøven ble laget under, og hvor lang tid prøven har vært i reaktoren.



Figur 4.35 Utbyttet av derivatisert fenol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

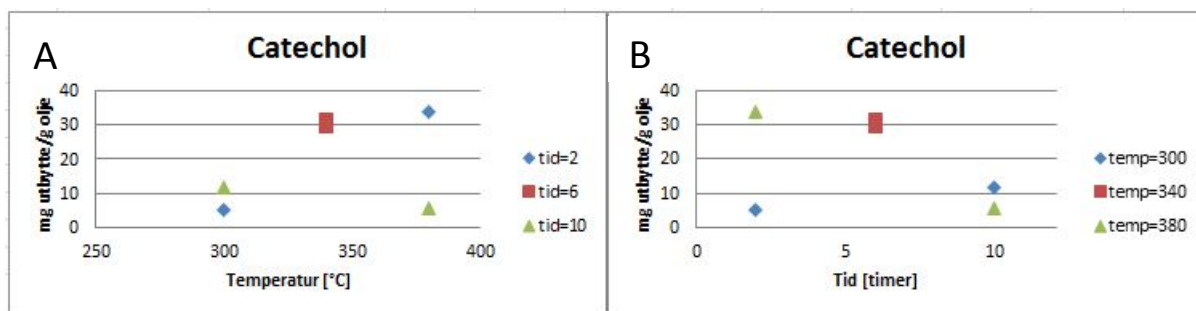
Ut i fra Figur 4.35 kan man se at utbyttet av fenol øker med temperatur ved bruk av lang reaktortid, men avtar med økende temperatur ved kort reaktortid.

Metylguaiacol ($22,7-46,5 \text{ mg g}^{-1}$) og propylguaiacol ($27,7-49,1 \text{ mg g}^{-1}$) viser de samme trendene som fenol. Årsaken til disse trendene kan være at forbindelsene over kort tid omdannes til andre komponenter, men over lengre tid dannes mer fenol, metylguaiacol og propylguaiacol. Best utbytte av disse komponentene oppnås derfor ved høyest eller lavest reaktortemperatur og -tid. Ettersom det høyeste utbyttet er gitt ved høyest reaktortemperatur og –tid, kan disse komponentene sies å være sluttprodukt



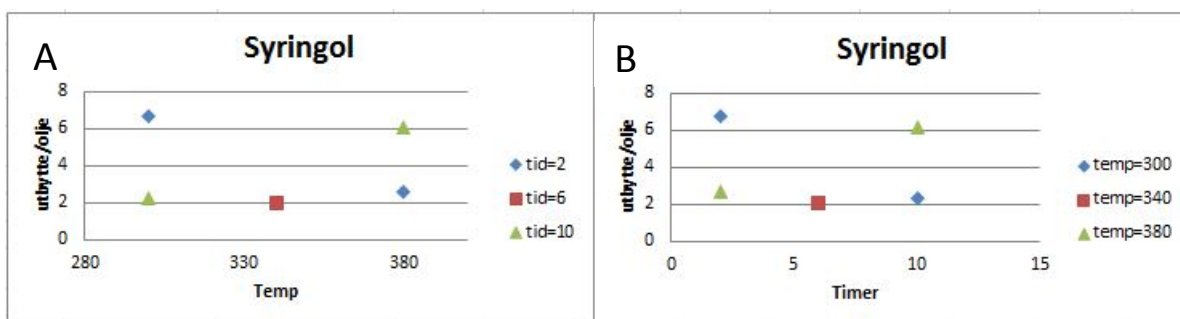
Figur 4.36 Utbyttet av derivatisert guaiacol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Ut i fra Figur 4.36 kan man se at utbyttet av guaiacol er for det meste uavhengig av temperatur og reaktortid, med unntak av et noe høyere utbytte ved både lavest temperatur og kortest reaktortid (Prøve 3). Dette kan tyde på at denne komponenten raskt omdannes til andre komponenter hvis temperaturen økes eller tiden i reaktorkammeret er for lang, dette vil si at guaiacol er et primærprodukt.



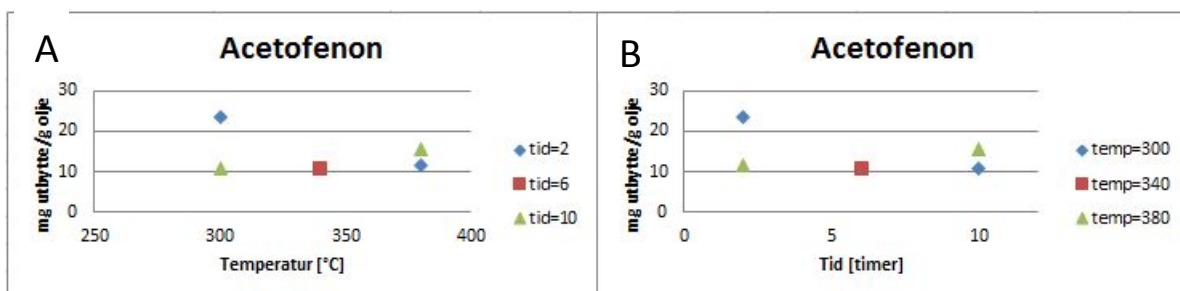
Figur 4.37 Utbyttet av derivatisert catechol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Ut fra Figur 4.37 kan man se at utbyttet av catechol først øker med reaktortid og -temperatur, før det begynner å avta igjen. Dette vil si at catechol er et mellomprodukt.



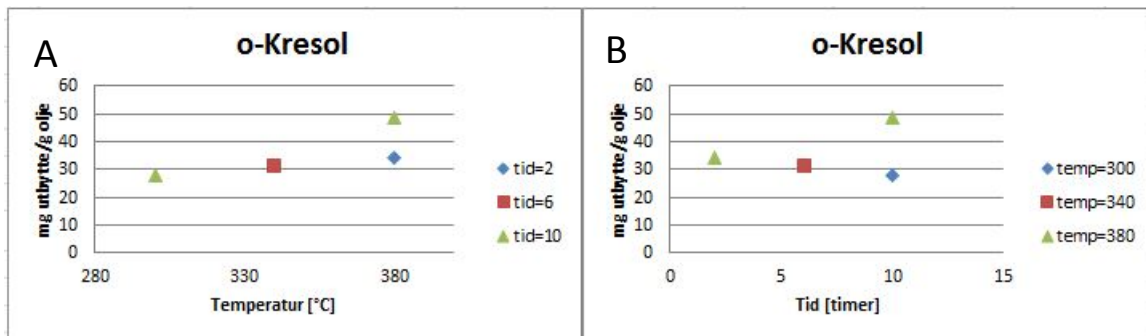
Figur 4.38 Utbyttet av derivatisert syringol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Utbyttet av syringol avtar først med både tid og reaktortemperatur før utbyttet begynner å stige igjen. Ettersom man med dette begrensede utvalget av tid og temperatur ikke vet hvor mye utbyttet av syringol kommer til å stige, er det ikke mulig å definere syringol som et primær- eller sluttprodukt med aluminakatalysator.



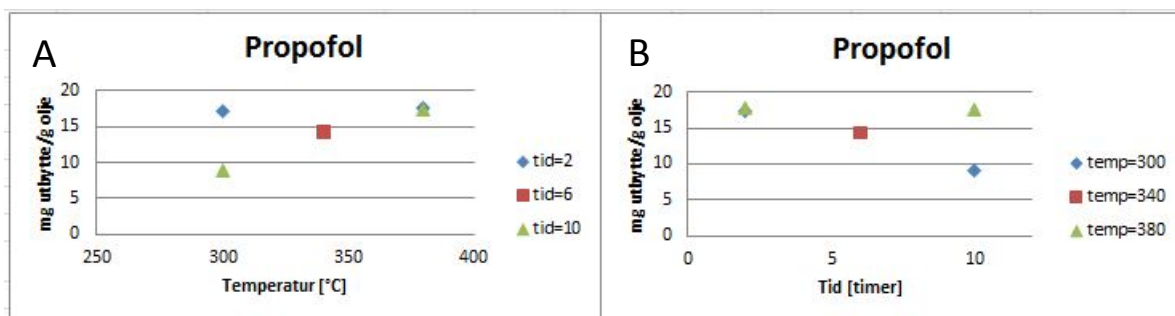
Figur 4.39 Utbyttet av derivatisert acetofenon fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Utbyttet av acetofenon avtar først med både reaktortid og -temperatur, før utbyttet begynner å øke igjen. Ettersom man ikke vet hvor mye utbyttet av acetofenon hadde økt ved enda høyere tid og temperatur er det ikke mulig å definere acetofenon som et primær eller sluttprodukt.



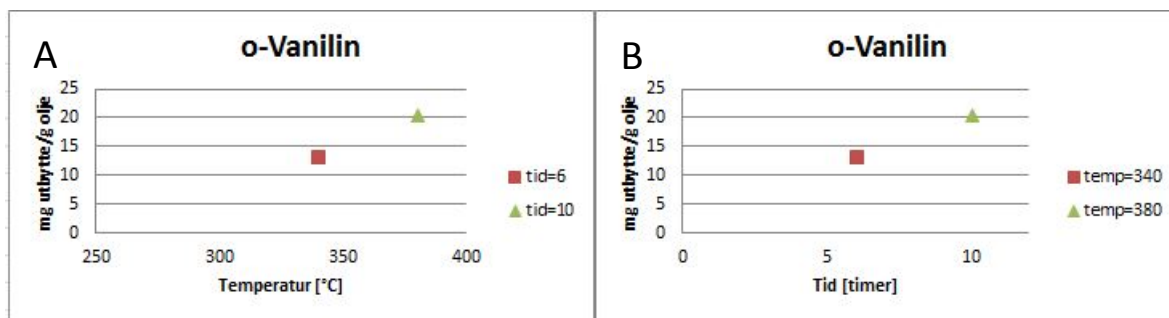
Figur 4.40 Utbyttet av derivatisert *o*-kresol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.40 viser at utbyttet av *o*-kresol øker med både tid og temperatur. Man kan anta at prøven laget ved lavest temperatur (300 °C) og kortest reaktortid (2 timer) har utbytte lik null, ettersom toppen var så liten at den ikke var kvantifiserbar. Ut i fra dette er det trolig at *o*-kresol er et sluttprodukt ved Ltl-prosessen.



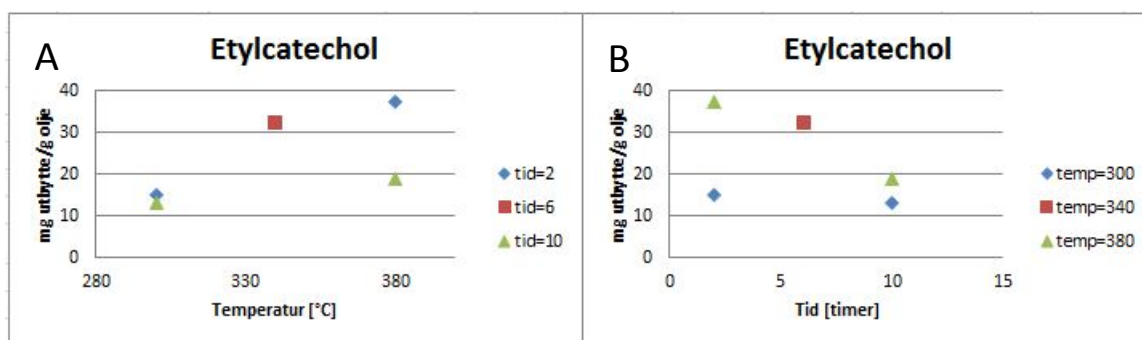
Figur 4.41 Utbyttet av derivatisert propofol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Ut i fra Figur 4.41 kan vi se at utbyttet av propofol er uavhengig av temperatur ved kort reaktortid og uavhengig av reaktortid ved høy temperatur. Imidlertid stiger utbyttet med økende temperatur ved lang reaktor tid og avtar med økende reaktortid ved lav temperatur.



Figur 4.42 Utbyttet av derivatisert *o*-vanilin fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.42 viser at utbyttet av *o*-vanilin øker med økende temperatur(A) og reaktortid(B). Dette er enda mer klart når en tar i betraktning at det ikke var noe målbart utbytte av *o*-vanilin ved den laveste reaktortemperaturen (300 °C) og den korteste reaktortiden (2 timer). Dette er den samme trenden som vi ser for kresol og skyldes sannsynligvis at *o*-vanilin er et sluttprodukt i Ltl-prosessen.



Figur 4.43 Utbyttet av derivatisert etylcatechol fremstilt med aluminakatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

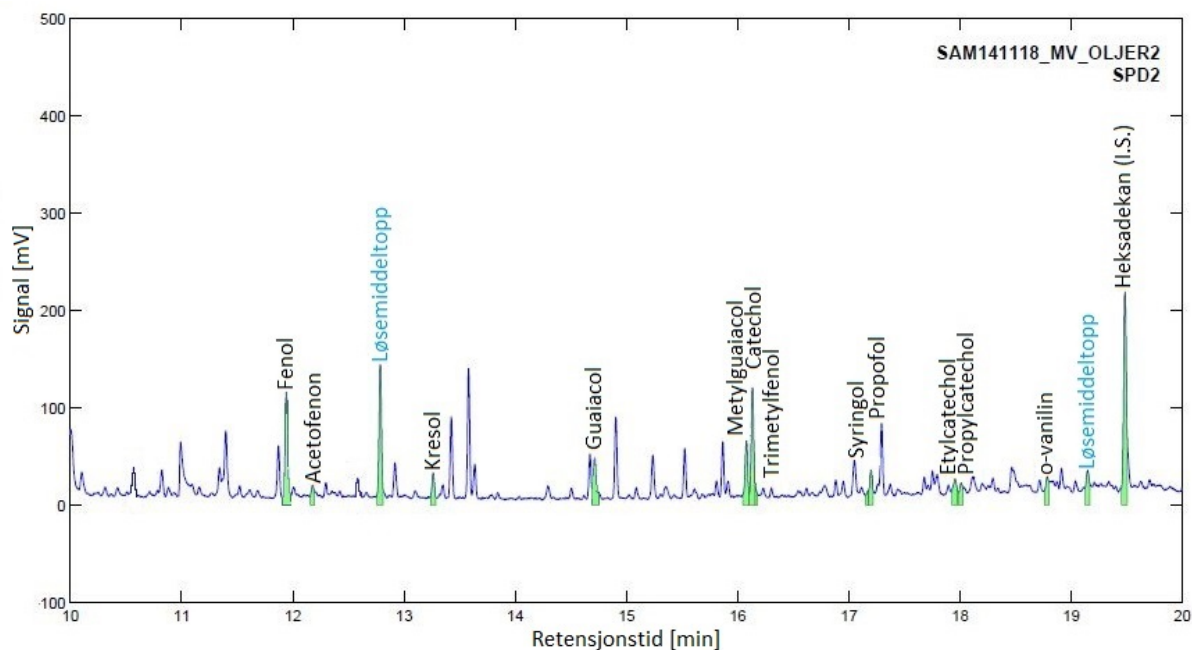
Figur 4.43 viser at utbyttet av etylcatechol øker med temperatur, men avtar med tid. Middels reaktorbetingelser gir derfor generelt godt utbytte, men best utbytte gis ved høyest temperatur og kortest reaktortid (Prøve 4). Dette tyder på at etylcatechol er et mellomprodukt i Ltl-prosessen.

4.7.3. Derivatiserte biooljer fremstilt med palladiumkatalysator

Seks biooljer laget med palladium katalysator (Pd) ble fortynnet etter prosedyre beskrevet i Kap. 3.3.2 til konsentrasjoner mellom 0,25 til 0,375 mg mL⁻¹, med en konsentrasjon av I.S. på 0,005 mg mL⁻¹, og derivatisert etter prosedyre beskrevet i Kap 3.3.2.3.

Betingelsene de palladiumkatalyserte biooljene ble laget under er gitt i Kap. 2.1.1, Tabell 2.4.

Biooljene ble analysert med den nye DB-5 MS kolonnen. Figur 4.44 viser et representativt kromatogram (prøve SPd2).

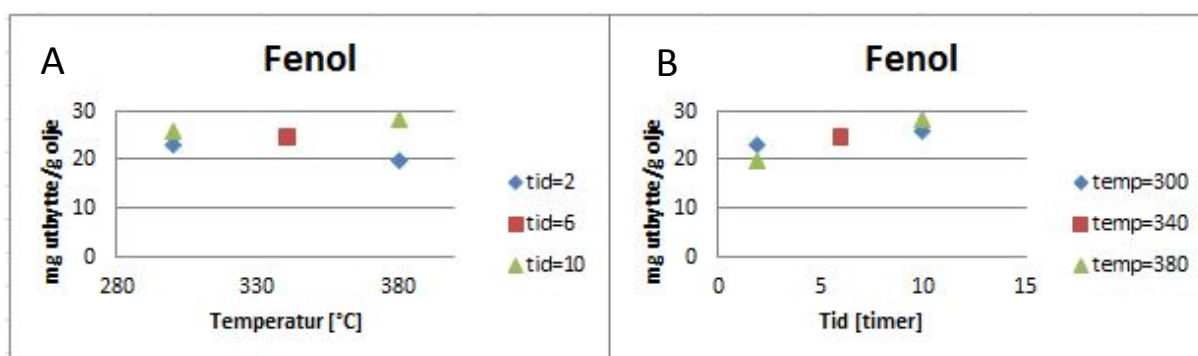


Figur 4.44 Kromatogram av derivatisert bioolje fremstilt med Palladium katalysator.

Alle kromatogrammene er gitt i Appendiks (Kap. 8.3.2.3, Figur 8.38- Figur 8.43).

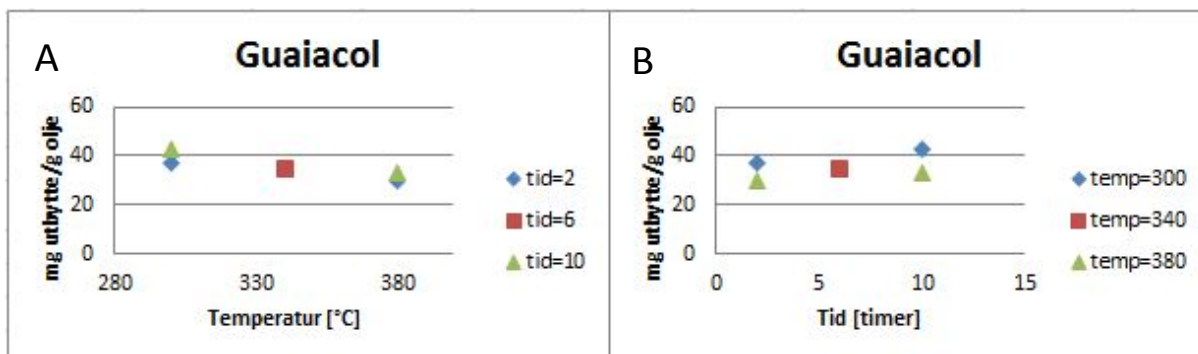
4.7.3.1. Utbytte av enkeltforbindelser som funksjon av temperatur og tid

Tilsvarende som i foregående kapitler er utbyttet (i mg g^{-1}) av hver analytt plottet mot både temperatur prøven ble laget under, og hvor lang tid prøven har vært i reaktoren.



Figur 4.45 Utbyttet av derivatisert fenol fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

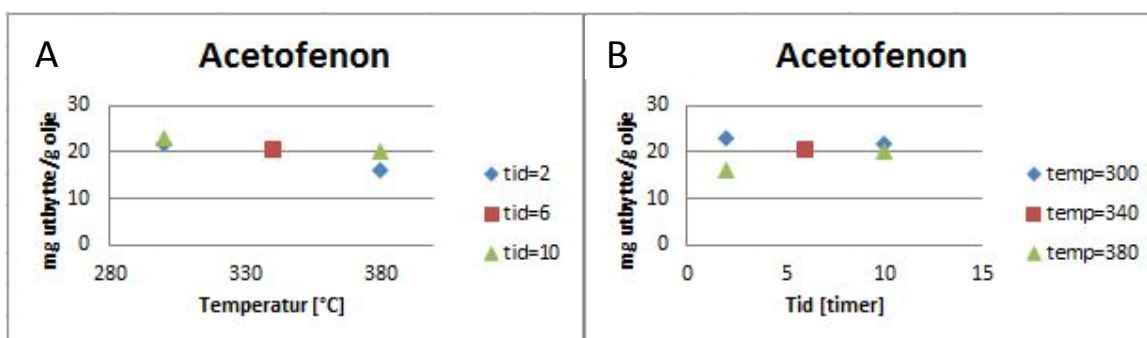
Figur 4.45B viser at utbyttet av fenol fremstilt med palladium katalysator stiger med stigende reaksjonstid. Figur 4.45A viser at utbyttet avtar med økende ovnstemperatur ved kort reaktortid, men holder seg høy ved lang reaksjonstid. Dette kan tyde på at ved bruk av palladium som katalysator blir fenol et sluttprodukt i Ltl prosessen.



Figur 4.46 Utbyttet av derivatisert guaiacol fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

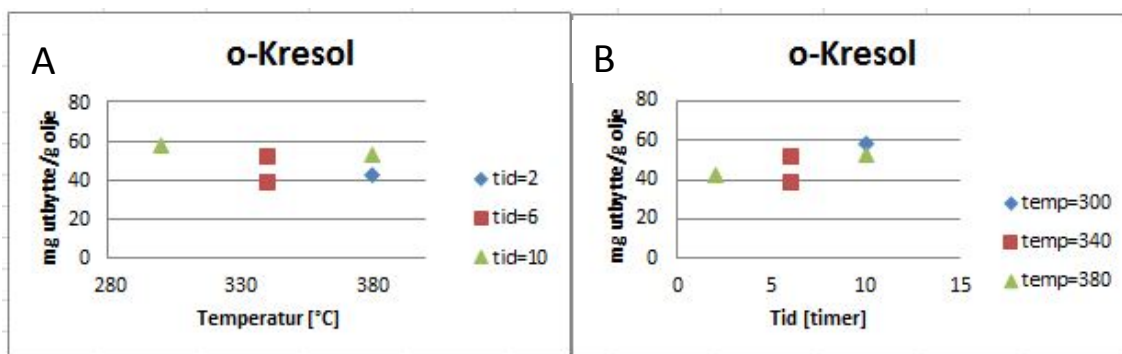
Figur 4.46 viser at utbyttet av guaiacol avtar med økende reaktortemperatur, men øker med økende tid.

Propylguaiacol ($29,4-44,5 \text{ mg g}^{-1}$) viser samme trenden som guaiacol. På grunn av de motvirkende effektene av tid og reaktortemperatur er det ikke mulig å definere de to komponentene som primær- eller sluttprodukt.



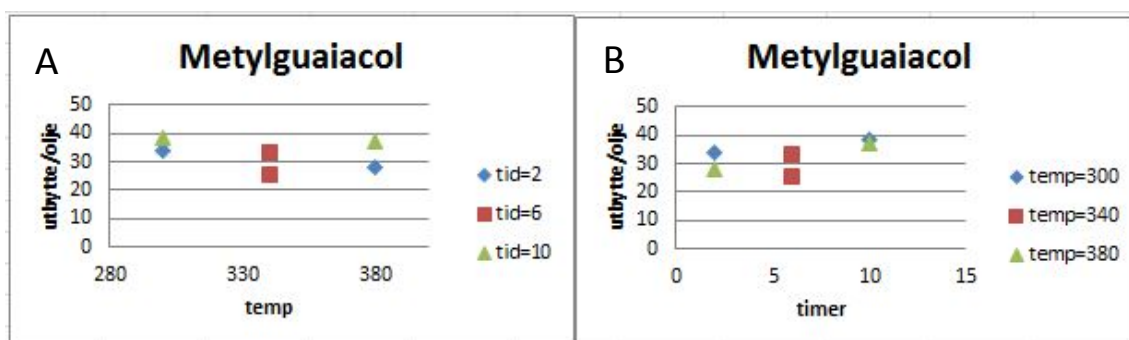
Figur 4.47 Utbyttet av derivatisert acetofenon fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

I Figur 4.47 kan vi se at utbyttet av acetofenon avtar svakt med økende reaktortemperatur, men øker svakt med reaktortid ved høy temperatur. Utbyttet av acetofenon holder seg relativt stabilt ved alle betingelser, men pga. at det høyeste utbyttet er ved lavest temperatur og reaktortid, kan det sies at analytten er et startprodukt.



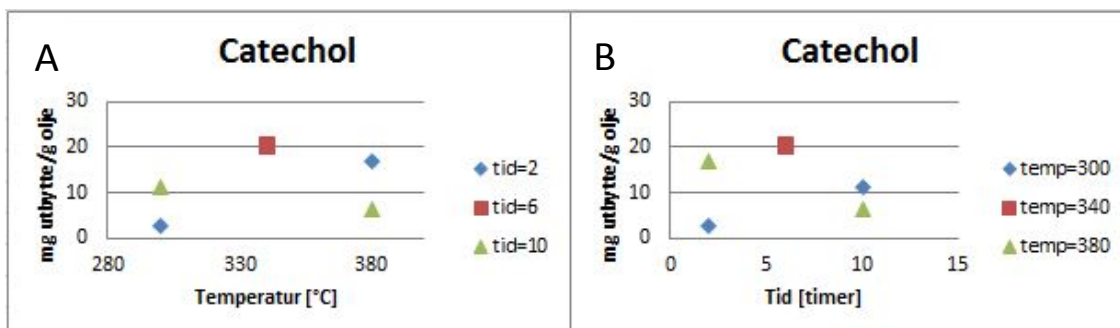
Figur 4.48 Utbyttet av derivatisert o-kresol fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.48 viser at utbyttet til o-kresol øker med økende reaktortid og temperatur. Ved lavest temperatur og reaktortid var det ikke noe utbytte av o-kresol. Unntaket er ved maks tid, der vi ser et mulig lite tap ved maks temperatur. Dette tyder på at kresol er et sluttprodukt som evt. kan nedbrytes noe ved høy temperatur og lang reaktortid.



Figur 4.49 Utbyttet av derivatisert o-kresol fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

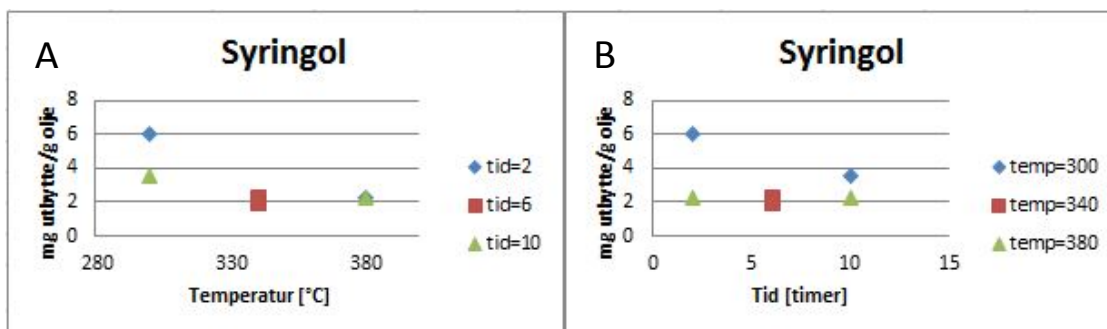
Figur 4.49 viser at utbyttet av metylguaiacol avtar svakt med reaktortemperatur over kort tid, men øker med reaktortid. Dette vil si at metylguaiacol er et sluttprodukt.



Figur 4.50 Utbyttet av derivatisert catechol fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

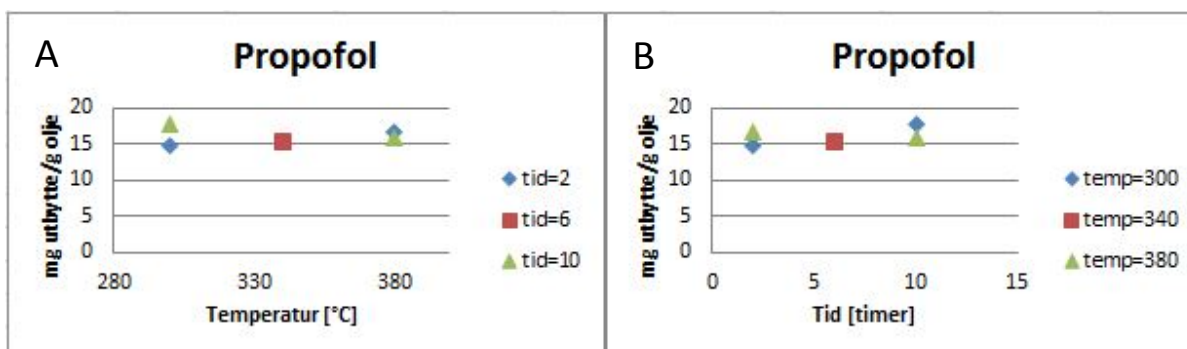
I Figur 4.50A kan vi se at trenden med økning av utbytte med temperatur ved kort tid, men at utbytte reduseres med temperatur over lengre tid. Figur 4.50B viser at utbyttet av catechol ved lave temperaturer øker med tid, men ved høye temperaturer, avtar utbyttet. Maks utbytte får en alltid ved middels reaksjonsbetingelser.

Etylcatechol ($13,2\text{-}16,9\text{ mg g}^{-1}$) viste samme utbytte trenden som catechol. Begge disse komponentene er mellomprodukt i Ltl prosessen.



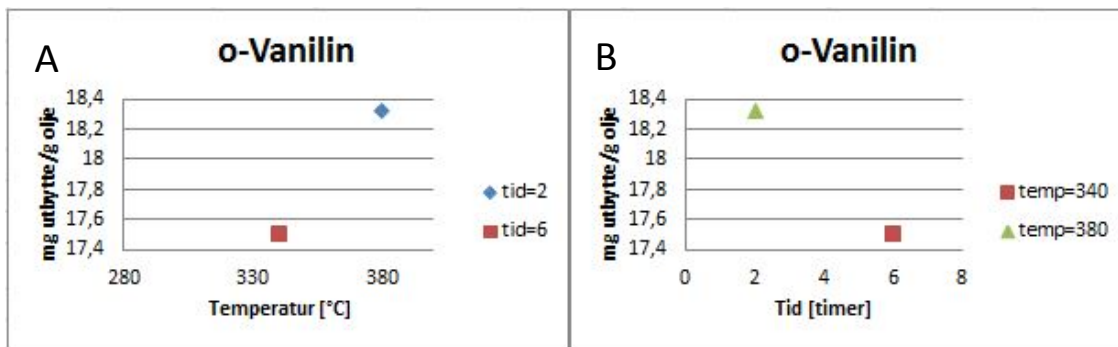
Figur 4.51 Utbyttet av derivatisert syringol fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

I Figur 4.51A viser at utbyttet av syringol avtar med økt temperatur. Figur 4.51B viser at ved lav temperatur, avtar utbyttet med tid, mens ved høye temperaturer er det uansett dårlig utbytte. Dette indikerer at syringol er et primærprodukt i Ltl prosessen som raskt omdannes til andre forbindelser.



Figur 4.52 Utbyttet av derivatisert propofol fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

I Figur 4.52 kan vi se at utbyttet av propofol er tilnærmet upåvirket av tid eller temperatur brukt under fremstilling av biooljen. Man kan derimot se en svak økning med tid, som indikerer at propofol er et sluttprodukt.



Figur 4.53 Utbyttet av derivatisert *o*-vanilin fremstilt med palladiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

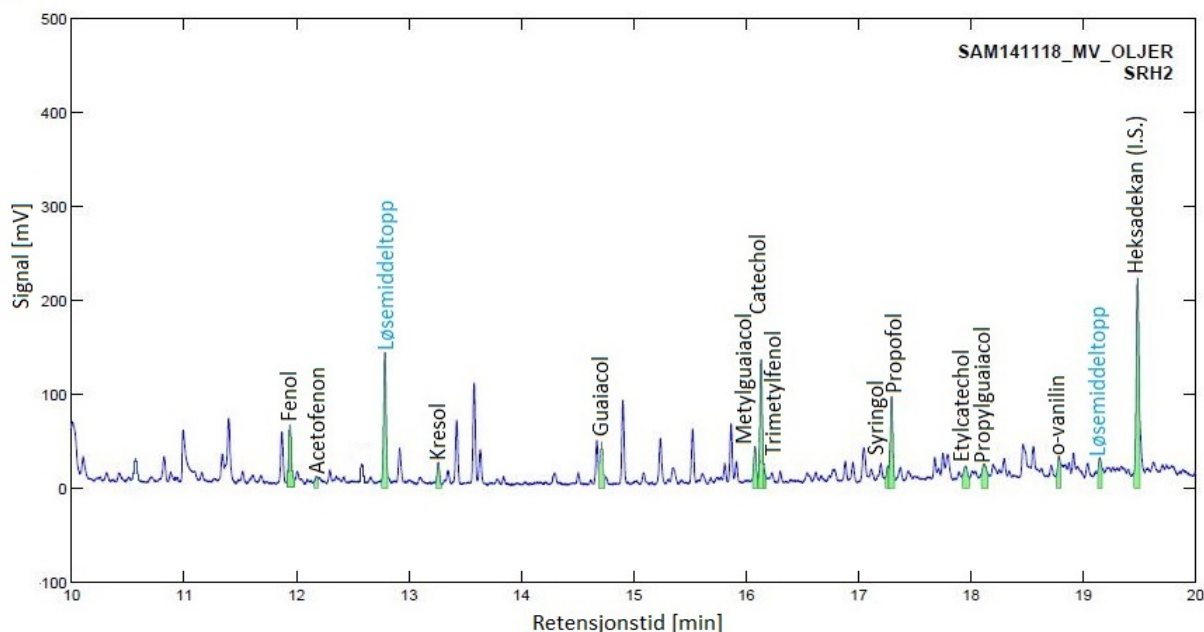
Alle prøvene fremstilt ved den laveste reaktortemperaturen (300 °C) ga null utbytte av *o*-vanilin. Ettersom det var svært få signifikante målinger av *o*-vanilin i den derivatiserte biooljen fremstilt med palladiumkatalysator, er det vanskelig å bestemme noen trend for effekt av tid. Ut i fra de to toppene man kan se i Figur 4.53 er det klart at utbyttet øker med temperatur og det kan virke som det avtar med tid. Det tyder på at *o*-vanilin er et mellomprodukt i Ltl prosessen.

4.7.4. Derivatiserte biooljer fremstilt med rhodiumkatalysator

Biooljer laget med rhodium katalysator (Rh) ble fortynnet etter prosedyre beskrevet i Kap. 3.3.2 med en I.S. konsentrasjon på $0,005 \text{ mg mL}^{-1}$, og derivatisert etter prosedyre fra Kap. 3.3.2.3.

Biooljene ble laget under betingelser beskrevet i Kap. 2.1.1, Tabell 2.5.

Biooljene ble analysert med den nye DB-5 MS kolonnen, og ga kromatogrammer slik som i Figur 4.54 (Prøve SRh2).

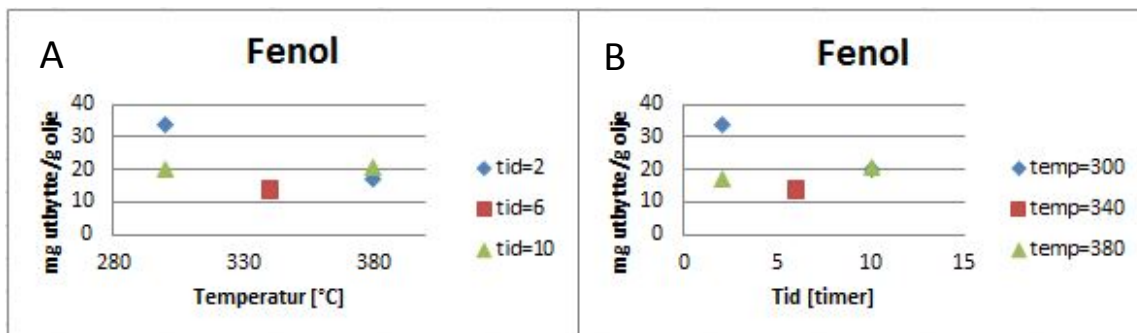


Figur 4.54 Kromatogram av derivatisert bioolje fremstilt med rhodium katalysator.

Alle kromatogrammene er gitt i Appendiks (Kap. 8.3.2.1, Figur 8.22 - Figur 8.27).

4.7.4.1. Utbytte av enkeltforbindelser som funksjon av temperatur og tid

Slik som i tidligere kapitler er utbyttet (mg g^{-1}) av hver analytt plottet mot temperatur og tid prøven ble laget under.

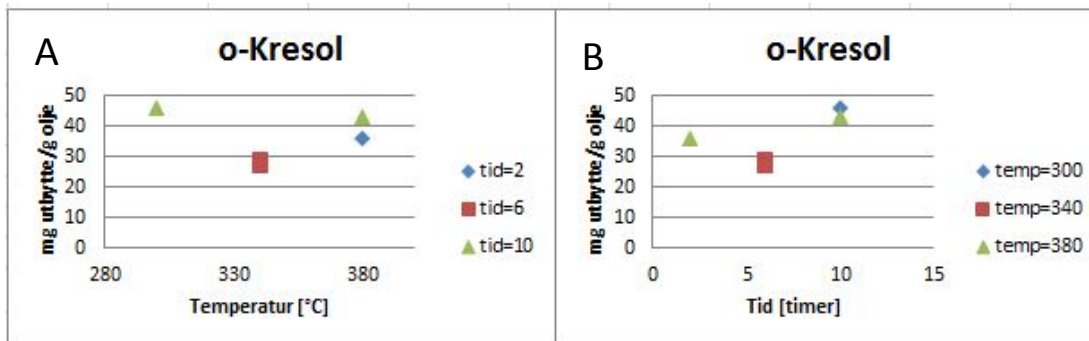


Figur 4.55 Utbyttet av derivatisert fenol fremstilt med rhodiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.55 viser at utbyttet av fenol avtar med temperatur fram til et visst punkt, hvor det begynner å øke igjen. Det er også verdt å bemerke at det betydelig høyeste utbyttet er ved lavest temperatur og tid.

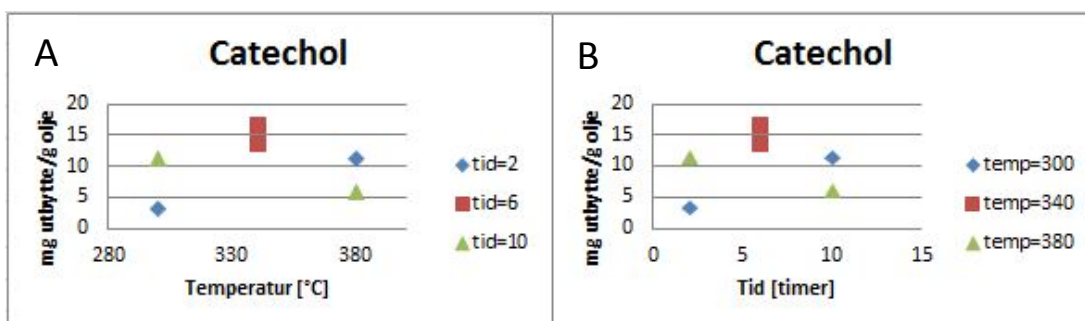
Acetofenon ($10,2-29,8 \text{ mg g}^{-1}$), guaiaicol ($19,3-53,0 \text{ mg g}^{-1}$), metylguaiaicol ($18,1-50,2 \text{ mg g}^{-1}$), propofol ($11,2-22,9 \text{ mg g}^{-1}$), propylguaiaicol ($21,1-57,2 \text{ mg g}^{-1}$) og etylcatechol ($9,9-17,9 \text{ mg g}^{-1}$) viser samme

trend som fenol. Disse resultatene viser til at analyttene først i størst grad omdannes til andre komponenter, før de ved høyere reaktortemperaturer og lengre tid i hovedsak kun vil dannes. Dette vil si at analyttene er både primærprodukt og sluttprodukt, men ettersom utbyttet er betydelig høyest ved lavest reaktortemperatur og –tid, kan de kvalifiseres som primærprodukt.



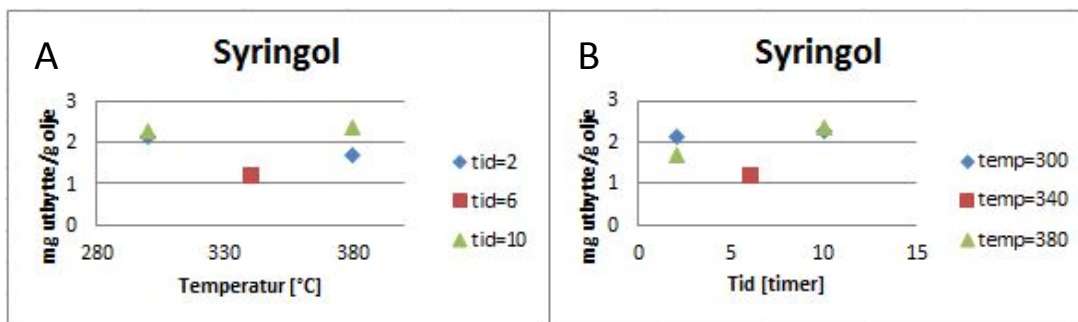
Figur 4.56 Utbyttet av derivatisert o-kresol fremstilt med rhodiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Om man går ut i fra at utbyttet ved lavest reaktortemperatur og –tid er lik null, kan man ut i fra Figur 4.56 si at utbyttet av o-kresol øker med både tid og temperatur. o-Kresol er derfor et sluttprodukt ved bruk av rhodiumkatalysator.



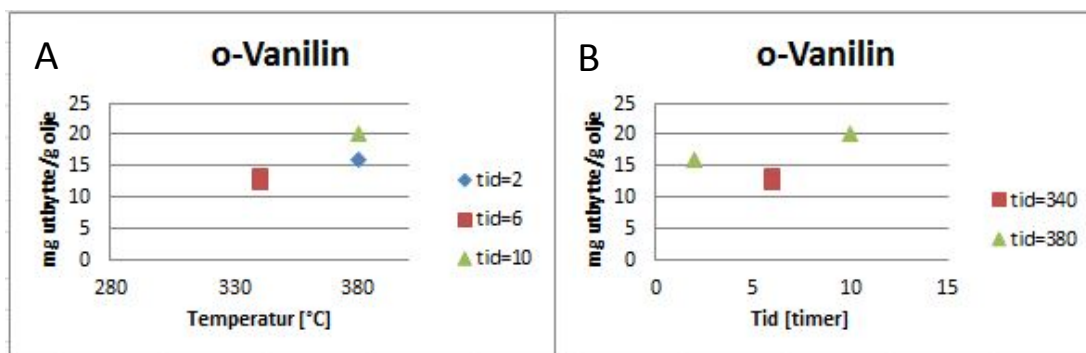
Figur 4.57 Utbyttet av derivatisert catechol fremstilt med rhodiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.57 viser høyest utbytte av catechol ved middels temperatur og tid. Dette vil si at catechol er et mellomprodukt.



Figur 4.58 Utbyttet av derivatisert syringol fremstilt med rhodiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.58 viser at utbyttet av syringol har et minimum ved middels temperatur og tid. Denne trenden er svært lik den gitt for fenol, acetofenon, guaiacol, metylguaiacol, propofol, propylguaiacol og etylcatechol (Figur 4.55), med unntak av at for syringol er det høyeste utbyttet ved lengst reaktortid. Dette betyr at syringol kan kvalifiseres som et sluttprodukt.



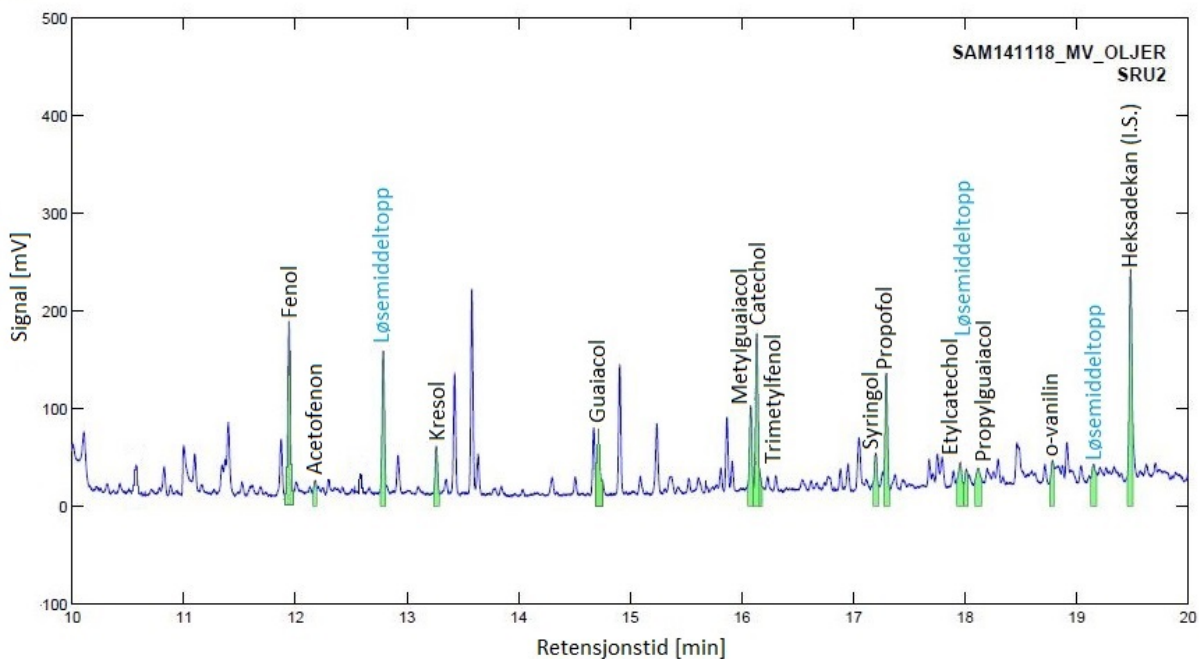
Figur 4.59 Utbyttet av derivatisert *o*-vanilin fremstilt med rhodiumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Det var kun mulig å detektere *o*-vanilin i fire av de seks oljeprøvene som ble analysert i Figur 4.59. Ved å sette de ikke-detekterbare toppene lik null kan man si at utbyttet av *o*-vanilin øker med reaktortid og temperatur. *o*-Vanilin er derfor et sluttprodukt.

4.7.5. Derivatiserte biooljer fremstilt med rutheniumkatalysator

Biooljer laget med rutheniumkatalysator (Ru) ble fortynnet og derivatisert etter prosedyre fra Kap. 3.3.2. I.S. konsentrasjonen var $0,005 \text{ mg mL}^{-1}$.

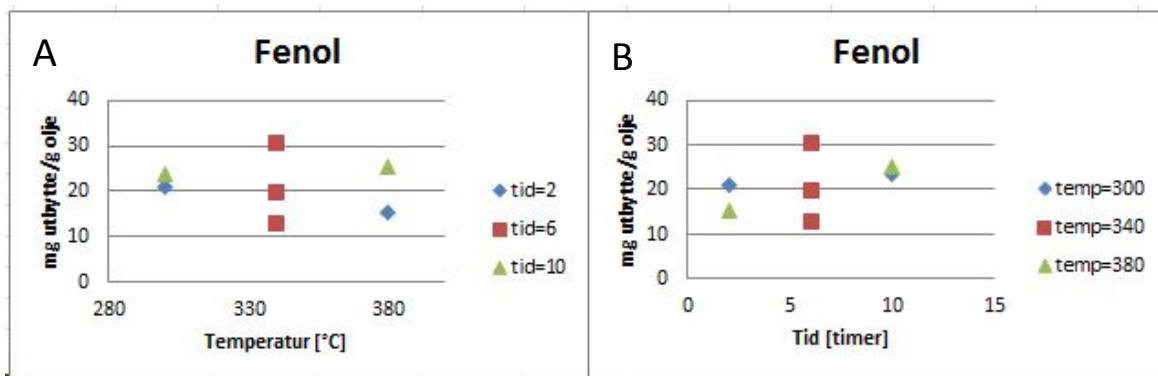
Biooljene ble analysert med den nye DB-5 MS kolonnen, og ga kromatogram slik som i Figur 4.60 (Prøve SRu2).



Figur 4.60 Kromatogram av derivatisert bioolje fremstilt med rutheniumkatalysator.

Alle kromatogrammene er gitt i Appendiks (Kap. 8.3.2.2, Figur 8.28 - Figur 8.33)

Ved de rutheniumskatalyserte prøvene ble det oppdaget et stort sprik mellom prøvene SRu5, SRu6 og SRu7, som i teorien skulle være laget ved like betingelser.



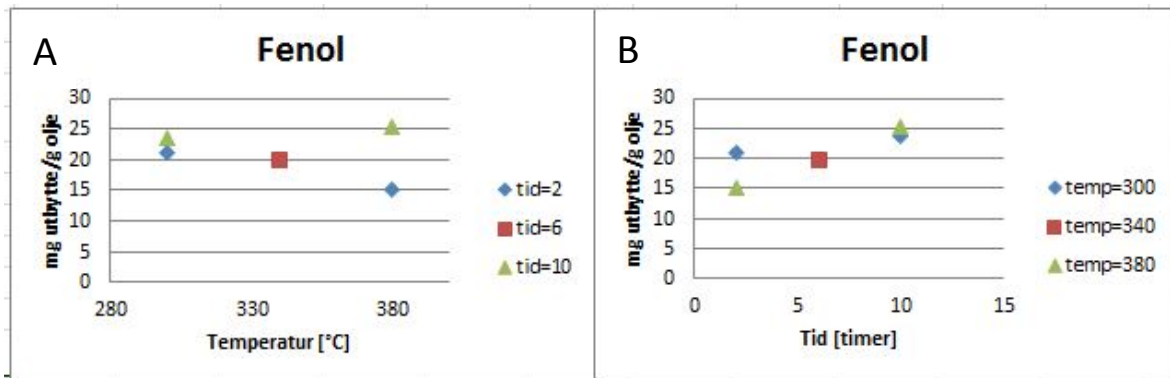
Figur 4.61 Illustrasjon over forskjellene mellom utbytte av fenol i SRu5, SRu6 og SRu7

I Figur 4.61 er disse tre prøvene vist med de røde prikkene ved 340 °C og 6 timer. Dette avviker mellom de tre prøvene var nærmest konstant i alle komponenter. Dette kan tyde på feil gjort ved tillaging av prøvene. Dette ble også bekreftet ved å se på utbyttet av oljene etter Ltl-prosessen (Tabell 2.6). Ved å studere både dataene fra Ltl-prosessen, og trendene ved de øvrige punktene i

komponentgrafene, kom vi fram til at SRu7 (som også ligger mellom SRu5 og SRu6), mest sannsynlig var den riktige.

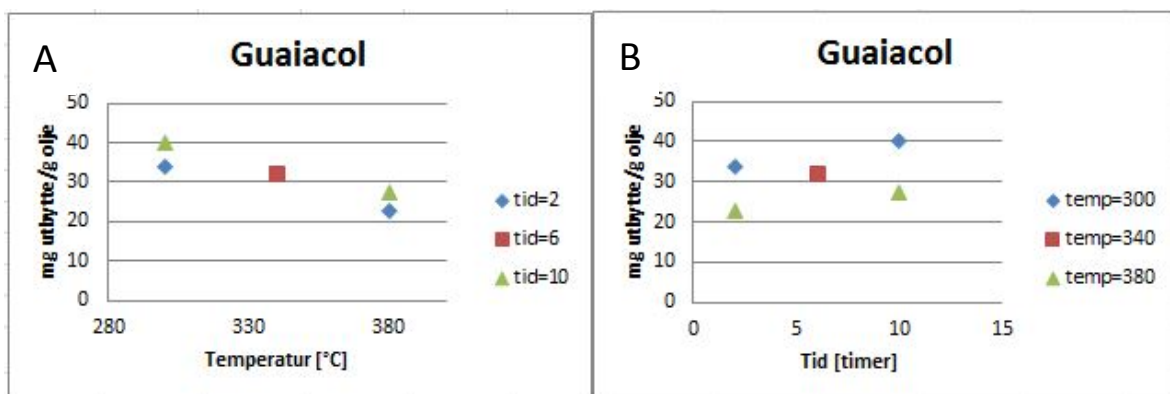
Etter at SRu7 ble valgt for å representere utbyttet ved 340 °C og 6 timer, ble trendene til de ulike komponentene over tid og temperatur plottet i grafene under. Merk at utbyttet er regnet i mg g⁻¹.

4.7.5.1. Utbytte av enkeltforbindelser som funksjon av temperatur og tid



Figur 4.62 Utbyttet av derivatisert fenol fremstilt med rutheniumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

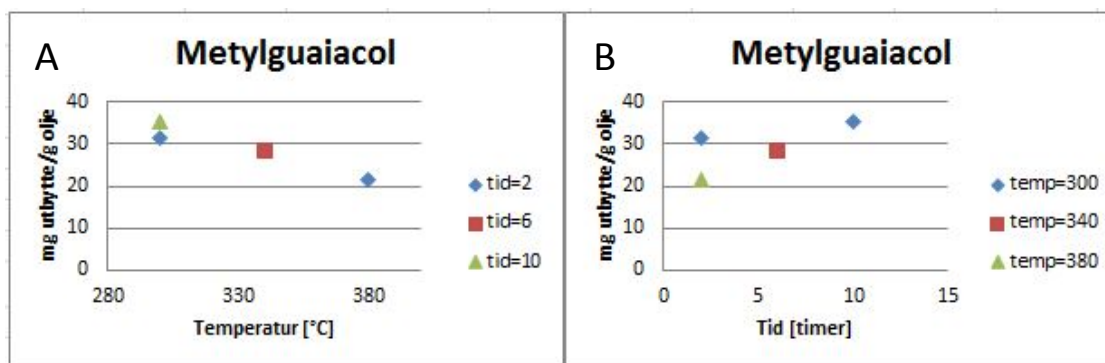
Trenden i Figur 4.62A viser at utbyttet av fenol avtar med økende temperatur ved kort reaktortid, mens Figur 4.62B viser at utbyttet øker med reaktortid. Dette vil si at fenol i hovedsak er et sluttprodukt, men ved kort reaktortid vil noe fenol omdannes til andre komponenter.



Figur 4.63 Utbyttet av derivatisert guaiacol fremstilt med rutheniumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

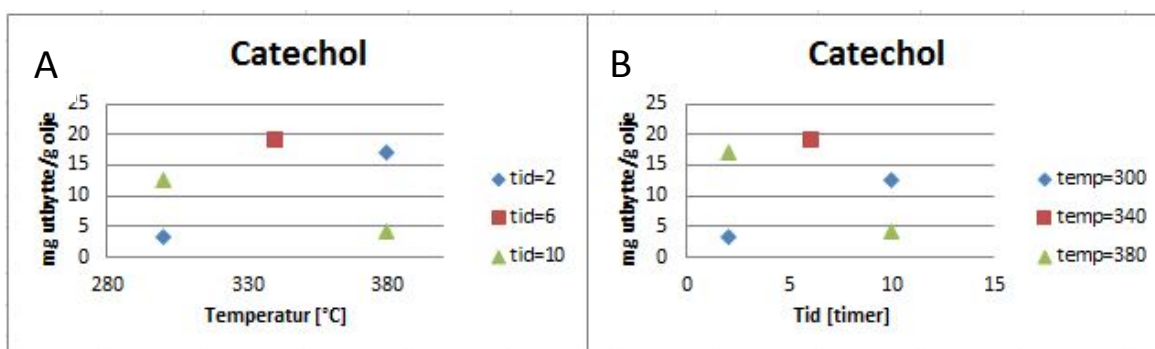
Vi ser fra Figur 4.63 at utbyttet av guaiacol avtar med temperatur, men øker med tid.

Acetofenon ($11,6\text{-}20,9\text{mg g}^{-1}$), *o*-kresol ($31,7\text{-}52,2\text{mg g}^{-1}$) og propylguaiacol ($23,5\text{-}41,9\text{mg g}^{-1}$) viser samme trend som guaiacol, men med varierende utbytte. Ettersom reaktortemperatur og –tid er to motvirkende effekter, er det ikke mulig å definere hva slags produkter disse komponentene er.



Figur 4.64 Utbyttet av derivatisert metylguaiacol fremstilt med rutheniumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

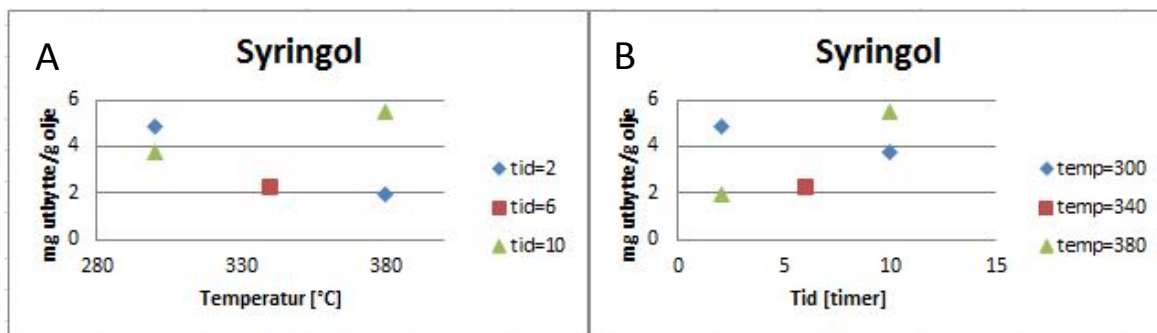
Ut i fra Figur 4.64 kan vi se at utbyttet av metylguaiacol avtar med reaktortemperatur, men øker svakt med tid. Vi kan også se at prøven laget ved 380 °C og 10 timer ikke ble funnet. Dette viser igjen hvor mye temperaturen har å si på utbyttet av metylguaiacol. Metylguaiacol er derfor et primærprodukt.



Figur 4.65 Utbyttet av derivatisert catechol fremstilt med rutheniumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden.

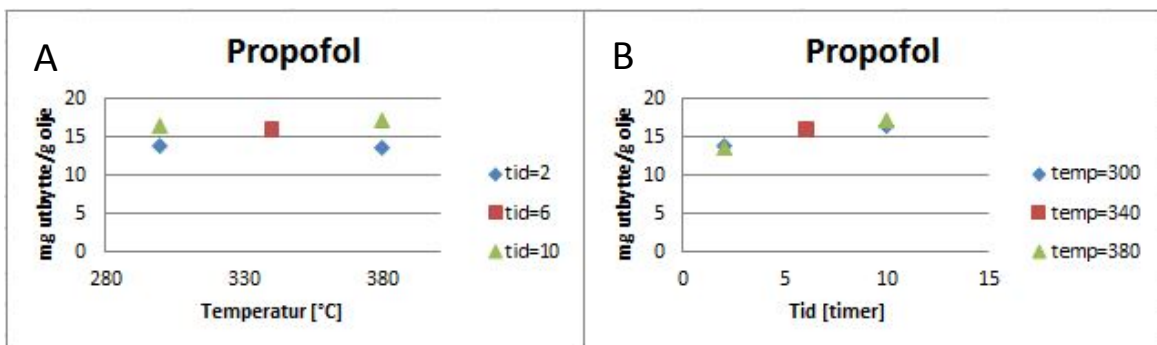
Figur 4.65 viser at utbyttet av catechol øker med reaktortemperatur til et visst punkt, før det avtar igjen. Det samme kan sies om trenden over reaktortid.

Den samme trenden kan sees for etylcatechol ($11,2\text{-}14,4\text{ mg g}^{-1}$). Dette betyr at catechol og etylcatechol er mellomprodukt.



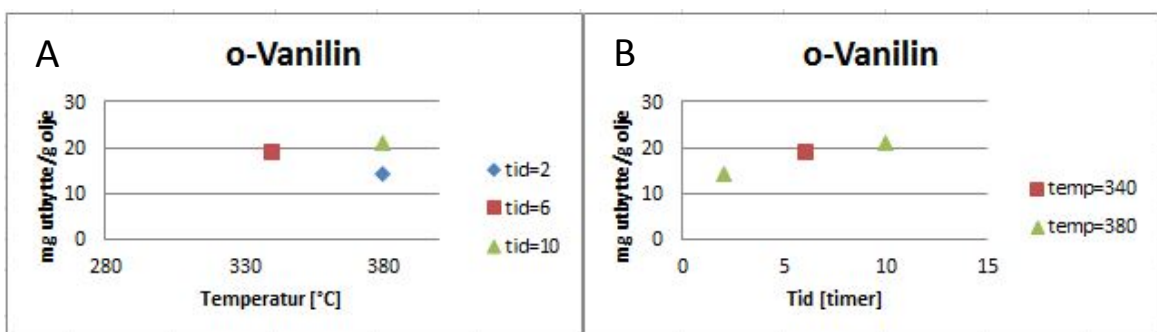
Figur 4.66 Utbyttet av derivatisert syringol fremstilt med rutheniumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden.

Figur 4.66 viser at utbyttet av syringol avtar med temperatur ved kort tid, men øker med temperatur over lengre tid. Dette vil si at syringol først omdannes til andre komponenter, før det over lengre reaktortid for det meste dannes syringol. Ettersom høyest utbytte av syringol er gitt ved høyest reaktortemperatur og –tid, kan syringol defineres som et sluttprodukt.



Figur 4.67 Utbyttet av derivatisert propofol fremstilt med rutheniumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.67 viser at utbyttet av propofol holder seg relativt jevnt, men øker svakt med tid. Dette vil si at propofol er et sluttprodukt.



Figur 4.68 Utbyttet av derivatisert o-vanillin fremstilt med rutheniumkatalysator mot temperatur(A) og tid(B) brukt i reaktoren ved Ltl metoden

Figur 4.68 viser at *o*-vanilin i hovedsak øker med reaktortemperatur, men også med tid. Dette betyr at *o*-vanilin er et sluttprodukt.

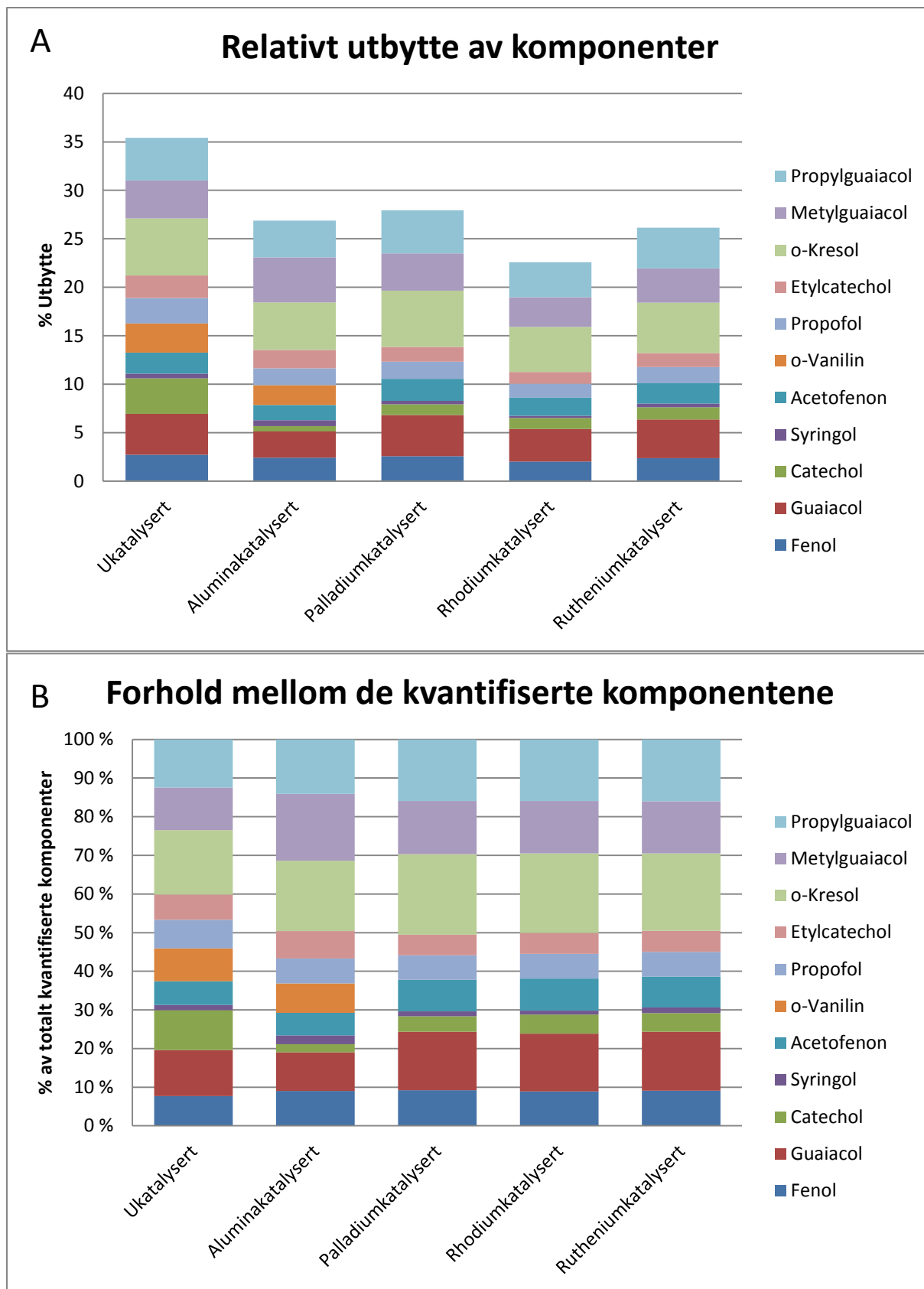
4.7.6. Oversikt over prosent kvantifisert

Ettersom man med kvantitativ analyse med GC-FID ønsker å kvantifisere så mye av biooljens bestanddeler som mulig, er det relevant å finne ut hvor mye av oljen som faktisk blir indentifisert i dette studiet. Dette er gjort ved å bestemme prosentandel til hver komponent i forhold til gram olje injisert i den nye DB-5 MS kolonnen. Tabell 4.15 er et eksempel på en oversikt over prosentandel funnet. Alle tabellene er gitt i Appendiks (Kap. 8.4, Tabell 8.28 -Tabell 8.32).

Tabell 4.15 Prosentandel av den derivatiserte biooljen indentifisert. Eksempelet er for bioolje fremstillet uten katalysator.

	Sukat1	Sukat2	Sukat3	Sukat4	Sukat5	Sukat6
Fenol	1,91	2,87	1,68	2,72	1,68	1,78
Guaiacol	3,29	3,67	3,35	4,22	2,53	2,62
Catechol	1,54	0,52	0,65	3,68	2,00	2,87
Syringol	0,25	0,22	0,71	0,47	0,18	0,19
Acetofenon	1,67	2,17	1,50	2,18	1,34	1,32
<i>o</i> -Vanilin	0,00	0,00	0,00	3,00	1,81	0,00
Propofol	1,38	1,86	1,13	2,62	1,45	1,58
Etylcatechol	1,24	1,52	0,98	2,33	1,36	1,39
<i>o</i> -Kresol	4,24	5,95	3,90	5,89	3,62	3,63
Metylguaiacol	2,84	4,29	2,68	3,92	2,38	2,38
Propylguaiacol	3,20	4,22	3,01	4,40	2,65	2,49
Kjent	21,55	27,29	19,59	35,43	20,99	20,25

Figur 4.69 viser en grafisk fremstilling av de biooljene som ga høyest andel kvantifisert utbytte ved hver katalysator.



Figur 4.69(A) Grafisk fremstilling av de derivatiserte biooljene med høyest relativt utbytte kvantifisert av hver katalysator. (B) Grafisk fremstilling av forholdet mellom relativt utbytte av de kvantifiserte komponentene med høyest utbytte. * For biooljene med rhodiumkatalysator ble biooljen med nest høyest relativt utbytte ble valgt.

Fra Figur 4.69B kan man se at den høyeste andelen av kvantifisert bioolje er *o*-kresol og propylguaiacol. Fra de rhodiumskatalyserte biooljene ble biooljen med nest høyest relativt utbytte kvantifisert valgt. Dette var fordi biooljen med høyest relativt utbytte (laget med program 2) ikke hadde kvantifiserbare mengder *o*-kresol. Da dette ikke kunne sies å være representativt for resten av biooljene laget med rhodiumkatalysator, ble den byttet ut. Man kan se fra Figur 4.69B at det ikke er store forskjeller mellom de forskjellige katalysatorene. Den største forskjellen ligger i om *o*-vanilin var kvantifiserbar eller ikke. Catechol viser også tydelige variasjoner i relativt utbytte.

Tabell 4.15 og Figur 4.69A viser at prosentandel identifisert ligger på rundt 20-35 %. Dette betyr at 65-80 % av prøven er ukjent.

5. Diskusjon

Hovedmålene i denne oppgaven var å:

- Utvikle en metode for kvantitativ analyse av utvalgte komponenter i biooljer ved bruk av GC-FID.
- Vurdere effekten av tid, temperatur og katalysatorer ved Ltl metoden på utbytte av de utvalgte komponentene.
- Identifisere best mulige pyrolyse betingelser for høyest mulig utbytte av verdiøkende komponenter.

Disse tre målene blir diskutert i de neste avsnittene.

5.1. Metode for kvantitativ analyse av biooljer ved bruk av GC-FID

Metoden som ble utviklet for kvantitativ analyse av biooljer laget med Ltl metoden ved bruk av GC-FID er gitt i Kap. 2.2.5. Metodens meritter ble beskrevet i Kap. 4.1.

Generelt kan man si at det kvantifiserte utbyttet av de ulike komponentene alltid er høyere eller lik i de derivatiserte biooljene sammenlignet med de uderivatiserte. Utbyttet for fenol, guaiacol, acetofenon, *o*-vanilin og propofol er betydelig høyere i de derivatiserte biooljene. Utbyttet av catechol og syringol holder seg relativt jevnt.

5.2. Effekt av produksjonsbetingelser på utbytte fra Ltl prosessen

Ut i fra resultatene beskrevet i Kap. 4.7 er det mulig å trekke noen konklusjoner angående effekter av tid, temperatur og katalysator ved Ltl prosessen på relativt utbytte av de målbare komponentene i biooljen.

I snitt har oljene laget uten katalysator høyest (24 w%) relativt innhold av de utvalgte og målbare forbindelsene. Biooljen som ga den høyeste vektprosenten kvantifisert er biooljen fremstilt uten katalysator i 2 timer ved 380 °C (Temperaturprogram 4; se Tabell 1.2).

5.2.1. Effekt av temperatur og tid

For å kunne skille effekten av tid og temperatur fra effekten av katalysatorene på relativt utbytte av komponenter i biooljen, må en se på det relative utbyttet av hver enkelt av bioolje-komponentene separat for de forskjellige produksjonsbetingelsene, slik som beskrevet i Kap. 4.7. En kan imidlertid identifisere en rekke generelle trekk.

To separate oljer ble laget ved identisk tid og temperaturprogram (Program 5 og 6; Tabell 1.2) for å kunne validere reproduserbarheten til Ltl-metoden. Resultatene fra disse to programmene blir diskutert i Kap. 5.2.2.

Tabell 5.1 oppgir gjennomsnittsverdien av de relative utbyttene av de utvalgte og målbare komponentene i biooljene ved bruk av ulike produksjonsbetingelser. Dataene viser at det var størst relativt utbytte av de kvantifiserte komponentene ved lengst pyrolysetid (10 timer) og med høyest reaksjonstemperatur (380 °C) (Temperaturprogram 2; Tabell 1.2).

Tabell 5.1 Totalt kvantifisert (i w%) av de utvalgte og målbare komponentene, basert på temperaturprogram

Reaktortid og –temperatur			Katalysator					Snitt
Program nr.	Timer	°C	Ukat	Al	Pd	Rh	Ru	
1	10	300	21,6	16,2	28,0	22,6	26,1	22,9
2	10	380	27,3	26,9	24,6	22,1	20,5	24,3
3	2	300	19,6	22,1	19,1	27,0	22,0	22,0
4	2	380	35,4	23,3	23,7	19,9	18,7	24,2
5	6	340	21,0	22,3	26,2	16,5	24,3	22,1
6	6	340	20,3	-	22,4	16,1	-	19,6
Snitt			24,2	22,1	24,0	20,7	22,3	22,7

I tillegg til stort utbytte av de undersøkte forbindelsene i biooljen er det også ønskelig å fremstille oljer med egnede egenskaper til bruk som drivstoff, eller som har relativt høyt innhold av verdiøkende komponenter. Det er derfor nødvendig å vurdere hvilket program (Tabell 1.2) som produserer den beste kvaliteten av bioolje til bruk som drivstoff. Siden det da er ønskelig å ha mest mulig av komponenter med så lite oksygen som mulig, er det hensiktsmessig å studere det relative utbyttet av komponentene med høyest hydrogen per karbon (H/C) forhold og lavest oksygen per karbon (O/C) forhold (Tabell 5.2).

Tabell 5.2 H/C og O/C forhold til de utvalgte komponentene

Komponent	H/C forhold	O/C forhold	H/C - O/C
Propofol	1,67	0,08	1,59
Propylguaiacol	1,40	0,20	1,20
<i>o</i> -Kresol	1,14	0,14	1,00
Metylguaiacol	1,25	0,25	1,00
Acetofenon	1,00	0,13	0,87
Syringol	1,25	0,38	0,87
Guaiacol	1,14	0,29	0,85
Fenol	1,00	0,17	0,83
Etylcatechol	1,00	0,25	0,75
Catechol	1,00	0,33	0,67
<i>o</i> -Vanilin	1,00	0,38	0,62

Ut fra Tabell 5.2 kan man se at propofol, propylguaiacol og *o*-kresol har best H/C-O/C forhold til bruk i drivstoff. Man kan også se at *o*-vanilin og catechol har verst H/C-O/C forhold, og bør derfor unngås i drivstoff. Propofol vil også bli diskutert grundig i Kap. 5.3 for sin egenskap som en verdiøkende komponent, men er verdt å nevne i denne sammenheng på grunn av sitt høye H/C forhold.

Rossebø (2014) utførte elementanalyser av hele biooljer laget med Ltl-metoden. Gjennomsnittlig H/C og O/C for disse verdiene var hhv. 1,34 og 0,19, som omtrent tilsvarer sammensetningen for propylguaiacol.

Ingen av komponentene hadde maksimum relativt utbytte av utvalgte og målbare komponenter ved samme program, uavhengig av katalysator (Tabell 5.3). Man kan imidlertid se ut i fra Tabell 5.3 at biooljer laget med program 3 og 4 går igjen som de med høyest relativt utbytte, med unntak av *o*-kresol. *o*-Kresol har derimot sitt nest-høyeste relative utbytte i den ukatalyserte oljen laget ved program 4. I begge de to programmene (3 og 4) har biooljene vært i reaktoren i kun 2 timer.

Det er mye variasjon i program med lavest utbytte, men program 1, 3 og 6 går igjen. Både program 1 og 3 er ved 300 °C, mens program 6 er ved 340 °C. For å få mest mulig ut av de utvalgte forbindelsene er det derfor formålstjenlig å lage biooljer ved høy reaktor temperatur og kort reaksjonstid (program 4).

Tabell 5.3 Tids- og temperaturprogram og katalysator med høyest og lavest utbytte av komponentene, med totalt høyest utbytte av hver komponent markert med grønt, og totalt lavest utbytte markert med rødt. Stjerne markerer prøver hvor utbyttet var for lite til å kvantifiseres.

Komponent	Ukat		Al		Pd		Rh		Ru	
	høyest	lavest	høyest	lavest	høyest	lavest	høyest	Lavest	høyest	lavest
Fenol	2	6	3	1	5	6	3	6	1	4
Guaiacol	4	6	3	1	1	6	3	6	1	4
Catechol	4	2	4	3	4	3	6	3	5	3
Syringol	3	5	3	5	3	6	2	5/6	2	4
Acetofenon	4	6	3	1	3	6	3	6	1	4
<i>o</i> -Vanilin	4	1/2/3/6*	2	1/3/4*	4	1/2/3/5*	2	1/3*	2	1/3*
Propofol	4	3	4	1	5	3	3	6	2	4
Etylcatechol	4	3	4	1	5	3	3	5	1/5	3
<i>o</i> -Kresol	2	5	2	3*	1	3*	1	3*	1	4
Metylguaiacol	2	5/6	2	1	1	6	3	6	1	2*
Propylguaiacol	4	6	3	5	1	6	3	6	1	4

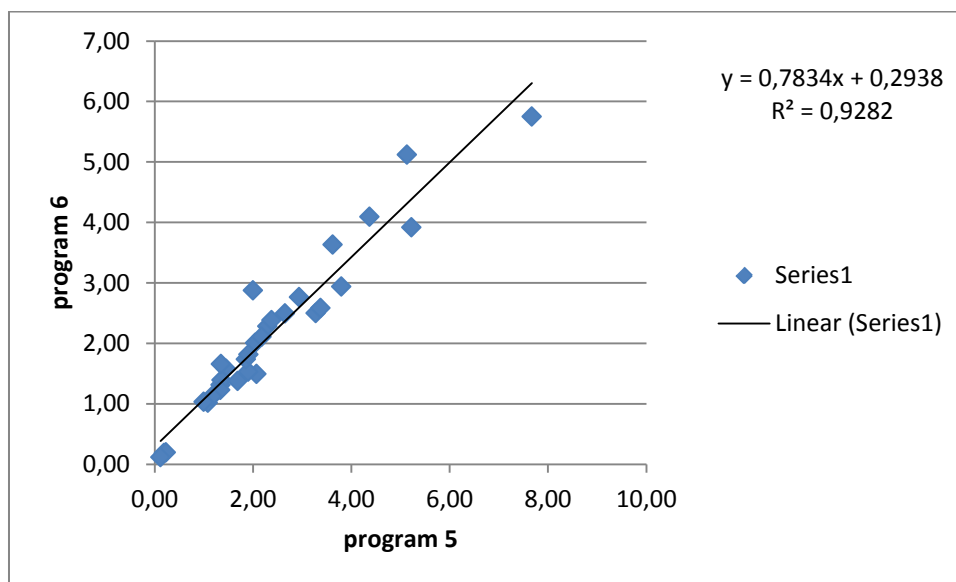
Ut i fra Tabell 5.3 kan man se at propofol har sitt høyeste relative utbytte (2,62 %) i den ukatalyserte biooljen laget ved program 4, etterfulgt av den rhodiumkatalyserte biooljen laget ved program 3 (2,29 %). Propylguaiacol har sitt høyeste relative utbytte (5,72 %) i den rhodiumkatalyserte biooljen laget ved program 3, og sitt nest høyeste relative utbytte (4,91 %) i den aluminiumkatalyserte biooljen laget ved program 3. *o*-Kresol har det høyeste relative utbyttet (5,95 %) i den ukatalyserte biooljen laget ved program 2, og sitt nest høyeste relative utbytte (5,89 %) i den ukatalyserte biooljen laget ved program 4. Ut fra dette kan man foreløpig konkludere med at program 3 og 4 (hhv. 300 °C/2 timer og 380 °C/2timer) er de beste for å gi god kvalitet på biooljen til bruk som drivstoff.

Det er også et poeng å se på uønskede komponenter med et lavt H/C-O/C forhold (catechol og *o*-vanilin). *o*-Vanilin er imidlertid en verdiøkende komponent, og er derfor ønsket i store mengder, men ut i fra kvaliteten på oljen med hensyn på bruk som drivstoff er *o*-vanilin svært uønsket. Ut i fra Tabell 5.3 kan man se at *o*-vanilin vanligvis forekommer i så små mengder at det ikke er kvantifiserbart. Det er derfor ikke mulig å bestemme det beste produksjonsprogrammet for å fremstille minst mulig av uønskede komponenter. Man imidlertid kan se at program 1 og 3 går igjen i alle katalysatorene som program med ukvantifiserbare mengder av *o*-vanilin, og er derfor gunstige. Catechol har sitt laveste utbytte (0,28 %) i den palladiumkatalyserte biooljen laget ved program 3.

Program 3 (300 °C/2 timer) gir både mest mulig av ønskede komponenter og minst av uønskede komponenter, og er derfor best med tanke på drivstoffkvalitet

5.2.2. Sammenligning av prøveparalleller

Program 5 og 6 er i teorien helt like, men det vil være små forskjeller ved produksjonen av biooljen, eller ved fortykning av prøven som kan føre til forskjeller i prosentutbytte, spesielt for mellomproduktene. Gjennomsnittutbyttet av de utvalgte komponentene ved bruk av disse to programmene ble beregnet (hhv. 2,35 % og 2,14 %) for å teste om det var signifikant forskjell ble en paret t-test utført (Formel 2.4). Det ble funnet at det var en signifikant forskjell med 99 % sannsynlighet. Av den grunn ble utbyttene ved de to temperaturprogrammene plottet mot hverandre, for å studere korrelasjonen mellom dem (Figur 5.1).



Figur 5.1 Korrelasjon mellom program 5 og program 6

Ettersom det i Ltl-prosessen er svært vanskelig å reproducere resultater, kan en korrelasjonskoeffisient på 0,9282 sies å være svært bra.

5.2.3. Effekt av katalysator

Det er også viktig å ta hensyn til valg av katalysator når man skal bestemme beste betingelser for produksjon av Ltl-biooljer.

Ut i fra Tabell 5.1 kan man se at totalt høyest mengde kvantifisert av de undersøkte forbindelsene er i biooljen laget uten katalysator med program 4. Det er derimot verdt å merke at selv om ukatalyserte biooljer gir høyere relative utbytter av de studerte komponentene, blir mindre olje produsert totalt uten katalysator, så nettomengden av komponentene kan være mindre (Tabell 5.4). Man kan også trekke ut av Tabell 5.4 at det gjennomsnittlige prosentutbyttet til

palladiumskatalysatoren er nest best av de studerte katalysatorene, og er derfor å foretrekke ovenfor biooljer laget uten katalysator.

Tabell 5.4 Vektprosent olje gjenvunnet fra lignin i Ltl prosessen. Data hentet fra Tabell 2.2 - Tabell 2.6.

Katalysator	Gjennomsnitt av % olje gjenvunnet (vektprosent av lignin)
Ukatalysert	53,6
Alumina	58,3
Palladium	71,2
Rhodium	69,9
Ruthenium	78,3

Maksimum relativt utbytte av de fleste komponentene er i de ukatalyserte biooljene og i de rhodiumkatalyserte biooljene, med unntak av etylcatechol som har høyest utbytte i den aluminakatalyserte biooljen (Tabell 5.3). Dette er forskjellig fra det man kom frem til ved å studere Tabell 5.1 fordi der så man på total mengde kvantifisert ved de forskjellige betingelsene, mens i Tabell 5.3 blir høyest og lavest relativt utbytte av de forskjellige komponentene diskutert separat.

Det relative utbyttet av de drivstoffgunstige komponentene propofol, propylguaiacol og *o*-kresol er også interessant å studere med hensyn på katalysator. Propofol og *o*-kresol har begge sitt høyeste relative utbytte i den ukatalyserte biooljen (hhv. 2,62 % og 5,95 %). Propylguaiacol har sitt høyeste utbytte i en rhodiumkatalysert bioolje (5,72 %), men gir også et relativt høyt utbytte i den ukatalyserte biooljen laget ved program 2 (4,22 %).

Igjen er lavest utbytte av de uønskede komponentene i drivstoff vanskelig å bestemme pga. et stort antall ukvantifiserbare forbindelser. Imidlertid har halvparten av de åtte kvantifiserbare komponentene lavest utbytte med rhodiumkatalysator.

Man kan imidlertid diskutere spesifikt de uønskede komponentene *o*-vanilin og catechol. Catechol har lavest utbytte i en palladiumkatalysert bioolje (0,28 %).

Som diskutert i Kap. 5.2.1 er *o*-vanilin ofte ukvantifiserbar. Mengden *o*-vanilin er ikke målbar i minst to av programmene for hver katalysator. Imidlertid finner vi at mengden *o*-vanilin i de ukatalyserte- og palladiumkatalyserte biooljene er under deteksjonsgrensen i fire av de seks programmene.

De ukatalyserte biooljene gir altså best relativt utbytte av de undersøkte komponentene, men mindre bioolje totalt produsert ved Ltl prosessen. Rhodium eller palladiumkatalysator er derfor å foretrekke.

5.2.4. Trender i relativt utbytte av komponenter

Fra resultatene i Kap. 4.7 kan man se at de samme trendene i relativt utbytte ved endrede produksjonsbetingelser går igjen for flere grupper av komponenter. Fordeling i disse gruppene beror på om forbindelsen er et primær-, mellom- eller sluttprodukt. Et primærprodukt er vanligvis en forbindelse som allerede finnes som struktur i det polymere i råmaterialet eller som raskt dannes under pyrolysen. Et mellomprodukt er et produkt av pyrolysen som har reagert videre. Et sluttprodukt er en forbindelse dannet ved pyrolysen som ikke reagerer videre. Hvilke reaksjoner som skjer under pyrolysen er ikke godt kjent, men nyere forskning tyder på at pyrolysureaksjoner er delvis bestemt av den strukturelle sammensetningen av råstoffet. Eksempelvis er guaiacol, metylguaiacol, propylguaiacol og syringol funnet som strukturelle elementer i råstoffet, og er derfor primærprodukter.

I de ukatalyserte biooljene er trenden i relativt utbytte lik for fenol, acetofenon og *o*-kresol. *o*-Kresol er fenol med en metylgruppe. Det gir derfor mening at disse to stoffene viser like trender. Acetofenon viser også lik trend som fenol og *o*-kresol, fordi dette også er et sluttprodukt. Tilsvarende viser guaiacol, metylguaiacol og propylguaiacol like trender. Dette er fordi stoffene er svært like, og strukturene finnes i lignin. Catechol og etylcatechol er visert også like trender fordi de er begge mellomprodukter i Ltl prosessen.

I de aluminiumkatalyserte biooljene er trenden til fenol, metylguaiacol og propylguaiacol lik. Metylguaiacol og propylguaiacol er forventet å vise like trender, ettersom molekylstrukturen er så lik.

I de palladiumkatalyserte biooljene er trendene til hhv. guaiacol og propylguaiacol og til catechol og etylcatechol like. Dette er igjen fordi disse parene av stoffer har liknende molekylstruktur, med unntak av ikke-reaktive karbonkjeder.

I de rhodiumkatalyserte biooljene er trenden til de fleste forbindelsene (fenol, acetofenon, guaiacol, metylguaiacol, propofol, propylguaiacol og etylcatechol) ganske like. En mulig forklaring for dette blir diskutert senere i kapittelet.

I de rutheniumkatalyserte biooljene er trenden til guaiacol, acetofenon, *o*-kresol og propylguaiacol svært like. Catechol og etylcatechol viser lik trend på tilsvarende måte som i de ukatalyserte og palladiumkatalyserte biooljene.

Tabell 5.5 viser en oversikt over når komponentene ble kvalifisert som primær-, mellom- eller sluttprodukter.

Tabell 5.5 Oversikt over om komponentene er primær(P)-, mellom(M)- eller sluttprodukter(S). Ved komponenter uten markering var trenden ikke mulig å bestemme

	Uderiv. prøver	Derivatiserte prøver				
	Al	SUkat	SAI	SPd	SRh	SRu
Guaiacol	P		P		P	
Syringol	P	P		P	S	S
Catechol	M	M	M	M	M	M
Etylcatechol		M	M	M	P	M
Fenol	S	S	S	S	P	S
o-Kresol		S	S	S	S	
Propofol	S	S		S	P	S
o-Vanilin	S		S	M	S	S
Acetofenon		S		S	P	
Metylguaiacol			S	S	P	P
Propylguaiacol			S		P	

Fra Tabell 5.5 ser en at guaiacol var (der det er mulig å definere) alltid et primærprodukt. Dette gir mening ettersom guaiacol-strukturen er å finne i råmaterialet (lignin).

Syringol viser to ulike trender. Den er et primærprodukt for biooljene produsert med aluminakatalysator (uderivatisert), palladiumkatalysator, i tillegg til biooljene produsert uten katalysator. Her avtar utbyttet av syringol. Dette gir mening ettersom syringolstrukturen er funnet i lignin (Mohan, Pittman et al. 2006). Ved to av katalysatorene øker imidlertid utbyttet av syringol med økt temperatur og reaktortid. Det kan derfor være interessant å se på biooljen produsert med aluminakatalysator (derivatisert). Her var det ikke mulig å bestemme noen trend ettersom utbyttet først synker, før det øker igjen. Tar en dette i betraktning er det mulig at syringol i stedet er et sluttprodukt. En antar da at det relative utbyttet av syringol i biooljene produsert med aluminakatalysator(uderivatisert), palladiumkatalysator og uten katalysator ville økt over lengre tid og høyere reaktortemperatur.

Catechol og etylcatechol er i hovedsak mellomprodukter. Catechol er forventet å dannes fra metoksyfenoler som guaiacol, og omdannes til fenol, koks og gass (Gasson, Forchheim et al. 2012). Unntaket er i biooljene produsert med rhodiumkatalysator, hvor det relative utbyttet av etylcatechol

avtar før det begynner å stige igjen. Dette viser til de samme reaksjonene i biooljen som i et mellomprodukt, ved at komponenten blir både produsert og omdannet til andre komponenter samtidig. Forskjellen er at etylcatechol her først i størst grad blir omdannet til koks og gass, før mer blir dannet fra metoksyfenoler og catechol, mens i de biooljene hvor catechol og etylcatechol er mellomprodukter, produseres først i størst grad komponentene, før de omgjøres til andre komponenter.

Ut i fra Tabell 5.5 kan man se at fenol i hovedsak er et sluttprodukt. Lignin inneholder vanligvis en stor andel *p*-coumaryl enheter, som ved pyrolyse blir omgjort til fenol. I lignin fra bjørk derimot er *p*-coumaryl andelen kun 2 % (Ragauskas 2015). Dette kan forklare hvorfor fenol er et sluttprodukt. Unntaket er i biooljene produsert med rhodiumkatalysator. Her kan man se at utbyttet avtar fram til 340 °C og 6 timer, før det svakt begynner å øke igjen. Fenol ble ved denne katalysatoren derfor kvalifisert som et primærprodukt. Det er imidlertid tenkelig at utbyttet av fenol igjen ville fortsette å øke ved høyere temperaturer, som vil gjøre fenol til et sluttprodukt.

o-Kresol var et sluttprodukt, i de tilfellene en trend var mulig å bestemme. Propofol er i de fleste tilfeller et sluttprodukt. Unntaket er i den rhodiumskatalyserte biooljen hvor den laveste reaktortemperaturen og –tiden har det høyeste utbyttet. Det er derimot en svak trend til økning av utbytte etter 340 °C og 6 timer. Dette kan bety at propofol også er et sluttprodukt i den rhodiumskatalyserte biooljen ved høyere temperaturer enn 380 °C.

o-Vanilin er i hovedsak også et sluttprodukt. Unntaket til dette er i de palladiumkatalyserte biooljene. Her var kun to punkter mulig å identifisere, så de resterende utbyttene ble satt til null. Forskjellen mellom de to punktene som var mulig å identifisere var derimot så liten at enhver konklusjon trukket ut fra disse to punktene vil være usikker.

Acetofenon var i halvparten av tilfellene ikke mulig å bestemme noen trend for. Dette kan tyde på at trenden til acetofenon bestemmes i hovedsak av valg av katalysator.

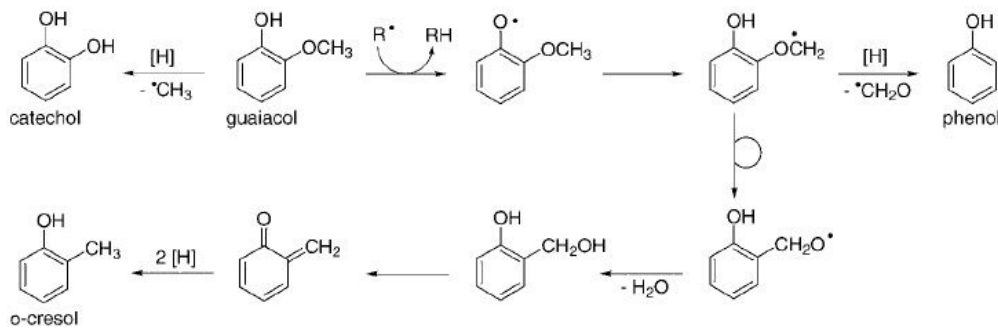
Metylguaiacol varierer mellom å være et primær- og sluttprodukt. Dette kan forklares ved at metylguaiacol finnes i lignin og vil derfor være et primærprodukt, men kan også dannes fra guaiacol ved alkylering (Holmelid, Kleinert et al. 2012) som gjør metylguaiacol til et sluttprodukt.

Propylguaiacol viser kun trender det er mulig å tolke i biooljene produsert med aluminakatalysator (derivatisert) og rhodiumkatalysator. I biooljen produsert med aluminakatalysator kan man se at propylguaiacol er et sluttprodukt, mest sannsynlig dannet fra guaiacol ved alkylering. Ettersom rhodiumkatalysator i komponentene diskutert over har vist å ha en forsinket utvikling av

sluttprodukter i forhold til de andre katalysatorene, er det mulig at propylguaiacol med rhodiumkatalysator også er et sluttprodukt.

Ut i fra resultatene vist i Tabell 5.5 kan man dedusere at rhodiumkatalysatoren katalyserer produksjon av sluttproduktene mindre enn de andre katalysatorene.

Ved å se på Figur 5.2 kan man se at resultatene over stemmer godt overens med tidligere funn.

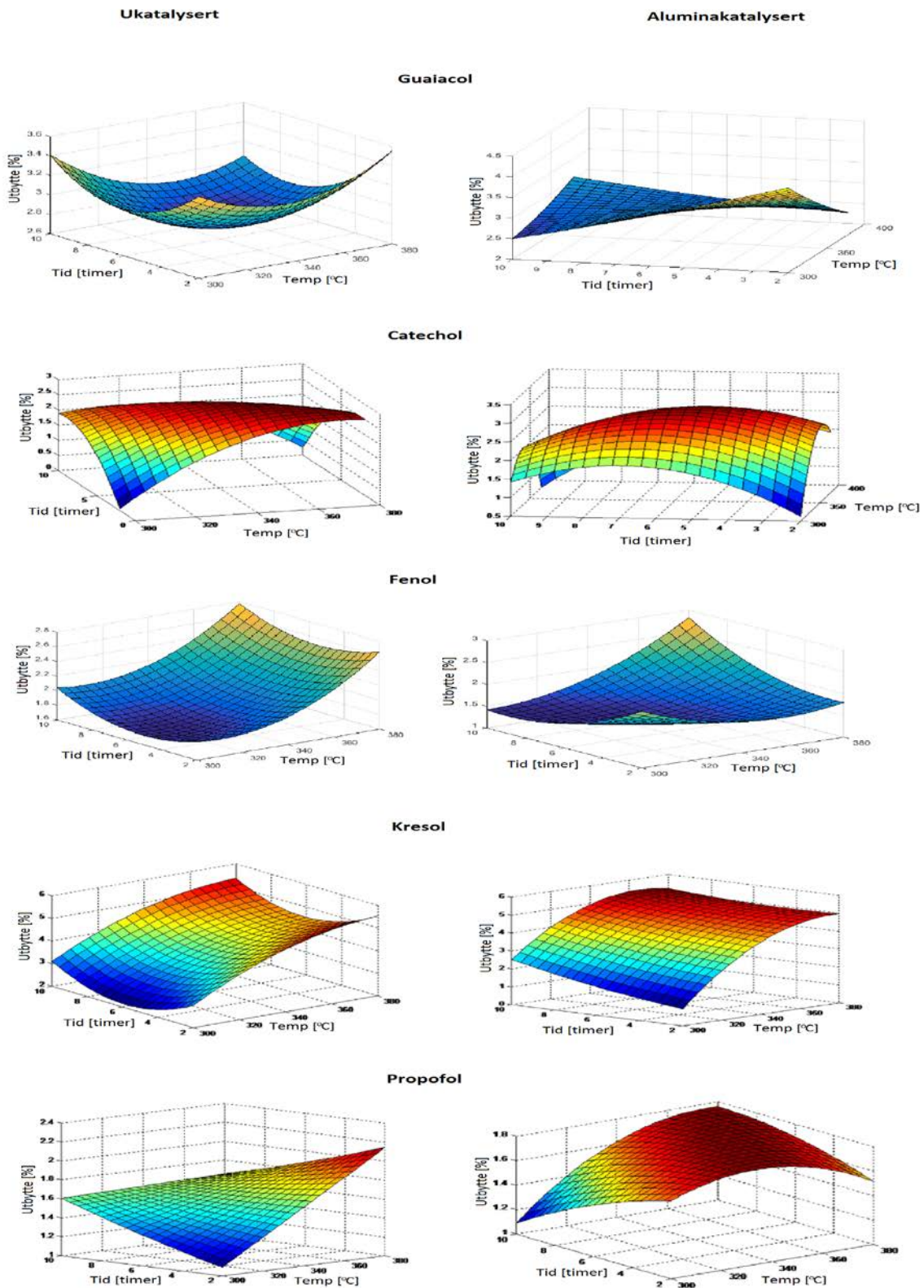


Figur 5.2 omgjøring av guaiacol til andre komponenter i Ltl-prosessen (Kleinert og Barth 2008)

5.2.5. Multipl regressjonsanalyse av relativt utbytte

Multipl regressjonsanalyse ble benyttet for å få en bedre samlet oversikt over hvordan utbyttet av sentrale komponenter i biooljen endret seg med endringer i reaktor temperatur og reaksjonstid ved Ltl metoden. Programmet brukt er slik som beskrevet i Kap. 2.3.

De komponentene som ble valgt er primærproduktet guaiacol, mellomproduktet catechol og sluttproduktene fenol, propofol og *o*-kresol. Guaiacol ble valgt fordi det finnes inkorporert i råmaterialet, og var derfor antatt å være et primærprodukt. Catechol ble valgt siden det kan være interessant å se hvordan den oppfører seg i forhold til f.eks. fenol, som er veldig likt catechol, men med én mindre hydroksyl-gruppe. Catechol har også et veldig lavt H/C-O/C forhold (Tabell 5.2) som gjør det lite gunstig i drivstoff. Fenol ble valgt på grunn av dets enkle molekylstruktur. Propofol ble valgt på grunn av sin verdi som et kortvirkende intravenøst anestesimiddel og sitt høye H/C-O/C forhold, mens *o*-Kresol ble valgt fordi ofte har det største utbyttet, i tillegg til et høyt H/C-O/C forhold. Biooljene som ble produsert med aluminakatalysator og de ukatalyserte biooljene ble valgt til denne fremstillingen ettersom de representerer ytterpunktene av de katalysatorene studert i denne oppgaven: I de ukatalyserte oljene er det ingen innvirkning fra katalysatorer, mens i de aluminakatalyserte biooljene vil aluminakatalysatoren katalysere depolymeriseringsreaksjonen, samt hydrogenere komponentene.



Figur 5.3 Effekt av endringer i reaktor temperatur og reaksjonstid ved LtI metoden på utbytte av over guaiacol, catechol, fenol, *o*-kresol og propofol i ukatalysert og aluminakatalysert bioolje. Figurene for guaiacol og fenol ble laget etter en programoppdatering i Matlab, som gjorde fargespekteret annerledes. Programmet er utviklet av PhD stipendiat Mikel Oregui.

Figur 5.3 av ukatalysert guaiacol viser at utbyttet av guaiacol er lavest ved middels reaktor betingelser (340 °C og 6 timer), og høyt ved både lav og høy temperatur og kort reaktor tid (300 °C/380 °C og 2 timer). Figuren av guaiacol i den aluminakatalyserte biooljen viser at utbyttet holder seg relativt jevnt, men det relative utbytte avtar klart med økende reaktor tid ved lave temperaturer. Utbytte avtar også med økende temperatur ved kort reaktortid. Dette er i overenstemmelse med at guaiacol er et primærprodukt.

Utbyttet av catechol er høyst ved 380 °C og 2 timer og holder seg ganske høyt ved 340 °C og 6 timer. Vi ser derimot at utbyttet synker kraftig ved 300 °C og 2 timer, og ved 380 °C og 10 timer. Dette er likt for begge settene med biooljer. Dette bekrefter at catechol er et mellomprodukt som dannes og så omgjøres til andre derivater hvis temperaturen er for høy eller reaktortiden for lang. Dette er grunnen til punktene med lavest utbytte er ved høyst og lavest temperatur og tid.

Figur 5.3 viser at utbyttet av fenol i den ukatalyserte biooljen er høyst ved den høyeste temperaturen og den lengste reaktortiden (380 °C og 10 timer). Denne figuren stemmer godt overens med fremstillingen i Figur 4.27. Det høyeste utbyttet av fenol i de aluminakatalyserte biooljene kommer også ved 380 °C og 10 timer. Ellers kan man se at lavest utbytte kommer ved enten 300 °C og 10 timer, eller 380 °C og 2 timer. Denne modellen er lik den funnet i fremstillingen i Figur 4.35. Denne fremstillingsmåten bekrefter derfor at fenol fremstilt både uten katalysator og med aluminakatalysator er et sluttprodukt.

I likhet med fenol er utbyttet av *o*-kresol i biooljene produsert uten katalysator og med alumina katalysator (Figur 5.3) i hovedsak bestemt av reaktortemperatur. Dette stemmer også med Figur 4.40. Etersom catechol har to reaktive hydroksyl-grupper, mens *o*-kresol kun har én, er det forventet at catechol er mest reaktiv. Dette ser man ved at catechol lett omdannes til andre derivater ved høy tid og temperatur, mens *o*-kresol holder seg lik under alle forhold.

Fra Figur 5.3 kan vi konkludere at utbyttet av propofol i de ukatalyserte biooljene øker markant med temperatur ved kort reaksjonstid, og øker med tid ved lave temperaturer. Dette tyder på at dette er et sluttprodukt. Imidlertid avtar det relative utbytte med tid ved høye temperaturer. Dette betyr derfor at det høyeste utbyttet kommer ved 380 °C og 2 timer, mens det laveste utbyttet kommer ved 300 °C og 2 timer. Dette står i konflikt til klassifiseringen av propofol som et sluttprodukt i Tabell 5.5. Dette stemmer imidlertid overens med fremstillingen i Figur 4.31.

Figuren av aluminakatalysert propofol viser den samme trenden til propofol som den funnet i modellen i Figur 4.41. Den eneste forskjellen er at man i Figur 5.3 tydeligere kan se at utbyttet er

høyest ved høyest temperatur og tid, og at utbyttet synker drastisk ved 300 °C og 10 timer. Dette tyder på at propofol fra aluminakatalysert bioolje er et sluttprodukt, hvilket heller ikke samsvarer med karakteriseringen i Tabell 5.5. Trenden til propofol er forskjellig i de to biooljene, men samlet sett tyder det på at propofol er et sluttprodukt i Ltl prosessen.

5.2.5.1. Signifikans av regresjonskoeffisienter i modellene

Prosesen brukt kan kalles en multipel kvadratisk regresjonsanalyse, og er basert på beregningene som danner grunnlaget for Figur 5.3, ga regresjonslikninger av typen vist i Formel 5.1

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 - b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Formel 5.1 Likningen fra den multiple kvadratiske regressjonen

hvor b_0 er en konstant verdi (krysningspunkt), og b_1 og b_2 koeffisientene til hhv. reaktor temperaturen (x_1) og reaksjonstiden (x_2). b_{12} , b_{11} og b_{22} er koeffisientene til hhv. produktet av variablene, kvadratet av temperaturen og kvadratet av reaktortiden. Størrelsen til disse koeffisientene kan relateres til betydningen (vektingen) av hhv. temperatur og reaktor tid, og fortegnet om de er positivt eller negativt korrelert til det relative utbytte.

Et krav for at regresjonsmodellen skal anses for å være signifikant er imidlertid at korrelasjonskoeffisienten (R^2) skal være over 0,75. Denne grensen ble valgt ettersom en lavere korrelasjonskoeffisient viser til for dårlig korrelasjon mellom koeffisientene til at regresjonslikningen kan forklare forholdet mellom koeffisientene.

Det er kun fem av de undersøkte forbindelsene fremstilt enten uten katalysator (fenol og *o*-kresol) eller med alumina katalysator (fenol, catechol og *o*-kresol) som tilfredsstillende dette kravet (Tabell 5.6). I tillegg er det ikke alle koeffisientene som er signifikante.

Tabell 5.6 Oversikt over signifikante koeffisienter i signifikante regresjonsmodeller i ukatalyserte- og alumina-katalyserte oljer, markert med grønn. b0 er kryssningspunktet, b1 tilsvarer temperatur, og b2 er tid.

	Ukatalysert						
	b0	b1	b2	b12	b11	b22	R ²
Fenol	1,8507	0,3855	0,0762	-0,0197	0,2735	0,2062	0,8890
Kresol	3,6237	1,2049	-0,0067	-0,0717	-0,3878	1,0103	0,7958
	Alumina						
	b0	b1	b2	b12	b11	b22	R ²
Fenol	1,4441	0,2276	0,0374	0,4772	0,3413	0,2988	0,8119
Catechol	3,0425	0,1485	-0,7329	-0,6048	-1,2223	-0,281	0,9780
Kresol	4,3358	1,6839	0,464	-0,3318	-1,0755	0,1519	0,8242

De dårlige regresjonsresultatene kan delvis forklares ved at det totale utbyttet av bioolje fra selve solvolysen er svært forskjellig. Det vil med andre ord si at en sannsynligvis vil få et bedre resultat ved å se på den absolutte mengden av produktet (relativt utbytte av hver komponent pr. gram olje x utbytte av oljen fra lignin). Hensikten med denne analysen er imidlertid ikke å se på absoluttmengde av de forskjellige stoffene men å studere kvaliteten av biooljene og hvordan sammensetningen av biooljene endres med produksjonsbetingelser. Imidlertid viser denne statistiske analysen at det er kun helt klare empiriske forklaringsmodeller for fenol og kresol, som begge er klare sluttprodukter, og for catechol, som er et mellomprodukt, kun i den alumina katalyserte oljen. Dette tilsier at en må være forsiktig med å trekke alt for bastante konklusjoner, spesielt med hensyn på primærproduktene, fra disse studiene.

For å studere hvordan alumina katalysatoren påvirker de interne prosessene i fremstillingen av biooljen er koeffisientene til regresjonslikningene til fenol og o-kresol i hhv ukatalysert og alumina katalyserte biooljer sammenliknet (Formel 5.2 - Formel 5.5).

$$Y = 1,8507 + \mathbf{0,3855}x_1 + 0,0762x_2 - 0,0197x_1x_2 + 0,2735x_1^2 + \mathbf{0,2062}x_2^2$$

Formel 5.2 Regressionsmodell for fenol i ukatalysert olje

$$Y = 1,4441 + 0,2276x_1 + 0,0374x_2 + \mathbf{0,4772}x_1x_2 + \mathbf{0,3413}x_1^2 + \mathbf{0,2988}x_2^2$$

Formel 5.3 Regressionsmodell for fenol i alumina-katalysert olje

$$Y = 3,6237 + \mathbf{1,2049}x_1 - 0,0067x_2 - 0,0717x_1x_2 - 0,3878x_1^2 + \mathbf{1,0103}x_2^2$$

Formel 5.4 Regressionsmodell for o-kresol i ukatalysert olje

$$Y = 4,3358 + \mathbf{1,6839}x_1 + 0,464x_2 - 0,3318x_1x_2 - \mathbf{1,0755}x_1^2 + 0,1519x_2^2$$

Formel 5.5 Regressionsmodell for o-kresol i alumina-katalysert olje

For fenol i ukatalyserte biooljer ser en fra Tabell 5.6 at det er temperatur som er den viktige produksjonsfaktoren. Dette kan man også se i Figur 5.3, hvor man ser at utbyttet i hovedsak endrer seg med temperatur. I den aluminakatalyserte biooljen kan man se fra Tabell 5.6 at det er kun koblete produksjonsfaktorene til fenol som er signifikante. Imidlertid er alle koeffisientene relativt små, noe som tilsier at de ikke har stor effekt.

Ut fra Tabell 5.6 kan en se at *o*-kresol påvirkes signifikant av temperaturbetingelsene i begge oljetyperne. Ser vi på kvadratleddene er det temperaturen som igjen er av betydning for kresol i den aluminakatalyserte oljen, mens det er reaksjonstiden i den ukatalyserte oljen. Her er også koeffisientene store, noe som tilsier at faktorene har stor innflytelse. Dette kan man også se i Figur 5.3, hvor det høyeste utbyttet er ved høyest temperatur og reaktortid.

Ved å utføre flere analyser ville man sannsynligvis fått et klarere bilde på reaksjonsmekanismene i biooljene.

5.3. Innhold av verdiøkende komponenter

Som beskrevet i Kap. 1.3 finnes det komponenter i biooljen laget fra lignin med Ltl-metoden som har høyere produktverdi som rent stoff, enn som bruk som komponent i drivstoff. De to viktigste verdiøkende komponentene kvantifisert og beskrevet utbytte av i denne oppgaven er *o*-vanilin og propofol.

Ut i fra Tabell 5.3 kan man se at høyest utbytte av *o*-vanilin (3,00 %) og propofol (2,62 %) oppnår en i den ukatalyserte biooljen dannet ved 380 °C og 2 timer i reaktoren (program 4). Det at disse to komponentene har sitt høyeste utbytte i samme oljen er veldig positivt siden en da ikke må inngå noe kompromiss hvis hensikten er å produsere disse verdifulle komponentene.

o-Vanilins nest beste relative utbytte er i biooljen laget med rutheniumkatalysator på program 2 (2,12 %), mens propofols nest beste relative utbytte er i biooljen laget med rhodiumkatalysator på program 3 (2,29 %).

Ettersom det man egentlig er på jakt etter er totalt høyest utbytte, må det relative utbyttet sees i forhold til total mengde bioolje produsert ved de forskjellige temperaturprogrammene og katalysatorene (Tabell 2.2 - Tabell 2.6). Dette ble gjort ved å gange de relative utbyttene av *o*-vanilin og propofol med gram bioolje produsert ved Ltl-prosessen ved de forskjellige programmene. De tre beste utbyttene for de to komponentene er gitt i Tabell 5.7.

Tabell 5.7 De tre høyeste total utbytter av *o*-vanilin og propofol i biooljer produsert med Ltl-metoden. Høyest total utbytte av komponentene er markert med grønn, nest høyest totalutbytte markert med gul, og tredje høyest total utbytte markert med rødt.

Bioolje	<i>o</i> -Vanilin			Propofol		
	relativt utbytte [% av 1 g bioolje]	olje produsert [g]	total utbytte [mg]	relativt utbytte [% av 1 g bioolje]	olje produsert [g]	total utbytte [mg]
SUkat4	3,00	1,08	3,24	2,62	1,08	2,83
SPd1	0,00	1,72	0,00	1,76	1,72	3,03
SPd5	0,00	1,63	0,00	1,90	1,63	3,10
SPd6	1,75	1,71	2,99	1,53	1,71	2,61
SRu1	0,00	1,84	0,00	1,67	1,84	3,07
SRu6	1,90	1,72	3,28	1,61	1,72	2,78

Fra Tabell 5.7 kan man se at de tre høyeste utbyttene for *o*-vanilin og propofol er i ulike biooljer. *o*-Vanilin hadde sitt høyeste totale utbytte i den rutheniumskatalyserte biooljen laget ved program 6, mens propofol hadde sitt høyeste totale utbytte i den palladiumkatalyserte biooljen laget ved program 5. Hvis man derimot ser på biooljen produsert ved program 4 (Tabell 1.2) uten katalysator kan man se at både *o*-vanilin og propofol har høye totalutbytter. I denne biooljen får *o*-vanilin sitt nest høyeste totale utbytte (3,24mg), mens propofol får sitt fjerde høyeste utbytte (2,83mg). Dette er samme biooljen som ble utpekt som best i avsnittene over. Oversikt over de totale utbyttene av *o*-vanilin og propofol i alle biooljene er gitt i Appendiks (Kap. 8.1, Tabell 8.26).

Ved videre studie er det potensiale for å finne nye, verdifulle komponenter i den delen av biooljen som ikke er kvantifisert. Ifølge Zemek, Košíková et al. (1979) er bl.a. stoffer med antibiotiske egenskaper mulig å finne.

6. Konklusjon

En ser med etterpåtids kunnskap og klokskap at forsøkene beskrevet i denne masteroppgaven med fordel kunne ha vært utført i en mer strukturert rekkefølge. Imidlertid har en lyktes i å oppnå de faglige målene.

I denne oppgaven kom man fram til at derivatisering er nødvendig for å få god nok separasjon på topper til kvantifisering. Det ble også oppdaget at en tredobling av mengde derivatiseringsmiddel i forhold til forventet var nødvendig. Dette vil si ca. 300µL BSTFA per mg bioolje. Det var også nødvendig å bruke en separasjonskolonne med større mengde stasjonær fase. Bruk av internstandard som lot seg derivatisere på lik linje som analyttene viste seg ikke å være formålstjenlig.

Å inndeleg de undersøkte forbindelsene med hhp. om de fremstod som primærprodukter (guaiacol og syringol), mellomprodukter (etylcatechol og catechol) eller som sluttprodukter (o-kreosol, o-vanilin, propofol og fenol) i solvolysen ga en klarhet og dermed noe bedre innsikt og forståelse av de komplekse pyrolyseprosessene. En kompliserende faktor ved studiene av relativ utbytte var at mengden bioolje som ble produsert ved de ulike produksjonsbetingelsene varierte mye. Det er derved stor forskjell om en studerer relativ (kvalitet) eller total (utbytte) mengde av de studerte forbindelsene.

Med hensyn på best kvalitet på biooljen til bruk som drivstoff ble det funnet at de ukatalyserte biooljene og biooljene laget med rhodiumkatalysator hadde høyest utbytte av komponenter med lavt oksygeninnhold. I dette tilfellet er de rhodiumkatalyserte biooljene å foretrekke av de to, ettersom de gir høyere utbytte av olje totalt ved Ltl-metoden. Man kan også se at program 3 og 4 (hhv. 300 °C/2 timer og 380 °C/2 timer) går igjen som programmene som ga best relativt utbytte av ønskede komponenter, og derfor gir høyest kvalitet på biooljen. Ut i fra Kap. 5.2.4 kan man se at rhodiumkatalysatoren kan føre til forsinkede utbytter av sluttprodukter, som betyr at det trengs lengre reaktortid og høyere temperaturer.

Med tanke på de verdikende komponentene ble det konkludert med at biooljen produsert ved 380 °C og 2 timer var det beste valget for å få høyest mulig totalutbytte av både o-vanilin og propofol.

7. Videre arbeid

Det er visse aspekter i denne oppgaven som kunne vært interessant å jobbe videre med:

- Videreutvikle metode for kvantifisering av uderivatiserte biooljer ved å analysere flere standarder, og finne optimal konsentrasjon av bioolje og I.S.
- Analysere flere paralleller av biooljer, for å finne usikkerheten i metoden.
- Lage standardkurver og kvantifisere flere av komponentene funnet med GC-MS.
- Utvide temperaturprogrammene for Ltl videre, for å få et enda større bilde på hvordan komponentene utvikler seg i forhold til temperatur og tid.
- Prøve flere typer katalysatorer.
- Prøve å finne katalysator som gir samme gode utbytte av de essensielle komponentene som i de ukatalyserte biooljene, men med høyere totalt oljeutbytte.
- GC-FID/MS analyser med høyere temperaturgradient, i håp om å få analysert bioolje-komponenter med høyere kokepunkt.

Referanseliste

- Agilent. (2015) Retrieved 19.01, 2015, from <http://www.agilent.com/home>
- Barth, T. (2010). Potential value added products in the lignocellulosic biorefinery, with emphasis on lignin-derived products *Internrapport LignoRef*. Kjemisk Institutt, UiB.
- Bengoechea, M. O., Hertzberg, A., og Barth, T. (2015). *Simultaneous catalytic depolymerization and hydrodeoxygenation of lignin in water/formic acid media with Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ as bifunctional catalysts*. Manuskript under utarbeiding. Kjemisk institutt. UiB. Bergen.
- BP. (2013). BP Statistical Review of World Energy Retrieved 19.01, 2015, from http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf
- Carlson, R. (1992). *Design and optimization in organic synthesis* (1. edition ed.). New York, USA: Elsevier Science Publishing Company Inc.
- Chow, J., Kopp, R. J., og Portney, P. R. (2003). Energy Resources and Global Development. *Science*, 302(5650), 1528-1531. doi: 10.1126/science.1091939
- Corma, A., Iborra, S., og Veltý, A. (2007). Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), 2411-2502. doi: 10.1021/cr050989d
- Crawford-Scientific. (2015) Retrieved 19.01, 2015, from <http://www.crawfordscientific.com/Chromatography-Technical-Tips-Split-Splitless-Injection.html>
- Crocker, M. (2010). *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. Cambridge: RSC Publishing.
- Demirbas, A. (2009). Biofuels securing the Planet's Future Energy Needs. *Energy Conversion and Management*, 50(9), 2239-2249. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>
- Dora, S., Bhaskar, T., Singh, R., Naik, D. V., et al. (2012). Effective catalytic conversion of cellulose into high yields of methyl glucosides over sulfonated carbon based catalyst. *Bioresource technology*, 120, 318-321.
- Elliot, D. C., og Hart, T. R. (2009). Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil. *Energy & Fuels*, 23, 631-637. doi: 10,1021/ef8007773
- Gadonneix, P., Nadeau, M.-J., og Kim, Y. D. (2013). *World Energy Resources; 2013 Survey*. Warwick Street, London: WorldEnergyCouncil.

- Gasson, J. R., Forchheim, D., Sutter, T., Hornung, U., et al. (2012). Modeling the lignin degradation kinetics in a ethanol/formic acid solvolysis approach - Part 1: Kinetic model development. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(32), 10595-10606. doi: 10.1021/ie301487v
- Gil, G. S. (2013). *Kvantifisering av komponenter i LtL-oljer ved gaskromatografi med FID- og MS- deteksjon*. Master, UiB, Bergen.
- Hertzberg, A. (2013). *Edle metaller på alumina som katalysator i LtL-prosessen; Effekter på utbytte, produktsammensetning og reaksjonsbetingelser*. Master, UiB, Bergen.
- Holmelid, B., Kleinert, M., og Barth, T. (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. doi: <http://dx.doi.org/10-1016/j.jaap.2012.03.007>
- IEA. (2012). Measuring progress towards energy for all *World Energy Outlook* (Vol. 18, pp. 529-668).
- IPCC. (2005). Carbon Dioxide Capture and Storage: Summary for Policymakers (pp. 53). Geneva, Switzerland.
- IPCC. (2014). Synthesis report, summary for policymakers. In R. K. Pachauri & L. Meyer (Eds.), *Climate change 2014*.
- Klass, D. L. (1998). *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*: Elsevier Science.
- Kleinert, M., og Barth, T. (2008). Towards a Lignocellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to hydrogen-Enriched Biofuel. *Energy & Fuels*, 22(2), 1371-1379.
- Kowsari, M. (2014). Biofuel.webgarden Retrieved 12.02, 2015, from <http://biofuel.webgarden.com/sections/blog/pictures-for-lignocellulose>
- Løhre, C. (2012). *Effekten reaksjonsbetingelser og reaksjonsmedium har på utbytte og sammensetning av biooljer fra lignin*. Master, University of Bergen, Bergen.
- Miller, J. M. (2005). *Chromatography Concepts & Contrasts, Chapter 7: Gas Chromatography* (2 ed.). Hoboken, N.J.: Wiley.
- Mohan, D., Pittman, C. U. J., og Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889. doi: 10.1021/ef0502397

- Orata, F. (2012). Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis. *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. doi: 10.5772/33098
- Osada, M., Sato, O., Arai, K., og Shirai, M. (2006). Stability of Supported Ruthenium Catalysts for Lignin Gasification in Supercritical Water. *Energy & Fuels*, 20, 2337-2343.
- Paul, D. L., Caggiano, J., og Binder, T. (2008, 17.09). Energy Supply. *Hard Truths: A Comprehensive View to 2030 of Global Oil and Natural Gas*, from <http://www.npchartruthsreport.org>
- Ragauskas, A. J. (2015). Typical H:G:S Ratio for Lignin from Biomass Retrieved 04.02, 2015, from http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/lignin%20HGS.pdf
- Rambøll. (2013). Kortversjon av hovedrapport: Bærekraftig biodrivstoff for luftfart, from https://avinor.no/globalassets/_konsern/miljo-lokal/miljo-og-samfunn/kortversjon.pdf
- Rossebø, L. R. D. (2014). *Undersøkelse av effekter av katalysatorer og støttematerialer på omdanning av lignin til LtI-biooljer ved forskjellige reaksjonsbetingelser*. Master, UiB, Bergen.
- Sheffield-Hallam, U. (2014). Gas Chromatography Retrieved 19.01, 2015, from <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>
- Werpy, T., Petersen, G., Program, U. S. D. o. E. O. o. t. B., og Laboratory, N. R. E. (2004). *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. Oak Ridge, TN: U.S. Department of Energy [Office of] Energy Efficiency and Renewable Energy.
- Wikipedia. (2015). Fatty Acid Methyl Ester Retrieved 23.01, 2015, from http://en.wikipedia.org/wiki/Fatty_acid_methyl_ester
- WorldCoalAssociation. (2014). Coal Facts 2014 Retrieved 12.02, 2015, from www.worldcoal.org
- Zemek, J., Košíková, B., Augustín, J., og Joniak, D. (1979). Antibiotic properties of lignin components. *Folia Microbiologica*, 24(6), 483-486.

APPENDIKS

8. Appendiks

8.1. Tabeller av fortynningsserier, standardavvik og total utbytte av verdiøkende komponenter

Tabell 8.1 Fortynningsserier til GC-FID: uderivatisert guaiacol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,0419	0,30	909,435	12769,94	0,0721
50	0,2097	0,30	8091,3	12256	0,662
100	0,4193	0,30	14320,82	10208,75	1,4028

Tabell 8.2 Fortynningsserier til GC-FID: uderivatisert catechol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,0417	0,30	1138,218	20385,01	0,0558
50	0,2083	0,30	10814	24426	4427
75	0,3125	0,30	11290,25	16887,85	0,6685
100	0,4167	0,30	15757,14	18313,93	0,8604

Tabell 8.3 Fortynningsserier til GC-FID: uderivatisert syringol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,0425	0,30	4885,854	83727,551	0,0584
50	0,2127	0,30	7658,767	20019,69	0,3826
75	0,319	0,30	10104,612	16786	0,6020
100	0,4253	0,30	14209,754	17987,417	0,7900

Tabell 8.4 Fortynningsserier til GC-FID: uderivatisert acetofenon

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,0433	0,30	6598,815	55124,159	0,1197
50	0,2167	0,30	19746,548	34174,523	0,5778
75	0,3325	0,30	14373	17614	0,8160
100	0,4330	0,30	23729,915	22738,243	1,0436

Tabell 8.5 Fortynningsserier til GC-FID: uderivatisert o-vanilin

Lagerløsnin g [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal [mV*min]	Arealforhol d [S/IS]
10	0,0411	0,30	1775,305	34708,488	0,0511
50	0,2055	0,30	7027,342	19771,906	0,3554
100	0,4110	0,30	10241,790	17087,060	0,5994

Tabell 8.6 Fortynningsserier til GC-FID: uderivatisert propofol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,0425	0,30	3201,019	24229,767	0,1321
50	0,2125	0,30	21731,333	36116,102	0,6017
100	0,4250	0,30	16981	17210	0,9867

Tabell 8.7 Test av kontinuitet ved uderivatisert catechol med gammel kolonne

Test nr.	tid [min]	Mean	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
0	13,146	13,1485	-0,0025	6,25E-06
1	13,147		-0,0015	2,25E-06
2	13,153		0,0045	2,025E-05
3	13,148		-0,0005	2,5E-07
SUM				2,9E-05
SUM/n				7,25E-06
S				0,00269258

Tabell 8.8 Test av kontinuitet ved uderivatisert 2-oktanon med gammel kolonne

Test nr.	tid [min]	Mean	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
0	9,670	9,674	-0,004	1,6E-05
1	9,675		0,001	1E-06
2	9,678		0,004	1,6E-05
3	9,673		-0,001	1E-06
SUM				3,4E-05
SUM/n				8,5E-06
S				0,00291548

Tabell 8.9 Test av kontinuitet ved I.S. med gammel kolonne

Test nr.	tid [min]	Mean	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
0	18,263	18,27425	-0,011	0,00012656
1	18,278		0,004	1,4063E-05
2	18,278		0,004	1,4063E-05
3	18,278		0,004	1,4063E-05
SUM				0,00016875
SUM/n				4,2187E-05
S				0,00649519

Tabell 8.10 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Fenol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,025	0,058	1484	14311	0,1037
50	0,123	0,058	12522	15809	0,7921
75	0,184	0,058	17600	14672	1,1996

Tabell 8.11 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Guaiacol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg mL ⁻¹]	Kons I.S. [mg mL ⁻¹]	Areal standard (A _S) [mV min]	I.S. areal korr. (A _{IS}) [mV min]	Arealforhold [A _S /A _{IS}]
10	0,023	0,058	588	14311	0,0411
50	0,117	0,058	7756	15809	0,4906
75	0,175	0,058	10184	14608	0,6972
100	0,233	0,058	13642	14672	0,9298

Tabell 8.12 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Catechol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,035	0,251	2672	17281	0,1546
50	0,175	0,251	18750	20321	0,9227
75	0,242	0,251	27421	15304	1,7918
100	0,300	0,251	21040	14221	1,4795

Tabell 8.13 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Acetofenon

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,035	0,251	3852	36011	0,1070
50	0,177	0,251	14893	26190	0,5686
100	0,245	0,251	11876	14456	0,8215

Tabell 8.14 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: o-Vanilin

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,037	0,251	2114	25673	0,0824
50	0,185	0,251	9290	16423	0,5657

100	0,369	0,251	17025	15534	1,0962
-----	-------	-------	-------	-------	--------

Tabell 8.15 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Propofol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,035	0,251	3423	19927	0,1718
50	0,174	0,251	15003	18968	0,7910
75	0,261	0,251	18469	14203	1,3004

Tabell 8.16 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Trimetylfenol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,034	0,077	3689	14584	0,2529
50	0,168	0,077	12886	14550	0,8857
75	0,252	0,077	16939	14449	1,1723
100	0,336	0,077	24028	14589	1,6470

Tabell 8.17 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: 4-metylguaiccol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,034	0,077	1881	14513	0,1296
50	0,172	0,077	10536	14706	0,7164
75	0,258	0,077	16826	14517	1,1591
100	0,343	0,077	24914	15406	1,6172

Tabell 8.18 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: 4-propylguaicol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,034	0,077	1820	14689	0,1239
50	0,167	0,077	10221	14973	0,6826
75	0,250	0,077	17300	15328	1,1287

Tabell 8.19 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: o-Kresol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,036	0,077	2137	15233	0,1403
50	0,182	0,077	12883	14417	0,8936
75	0,273	0,077	21358	14488	1,4742

Tabell 8.20 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Etylcatechol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
10	0,034	0,077	3469	18816	0,1844
50	0,171	0,077	15587	16307	0,9558
75	0,256	0,077	19518	14921	1,3081
100	0,341	0,077	27646	15164	1,8232

Tabell 8.21 Fortynningsserie for derivatiserte prøver: Syringol

Lagerløsning [μL]	Kons. stoff [mg/mL]	Kons. I.S. [mg/mL]	areal [mV*min]	I.S. areal korr. [mV*min]	Arealforhold [S/IS]
50	0,174	0,077	8908	48033	0,1855
75	0,224	0,077	13347	46786	0,2853
100	0,298	0,077	18104	18601	0,3725

Tabell 8.22 Utregning av standardavvik til retensjonstid til derivisert I.S.

I.S. tid [min]	Mean	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
19,498	19,499	-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,498	19,499	-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,498	19,499	-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,498	19,499	-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,498	19,499	-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,498	19,499	-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,499	19,499	0	0
19,501	19,499	0,002	$4,0 \times 10^{-6}$
19,499	19,499	0	0
19,499	19,499	0	0
19,504	19,499	0,005	$2,5 \times 10^{-5}$
19,502	19,499	0,003	$9,0 \times 10^{-6}$
19,498	19,499	-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,502	19,499	0,003	$9,0 \times 10^{-6}$
19,500	19,499	0,001	$1,0 \times 10^{-6}$

19,499		0	0
19,498		-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,500		0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
19,498		-0,001	$1,0 \times 10^{-6}$
SUM			$5,8 \times 10^{-5}$
SUM/n			$3,05 \times 10^{-6}$
S			$1,75 \times 10^{-3}$

Tabell 8.23 Utregning av standardavvik til areal til derivatisert I.S.

I.S. areal [mV*min]	Mean	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
15909,1356	18261,4478	-2352,3123	5,53E+06
15413,5194		-2847,9285	8,11E+06
15159,5527		-3101,8951	9,62E+06
15909,1356		-2352,3123	5,53E+06
15413,5194		-2847,9285	8,11E+06
15159,5527		-3101,8951	9,62E+06
17246,0479		-1015,3999	1,03E+06
20280,2395		2018,7917	4,08E+06
15273,4631		-2987,9848	8,93E+06
14192,7146		-4068,7333	1,66E+07
35939,4511		17678,0032	3,13E+08
26137,6347		7876,1869	6,20E+07
14426,8563		-3834,5916	1,47E+07
25621,9162		7360,4683	5,42E+07
16390,3094		-1871,1385	3,50E+06
15502,8244		-2758,6235	7,61E+06
19886,7665		1625,3186	2,64E+06
18930,1497		668,7019	4,47E+05
14174,7206		-4086,7273	1,67E+07
			5,51E+08

			2,90E+07
			5387,3578

Tabell 8.24 Utregning av standardavvik til A_S/A_{IS} i fenol

Prøve	A_S/A_{IS}	Mean	x_i -mean	$(x_i$ -mean) ²
10-1	0,4608	0,4484	0,0123	$1,5 \times 10^{-4}$
10-2	0,4454		-0,0030	$9,2 \times 10^{-6}$
10-3	0,4430		-0,0055	$3,0 \times 10^{-5}$
10-4	0,4453		-0,0031	$9,6 \times 10^{-6}$
10-5	0,4477		-0,0008	$5,6 \times 10^{-7}$
SUM				$2,0 \times 10^{-4}$
SUM/n				$4,0 \times 10^{-5}$
S				$6,3 \times 10^{-3}$

Prøve	A_S/A_{IS}	Mean	x_i -mean	$(x_i$ -mean) ²
75-1	2,3380	2,4180	-0,0799	$6,4 \times 10^{-3}$
75-2	2,4347		0,0167	$2,8 \times 10^{-4}$
75-3	2,4499		0,0319	$1,0 \times 10^{-3}$
75-4	2,4447		0,0267	$7,2 \times 10^{-4}$
75-5	2,4224		0,0044	$2,0 \times 10^{-5}$
SUM				$8,4 \times 10^{-3}$
SUM/n				$1,7 \times 10^{-3}$
S				0,041

Prøve	A_S/A_{IS}	Mean	x_i -mean	$(x_i$ -mean) ²
100-1	5,0244	5,0577	-0,0332	$1,1 \times 10^{-3}$
100-2	4,9821		-0,0755	$5,7 \times 10^{-3}$
100-3	5,0224		-0,0352	$1,2 \times 10^{-3}$
100-4	5,0885		0,0309	$9,6 \times 10^{-4}$
100-5	5,1706		0,1130	0,013
SUM				0,022
SUM/n				$4,4 \times 10^{-3}$
S				0,066

Tabell 8.25 Utregning av standardavvik til A_S/A_{IS} i guaiacol

Prøve	A_S/A_{IS}	Mean	$x_i - \text{mean}$	$(x_i - \text{mean})^2$
10-1	0,1806	0,1790	0,0016	$2,7 \times 10^{-6}$
10-2	0,1787		$-2,6 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-8}$
10-3	0,1785		$-5,1 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-7}$
10-4	0,1800		$9,9 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-7}$
10-5	0,1771		-0,0019	$3,5 \times 10^{-6}$
SUM				$7,5 \times 10^{-6}$
SUM/n				$1,5 \times 10^{-6}$
S				$1,2 \times 10^{-3}$

Prøve	A_S/A_{IS}	Mean	$x_i - \text{mean}$	$(x_i - \text{mean})^2$
75-1	2,9229	3,0087	-0,086	$7,4 \times 10^{-3}$
75-2	3,0290		0,020	$4,2 \times 10^{-4}$
75-3	3,0468		0,038	$1,5 \times 10^{-3}$
75-4	3,0396		0,030	$9,5 \times 10^{-4}$
75-5	3,0050		-0,0036	$1,3 \times 10^{-5}$
SUM				0,010
SUM/n				$2,0 \times 10^{-3}$
S				0,045

Prøve	A_S/A_{IS}	Mean	$x_i - \text{mean}$	$(x_i - \text{mean})^2$
100-1	3,8957	3,9124	-0,017	$2,8 \times 10^{-4}$
100-2	3,8746		-0,038	$1,4 \times 10^{-3}$
100-3	3,9009		-0,012	$1,3 \times 10^{-4}$
100-4	3,9541		0,042	$1,7 \times 10^{-3}$
100-5	3,9367		0,024	$5,9 \times 10^{-4}$
SUM				$4,2 \times 10^{-3}$
SUM/n				$8,3 \times 10^{-4}$
S				0,029

Tabell 8.26 Totalutbytte av *o*-vanilin og propofol i biooljene

	<i>o</i> -Vanilin			Propofol		
	relativt utbytte [% av 1g bioolje]	olje produsert [g]	total utbytte [mg]	relativt utbytte [% av 1g bioolje]	olje produsert [g]	total utbytte [mg]
Ukat1	0,00	1,296	0,00	1,38	1,296	1,79
Ukat2	0,00	1,004	0,00	1,86	1,004	1,87
Ukat3	0,00	0,642	0,00	1,13	0,642	0,73
Ukat4	3,00	1,08	3,24	2,62	1,08	2,83
Ukat5	1,81	1,164	2,11	1,45	1,164	1,69
Ukat6	0,00	1,246	0,00	1,58	1,246	1,97
SAI1	0,00	1,896	0,00	0,90	1,896	1,71
SAI2	2,05	0,964	1,98	1,74	0,964	1,68
SAI3	0,00	0,736	0,00	1,72	0,736	1,27
SAI4	0,00	1,148	0,00	1,77	1,148	2,03
SAI5	1,32	1,262	1,67	1,43	1,262	1,80
SPd1	0,00	1,722	0,00	1,76	1,722	3,03
SPd2	0,00	1,142	0,00	1,69	1,142	1,93
SPd3	0,00	0,764	0,00	1,47	0,764	1,12
SPd4	1,83	1,57	2,87	1,66	1,57	2,61
SPd5	0,00	1,634	0,00	1,90	1,634	3,10
SPd6	1,75	1,708	2,99	1,53	1,708	2,61
SRh1	0,00	1,66	0,00	1,45	1,66	2,41
SRh2	2,01	1,178	2,37	1,59	1,178	1,87
SRh3	0,00	0,768	0,00	2,29	0,768	1,76
SRh4	1,59	1,48	2,35	1,38	1,48	2,04
SRh5	1,34	1,62	2,17	1,16	1,62	1,88
SRh6	1,23	1,678	2,06	1,12	1,678	1,88
SRu1	0,00	1,836	0,00	1,67	1,836	3,07
SRu2	2,12	1,214	2,57	1,72	1,214	2,09
SRu3	0,00	0,74	0,00	1,38	0,74	1,02
SRu4	1,45	1,678	2,43	1,37	1,678	2,30
SRu7	1,90	1,724	3,28	1,61	1,724	2,78

8.2. Bruk av GC-FID

8.2.1. Skru på GC-FID

- Skru på gassen
 - o Skru på H₂ og lufttilgangen bak GC-FID. Heliumgassen skal alltid stå på
- På GC-panelet
 - o Trykk på LEFT DETECTOR
 - Trykk ON for å skru på flammen
 - Pass på at BASE TEMP står på 170 °C. Trykk ENTER
 - o Trykk på RIGHT INLET

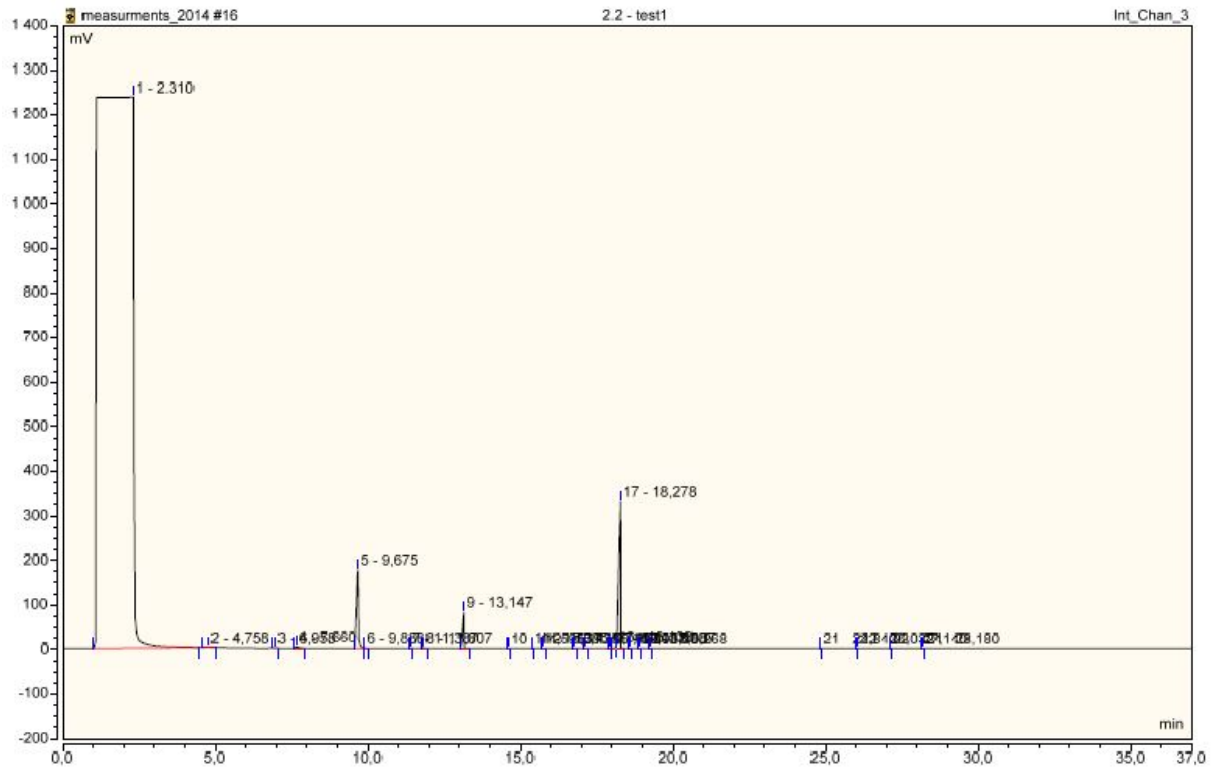
- Endre temperatur til 250 °C. Trykk ENTER
 - Bla ned til PRESSURE og skriv inn 2,5bar (250kPa). Trykk ENTER
 - Bla ned til SPLIT FLOW, skriv inn 30 mL/min. Trykk ENTER
 - Trykk på OVEN
 - Trykk på ON for å skru på ovnen. Sett til 30°C. Trykk ENTER
 - Pass på at temperaturprogrammet ser slik ut:
Initial temp - 30°C
initial time – 5.00min
ramp 1 – 10.0°C/min
final temp - 250°C
final time – 5.00min
 - Trykk på RIGHT CARRIER
 - Col.Flow burde være 1,5mL/min.
 - Forbered sekvens
 - Trykk på SEQ
 - Bla ned til METHOD og sørg for at det er #1. Ved å gjøre dette, stiller man inn temperaturprogrammet. Ettersom Metodene er mulig å endre på, er det greit og dobbel sjekke at metoden er riktig.
 - Bla ned til INJECTION/VIAL og endre til 1, med mindre noe annet er ønsket.
 - Bla ned til SAMPLE. Skriv inn 1-n (hvor n=antall prøver)
 - Ta prøve fra midten av prøveglass
 - Trykk på AUTO SAMPLER
 - Bla ned til EXTENDED CONTROL
 - Velg CENTER og trykk ENTER
 - I Chromeleon
 - Åpne en ny mappe
 - Velg riktig maskin. Her: Trace_Olje
 - Skriv inn navn på prøver.
 - Gi navn til prøvene, og skriv dem inn i riktig rekkefølge
 - Pass på at metoden valgt er riktig. Her: Standard 151013
 - Pass på at «processing method» er riktig. Her: Ju_H2
 - Pass på at vekten er 0,0001, fortynningen er 1,0000 og Int Std er 1,0000
 - Trykk RUN
- 8.2.2. Skru av GC-FID**
- Trykk på LEFT DETECTOR
 - Trykk på OFF for å skru av flammen
 - Skru av H₂ og luft-strømmen bak GCen. Heliumgassen skal **alltid** være på
 - Trykk på OVEN
 - Trykk på OFF for å skru av ovnen
 - Trykk på RIGHT INLET
 - Skriv inn 150 som injektor temperatur. Trykk ENTER
 - Bla ned til PRESSURE og skriv inn 1,5 bar (150KPa)
 - Bla ned til MODE og sjekk at den står på SPLITLESS
 - Bla ned til SPLIT FLOW og trykk OFF

8.3. Kromatogrammer

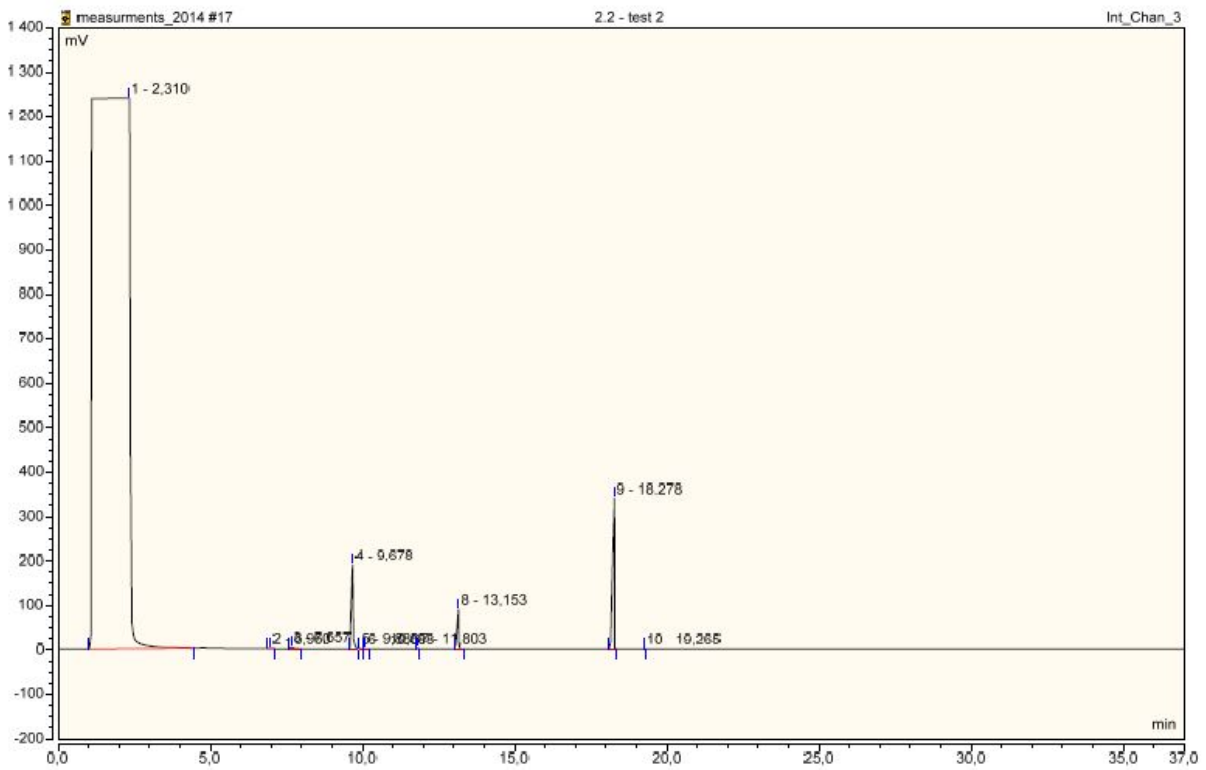
Tabell 8.27 Oversikt over oljer

Navn	Gammel kolonne				Ny kolonne			
	Temp [t]	Tid	Type lignin	Uderiv.	Deriv.	Uderiv.	Deriv.	Katalysator
Rh1	10	300	Bjørk	X	X	-	X	Rhodium
Rh2	10	380	Bjørk	X	X	-	X	Rhodium
Rh3	2	300	Bjørk	X	X	-	X	Rhodium
Rh4	2	380	Bjørk	X	X	-	X	Rhodium
Rh5	6	340	Bjørk	X	X	-	X	Rhodium
Rh6	6	340	Bjørk	-	-	-	X	Rhodium
Ru1	10	300	Bjørk	X	X	-	X	Ruthenium
Ru2	10	380	Bjørk	X	X	-	X	Ruthenium
Ru3	2	300	Bjørk	X	X	-	X	Ruthenium
Ru4	2	380	Bjørk	X	X	-	X	Ruthenium
Ru5	6	340	Bjørk	X	X	-	X	Ruthenium
Ru6	6	340	Bjørk	X	X	-	X	Ruthenium
Pd1	10	300	Bjørk	X	X	-	X	Palladium
Pd2	10	380	Bjørk	X	X	-	X	Palladium
Pd3	2	300	Bjørk	X	X	-	X	Palladium
Pd4	2	380	Bjørk	X	X	-	X	Palladium
Pd5	6	340	Bjørk	X	X	-	X	Palladium
Pd6	6	340	Bjørk	-	-	-	X	Palladium
Ukat1	10	300	Bjørk	X	X	-	X	-
Ukat2	10	380	Bjørk	X	X	-	X	-
Ukat3	2	300	Bjørk	X	X	-	X	-
Ukat4	2	380	Bjørk	X	X	-	X	-
Ukat5	6	340	Bjørk	X	X	-	X	-
Ukat6	6	340	Bjørk	-	-	-	X	-
Al1	10	300	Bjørk	X	X	X	X	Alumina
Al2	10	380	Bjørk	X	X	X	X	Alumina
Al3	2	300	Bjørk	X	X	X	X	Alumina
Al4	2	380	Bjørk	X	X	X	X	Alumina
Al5	6	340	Bjørk	X	X	X	X	Alumina

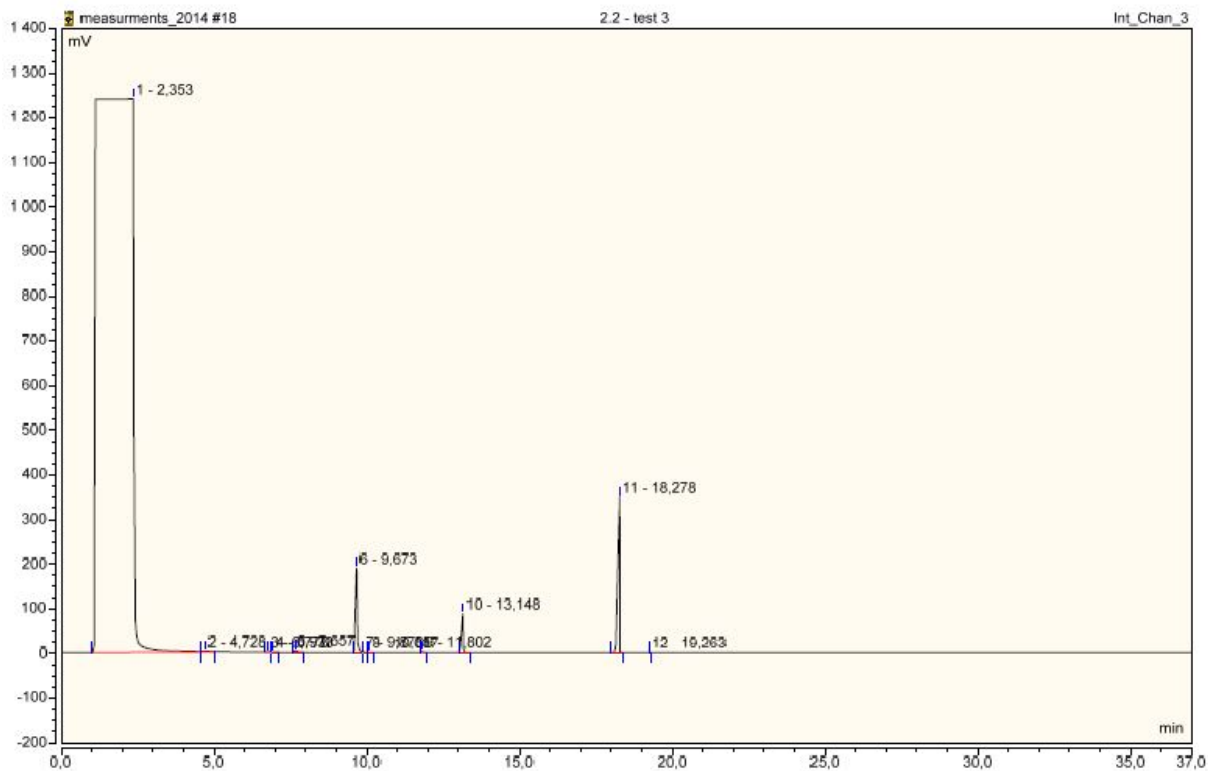
8.3.1. Standarder



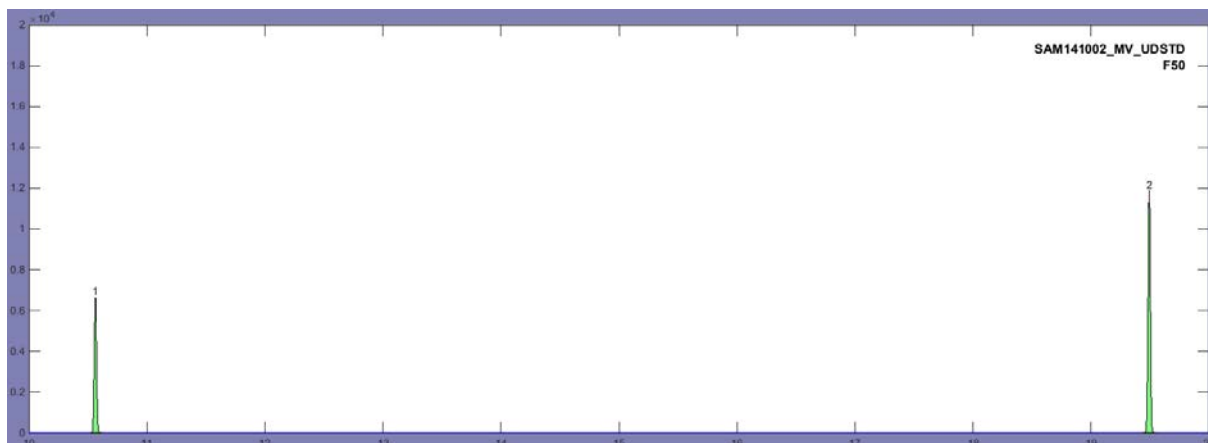
Figur 8.1 Standard for Catechol og 2-oktanon, 50uL. Prøve kjørt 3 ganger for test av reproduserbarhet - test 1



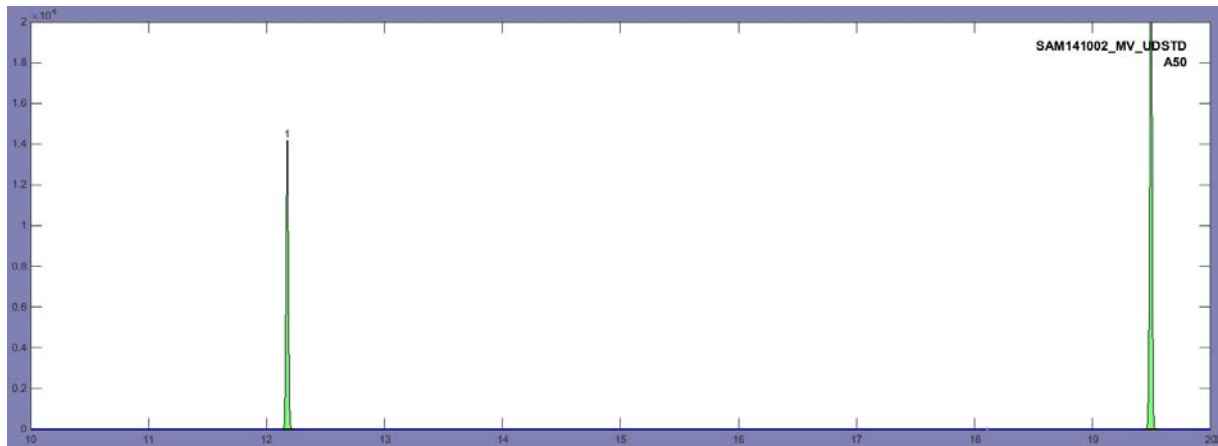
Figur 8.2 Standard for Catechol og 2-oktanon, 50uL. Prøve kjørt 3 ganger for test av reproduserbarhet - test 2



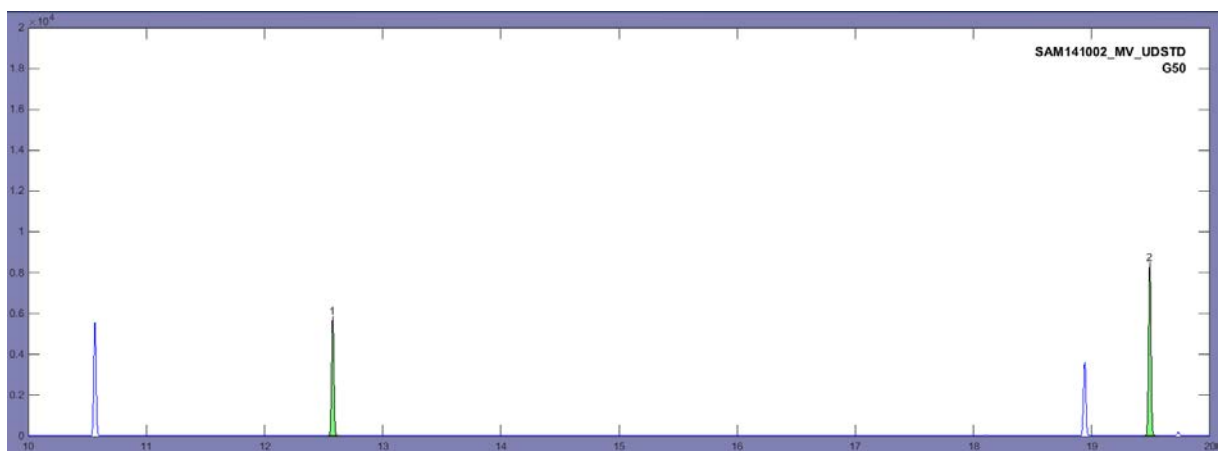
Figur 8.3 Standard for Catechol og 2-oktanon, 50uL. Prøve kjørt 3 ganger for test av reproduserbarhet - test 3



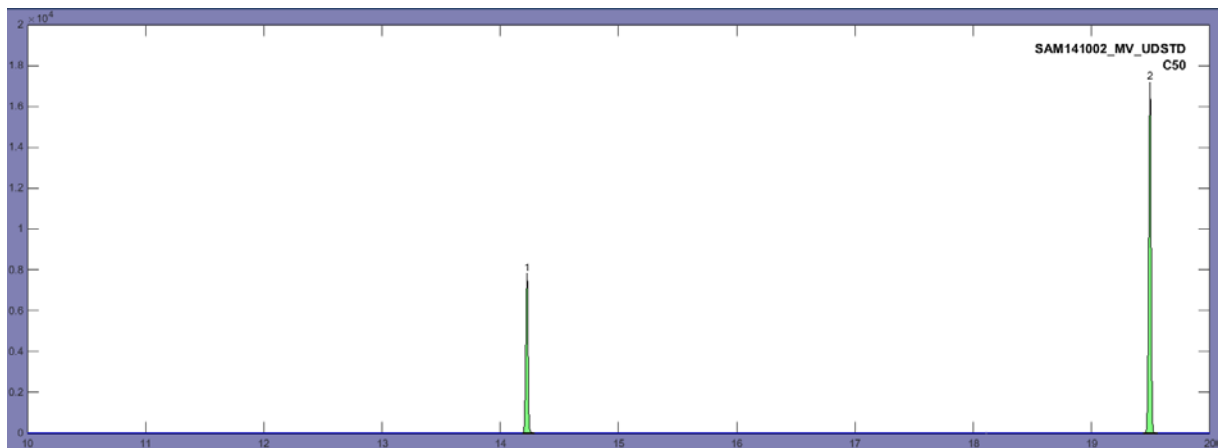
Figur 8.4 Uderivatisert standard fenol, 50uL



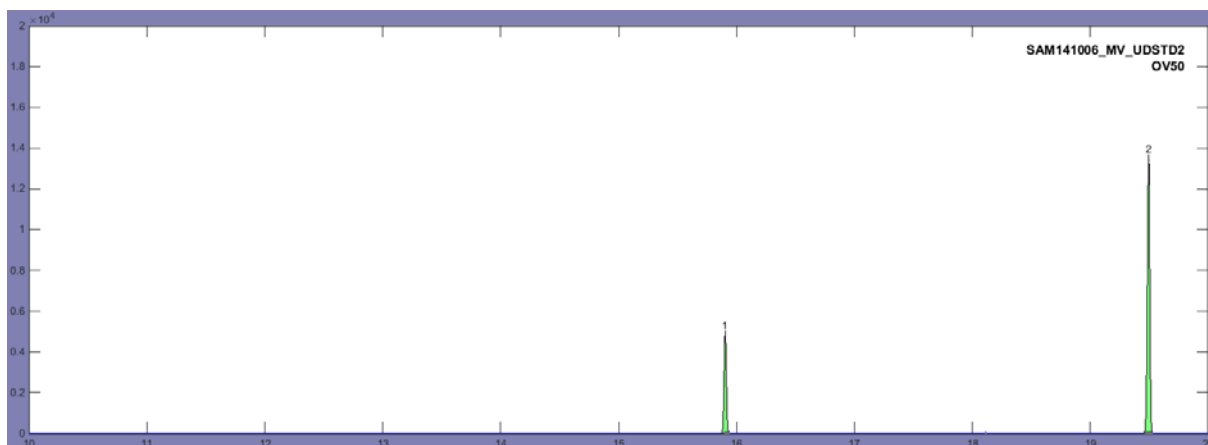
Figur 8.5 Uderivatisert standard acetofenon, 50uL



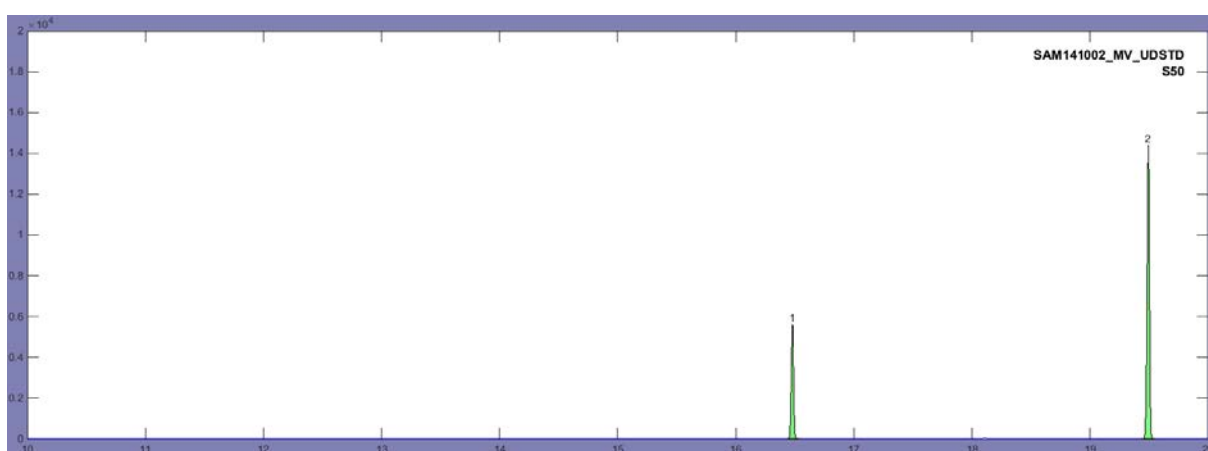
Figur 8.6 Uderivatisert standard guaiacol, 50uL



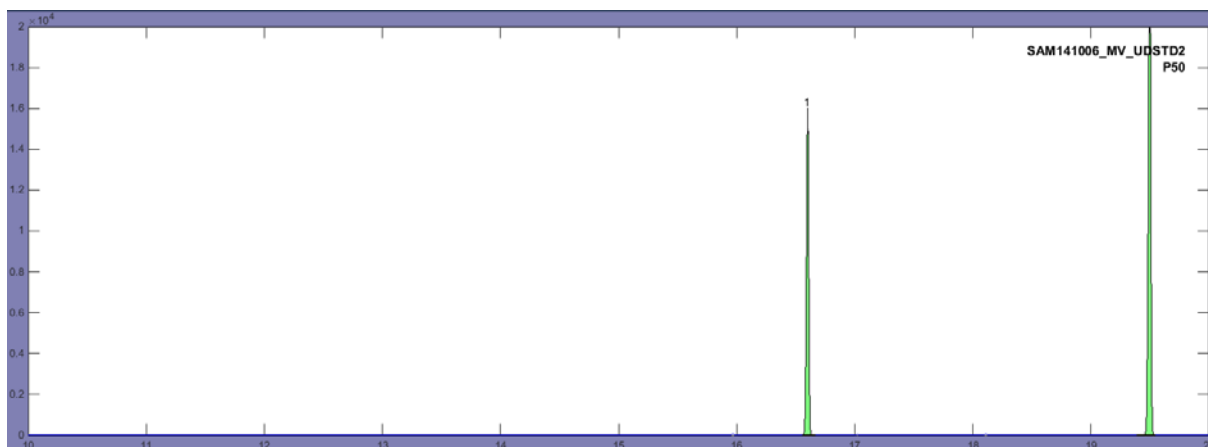
Figur 8.7 Uderivatisert standard catechol, 50uL



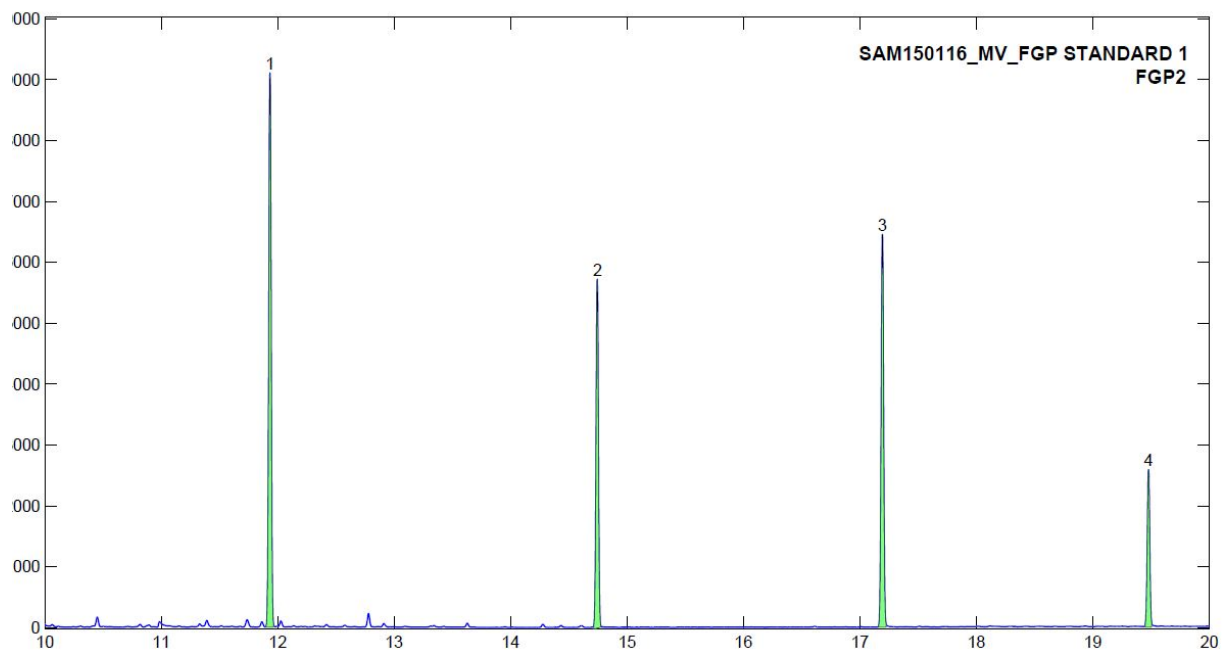
Figur 8.8 Uderivatisert standard *o*-Vanilin, 50uL



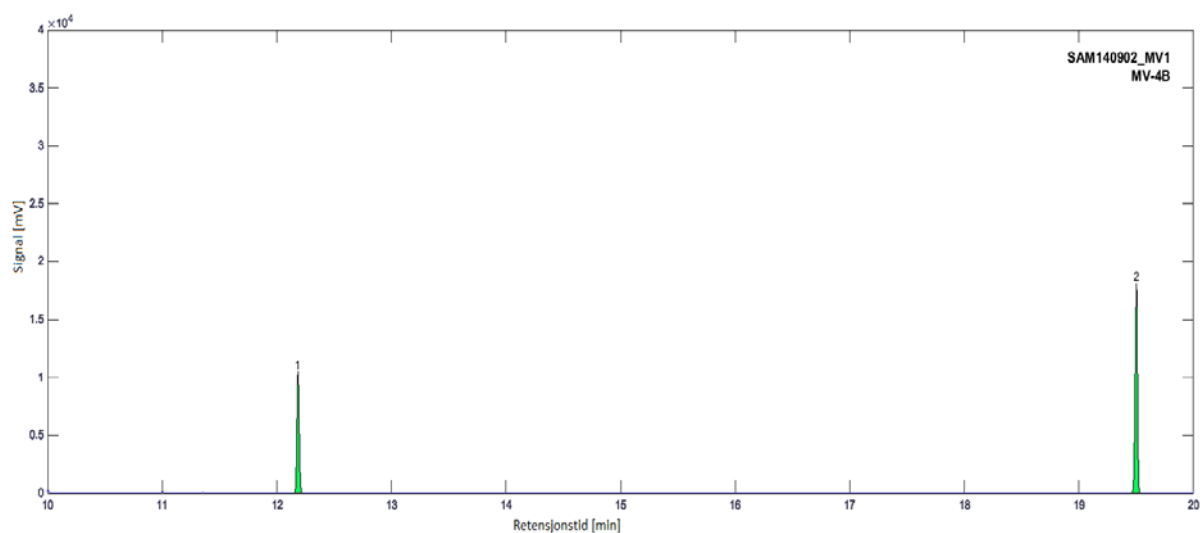
Figur 8.9 Uderivatisert standard Syringol, 50uL



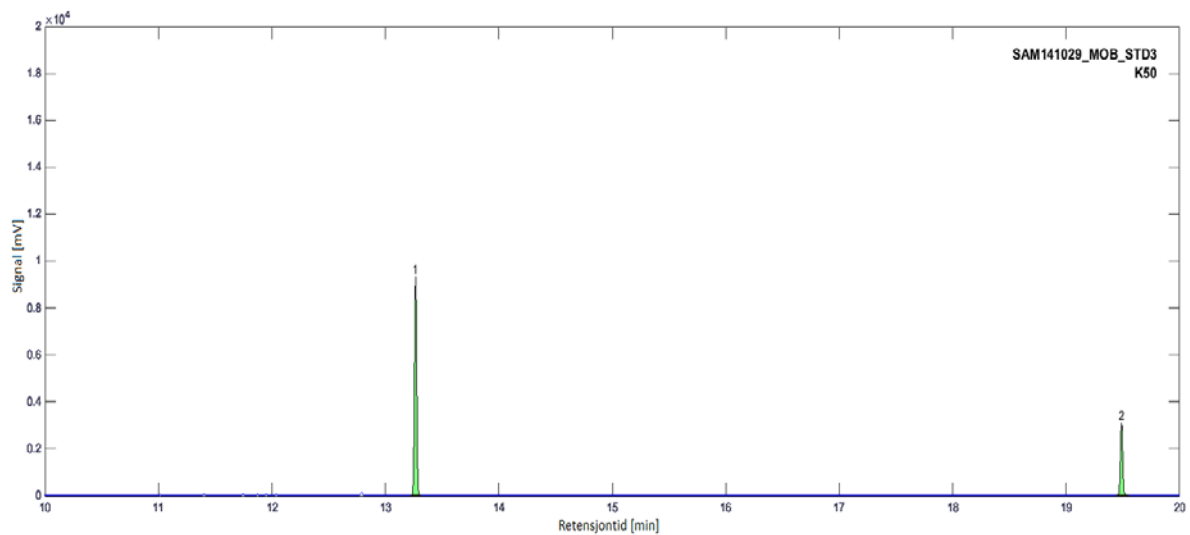
Figur 8.10 Uderivatisert standard propofol, 50uL



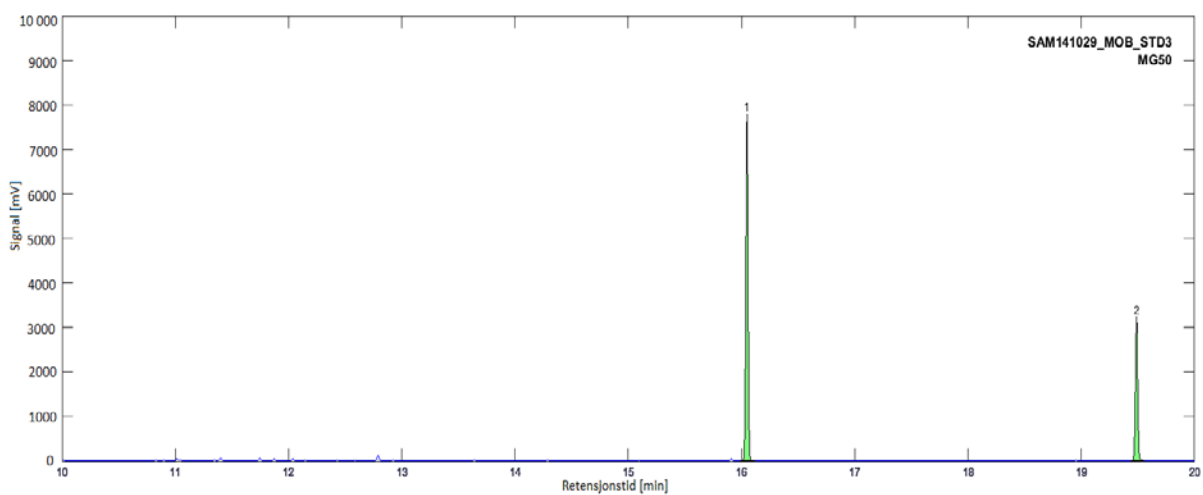
Figur 8.11 Derivatisert standard fenol og guaiacol standard, 50uL



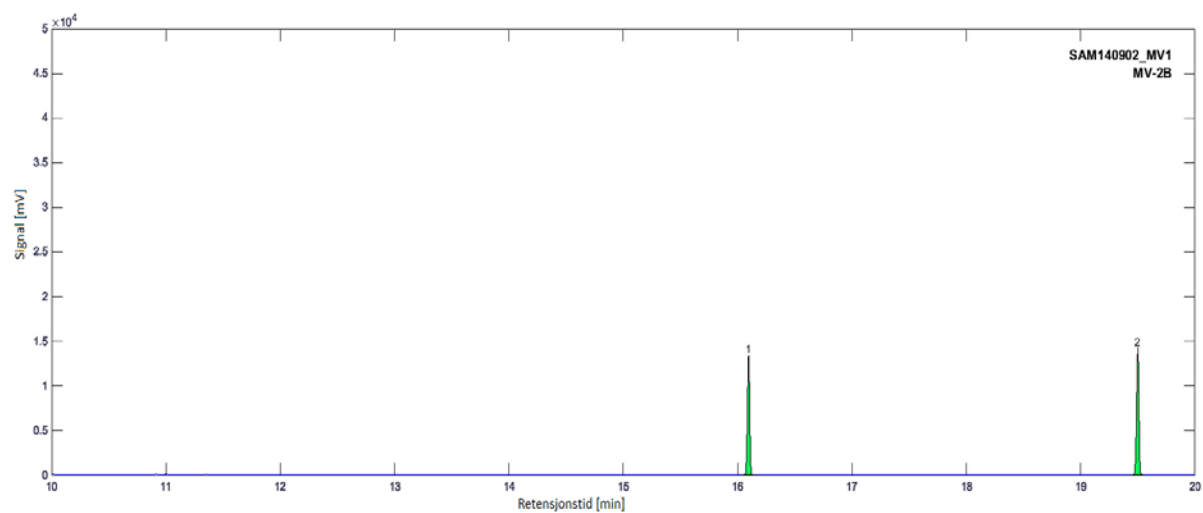
Figur 8.12 Derivatisert standard acetofenon, 50uL



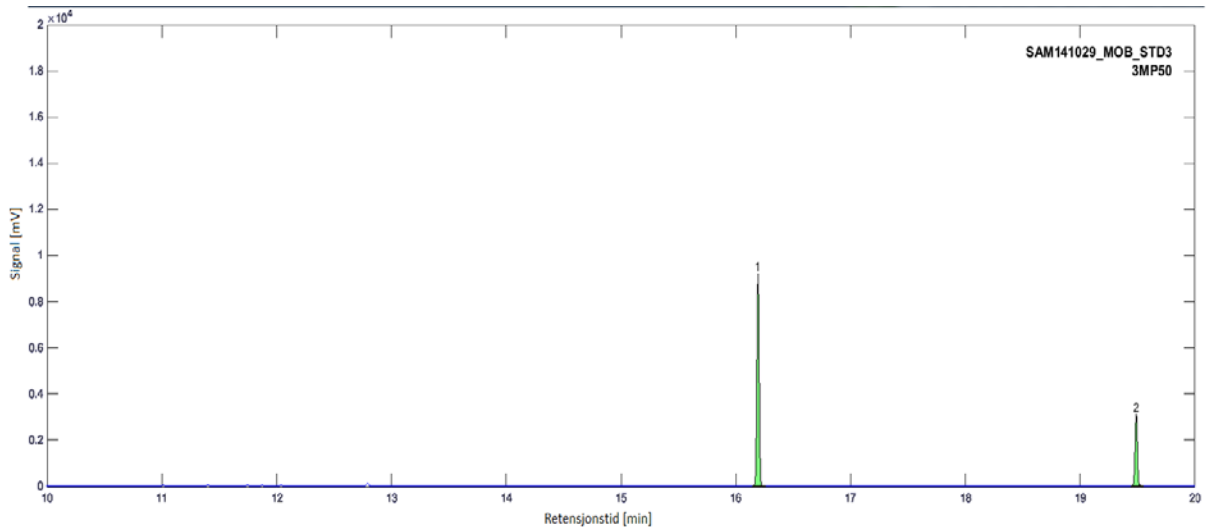
Figur 8.13 Derivatisert standard *o*-kresol, 50uL



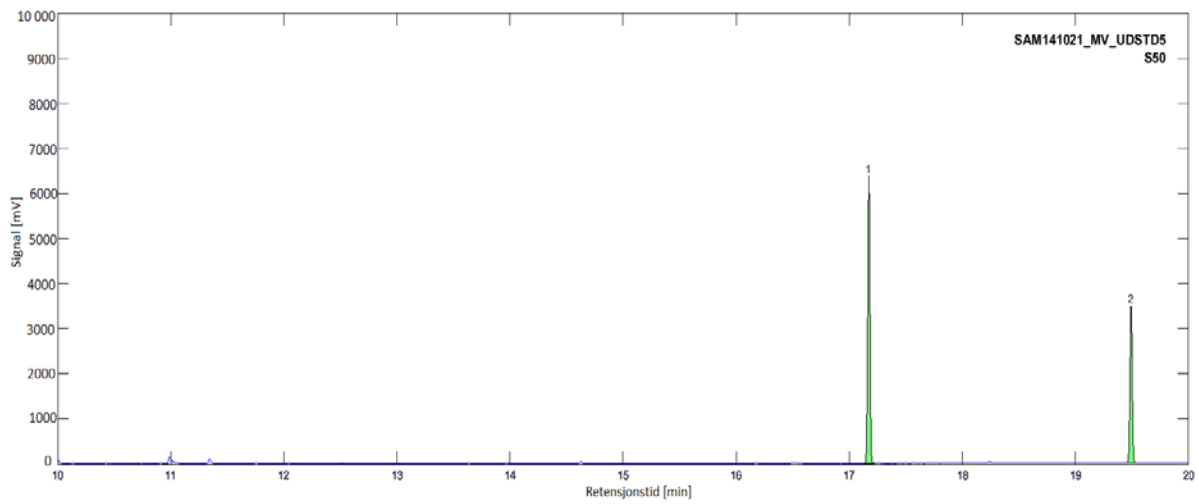
Figur 8.14 Derivatisert standard metylguaicol



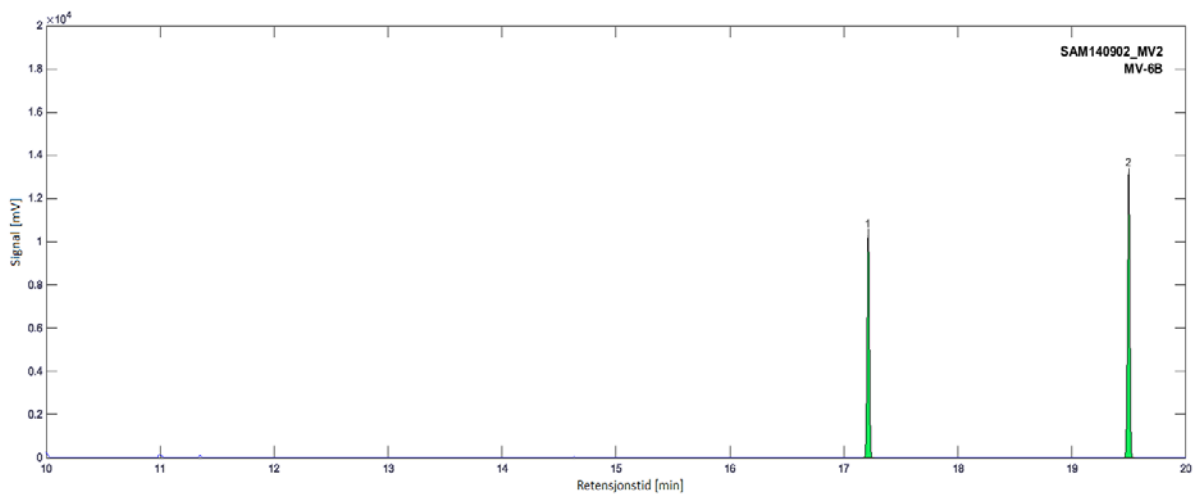
Figur 8.15 Derivatisert standard catechol, 50uL



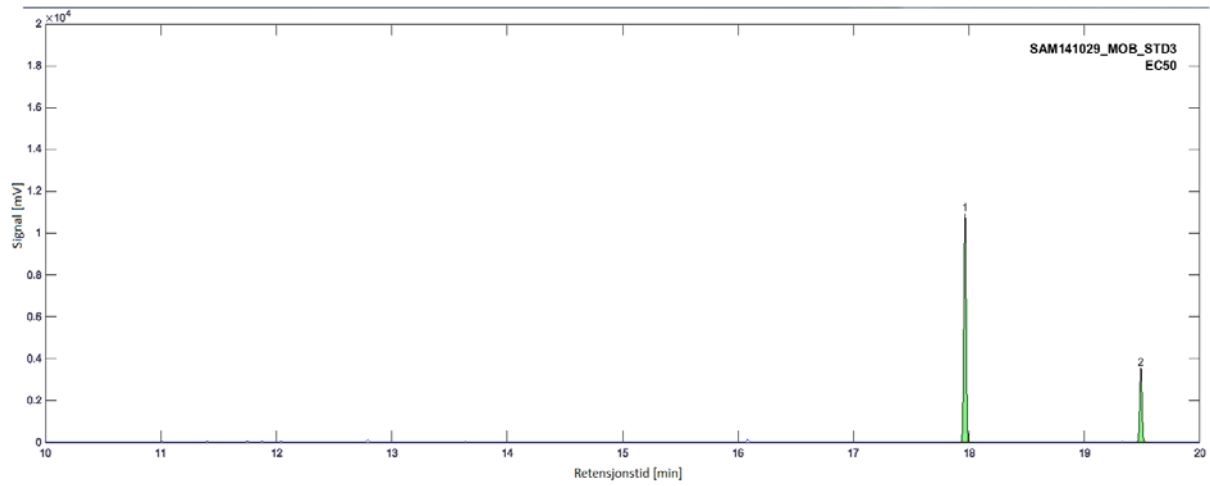
Figur 8.16 Derivatisert standard trimetylfenol, 50uL



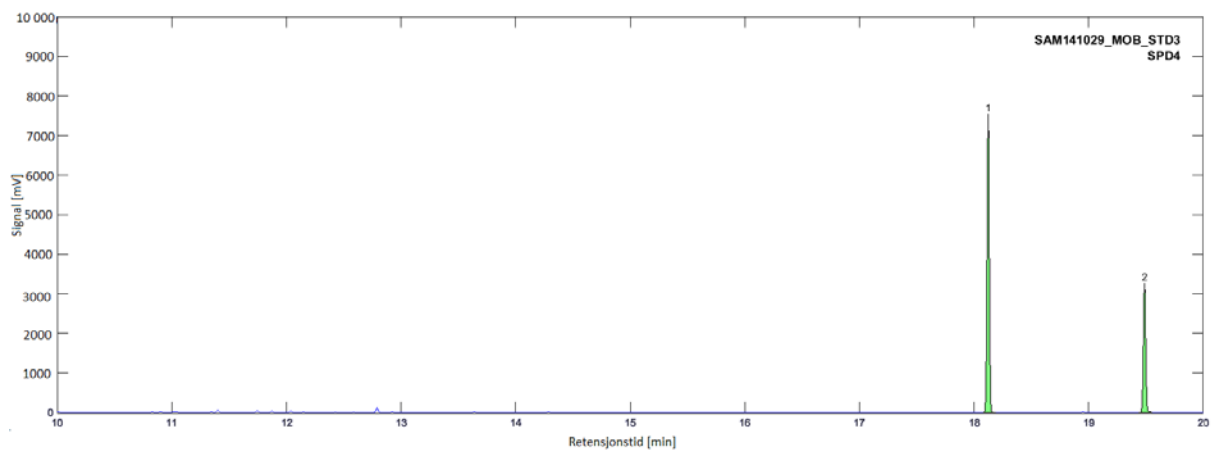
Figur 8.17 Derivatisert standard syringol, 50uL



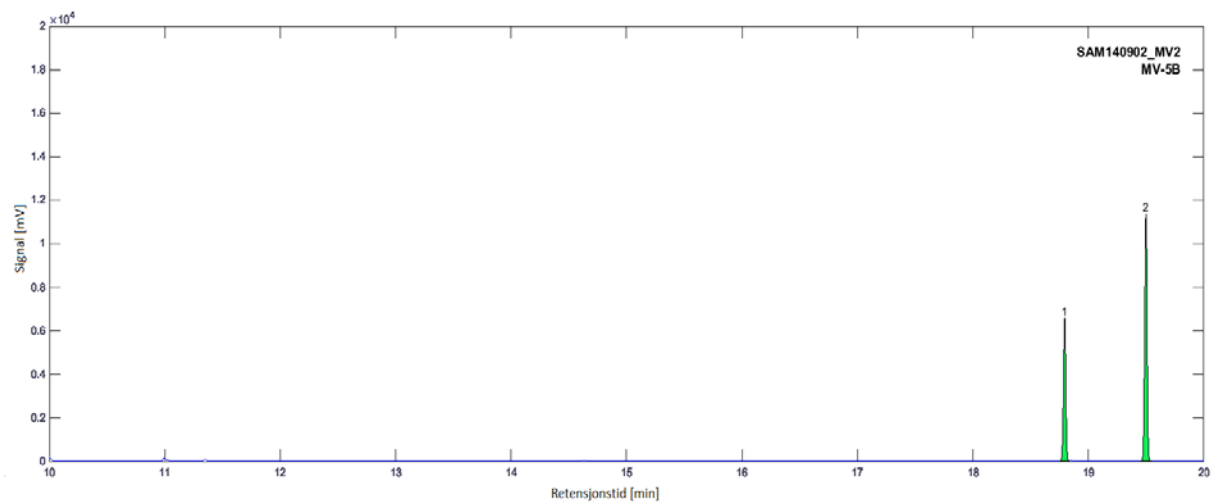
Figur 8.18 Derivatisert standard propofol, 50uL



Figur 8.19 Derivatisert standard etylcatechol, 50uL



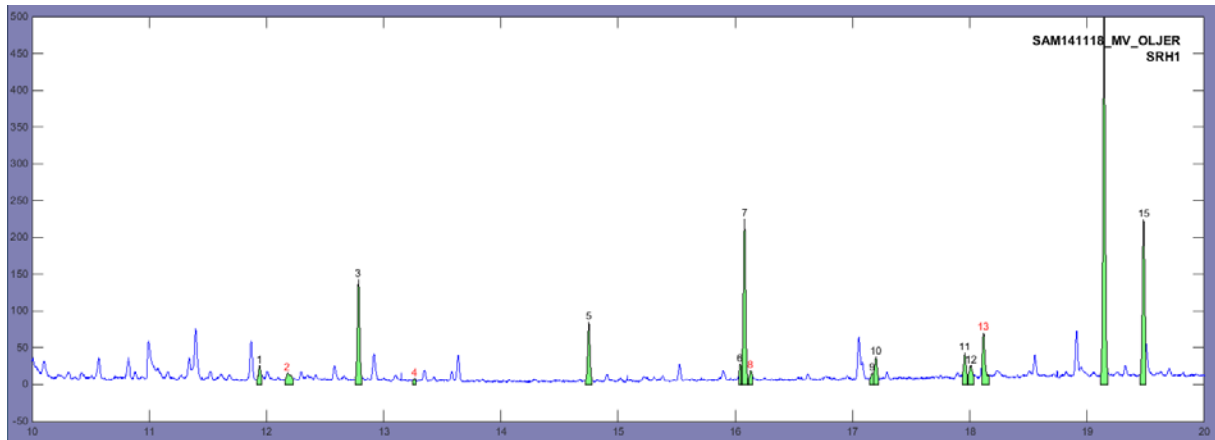
Figur 8.20 Derivatisert standard propylguaicol, 50uL



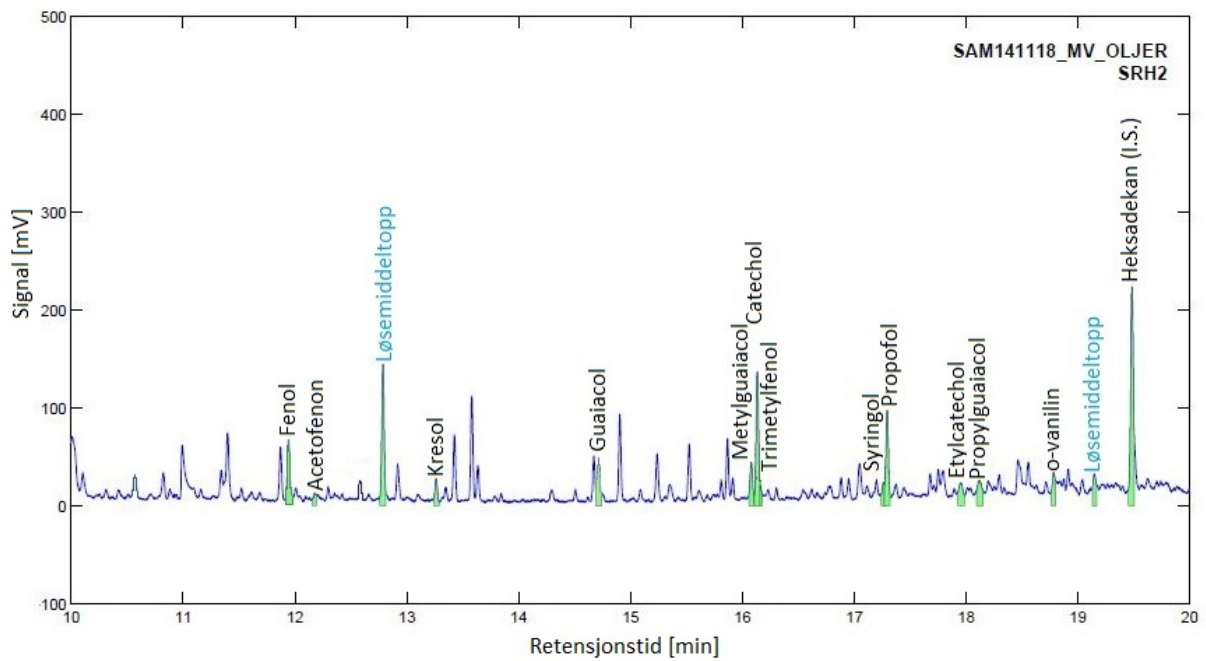
Figur 8.21 Derivatisert standard *o*-vanilin, 50uL

8.3.2. Oljer

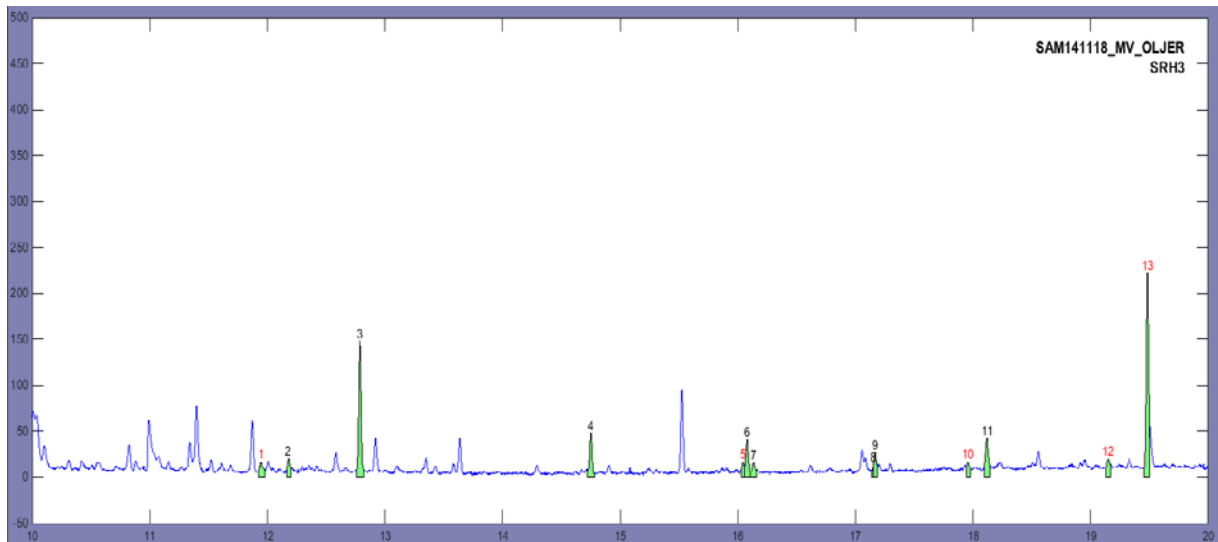
8.3.2.1. Oljer med Rhodium katalysator



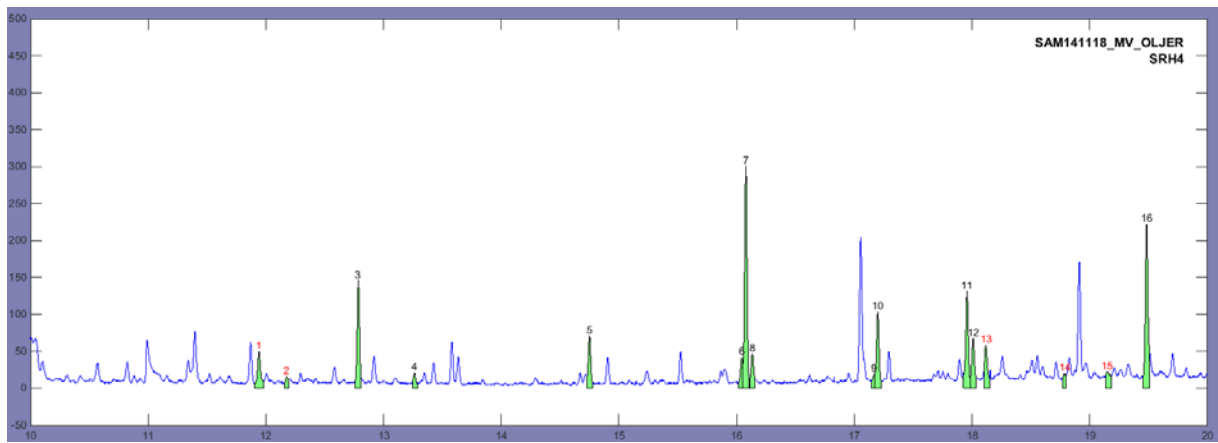
Figur 8.22 SRh1



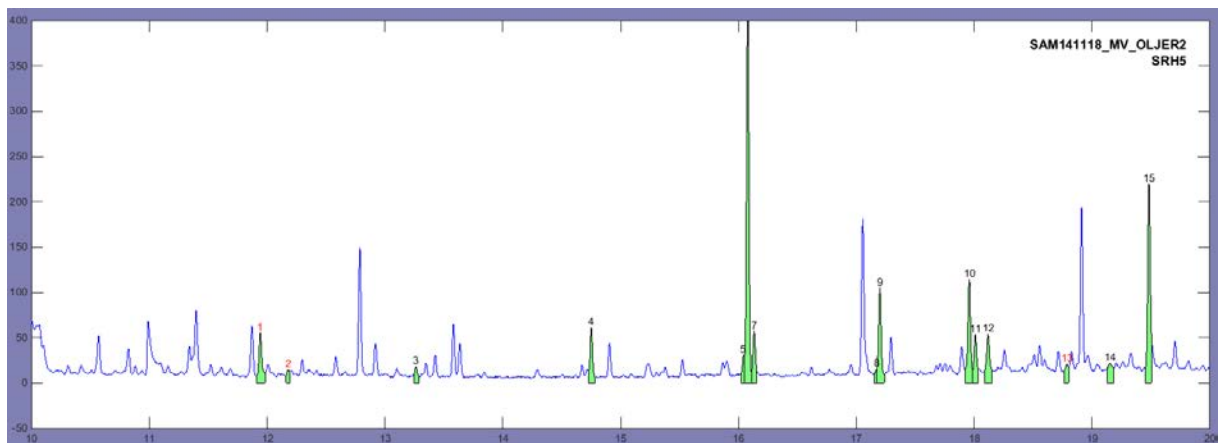
Figur 8.23 SRh2



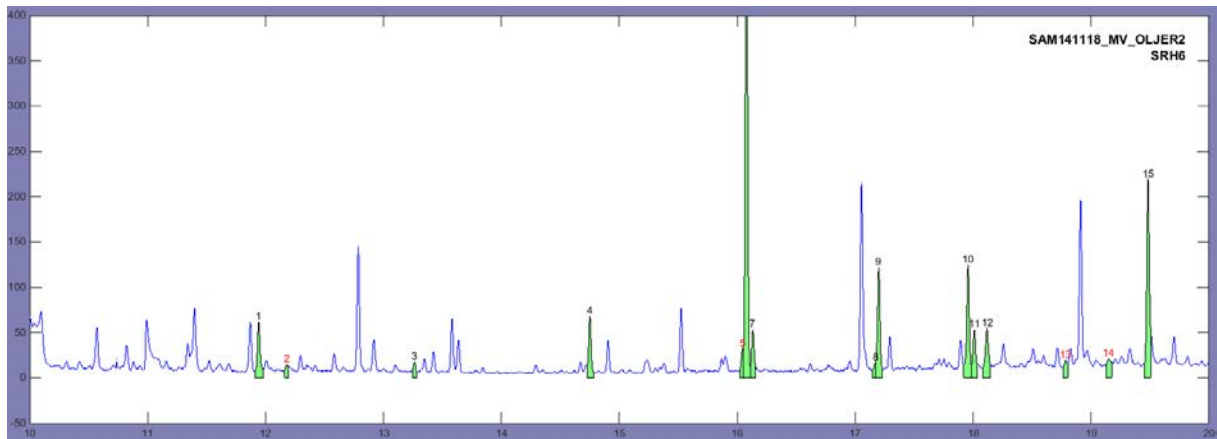
Figur 8.24 SRh3



Figur 8.25 SRh4

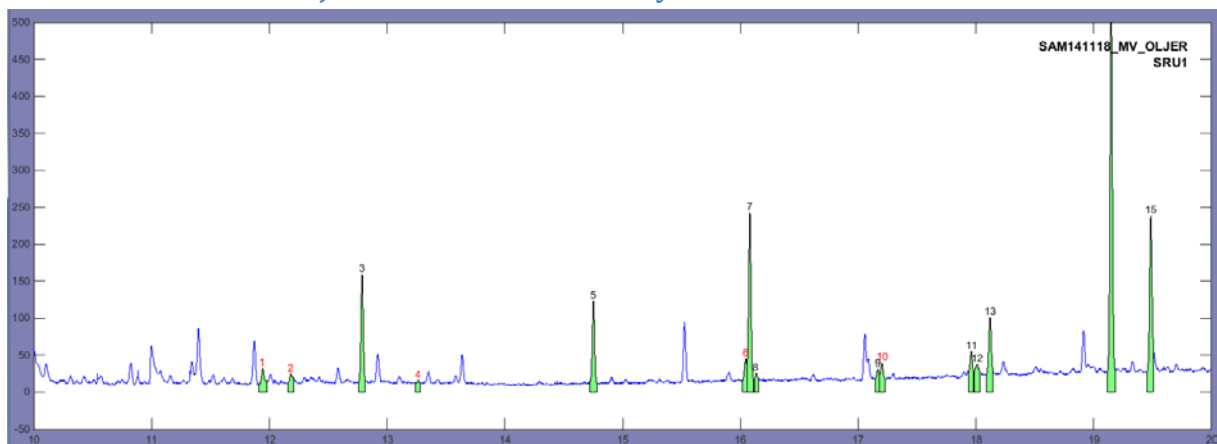


Figur 8.26 SRh5

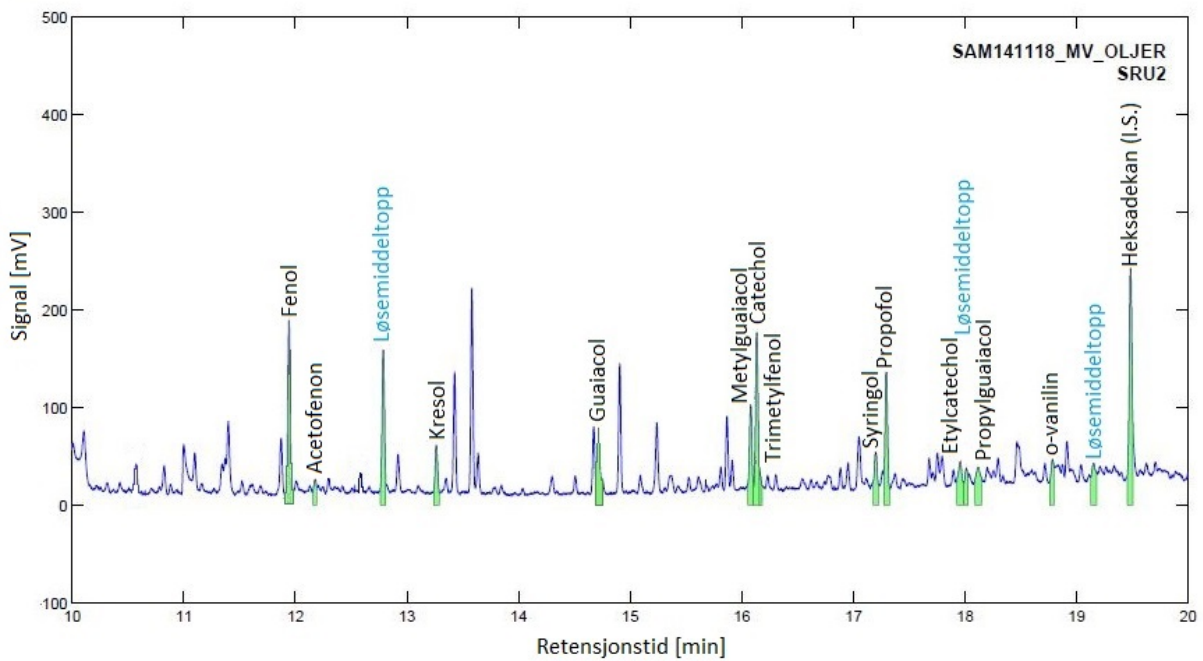


Figur 8.27 SRh6

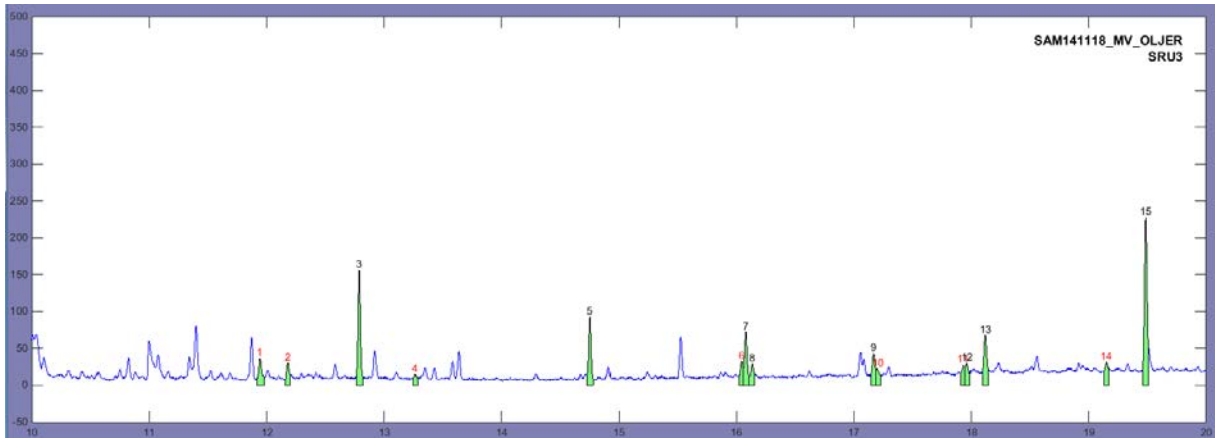
8.3.2.2. Oljer med Ruthenium katalysator



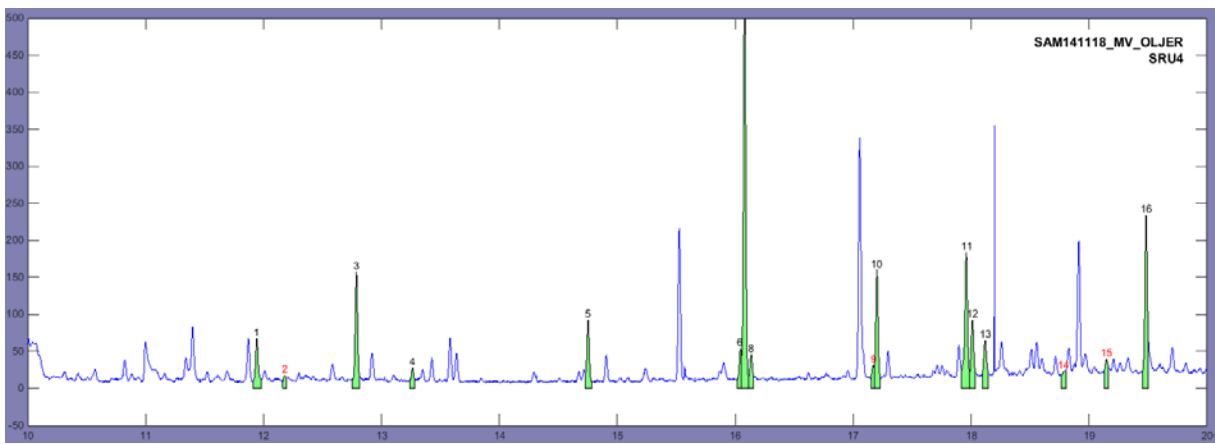
Figur 8.28 SRU1



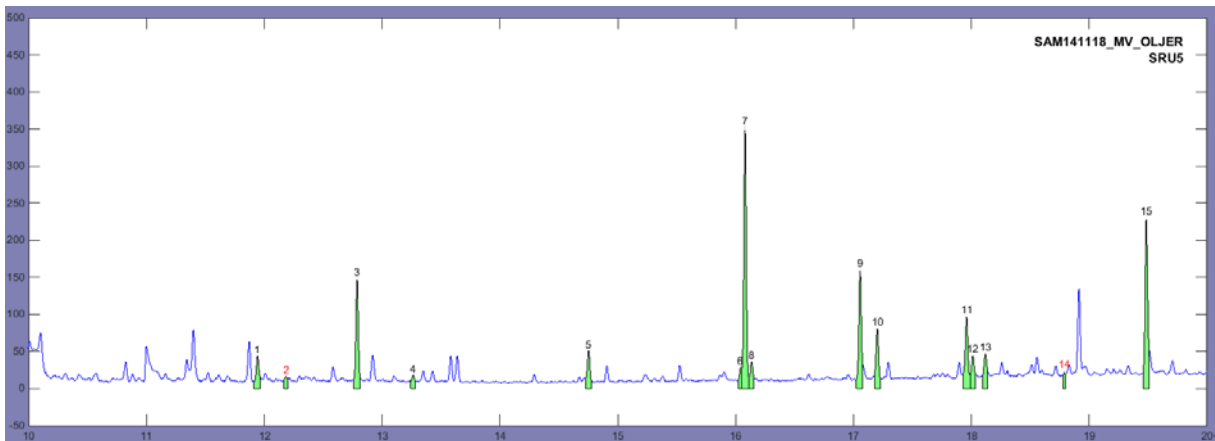
Figur 8.29 SRU2



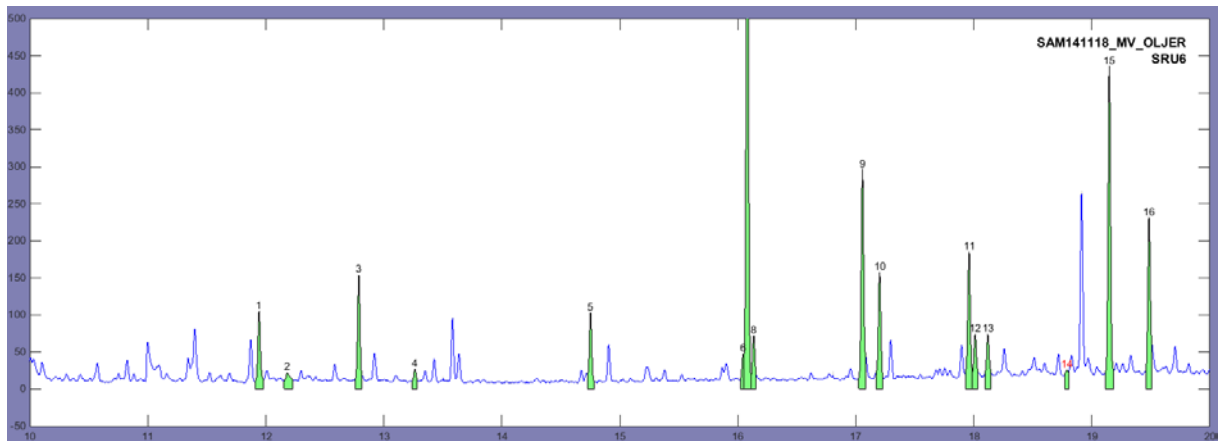
Figur 8.30 SRu3



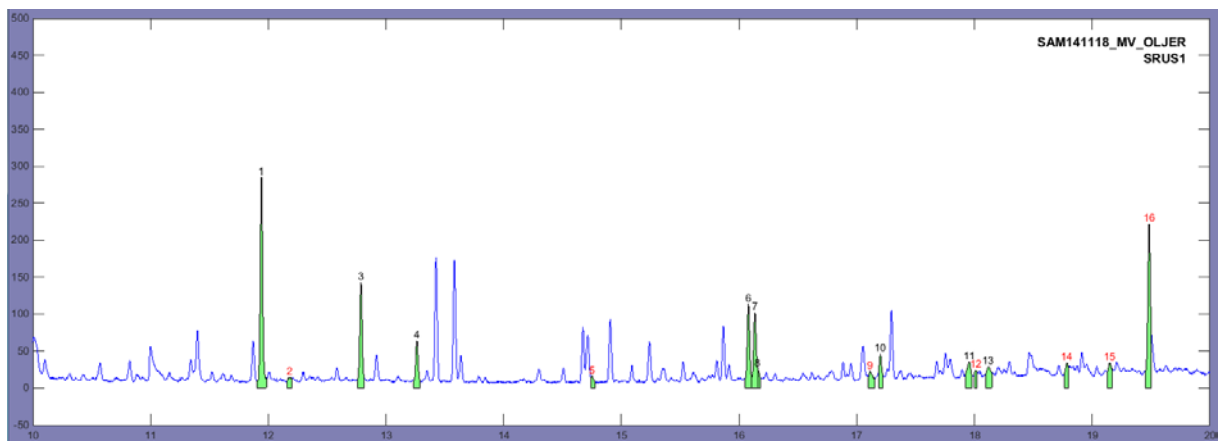
Figur 8.31 SRu4



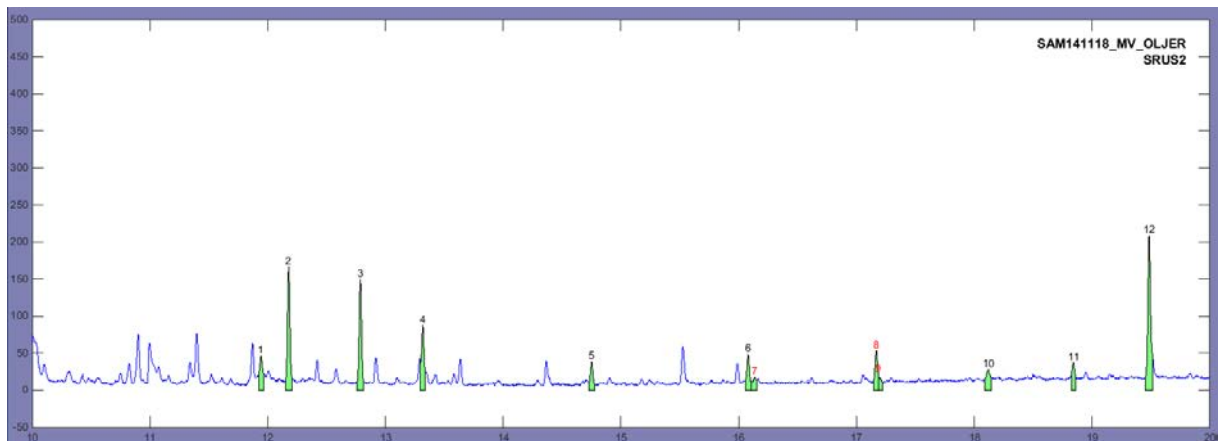
Figur 8.32 SRu5



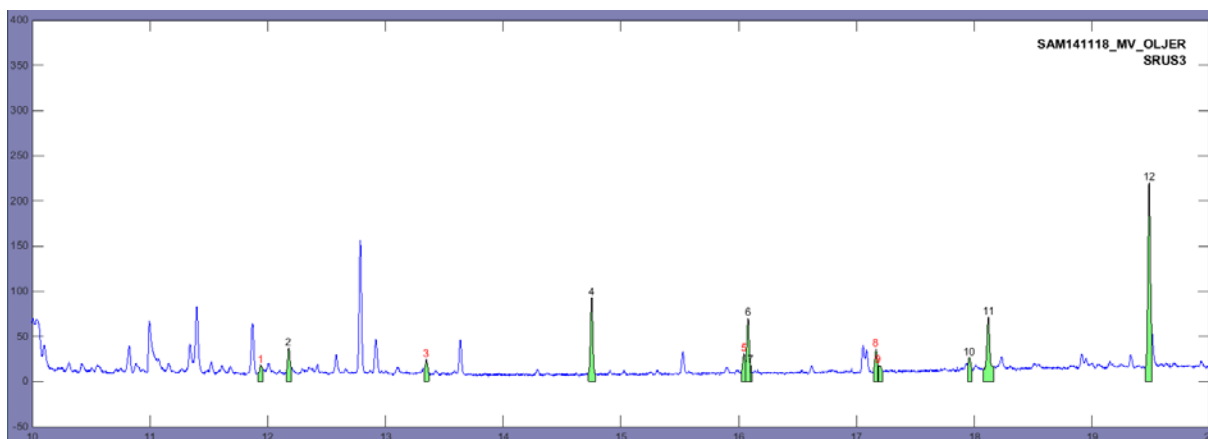
Figur 8.33 SRu6



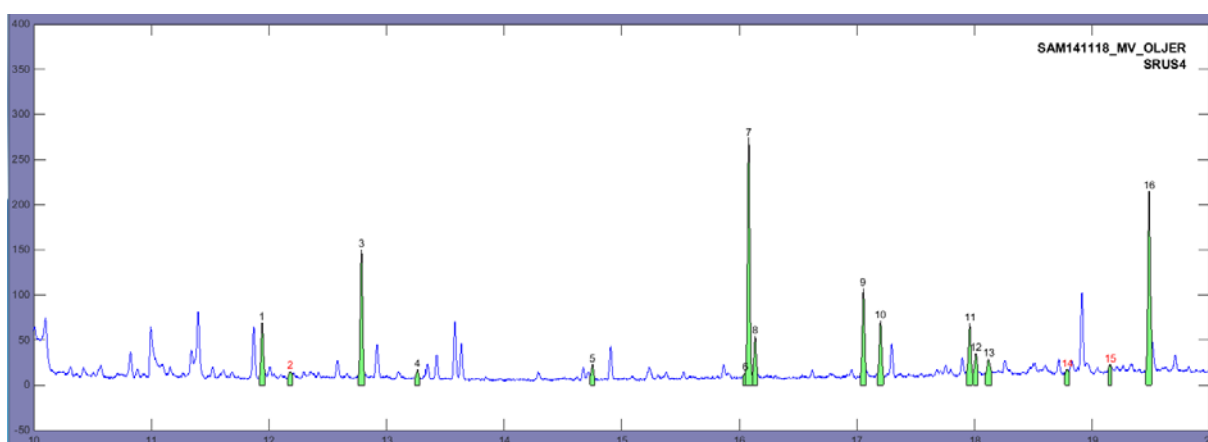
Figur 8.34 SRuS1, stjernepunkt1



Figur 8.35 SRuS2 stjernepunkt2

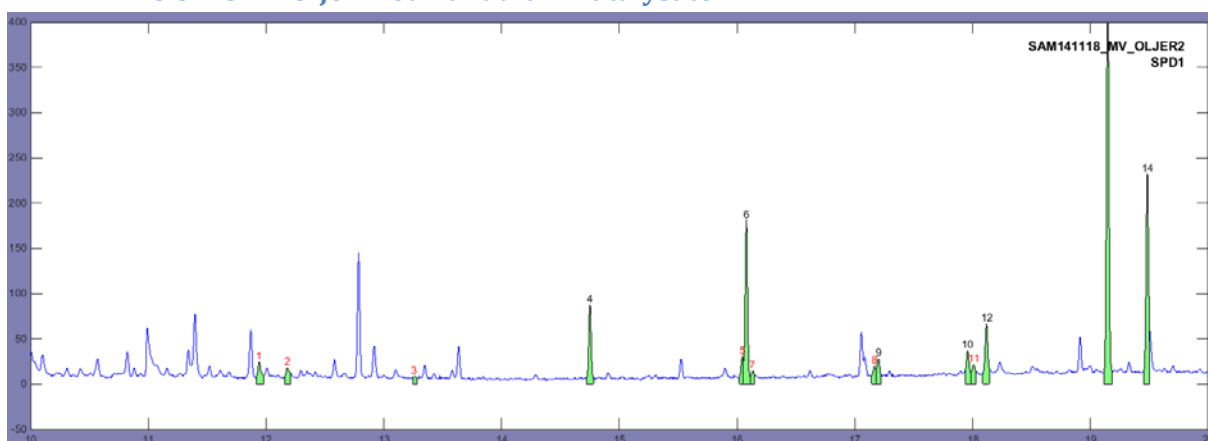


Figur 8.36 SRuS3 stjernepunkt3

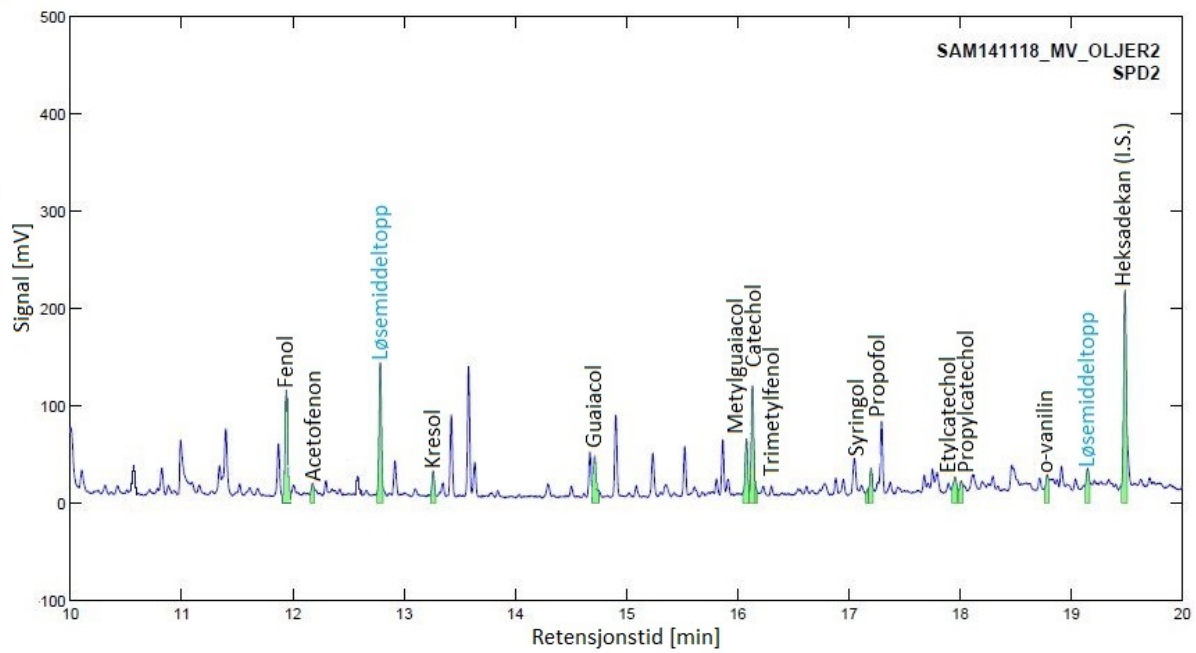


Figur 8.37 SRuS4 stjernepunkt4

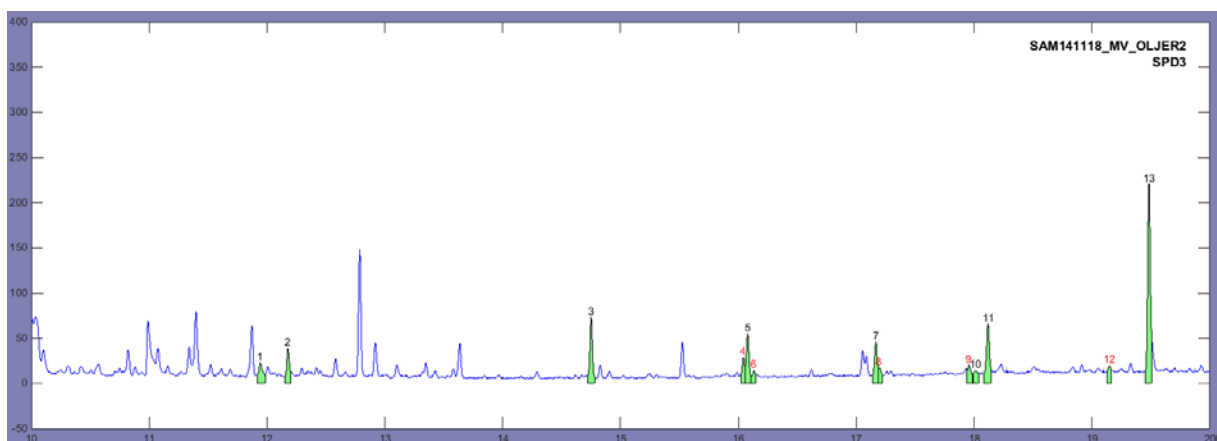
8.3.2.3. Oljer med Palladium katalysator



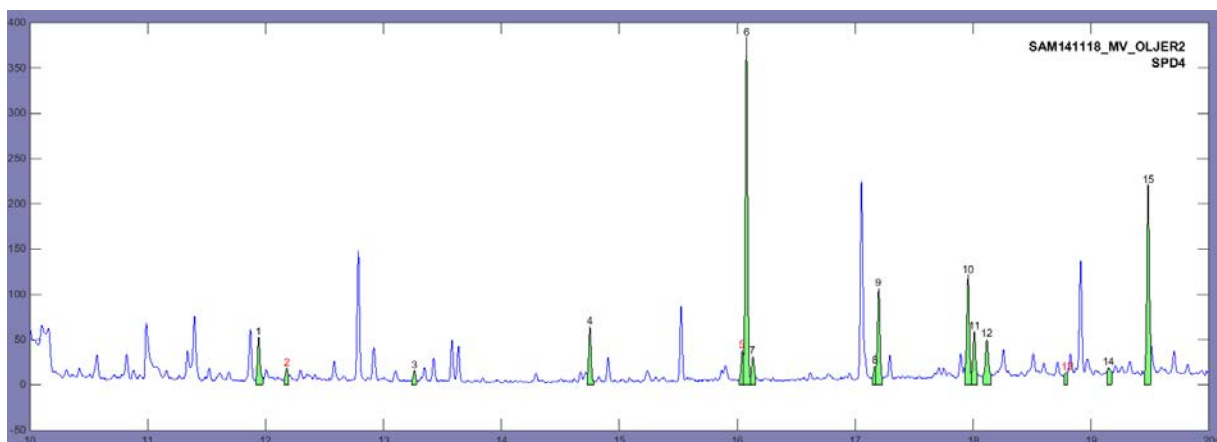
Figur 8.38 SPd1



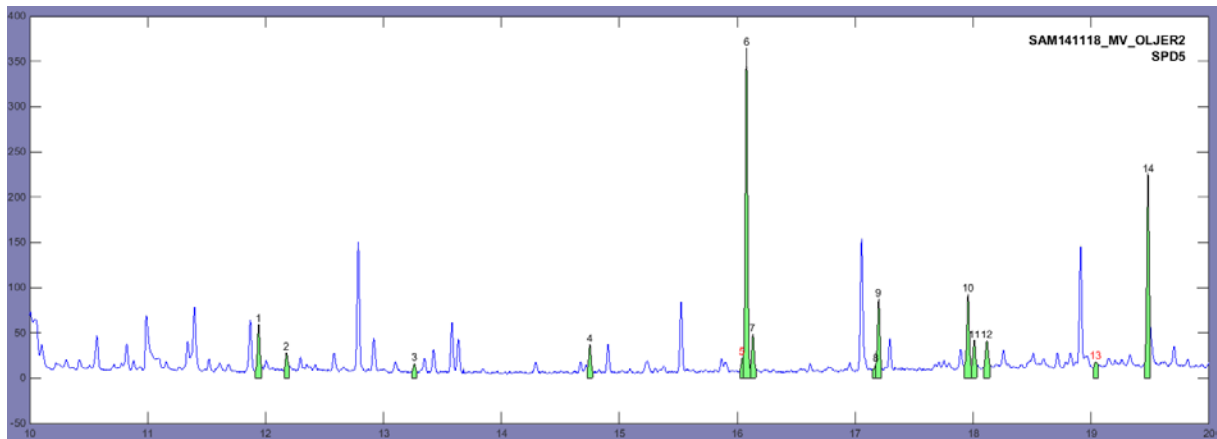
Figur 8.39 SPd2



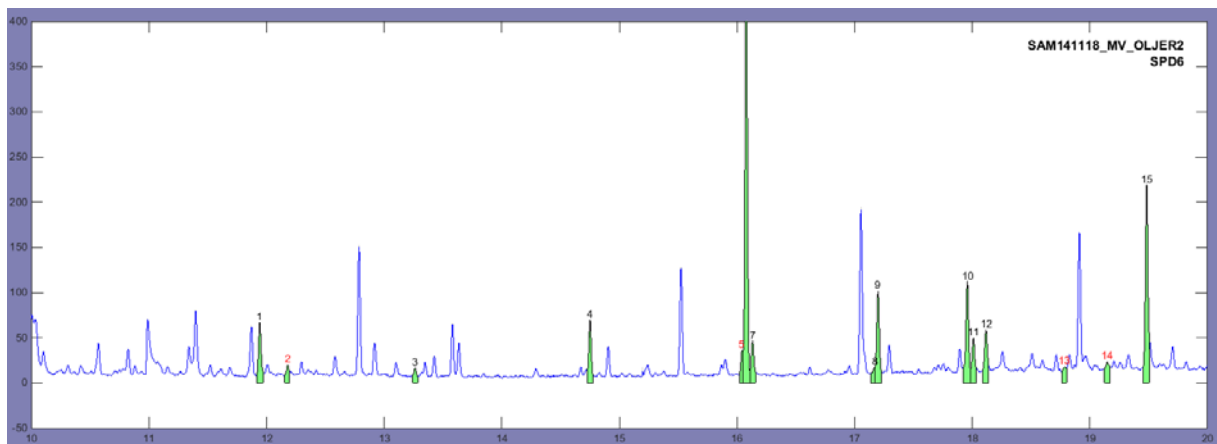
Figur 8.40 SPd3



Figur 8.41 SPd4

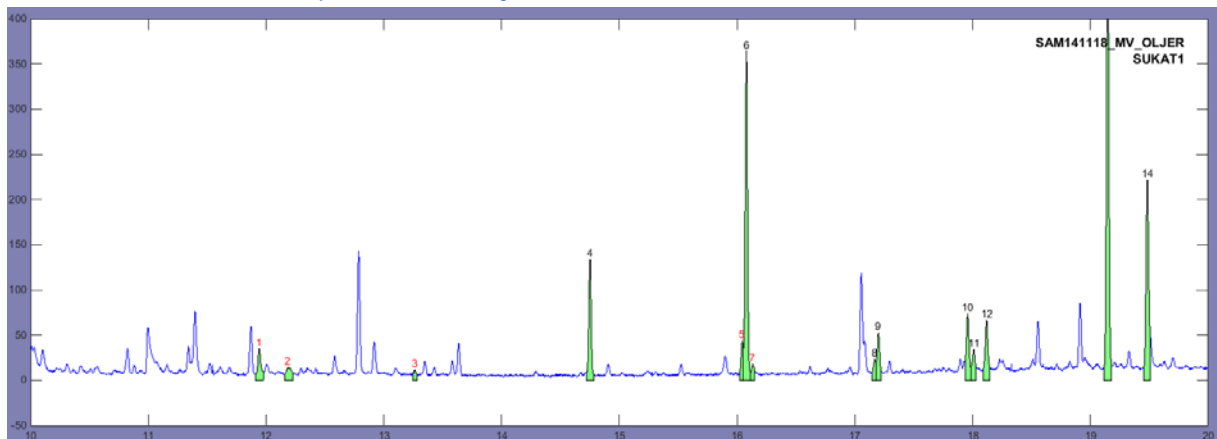


Figur 8.42 SPd5

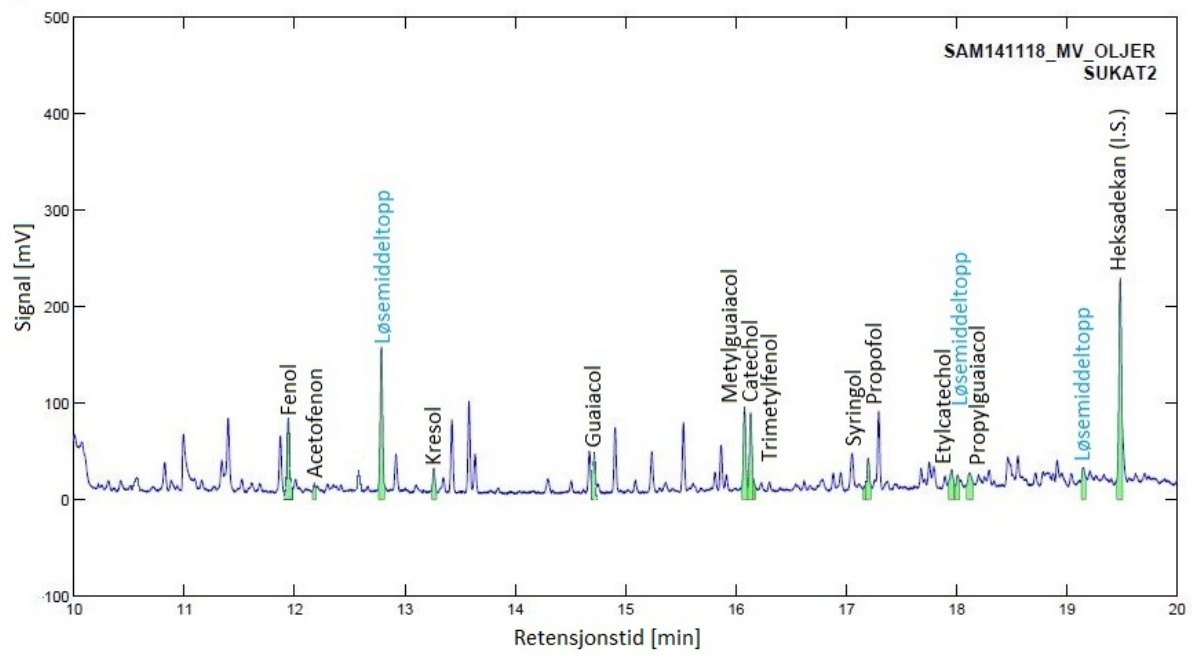


Figur 8.43 SPd6

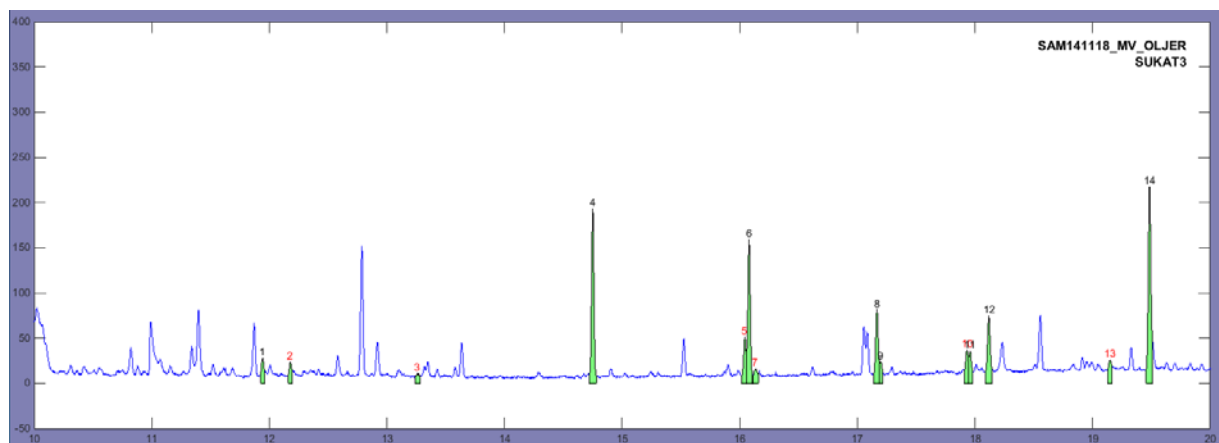
8.3.2.4. Oljer uten katalysator



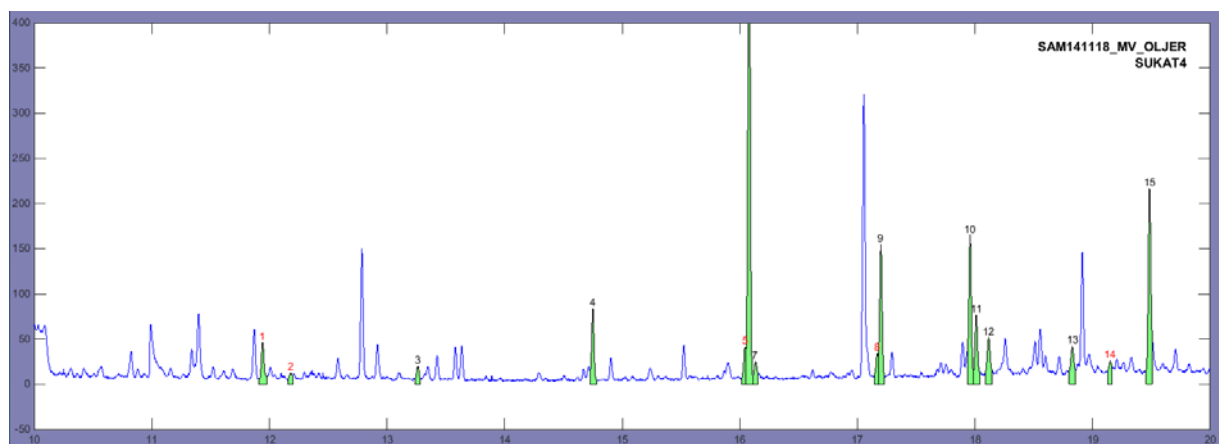
Figur 8.44 SUkat1



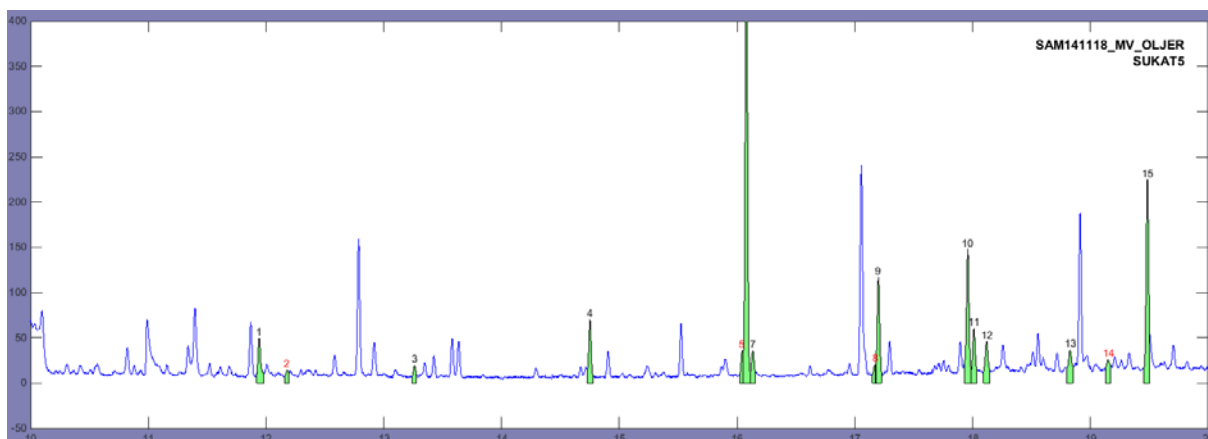
Figur 8.45 SUkat2



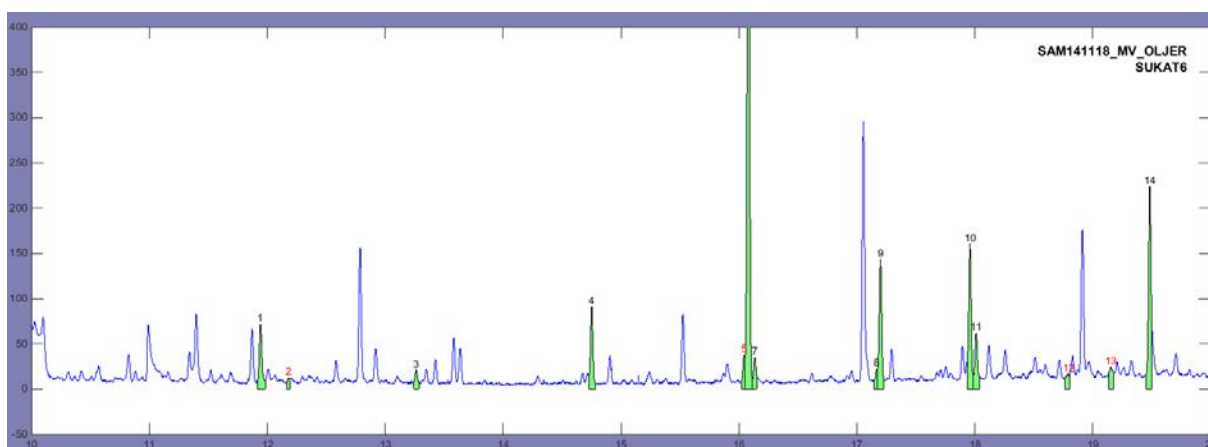
Figur 8.46 SUkat3



Figur 8.47 SUkat4

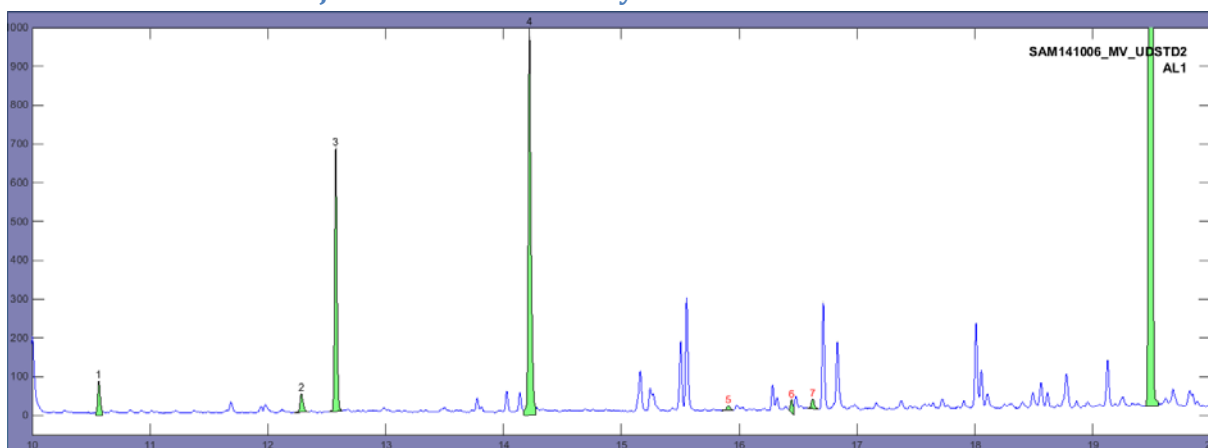


Figur 8.48 SUkat5

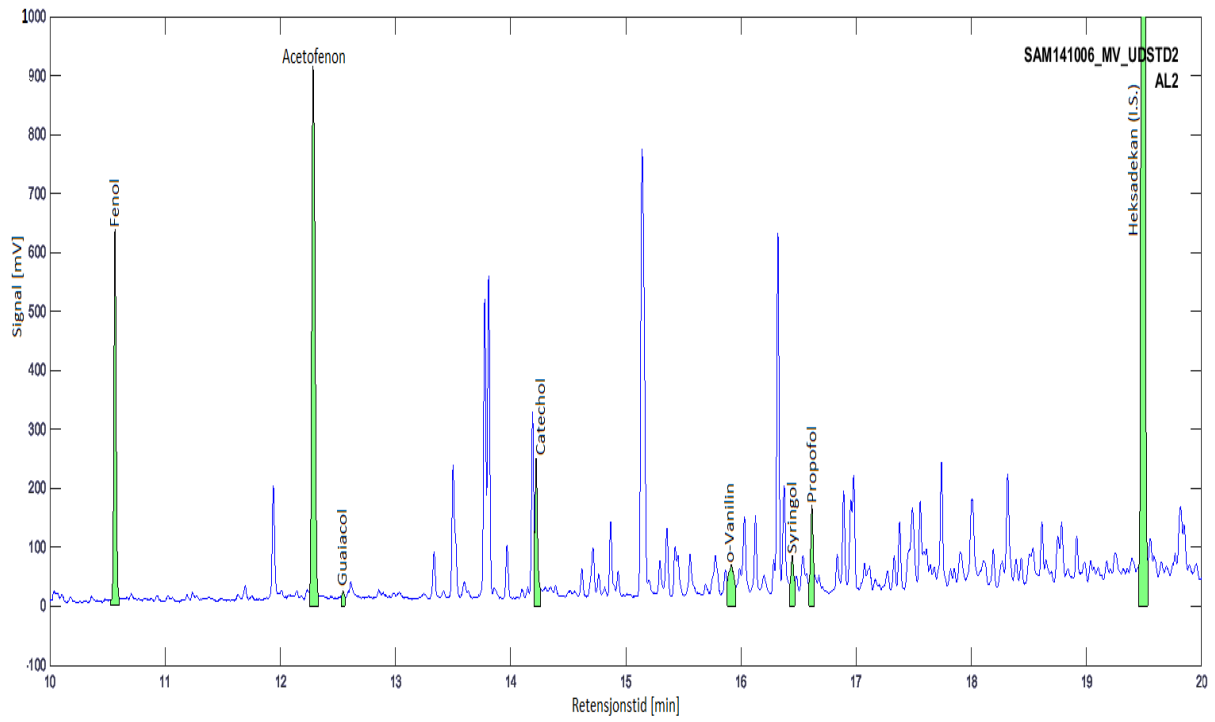


Figur 8.49 SUkat6

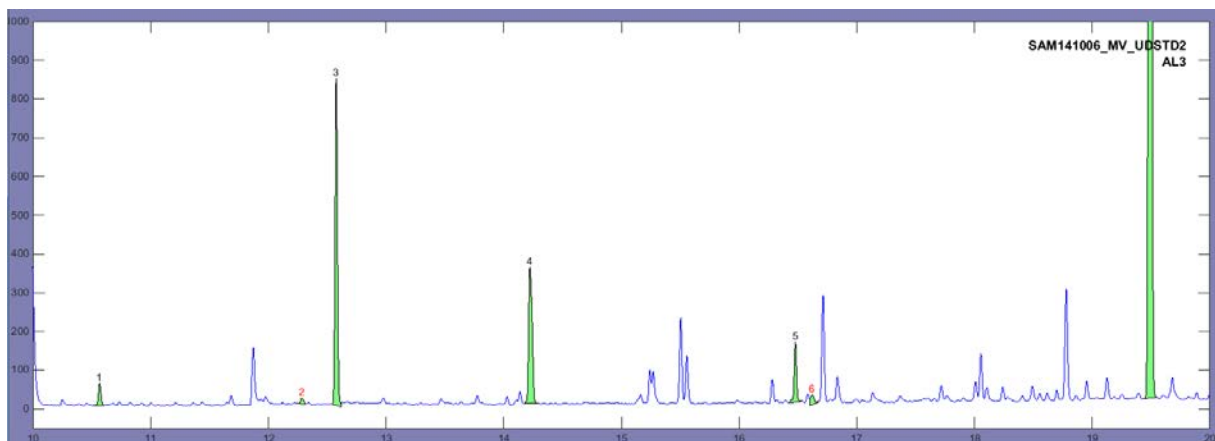
8.3.2.5. Oljer med Alumina katalysator



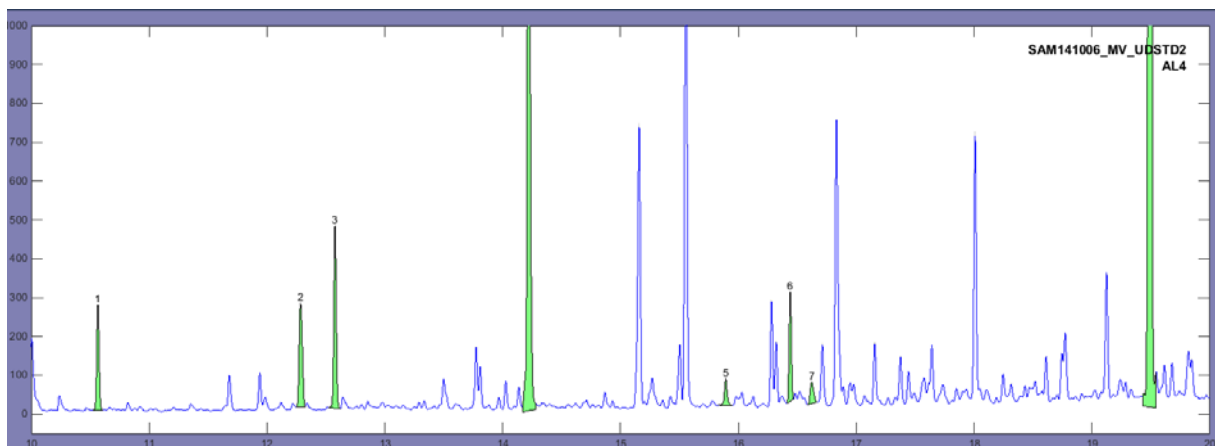
Figur 8.50 AL1



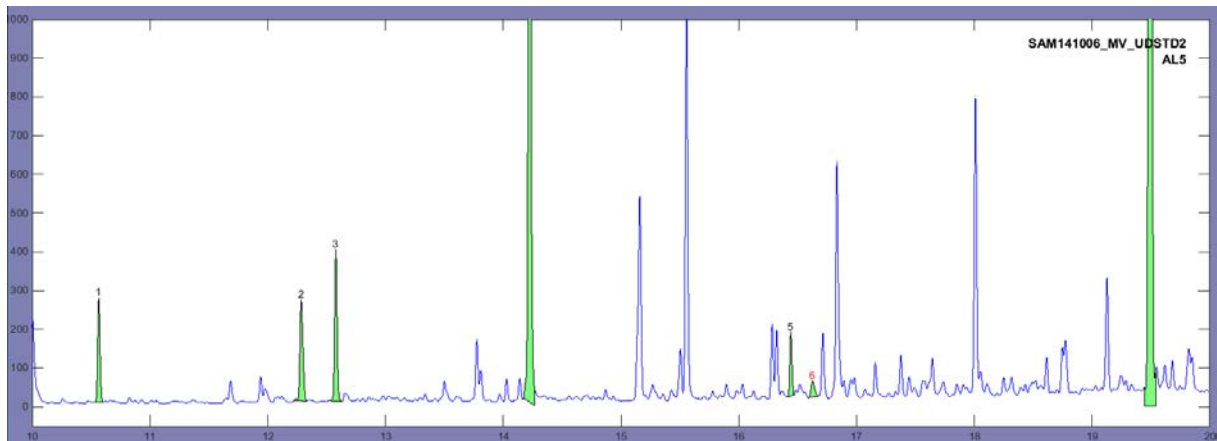
Figur 8.51 Al2



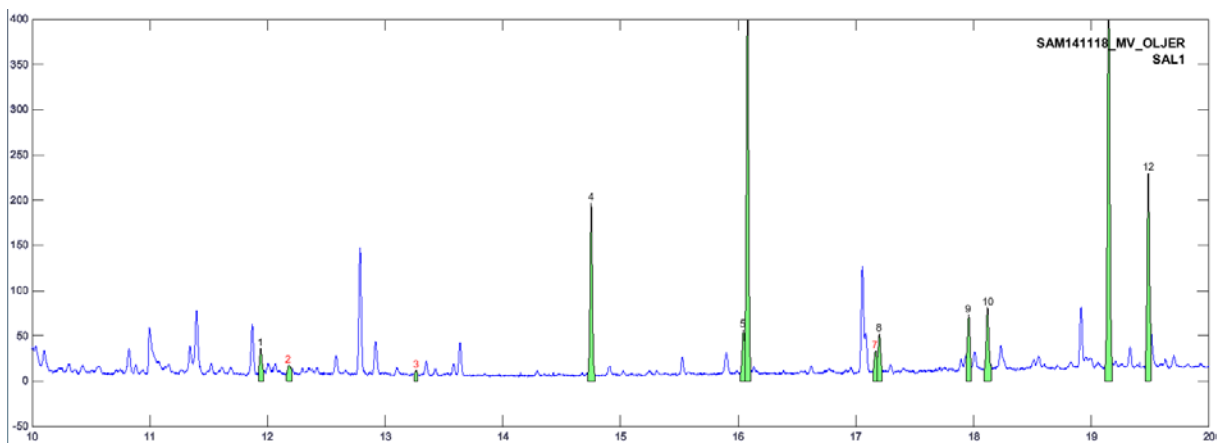
Figur 8.52 Al3



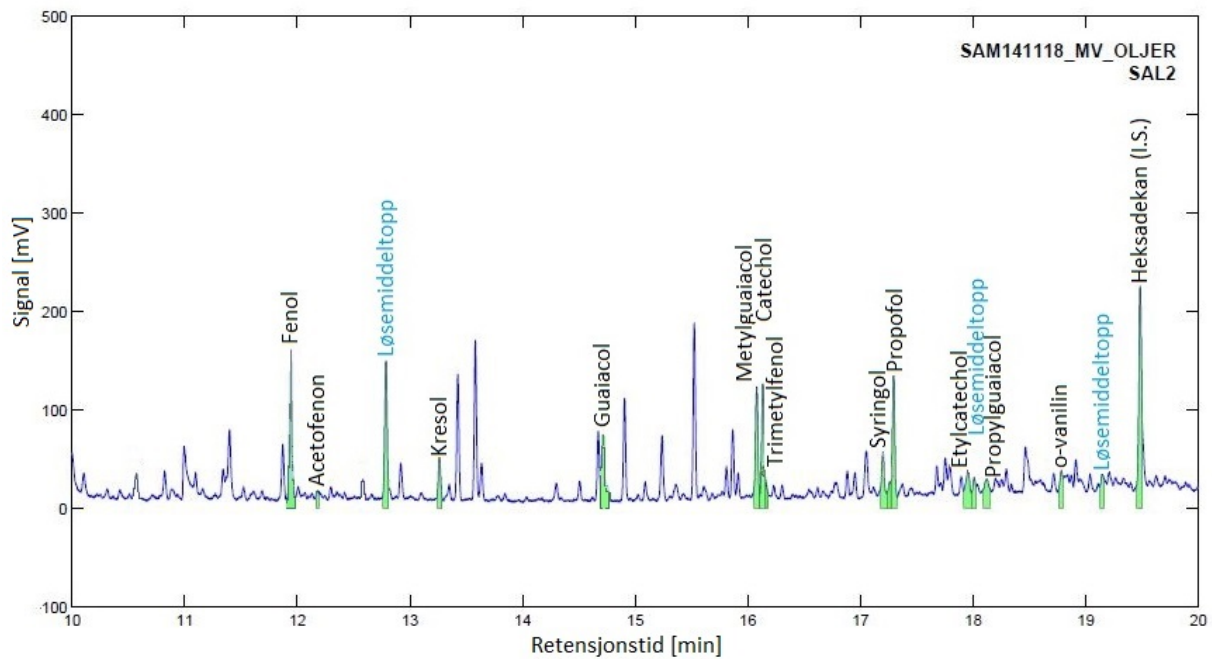
Figur 8.53 Al4



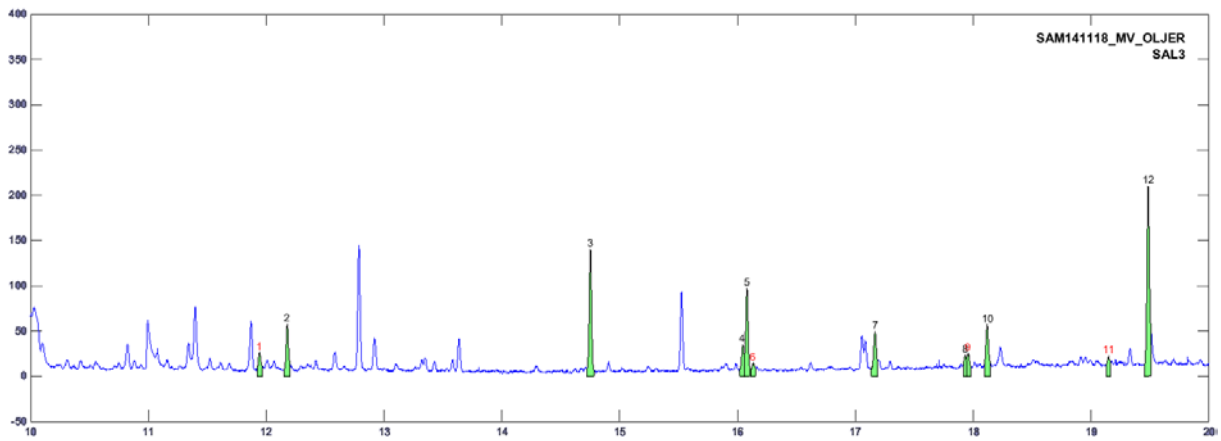
Figur 8.54 AI5



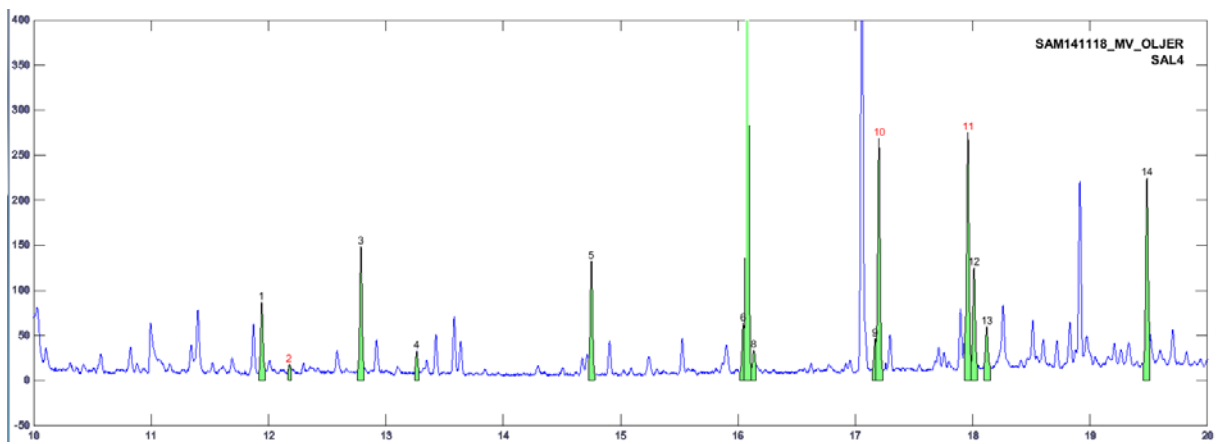
Figur 8.55 SAI1



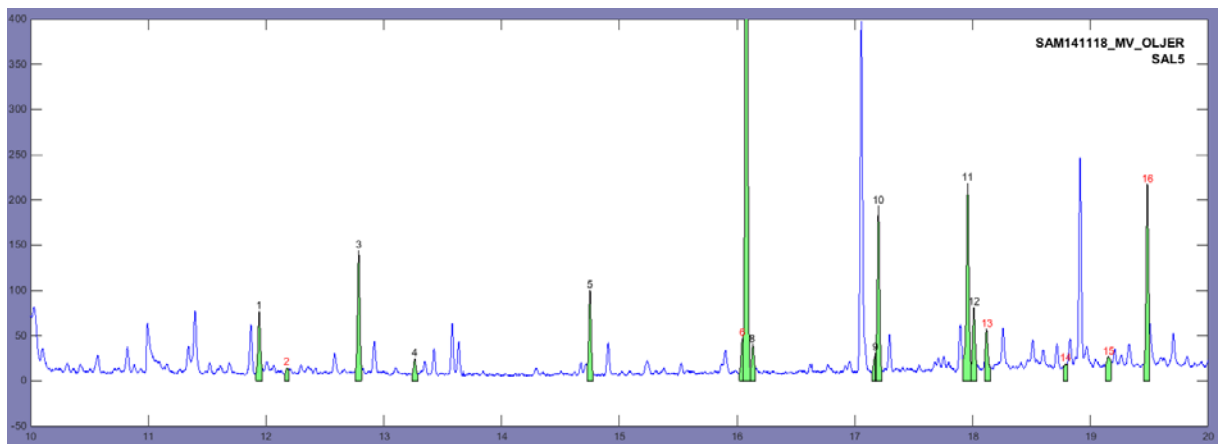
Figur 8.56 SAI2



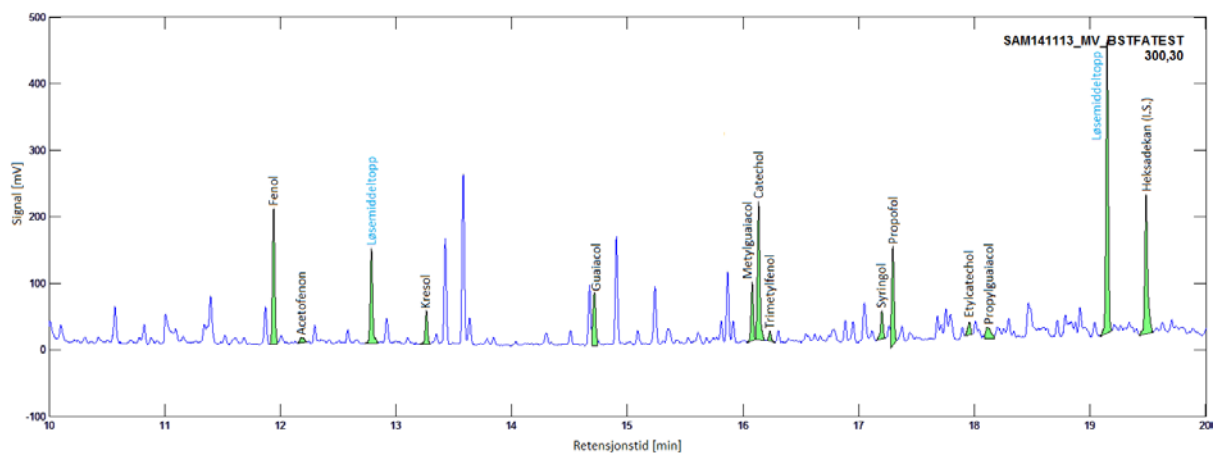
Figur 8.57 SAI3



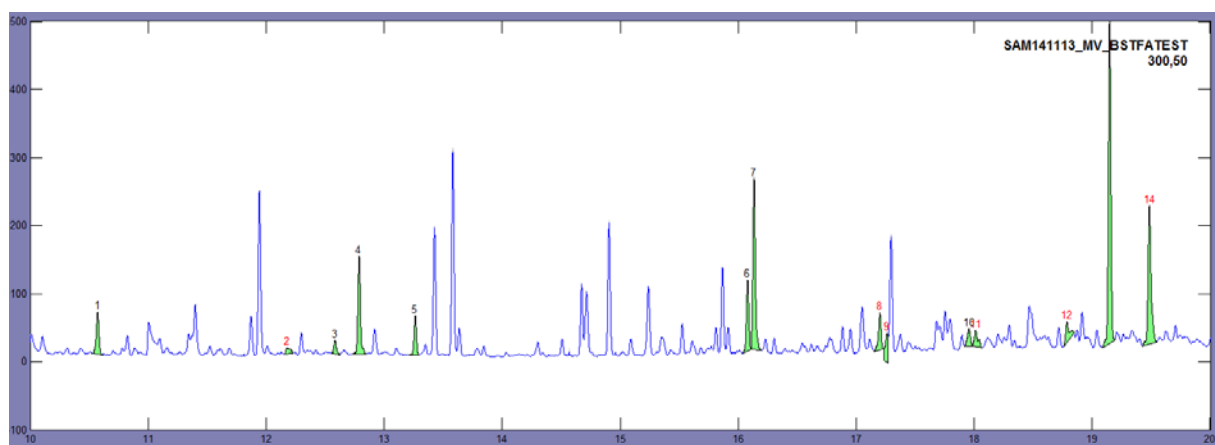
Figur 8.58 SAI4



Figur 8.59 SAI5



Figur 8.63 Test av silylering, 300 uL og 30 min



Figur 8.64 Test av silylering, 300uL og 50 min

8.4. Tabeller over prosentandel identifisert

Tabell 8.28 Oversikt over prosentandel indentifisert i alumina-oljer

	SAI1	SAI2	SAI3	SAI4	SAI5
Fenol	3,875	6,055	7,304	4,391	4,225
Guaiacol	1,695	2,641	3,274	1,966	1,866
Catechol	1,168	0,560	0,543	3,354	3,147
Syringol	0,224	0,608	0,667	0,256	0,200
Acetofenon	1,070	1,565	2,345	1,153	1,094
o-Vanilin	0,000	2,051	0,000	0,000	1,324
Propofol	0,898	1,737	1,723	1,769	1,432
Etylcatechol	1,314	1,905	1,515	3,762	3,235
o-Kresol	2,807	4,887	0,000	3,407	3,164
Metylguaiacol	2,268	4,649	3,980	2,580	2,287
Propylguaiacol	2,145	3,109	3,888	2,344	2,188
Ukjent	82,536	70,233	74,761	75,018	75,837

Tabell 8.29 Oversikt over prosentandel identifisert i ukatalyserte oljer

	Sukat1	Sukat2	Sukat3	Sukat4	Sukat5	Sukat6
Fenol	5,939	8,321	5,467	8,248	5,131	5,120
Guaiacol	2,648	3,659	2,430	3,669	2,290	2,284
Catechol	1,541	0,521	0,650	3,675	1,997	2,873
Syringol	0,248	0,225	0,710	0,468	0,185	0,188
Acetofenon	1,670	2,172	1,504	2,182	1,339	1,315
<i>o</i> -Vanilin	0,000	0,000	0,000	3,004	1,811	0,000
Propofol	1,380	1,861	1,126	2,616	1,451	1,578
Etylcatechol	1,241	1,518	0,983	2,326	1,356	1,394
<i>o</i> -Kresol	4,240	5,948	3,900	5,895	3,616	3,632
Metylguaiacol	2,845	4,294	2,676	3,918	2,378	2,381
Propylguaiacol	3,199	4,217	3,010	4,405	2,649	2,494
Ukjent	75,050	67,265	77,542	59,595	75,797	76,741

Tabell 8.30 Oversikt over prosentandel identifisert i palladium-oljer

	SPd1	SPd2	SPd3	SPd4	SPd5	SPd6
Fenol	8,349	7,468	7,229	6,148	7,671	5,750
Guaiacol	3,659	3,220	3,259	2,622	3,271	2,499
Catechol	1,113	0,659	0,277	1,697	2,045	2,005
Syringol	0,352	0,229	0,604	0,221	0,226	0,197
Acetofenon	2,293	1,996	2,167	1,606	2,069	1,493
<i>o</i> -Vanilin	0,000	0,000	0,000	1,832	0,000	1,751
Propofol	1,761	1,593	1,466	1,658	1,903	1,530
Etylcatechol	1,504	1,319	1,248	1,481	1,688	1,378
<i>o</i> -Kresol	5,820	5,309	0,000	4,255	5,221	3,920
Metylguaiacol	3,848	3,704	3,441	2,825	3,375	2,583
Propylguaiacol	4,446	3,673	3,958	3,178	3,794	2,938
Ukjent	66,855	70,831	76,350	72,478	68,738	73,957

Tabell 8.31 Oversikt over prosentandel identifisert i rhodium-oljer

	SRh1	SRh2	SRh3	SRh4	SRh5	SRh6
Fenol	6,696	6,105	10,998	5,071	4,365	4,094
Guaiacol	2,895	2,578	4,859	2,232	1,856	1,736
Catechol	1,124	0,596	0,317	1,125	1,348	1,655
Syringol	0,227	0,237	0,212	0,168	0,118	0,119
Acetofenon	1,868	1,553	2,976	1,341	1,081	1,017
<i>o</i> -Vanilin	0,000	2,014	0,000	1,589	1,335	1,230
Propofol	1,454	1,588	2,292	1,384	1,161	1,125
Etylcatechol	1,217	1,104	1,795	1,334	0,993	1,033
<i>o</i> -Kresol	4,641	4,320	0,000	3,632	2,938	2,766
Metylguaiacol	3,061	2,923	5,025	2,422	1,906	1,815
Propylguaiacol	3,597	3,089	5,723	2,702	2,176	2,106
Ukjent	73,219	73,892	65,803	77,000	80,721	81,304

Tabell 8.32 Oversikt over prosentandel identifisert i rutheniumoljer

	SRu1	SRu2	SRu3	SRu4	SRu7
Fenol	7,300	6,188	6,558	4,463	6,042
Guaiacol	3,294	2,638	2,899	1,998	2,665
Catechol	1,257	0,411	0,329	1,696	1,909
Syringol	0,373	0,549	0,486	0,194	0,224
Acetofenon	2,093	1,633	1,848	1,160	1,586
o-Vanilin	0,000	2,121	0,000	1,449	1,895
Propofol	1,666	1,722	1,382	1,374	1,608
Etylcatechol	1,437	1,191	1,119	1,362	1,439
o-Kresol	5,223	4,441	4,698	3,171	4,272
Metylguaiacol	3,526	0,000	3,115	2,126	2,798
Propylguaiacol	4,187	3,160	3,564	2,351	3,157
Ukjent	69,642	75,945	74,003	78,655	72,405

8.5. Prosedyre for solvolyse

8.5.1. Forarbeid

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. Dette ble så blandet 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 kraft-innstillinger: 7 Nm, 13,5 Nm og 20,5 Nm. Den sistnevnte kraften blir brukt 3 ganger for å være sikker. Før reaktoren ble satt inn i den foroppvarmede ovnen blir reaktoren veid.

8.5.2. Etter ovnen

Etter bestemt tid i ovnen, ble reaktoren satt til avkjøling 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. Neste steg er å slippe ut gassen. Dette gjøres ved å åpne ventilen sakte, til all gassen er sluppet ut. Deretter veies reaktoren, for å bestemme vekt av gassen, før den åpnes fullstendig.

Alt utstyr veies før opparbeidingen av prøvene.

8.5.3. Utskilling av koks

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.

8.5.4. Rensing av vannfase

Vannet renses så 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.

8.5.5. Filtrering

Etter tørkingen må den organiske fasen filtreres på nytt. Dette gjøres ved et papirfilter over en glassfiltertrakt ved hjelp av vanndrevet vakuumpumpe. Den nye organiske fasen settes så over til en rotavapor-maskin for å fordampe løsemidlet, slik at det bare er selve biooljen igjen. Denne samles i et eget prøveglass.

8.5.6. Etterarbeid

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