

Hydrotermisk omdanning av biorest fra biogassanlegget i Rådalen og
analysering av produkter ved EA, GC-MS, IR og SPE

av
Maren Paulsen



Masteroppgave i Kjemi – Fornybare drivstoff

Kjemisk Institutt
Universitet i Bergen
November 2019

Sammendrag

I løpet av de siste årene har fokuset på de globale klimaendringene økt kraftig. Dette har ført til mer miljøvennlige metoder for å behandle avfall. Bergen Kommune har etablert et anlegg som produserer biogass fra kloakkslam og organisk avfall ved anaerob nedbrytning. Etter denne behandlingen er det en rest som utgjør 60 % av startmaterialet. Denne resten er et mulig fornybart råstoff for hydrotermisk omdanning til biodrivstoff eller kjemikalier. Slik utnytting vil gi en veldig stor miljøgevinst da slammet kan brukes som en ressurs i kretsløpet, og være med på å begrense bruken av fossilt petroleum.

Hydrotermisk omdanning er en prosess hvor råmateriale blir omdannet til bioolje under høye temperaturer og trykk. I dette prosjektet brukes også tilsetning av maursyre som hydrogendonor. Biooljene som blir dannet i denne prosessen skiller seg fra andre pyrolyseoljer ved å ha et relativt lavt innhold av oksygen.

I denne oppgaven ble det utført hydrotermisk omdanning av bioresten fra biogassanlegget i Rådalen. Det ble sett på effekten av mengden vann som reaksjonsmedium i systemet, i tillegg til forskjeller i biooljene knyttet til årstidsvariasjoner i bioresten. Det ble også sett på hvordan endring av forholdet mellom temperatur, fyllingsgrad, maursyre og katalysator påvirket systemet. Det har blitt utført blant annet GC-MS, FT-IR og elementanalyse av produktene for å vurdere kvaliteten og sammensetningen av biooljene. Fast fase ekstraksjon (SPE) ble utført for å utvikle et system for å separere biooljene i fraksjoner som er kjemisk like.

Eksperimentene viste en betydelig reduksjon av oksygen sammenlignet med det opprinnelige oksygeninnholdet i bioresten. Forsøksserie 1 og 2 viste det høyeste oljeutbytte ved 360 °C i løpet av 2 timer oppvarming, med vann som reaksjonsmedium og maursyre som katalysator og hydrogendonor. I forsøksserie 3 med forsøksdesign var det eksperimentet utført ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, tilsatt maursyre og uten tilsatt katalysator som gav det høyeste oljeutbytte på 53,4 % av det organiske innholdet i startmaterialet. Fast fase ekstraksjon (SPE) av biooljene viste separasjon av hydrokarboner og steroler i fraksjon 1 og glykoler og fettsyrer i fraksjon 2, og er en lovende metode for opparbeiding av oljene.

Forord

Denne oppgaven har vært en utfordrende og krevende prosess, men også en morsom og lærerik periode av livet mitt. Det er mange som fortjener en stor takk for all god hjelp og støtte rundt denne prosessen.

Først og fremst ønsker jeg å rette en stor takk til min hovedveileder og professor Tanja Barth ved Kjemisk institutt som tok meg inn i forskningsgruppen. Døren din har alltid vært åpen når det gjelder spørsmål knyttet til oppgaven og andre problemer man møter på sin vei. Du er en fantastisk kunnskapsrik og snill person, og jeg er svært takknemlig for at jeg fikk muligheten til å ha deg som veileder.

Videre ønsker jeg å takke Solmaz Ghoreishi (Ph.D kandidat) for opplæring knyttet til metoder på lab, for hjelp med GC-MS og for at du er en slik fantastisk smilende og omsorgsfull person. Hos deg har ingen spørsmål vært dumme. Jeg ønsker også å takke Stian Hegdahl (Ph.D kandidat) for godt samarbeid og hjelp med alt fra lab relaterte spørsmål til diverse andre utfordringer.

Takk til Inger Johanne Fjellanger for god hjelp med Elementanalyse. Takk til Steinar Vatne for hjelp med problemer knyttet til reaktoren. Takk til Bjarte Holmelid for opplæring med GC-MS instrument, Egil Nodland for hjelp rundt IR-analyse og Dag Helge Hermundsgård for hjelp og opplæring i fast fase ekstraksjon. Takk til Kristine Akervold og Hilde Hatland i Bergen Kommune for mange spennende og interessante møter underveis.

Jeg vil også takke Maiken Lyssand Ødegaard for godt samarbeid i løpet av denne prosessen og gjennom hele studietiden, uten deg hadde det aldri vært det samme. Til slutt vil jeg takke forskningsgruppen, familie og venner for at dere alltid har hatt troen og motivert meg underveis.

Tusen takk.

Bergen, November 2019

Maren Paulsen

Forkortelser

ATR	Attenuated Total Reflectance
BSTFA	Bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid
DAF	Dry Ash Free
DCM	Diklormetan
EA	Elementanalyse
EtAc	Etylacetat
F1	Forsøksserie 1
F2	Forsøksserie 2
F3	Forsøksserie 3
FT	Fourier Transform
GC	Gasskromatografi
HCOOH	Maursyre
HTL	Hydrotermisk omdanning til væske
IR	Infrarød spektroskopi
IS	Indre Standard
LtL	Lignin to Liquid
MS	Massespektrometri
NIST	National Institute of Standards and Technology
PCA	Prinsipalkomponentanalyse
Pd/C	Palladium på karbon
PLS	Delvis minste kvadraters metode
SPE	Fast fase ekstraksjon
THF	Tetrahydrofuran
TOC	Total Organic Carbon
TS	Tørrstoff

Innholdsfortegnelse

1.0	Innledning	1
1.1	Bruken av fossile energikilder	1
1.2	Alternative energikilder for en bærekraftig fremtid	3
1.3	Biogassproduksjon	4
1.3.1	Bergen Biogassanlegg i Rådalen.....	5
1.4	Omdanning av biorest til biodrivstoff ved LTL-betingelser	7
1.4.2	Fast fase ekstraksjon	9
2.0	Mål for oppgaven	10
3.0	Forsøksplanlegging	11
3.1	Design og optimalisering av kjemiske analyser	11
3.1.1	Fullstendig faktoriell design	12
3.1.2	Fraksjonell faktoriell design	12
3.2	Forsøksserie 1 – Innledende forsøk med tilsatt vann som reaksjonsmedium	13
3.3	Forsøksserie 2 – Sammenhengen mellom årstidsvariasjon i biorest og oljeutbytte	14
3.4	Forsøksserie 3 – Optimalisering av HTL-prosessen for biorest.....	15
4.0	Metode	17
4.1	Biorest og materialer.....	17
4.2	HTL-Konvertering	18
4.3	Kromatografi	22
4.3.1	GC-MS	23
4.3.2	Fast fase ekstraksjon (SPE).....	26
4.4	Multivariat analyse.....	29
4.4.1	Prinsipal komponentanalyse (PCA)	29
4.4.2	Delvis minste kvadraters metode (PLS)	30
4.5	FT-IR	31
4.5.1	Eksperimentelt.....	32
4.6	Elementanalyse	34
4.6.1	Eksperimentelt.....	34
5.0	Resultater.....	35
5.1	Forsøksserie 1 – Innledende forsøk med tilsatt vann som reaksjonsmedium	35
5.1.1	Olje, koks og gassutbytte	36
5.1.2	Elementanalyse.....	38
5.1.3	Kvalitativ analyse (GC-MS)	40
5.2	Forsøksserie 2 - Sammenhengen mellom årstidsvariasjon i biorest og oljeutbytte.....	43
5.2.1	Olje, koks og gassutbytte	43
5.2.2	Elementanalyse.....	45
5.2.3	Kvalitativ analyse (GC-MS)	48
5.3	Forsøksserie 3 – Optimalisering av HTL-prosessen for biorest.....	51

5.3.1	Olje, koks og gassutbytte	52
5.3.2	Multivariat datanalyse	55
5.3.3	Elementanalyse.....	57
5.3.4	Kvalitativ analyse (GC-MS)	59
5.3.5	Funksjonelle grupper (FT-IR).....	61
5.4	Fast fase ekstraksjon (SPE)	62
5.4.1	Fast fase ekstraksjon av standarder.....	62
5.4.2	Fast fase ekstraksjon av biooljene	64
6.0	Diskusjon.....	66
6.1	Forsøksserie 1 og Forsøksserie 2	66
6.1.1	Olje, koks og gassutbytte	66
6.1.2	Elementanalyse.....	69
6.1.3	Kvalitativ analyse (GC-MS)	72
6.2	Forsøksserie 3 – Optimalisering av HTL-prosessen for biorest.....	74
6.2.1	Olje, koks og gassutbytte	74
6.2.2	Multivariat datanalyse	75
6.2.3	Elementanalyse.....	76
6.2.4	Funksjonelle grupper (FT-IR).....	78
6.2.5	Kvalitativ analyse (GC-MS)	79
6.2.6	Fast fase ekstraksjon (SPE).....	80
7.0	Konklusjon.....	83
8.0	Videre arbeid.....	84
9.0	Litteraturliste.....	85
Vedlegg 1: Forsøksserie 1	89	
1.1	Produktutbytter.....	89
1.2	Elementanalyse	90
1.3	GC-MS analyse.....	92
Vedlegg 2: Forsøksserie 2	98	
2.1	Produktutbytter.....	98
2.2	Elementanalyse	99
2.3	GC-MS analyse.....	100
Vedlegg 3: Forsøksserie 3	105	
3.1	Produktutbytter.....	105
3.2	Elementanalyse	107
3.3	GC-MS analyse.....	110
3.4	IR	121
3.5	SPE.....	129
3.5.1	GC-MS SPE.....	129

1.0 Innledning

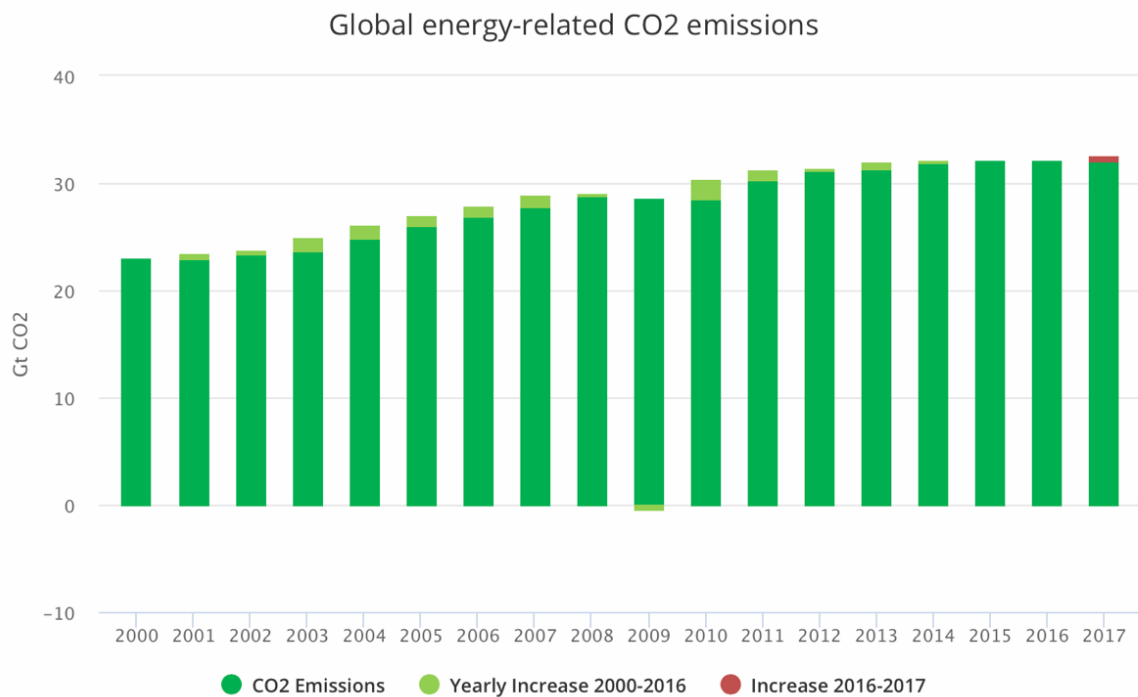
1.1 Bruken av fossile energikilder

Tilgangen til energi er svært viktig for menneskers velvære, økonomiske utvikling og fattigdomsbekjempelse. Det å kunne sikre at alle har tilstrekkelig tilgang er en pågående og pressende utfordring for global utvikling [1]. Helt siden den industrielle revolusjonen har verden gjennomgått en massiv industriell og teknologisk utvikling. Grunnlaget for industrialiseringen, det moderne samfunnet og finansieringen av den norske velferdsstaten skyldes energikilder som olje, kull og gass [2]. Energikildene omtales som fossile og spiller en viktig rolle i det globale energisystemet. I dag utgjør fossile energikilder 81 % av verdens samlede energiproduksjon, og utnyttes til energiforsyning på flere ulike områder blant annet til transport, varme og strømproduksjon [3].

Energien er en dyrebar ressurs og verden har et stadig økende energibehov. Et resultat av verdens avhengighet knyttet til fossil energi er den stadig økende mengden CO₂ som blir sluppet ut i atmosfæren [4]. CO₂ er en livsnødvendig gass som hjelper med å fange varme i atmosfæren, uten den ville planeten vår vært svært mye kaldere. Atmosfærekonsentrasjonen av CO₂ stiger som følge av menneskelig aktivitet og drivhuseffekten vil i tiden fremover fortsette å øke. Siden førindustriell tid har luftens innhold av CO₂ økt med nærmere 40 %. Forskere hevder at 80 % av oppvarming de siste 60 årene skyldes akkumulering av drivhusgassene i atmosfæren, først og fremst på grunn av økt forbruk av fossile energikilder som olje, kull og gass [5]. Det økte forbruket og forbrenningen av de fossile energikildene vil føre til at karbon som er lagret i sedimentære bergarter i jordskorpen, blant annet som olje, kull og gass, vil komme til overflaten og tilføre mer CO₂ til atmosfæren. Grunnen til denne økningen er at karbonet har gått ut av det naturlige kretsløpet etter mange millioner år under jorden [6].

Et varmere klima som følge av drivhuseffekten fører med seg en rekke uheldige konsekvenser, som dårligere luftkvalitet, mer ekstremvær og tørke på verdensbasis. I tillegg observeres det også mer og kraftigere orkaner enn tidligere [7]. Bekymringer knyttet til dette er blant annet problemer i forhold til matvareproduksjon og vannforsyning, sanitærforhold og tilgang til drikkevann.

En annen bekymring knyttet til bruken av de fossile energikildene er at de ikke-fornybare energikildene, innenfor et menneskelig tidsperspektiv, ikke vil kunne fornyes etter bruk. Dette vil si at de ikke-fornybare energikildene kan betraktes som en ressurs som kan gå tom eller konsumeres i en slik grad at de blir økonomisk utilgjengelig [8].



IEA. All rights reserved.

Figur 1.1: Viser den globale økningen i CO₂, med høyest økning fra 2016-2017 [9].

Det økende energibehovet, den raske uttømmingen av konvensjonelle fossile brensler og den daglige veksten av miljøutfordringer har ført til en økende interesse for alternative fornybare energikilder. Verden står overfor mange utfordringer som er vanskelig å løse. For å stanse de ekstreme klimaendringene må menneskeskapte fossile CO₂ utslipp reduseres, og så raskt som mulig gå mot null. Dette innebærer å effektivisere industri og transport, begrense det økende energibehovet, og søke etter alternative fornybare energikilder som kan ta vare på behovene til mennesker som lever i dag, uten å ødelegge for fremtidige generasjoners muligheter for å dekke sine [10].

1.2 Alternative energikilder for en bærekraftig fremtid

Fornybare energikilder er energikilder som har sin opprinnelse i naturens kretsløp og som, innenfor et menneskelig tidsperspektiv, kontinuerlig fornyes og kan dermed anses som utømmelige [11]. Biomasse er et eksempel på en veldig interessant ressurs som det finnes store mengder av alle steder i verden. Biomasse blir definert som materiale av biologisk opprinnelse som er tilgjengelig på fornybar basis. Biomasse består av materialer som planter, alger, marine organismer, skogbruk, mikroorganismer, dyr og biologisk avfall fra husholdningsbruk, jordbruk og matproduksjon [12]. I teorien er alt biologisk materiale biomasse. Massen består i hovedsak av karbon og hydrogen, og har derfor stor energitetthet [13]. Biomasse er rangert som den fjerde største energiressursen på jorden og et av de mest attraktive aspektene ved energi fra biomasse er at det ikke bidrar til den forsterkede drivhuseffekten, sett at biomassen blir utnyttet på en bærekraftig måte [12].

Biomasse blir omdannet til biodrivstoff i et bioraffineri. Konseptet med et bioraffineri er likt som for et petroleumsraffineri hvor et råstoff som råolje, omdannes til brensel og et bredt spekter av verdifulle kjemikalier og materialer [12]. I produksjonen brukes det ulike typer biomasse som ofte blir klassifisert som første og andre generasjons biomasser. Første generasjons (1G) biomasse er råvarer som sukker, stivelse og vegetabiliske oljer. Råstoffene som blir brukt er spiselige noe som vil føre til konkurranse med matvareproduksjonen. I et verdenssamfunn som allerede har problemer med å fø alle innbyggerne, er dette lite gunstig. Dette gir grunnlag for etiske spørsmål om bruken av råstoffene til produksjon av drivstoff istedenfor mat. I tillegg er det med på å øke prisene på biodrivstoffet som ikke har kunne konkurrere med prisen på petroleumbaserte drivstoff.

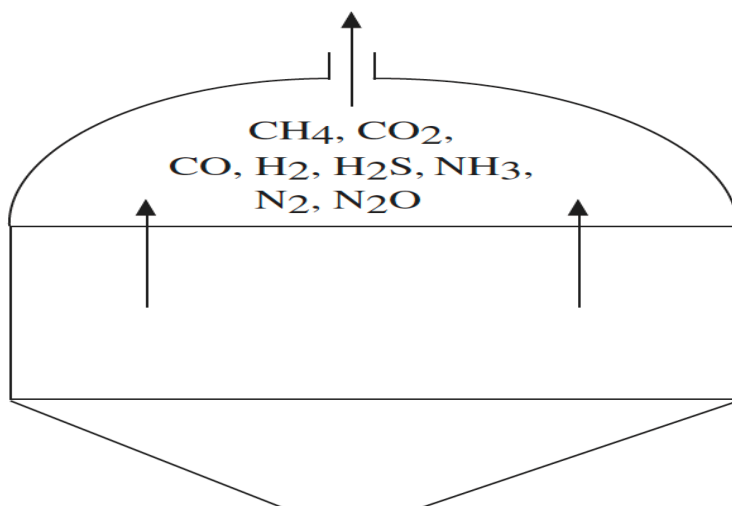
Andre generasjons (2G) biodrivstoff blir produsert fra planter som ikke er spiselig, og vil derfor ikke direkte konkurrere med matvareproduksjon. Eksempler på noen av råvarene som brukes til produksjon er trær, halm, gress og avfallsbiomasse. Biodrivstoff fra 2G råstoff, slik som avfallsbiomasse, har et stort potensiale til å produsere energi med en større miljøgevinst enn petroleum eller dagens biodrivstoff produsert fra råvarer som konkurrerer med matproduksjonen.

En annen stor fordel med bruken av andre generasjons råvarer er muligheten til å utnytte avfall som en ressurs, noe som igjen vil kunne gi nye markeder for landbruk.

1.3 Biogassproduksjon

Økonomisk vekst og forbruk gjør at avfallsmengdene vokser. Det økende fokuset på klimaendringer har ført til at avfall må behandles på mer miljøvennlige måter og målet for fremtiden er å kunne produsere mindre avfall, og samtidig kunne utnytte ressursene på best mulig måte [14].

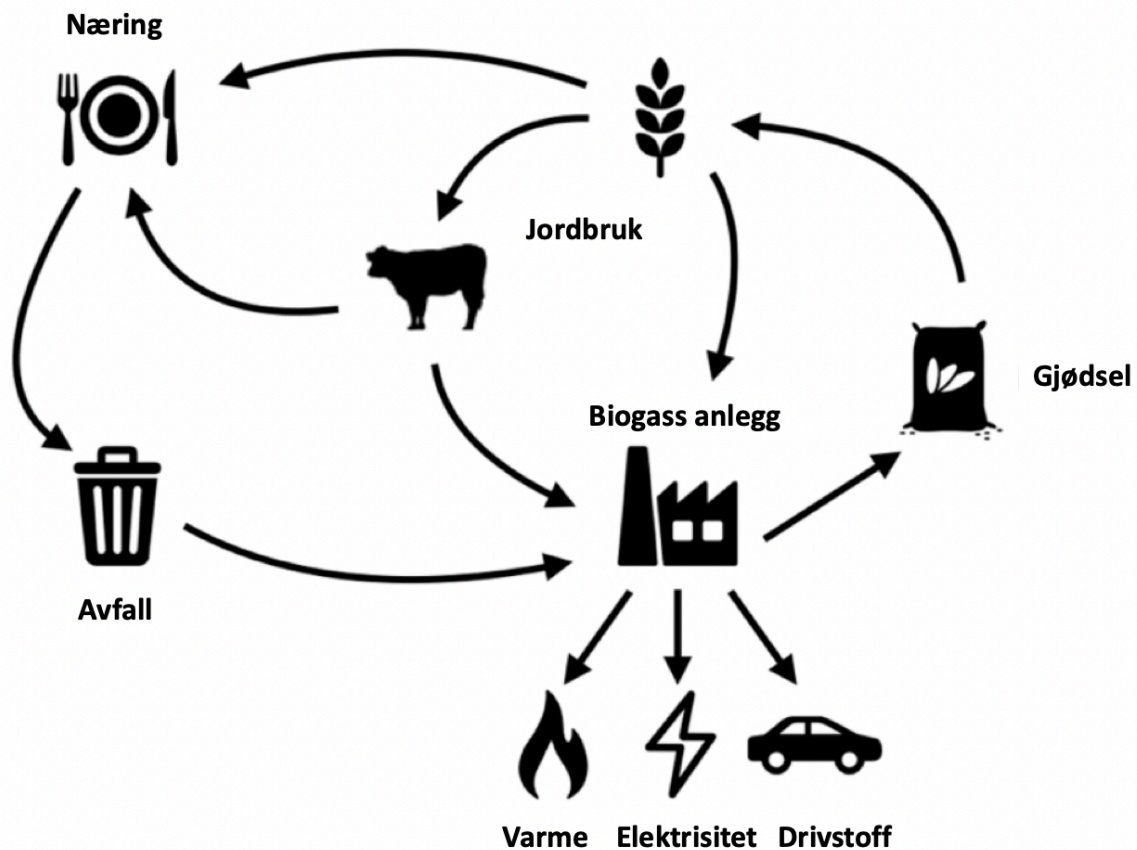
Et alternativ for utnytting av ressursene er produksjon av biogass. Biogass er en ikke-fossil energibærer, hvor ulike former for avfall transformeres til energi. Produksjonen skjer når mikroorganismer bryter ned det organiske materialet uten tilgang på oksygen. Den biokjemiske prosessen resulterer i produksjon av en blanding av gasser, som samlet omtales for biogasser (figur 1.2). Gassene kan fremstilles industrielt i en biogassreaktor, men dannes også i avfallsdeponier. Den største andelen av gassene produsert er metan (CH_4) og karbondioksid (CO_2). I volum blir det dannet 60-65 % metan, og 25-40 % karbondioksid. Metan er en naturlig brennbar gass som er luktfri og kan bli brukt som drivstoff [15].



Figur 1.2: Gasser produsert under anaerob nedbrytning av avfall [15].

«Råstoffene» brukt i produksjonen av biogassene stammer fra ulike biologiske materialer som matavfall, avfall fra næringsmiddelindustri, avløpsslam, husdyrgjødsel, halm eller avfall fra grønnsaksproduksjon. Disse avfallstypene har et biologisk opphav, noe som gjør at de er en del av naturens nåværende karbon- og næringsstoffkretslop. Biogass regnes derfor som en karbonnøytral energikilde, som kan være med å erstatte fossile energibærere for eksempel til oppvarming eller som drivstoff i transportmidler. Biogassen som produseres i Norge i dag går for det meste til å drifte busser og andre flåtekjøretøy, og noe går til produksjon av elektrisitet. Noe av energien som produseres går også med til å dekke interne energibehov på anleggene [16].

En annen fordel med biogassproduksjon er at det i prosessen blir dannet en næringsrik masse, kalt for bioest. Denne resten kan brukes til jordforbedring, slik at råstoffene brukt blir sirkulert tilbake til jordet og igjen blir til mat. Dette er et eksempel på en godt utviklet verdikjede for å redusere klimautslipp, styrke bærekraftig ressursbruk og gi ny verdiskapning [17]



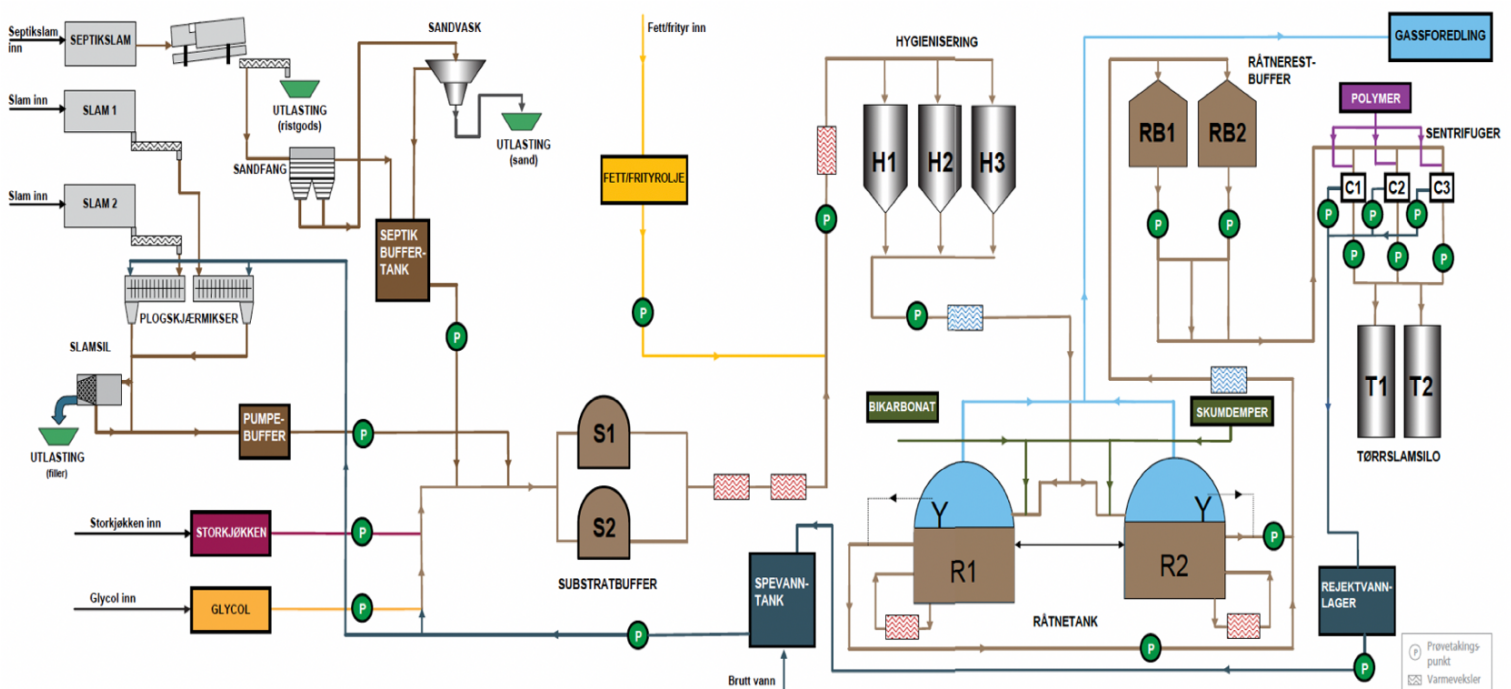
Figur 1.3: Figur som viser en kobling mellom avfall og ressurser i biogassproduksjon. Figuren er modifisert fra originalen [18].

1.3.1 Bergen Biogassanlegg i Rådalen

Bergen kommune har etablert et anlegg som produserer metan (CH_4) fra kloakkslam og organisk avfall ved anaerob nedbrytning. Anlegget hadde driftsstart i 2016, og ble primært bygget som et slambehandlingsanlegg da byens renseanlegg ble oppradert til sekundærrensing i 2012-2015. Anlegget er et sentralisert slambehandlingsanlegg, og tar imot avvannet slam fra renseanlegg i kommunen. I tillegg tar anlegget imot septik, og fett fra fettutskillere og avløpsrenseanlegg. Anlegget er dimensjonert for å kunne ta imot matavfall fra storhusholdninger og har periodevis gjort dette.

Slammet fra renseanleggene ankommer biogassanlegget i avvannet form, med tørrstoff på 17-27 %. På biogassanlegget blir slammet vannet ut igjen til ca. 6 % TS. Alt innkommende slam og septik blir pumpet til substratbuffertanker for midlertidig lagring. Herfra blir det siden pumpet til hygieniseringstankene for hygienisering hvor hver batch slam skal holde 70 °C i minst en time for å drepe parasitter og skadelige mikroorganismer. Fett doseres og tilsettes hver batch. Hygieniseringsprosessen er kontinuerlig hvor det er tre tanker som hver bruker en time på fylling, holding og tømning. De tre tankene arbeider parallelt. Etter hygienisering senkes temperaturen i slammet til ca. 55 °C og det pumpes direkte inn til råtnetankene. I råtnetankene er det anaerob termofil utråtning, 55 °C i tanken under kontinuerlig omrøring. Gassen hentes ut på toppen av tankene, går videre til gasslager og blir deretter oppgradert til biometan. Biometanen oppgraderes og brukes til drivstoff i byens busser.

Innmating og utmating av slam i råtnetankene er en kontinuerlig prosess. Oppholdstiden i tankene ligger på mellom 12-20 dager. Slammet som pumpes ut kjøles ned, og pumpes til råtnerestbuffertanker. Herfra pumpes det videre til sentrifuger der det tilsettes polymer for å bedre avvanningen, og det sentrifugeres til TS på ca. 27 %. Resten som er igjen her blir kalt for bioest [19].



Figur 1.4: Flytskjema over Bergen Biogassanlegg i Rådalen [19].

1.4 Omdanning av biorest til biodrivstoff ved LTL-betingelser

Bioresten som blir dannet i biogassproduksjonen er et næringsrikt produkt som utgjør 60 % av startmaterialet. Etter biogassproduksjon brukes bioresten som et gjødselprodukt, 25 % som jordforbedring på Vestlandet, og 75 % på kornarealer på Østlandet [20]. Dette fører til langtransport og er et ugunstig alternativ da 30 % av klimagassutslippene i Norge kommer fra transport [21]. I tillegg vil det også føre med seg store kostnader.

Biorest fra avløpsslam har også begrensninger i forhold til bruk. Dette har sammenheng med innholdet av tungmetaller, organiske miljøgifter og bruk av fellingskjemikalier som binder fosforet [22]. Det er også usikkert hvor mye og hvor ofte man får tilføre biorest som gjødsel på kornarealer i fremtiden. Det er derfor viktig å finne alternativer som gjør at mest mulig av slammet kan brukes som en ressurs i kretsløpet og som fører til en sirkulærøkonomi i praksis.

Bioresten er et mulig fornybart råmateriale for hydrotermisk omdanning til biodrivstoff eller kjemikalier, noe som vil kunne gi en stor miljøgevinst da bioresten ellers må deponeres under strenge betingelser. Under denne prosessen fjernes en betydelig del av oksygenet i biomassen. De kjemiske egenskapene til bio-oljen er sterkt avhengig av biomassesammensetningen. Biomasse består av forskjellige komponenter som protein, karbohydrater, og fett hvor hver av dem produserer ulike forbindelser under hydrotermisk omdanning til væske [23]. Forskningsgruppen vår har jobbet mye med hydrotermisk omdanning, mest fokusert på lignin fra plantebiomasse til bio-olje og koks med vann som reaksjonsmedium og maursyre som katalysator og hydrogenonor [24].

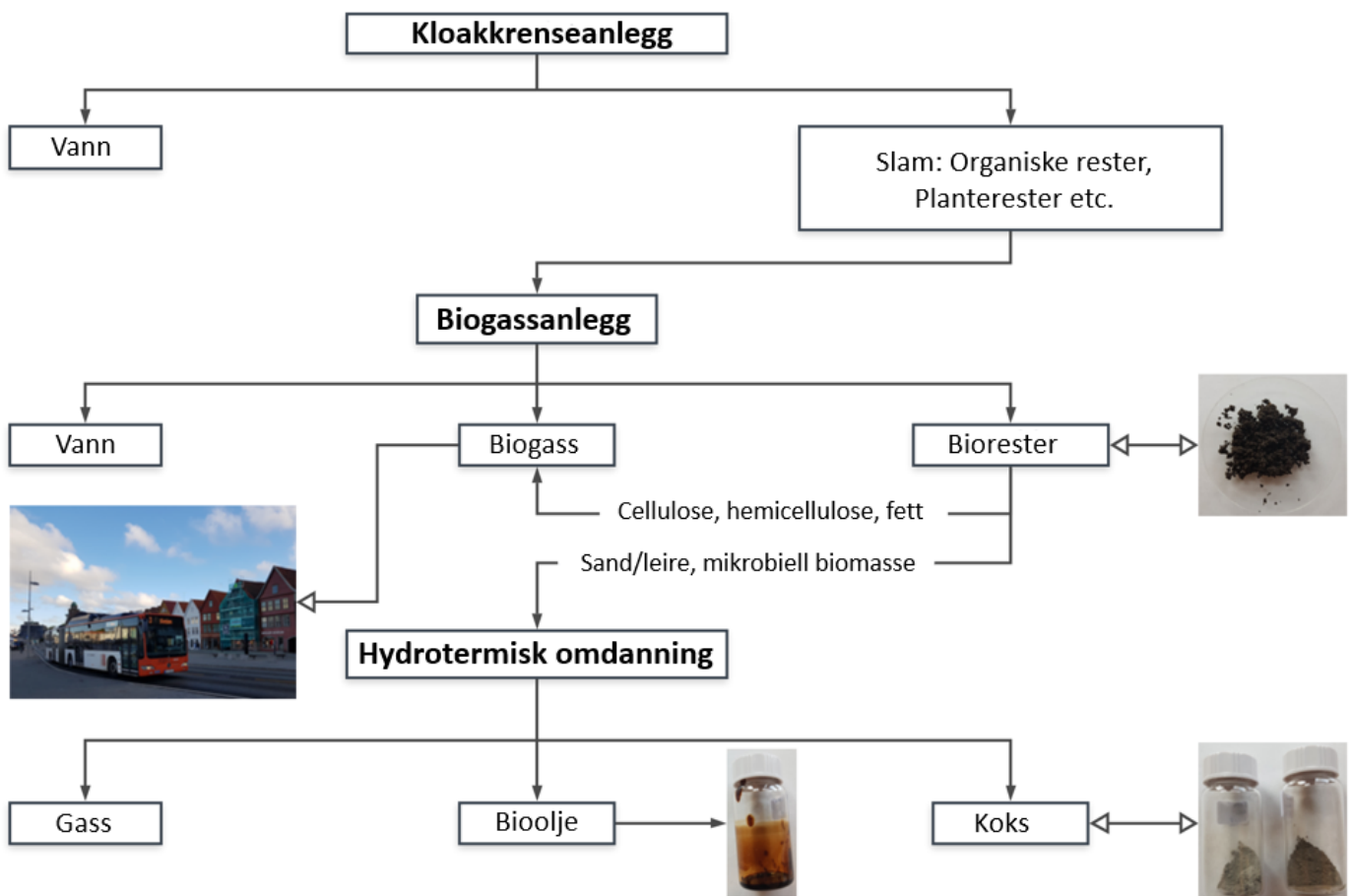
Omdanning av biorest til energi og energiholdige produkter kan utføres ved bruk av ulike metoder. Mange av teknologiene som konverterer biomasse til biodrivstoff krever et tørt råstoff, noe som fører til stort energiforbruk da bioresten må tørkes på forhånd. Biorest har et relativt lavt tørrstoffinnhold, noe som vil si at det inneholder store mengder vann. En av metodene som ikke stiller krav til tørr biomasse er hydrotermisk omdanning til væske, også kalt «Hydrothermal Liquefaction» [25].

Denne oppgaven tar utgangspunkt i forskningen utført i forskningsgruppen, hvor lignin blir konvertert til bioolje ved hydrotermisk omdanning og prosessen «lignin-to-liquid» (LTL) solvolyse, utviklet av Tanja Barth og Mike Kleinert ved Universitet i Bergen [26].

Lignin er den mest stabile polymeren i plantematerialet, mens karbohydrater (polymerer av suktermolekyler) og fett er mye lettere nedbrytbare. Det er dermed sannsynlig at bioresten etter anaerob nedbrytning av slammet inneholder en del lignin, og at de etablerte metodene er godt egnet også til konvertering av biorest. Tidligere undersøkelser på utvalgte organiske avfall har også vist at hydrotermisk omdanning med vann som reaksjonsmedium er effektiv for mange typer avfallsbiomasse, men her er det ikke testet med maursyre som del av systemet [27].

I litteraturen er det få resultater rapportert for HTL av biorest, men en meget relevant artikkel fra april 2018 sammenligner HTL av Primær- og sekundærslam, og biorest fra et anlegg i Vancouver, Canada med to typer algebiomasse. Artikkelen rapporterer et utbytte på 34,4 % olje fra biorest. Forsøkene er gjort i et gjennomstrømmende system med 16 % tørrstoff i vann, uten tilsats av maursyre, i temperaturområdet 332-358 °C. Resultatene vurderes som lovende [25].

En skisse over alle stegene i prosessen fra kloakkrenseanlegget til hydrotermisk omdanning utført i denne oppgaven er vist i figur 1.5.



Figur 1.5: Oversikt over prosessen fra kloakkrenseanlegget til konvertering av biorest ved hydrotermisk omdanning til væske (figur av Stian H.Hegdahl).

1.4.2 Fast fase ekstraksjon

For å finne den beste måten å utnytte bioolje på, er det nødvendig med gode separasjonsmetoder for å få ut fraksjoner som inneholder lignende forbindelser. Hydrokarboner, fettsyrer, fenoler og nitrogenholdige forbindelser er eksempler på slike forbindelser. Det finnes et bredt spekter av metoder og teknikker for separasjon, og metoden avhenger i stor grad av oljens sammensetning og hvilke stoffer som ønskes separert. I denne oppgaven ble fast fase ekstraksjon (SPE) brukt som separasjonsmetode da den gir en rekke viktige fordeler. Den reduserer løsemiddelbruk og eksponering, avfallskostnader og tid for prøveforberedelse [28]. Fast fase ekstraksjon er også den mest brukte metoden for ekstraksjon, endring av løsemidler, opprydding og fraksjonering av organiske forbindelser fra en rekke prøver [29].

2.0 Mål for oppgaven

I denne masteroppgaven blir biorest brukt i hydrotermisk omdanning til biooljer og koks, i et system med vann og maursyre. Betingelsene som blir brukt tar utgangspunkt i forsøk med trevirke og særlig lignin, og er dermed ikke optimalisert for sammensettingen av bioresten, som er kjemisk forskjellig fra trevirke. Målet med oppgaven er å finne betingelser som produserer en bio-olje med høy anvendelighet enten til drivstoff eller for produksjon av kjemikalier.

Det overordnede målet kan deles inn i flere delmål. Først skal det etableres en baselinje av data på direkte konvertering av våt biorest ved betingelsene som er optimalisert for lignin med vann som reaksjonsmedium og maursyre som katalysator og hydrogenonor. Deretter skal forskjellen i biooljene knyttet til årstidsvariasjoner i bioresten undersøkes. I tillegg skal effekten av mengden vann som reaksjonsmedium undersøkes i samarbeid med masterstudent Maiken Lyssand Ødegaard. Betingelsene skal videre optimaliseres med hensyn på temperatur, fyllingsgrad, maursyre og katalysator for å oppnå et maksimalt oljeutbytte.

Mengden av produktutbytte og kjemisk sammensetning undersøkes for å vurdere effekten av de ulike faktorene. For å vurdere beste strategi for utnytting av bioresten brukes analysemetoder som elementanalyse og IR for olje og koks, og GC-MS for analyse av sammensetning av oljen. Det var også ønskelig å finne et system for å separere de polare forbindelsene i biooljene fra de upolare ved hjelp av fast fase ekstrahering (SPE). Fraksjonene som produseres analyseres ved hjelp av IR og GC-MS.

3.0 Forsøksplanlegging

Denne masteroppgaven ble delt inn i tre ulike forsøksserier hvor hver av seriene har et ulikt fokus. Forsøksserie 1 består av innledende forsøk for å etablere prosedyren med biorest som råstoff. Det ble utført en temperaturserie for å se på sammenhengen mellom temperatur og oljeutbytte, og påvirkningen av mengden vann som reaksjonsmedium. For å undersøke effekten av tilsatt vann ble forsøksserien sammenlignet med pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann, utført av masterstudent Maiken Lyssand Ødegaard.

Forsøksserie 2 hadde like forsøksbetingelser som forsøksserie 1, men det ble i denne serien brukt et råstoff mottatt fra en annen årstid. I denne forsøksserien var fokuset å etablere prosedyren med denne bioresten og undersøke eventuelle årstidsvariasjoner.

I forsøksserie 3 ble det satt opp en rekke eksperimenter i en eksperimentell design hvor sammenhengen mellom temperatur, fyllingsgrad, maursyre og katalysator i HTL-prosessen blir undersøkt nærmere.

3.1 Design og optimalisering av kjemiske analyser

For å kunne planlegge forsøk på en systematisk måte finnes det ulike verktøy som kan benyttes. Forsøksplanlegging eller eksperimentell design er planlegging av forsøk for å unngå tilfeldige resultat. For å lykkes i arbeidet med en eksperimentell design må det lages en detaljert plan for eksperimentene slik at de inneholder den informasjonen man er ute etter.

For hvert eksperiment finnes det mange ulike variabler som kan ha innvirkning på resultatet. Variablene er ofte avhengig av hverandre og forsøksplanlegging er derfor en god metode for å undersøke flere variabler om gangen.

Før planen kan settes opp er det viktig å definere målet med eksperimentet. Alle potensielt viktige variabler må identifiseres, og deretter må det bestemmes et nødvendig antall eksperimenter slik at påvirkningen fra de ulike variablene blir kjent. Til slutt må det velges en type design som er godt egnet for eksperimentene som skal utføres.

3.1.1 Fullstendig faktoriell design

I faktoriell design blir sammenhengen mellom eksperimentelle variabler, faktorer og interaksjonseffekter studert nærmere. Et mål med designen er å kunne utføre eksperimentene på en slik måte at variasjonen i resultatene kan koples til variasjonen i variablene.

I en faktoriell design blir hver variabel undersøkt på faste nivåer. Dersom kombinasjonen av k variabler skal undersøkes ved r nivå vil dette gi r^k eksperimenter. Et eksempel kan være en design med seks variabler som gir en $2^6 = 64$ eksperimenter. Nivået på faktorene er gitt som – (minus) for lavt nivå og + (pluss) for høyt nivå. Det kan også inkluderes et senterpunktforsøk hvor alle variablene er satt midt mellom lavt og høyt nivå.

Designen vil inneholde alle mulige kombinasjoner av de eksperimentelle variablene. Denne type forsøksdesign blir ofte brukt når det er fire eller færre variabler som skal undersøkes nærmere [30].

3.1.2 Fraksjonell faktoriell design

I en fullstendig faktoriell design vil tallet på eksperimenter øke kraftig dersom tallet på variabler øker. Om man ønsker å undersøke $k=7$ variabler ved hjelp av en fullstendig faktoriell design vil dette gi 128 eksperimenter. Mange variabler vil derfor resultere i mange flere eksperimenter dersom en fullstendig faktoriell design blir brukt.

For å velge ut et representativt utvalg av eksperimenter fra en slik design vil en fraksjonell faktoriell design være nyttig. En fraksjonell design på 2 nivåer skrives som 2^{k-p} forsøk hvor k er antall variabler og p er størrelsen på fraksjonen. Størrelsen på fraksjonen vil påvirke antall mulige effekter å estimere, og selvfølgelig antall eksperimenter som trengs. Dersom det kun er hovedeffektene som skal bestemmes så er det tilstrekkelig å utføre 4 eksperimenter for å undersøke 3 variabler, 8 eksperimenter for 7 variabler, 16 eksperimenter for 15 variabler osv. [30]. I denne oppgaven ble fire variabler studert i en 2^{4-1} fraksjonell faktoriell design.

3.2 Forsøksserie 1 – Innledende forsøk med tilsatt vann som reaksjonsmedium

Forsøksserie 1 gikk ut på å etablere en baselinje av data på direkte konvertering av våt biorest mottatt mars 2018, under betingelser som er optimalisert for lignin. Vann ble brukt som reaksjonsmedium og maursyre som katalysator og hydrogendonor.

Det ble parallelt utført to forsøksserier ved ulike temperaturer fra 280 °C til 380 °C og 2 timer i ovn. I forsøksserie 1 ble vann tilsatt som reaksjonsmedium, mens pilotserie 1 MLØ var uten tilsatt vann. De to seriene ble sammenlignet for å kunne undersøke effekten av tilsatt vann som reaksjonsmedium.

Tabell 3.1: Oversikt over reaksjonsbetingelsene i forsøksserie 1 med tilsatt vann.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Vann [g]	HCOOH [g]	Biorest [g]
F1#1a/280°C	2	280	2,5	1,2	4,047
F1#1b/280°C	2	280	2,5	1,2	4,156
F1#2/300°C	2	300	2,5	1,2	4,015
F1#3/320°C	2	320	2,5	1,2	4,022
F1#4/340°C	2	340	2,5	1,2	4,081
F1#5/360°C	2	360	2,5	1,2	4,035
F1#6/380°C	2'	380	2,5	1,2	3,988

Pilotserie 1 MLØ ble utført av en annen masterstudent i forskningsgruppen, Maiken Lyssand Ødegaard. Tall og verdier vist i tabell 3.2 er gjengitt med tillatelse.

Tabell 3.2: Oversikt over reaksjonsbetingelsene i pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	HCOOH, [g]	Biorest [g]
1.P1.280	2	280	1,2	4,011
2.P1.300	2	280	1,2	4,000
3.P1.320	2	280	1,2	4,089
4.P1.340	2	280	1,2	4,078
5.P1.360	2	280	1,2	4,011
6.P1.380	2	280	1,2	4,046
7.P1.280	2	280	1,2	3,955

3.3 Forsøksserie 2 – Sammenhengen mellom årstidsvariasjon i biorest og oljeutbytte

I forsøksserie 2 ble det utført fire forsøk og en parallell ved samme betingelser som forsøksserie 1, men i denne serien ble det brukt en biorest fra en annen årstid (november 2018). Målet med denne forsøksserien var å undersøke om årstidsvariasjonen i bioresten hadde påvirkning på oljeutbytte.

Tabell 3.3: Oversikt over reaksjonsbetingelsene i forsøksserie 2 med tilsatt vann.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Vann [g]	HCOOH [g]	Biorest [g]
F2#1a/320°C	2	320 °C	2,5	1,2	4,021
F2#1b/320°C	2	320 °C	2,5	1,2	4,035
F2#2/340°C	2	340 °C	2,5	1,2	4,040
F2#3/360°C	2	360 °C	2,5	1,2	4,005
F2#4/380°C	2	380 °C	2,5	1,2	4,010

Tilsatt vann ble også brukt som reaksjonsmedium i denne forsøksserien for å kunne bekrefte observasjoner i forsøksserie 1, og for å bestemme om vann skulle tilsettes i videre forsøksserier. Serien ble derfor sammenlignet med pilotserie 2 MLØ uten tilsatt vann, utført av masterstudent Maiken Lyssand Ødegaard. Verdiene i tabell 3.4 er gjengitt med tillatelse.

Tabell 3.4: Oversikt over reaksjonsbetingelsene i pilotserie 2 MLØ uten tilsatt vann.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	HCOOH, [g]	Biorest [g]
1.P2.320	2	320	1,2	3,997
2.P2.340	2	340	1,2	4,182
3.P2.360	2	360	1,2	4,010
4.P2.380	2	380	1,2	4,201
5.P2.320	2	320	1,2	4,114
6.P2.380	2	380	1,2	4,175

3.4 Forsøksserie 3 – Optimalisering av HTL-prosessen for biorest

For å kunne optimere betingelsene og vurdere beste strategi for utnytting av bioresten ble forsøksserie 3 satt opp ved hjelp av en 2^{4-1} fraksjonell faktoriell design.

I denne serien skulle effekten av temperatur, fyllingsgrad, maursyre og katalysator (Pd/C) testes for å forbedre utbytter og sammensetning av produktene. Det ble testet med 340 °C (+1) og 280 °C (-1), 8,0 (+) eller 4,0 (-) gram biorest, med (+) eller uten (-) maursyre og med (+) eller uten (-) katalysator. Den eksperimentelle planen besto av 8 forsøk + to paralleller og er vist i tabell 3.5.

Tabell 3.5: Oversikt over den eksperimentelle planen i forsøksserie 3.

Eksperiment	Temperatur	Fyllingsgrad	Maursyre	Katalysator
F3#1/----	-1	-1	-1	-1
F3#2/+---	+1	-1	-1	+1
F3#3/-++	-1	+1	-1	+1
F3#4/+--	+1	+1	-1	-1
F3#5a/--++	-1	-1	+1	+1
F3#6a/+--	+1	-1	+1	-1
F3#7/-++	-1	+1	+1	-1
F3/#8/++++	+1	+1	+1	+1
F3#5b/--++	-1	-1	+1	+1
F3#6b/+--	+1	-1	+1	-1

Det ble også utført tre forsøk utenom forsøkene satt opp i den eksperimentelle planen. Forsøkene var duplikatforsøk av forsøket med det høyeste oljeutbytte. Reaksjonsbetingelsene fra forsøkene i forsøksserie 3 er vist i tabell 3.6. Navngivning av forsøkene i denne forsøksserien tar utgangspunkt i variablene i tabell 3.5. Et eksempel er eksperiment F3#1/---- som hadde lav temperatur, lav fyllingsgrad, ingen maursyre og ingen katalysator.

Tabell 3.6: Oversikt over reaksjonsbetingelsene i forsøksserie 3.

Eksperiment	Tid [timer]	Biorest [g]	Vann [g] *	HCOOH [g]	Kat [g]	Total [g]
F3#1/----	2	4,0060	1,0	-	-	5,006
F3#2/+--+	2	4,0712	1,0	-	0,2032	5,2744
F3#3/-++	2	8,0085	1,0	-	0,398	9,4065
F3#4/++--	2	7,9113	1,0	-	-	8,9113
F3#5a/--++	2	4,0263	-	1,2	0,216	5,4423
F3#6a/++-	2	4,0265	-	1,2	-	5,2265
F3#7/-++-	2	8,0955	-	1,2	-	9,2955
F3/#8/++++	2	8,0893	-	1,2	0,3984	9,6877
F3#5b/--++	2	4,0585	-	1,2	0,216	5,4745
F3#6b/++-	2	3,9961	-	1,2	-	5,1961
F3#6c/++-	2	4,0462	-	1,2	-	5,2462
F3#6d/++-	2	3,9998	-	1,2	-	5,1998
F3#6e/++-	2	4,0106	-	1,2	-	5,2106

*I eksperimentene uten tilsatt maursyre ble det tilsatt vann for å opprettholde et konstant volum

4.0 Metode

4.1 Biorest og materialer

I alle forsøkene ble det brukt biorest mottatt fra Bergen Kommune sitt biogass anlegg i Rådalen. I forsøksserie 1 ble det brukt en biorest fra mars 2018, og i forsøksserie 2 og 3 en biorest fra november 2018. Bioresten fra mars 2018 hadde TS på 28,2 % og bioresten mottatt november hadde TS på 28,9 %.



Figur 4.1: Viser bioresten mottatt fra biogass anlegget i Rådalen november 2018.

4.2 HTL-Konvertering

Alle forsøkene ble utført i en 25 ml 4742-reaktor fra Parr Instrument Company. Reaktoren er laget av rustfritt stål og kan brukes ved et maks trykk på 585 bar ved 350 °C eller 125 bar ved maks temperatur på 540 °C.

Reaktoren som ble brukt består av tre hoveddeler, bunn, topp og et topplokk som vist i figur 4.2. Før toppen ble montert på bunnen ble forpakningen med grafitt ring smurt med smøreljen WD-40 for å lettere kunne løsne topp fra bunn etter oppvarming. Etter at topp var plassert i riktige spor på bunn ble de 7 skruene skrudd igjen i et bestemt mønster ved hjelp av et skrujern.



Figur 4.2: Viser de tre hoveddelene i reaktoren. Fra venstre vises topp, bunn og topplokk.

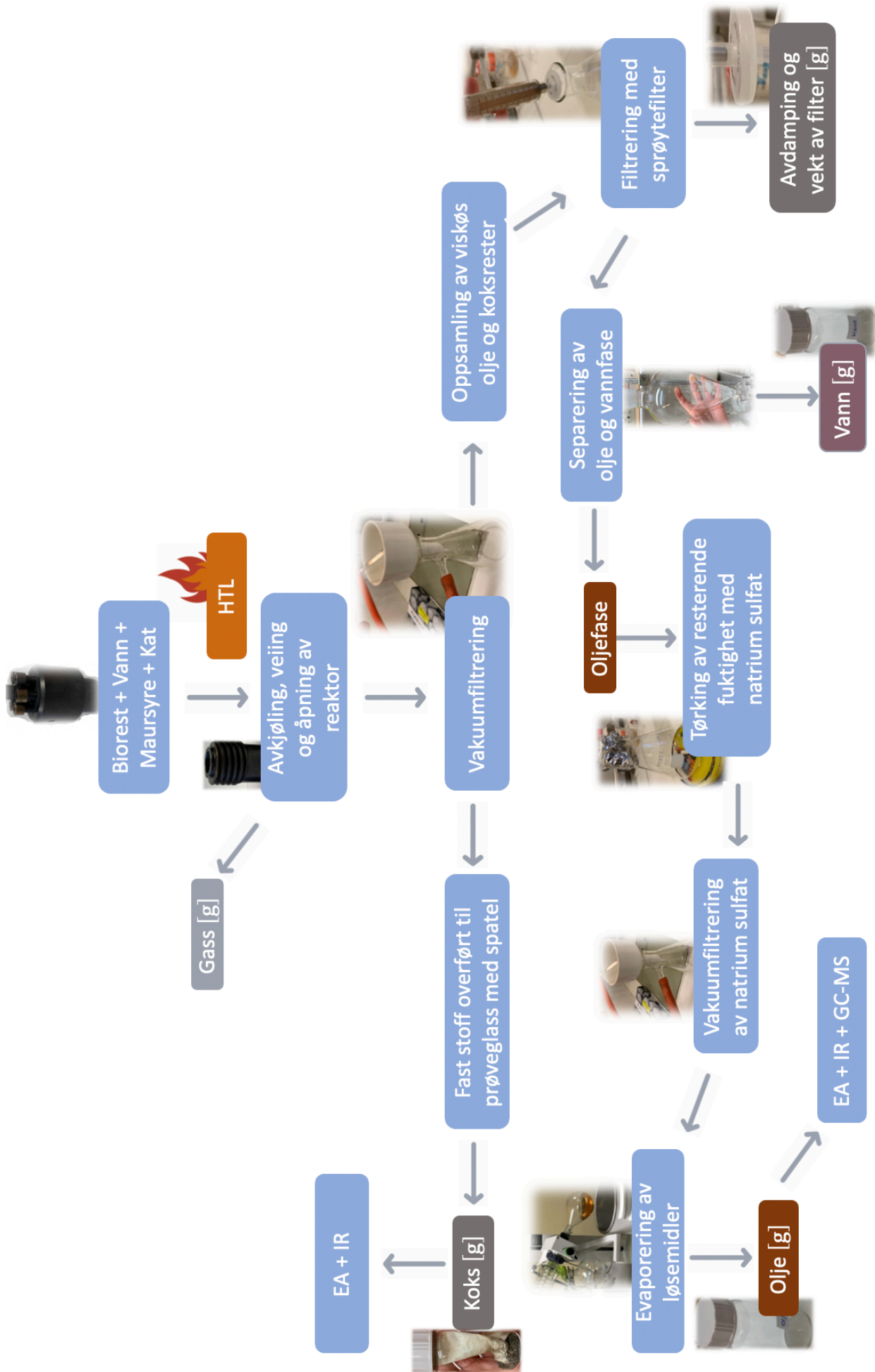
Våt biorest og katalysator ble veid inn og tilsatt reaktoren før maursyre og vann ble tilsatt ved hjelp av automatpipette. Etter tilsetningen av komponentene ble reaktoren lukket, veid og satt inn i en forvarmet ovn ved en bestemt temperatur.

Etter 2 timer i ovn ble reaktoren tatt ut ved hjelp av en klypetang, og satt på en steinplate for nedkjøling over natten. Etter avkjøling ble reaktoren veid for å kontrollere at det ikke hadde oppstått lekkasje. Deretter ble reaktoren åpnet forsiktig og satt i avtrekkskap for utslipp av gass. Reaktoren ble så veid igjen for å undersøke mengde produsert gass.

Produktet i reaktoren var en blanding av olje, koks og vann. Blandingen ble tilsatt en Buchner trakt og filtrert ved hjelp av vakuum og løsemiddelet EtAc:THF. Koksen ble samlet i et filter som ble tilsatt et prøveglass ved hjelp av en pinsett. Prøveglasset med filterpapir og koks ble satt til avdamping og til slutt veid for å beregne mengde koks.

Løsningen ble videre filtrert igjennom en glass-sprøyte med filter for å fjerne resterende koksrester. Etter fjerning av all koks ble løsningen tilsatt en skilletrakt for å separere vann og olje-fase. Vannfasen ble tilsatt et prøveglass og veid. Oljefasen ble satt på tørking og omrøring med natriumsulfat i en time for å fjerne mulige resterende vanndråper.

Etter tørking i en time ble saltet filtrert bort ved vakuumfiltrering og løsningen ble deretter satt på rotavapor i 45 minutter ved 40 °C og 200 mbar for avdamping av løsemiddel. Etter avdamping ble den viskøse oljeløsningen tilsatt et prøveglass og avdampet i avtrekk over natten for å sikre at alt løsemiddelet var avdampet. Til slutt ble prøveglass med olje veid og lagret ved 4 °C før videre analysering. Figur 4.3 viser prosedyren for opparbeiding av biooljer med bilder tatt fra arbeidet.



Figur 4.3: Flytdiagram av prosedyre for opparbeiding av bioolje.

Utrekninger fra HTL-prosessen

Produktutbyttene for de ulike eksperimentene ble veid og det ble gjort ulike beregninger ut fra vekten i gram. De ulike beregninger og begrepene er definert her.

Koks er et begrep som blir brukt om den faste fasen som gjenvinnes etter reaksjonen. Koksen kan inneholde produsert koks, ikke-konvertert biorest, katalysatorrester, aske og rester fra filteret etter opparbeidingen. Koksutbytte fra reaksjonene ble beregnet på to ulike måter. «Koks utbytte %» ble beregnet ut fra andel tørr biorest, og koks DAF % ble beregnet ut fra andel organisk materiale av tørrstoff i biorest. Mengden katalysator som ble tilsatt reaksjonen ved start har blitt trukket fra i beregningene.

Væskefasen blir delt inn i to faser, en vannfase og en organisk fase. Vanngjenvinning i prosessen blir beregnet som mengden vann samlet i prosessen uttrykt som prosent av vanninnhold i bioresten og totalmengden tilsatt vann. For den organiske fasen er «Olje utbytte %» beregnet ut fra andel tørr biorest og «Olje DAF %» er beregnet ut fra andel organisk materiale av tørrstoff i biorest.

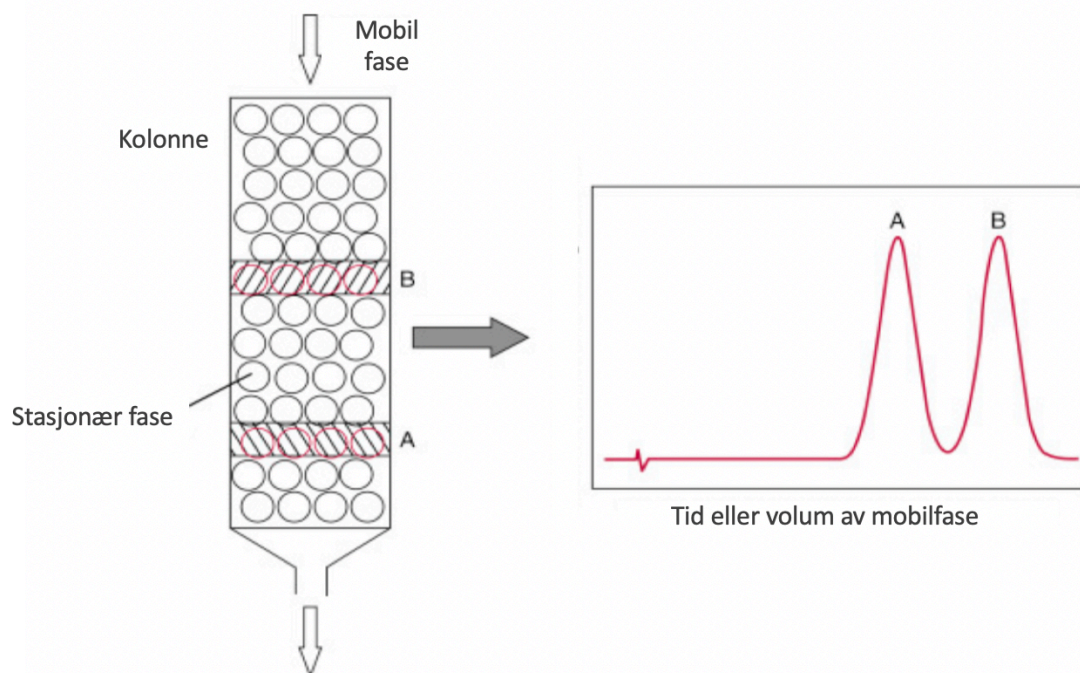
Gassen som blir dannet i prosessen blir beregnet som mengden produsert gass i reaktoren uttrykt som prosent av totalmengden tilsatte reaktanter. Dette forteller hvor mye av reaktantene biorest, vann, maursyre og katalysator som omgjøres til gass i løpet av reaksjonen.

Massebalansen er beregnet som den totale mengden av de veide produktene (gass, koks, organisk fase og vannfase) uttrykt som prosent av den totale mengden tilsatte reaktanter (biorest, maursyre, vann og katalysator).

4.3 Kromatografi

Kromatografi er den mest brukte separasjonsteknikken i kjemiske laboratorier. Det er samlenavnet på en stor gruppe av separasjons- og analysemetoder som er basert på prinsippet at stoffene som skal separeres fordeler seg mellom to faser, en mobil fase og en stasjonær fase [31].

Separasjon av stoffer i en prøve skyldes forskjeller i stoffenes kjemiske og fysiske egenskaper. Dette gjør at de holdes mer eller mindre tilbake på stasjonærfase når prøven transporteres med mobilfase gjennom kolonnen. Det finnes mange forskjellige kromatografiske metoder som gjør det mulig å separere og bestemme stoffer. Den stasjonære fasen kan være et fast stoff eller en væske, og den mobile fasen en gass, væske eller superkritisk fluid [32]. De generelle komponentene i et kromatografisk system er vist i figur 4.4.



Figur 4.4: Figur som viser generelle komponenter i et kromatografisk system. Viser her bruk av en kolonne for å separere to kjemikalier, A og B (figuren er modifisert fra originalen) [33].

Kromatografiske analyser kan deles inn i kvalitative og kvantitative analyser. I kvalitative analyser identifiseres stoffene, og i kvantitative bestemmes det mengde stoff. Det er viktig at effektiviteten er høy for utstyret man benytter, slik at man får klare smale toppen som er enkle å skille fra hverandre.

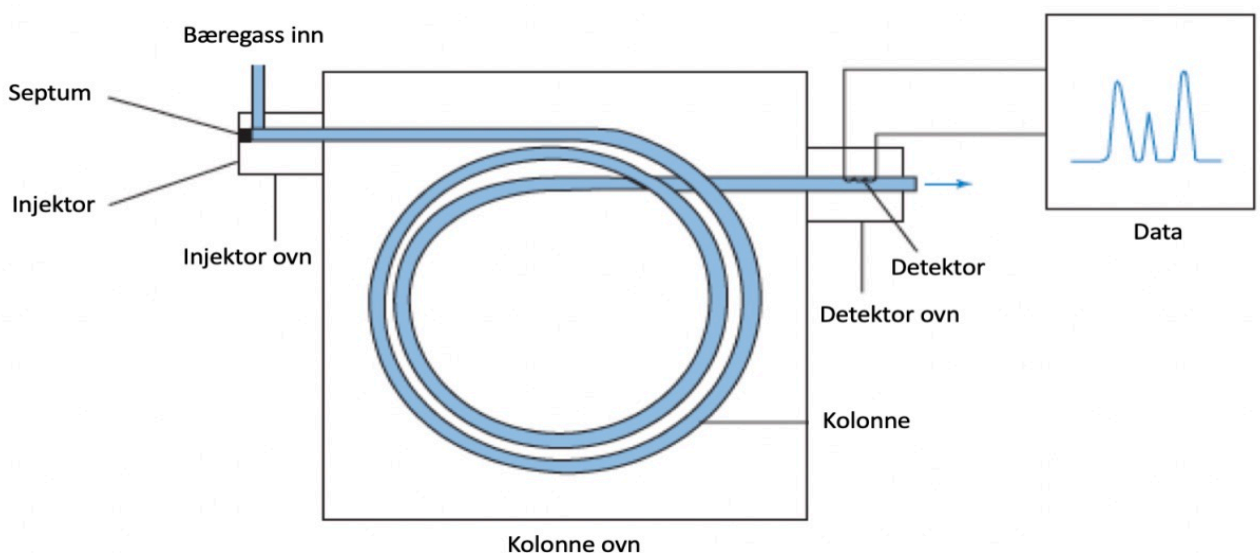
4.3.1 GC-MS

Gasskromatografi blir brukt for separasjon og analyse av flyktige komponenter. Metoden kombinerer analysehastighet, høy oppløsning, utmerkede kvantitative resultater og moderate kostnader [34].

En gasskromatograf kan videre koples til et massespektrometer. Massespektrometer er en av de vanligste detektorene i gasskromatografi og Miller beskriver den som den som gir mest informasjon. Detektoren krever kun små mengder av prøve, er sensitiv og kan gi både kvalitativ og kvantitativ informasjon [35]. I dag er GC-MS en viktig del av de fleste analytiske laboratorier.

Den mobile fasen, også kalt bæregass i gasskromatografi, er ofte inerte gasser som nitrogen, helium eller hydrogen, der helium er den vanligste. Bæregassens primære hensikt er å frakte flyktige stoffer gjennom kolonnen uten å reagere med prøven eller stasjonær fase.

Gasskromatografiske analyser er ofte automatiserte. De er koblet til en datamaskin som styrer injeksjon av prøvene, separasjonen av stoffene og bearbeidelsen av dataene. Et bestemt volum av prøven injiseres gjennom septum og transporteres videre til et forvarmet prøvekammer hvor analytten fordamper. Bæregassen tar med seg prøven inn på kolonnen hvor komponentene i prøven separeres. Separasjonen av forbindelsene i analytten blir påvirket av hvor løselig de er i stasjonærfase, hvor flyktige de er, og hvilke temperaturprogram som blir benyttet [31]. Prøven ankommer tilslutt detektoren hvor prøven blir analysert. Signalet blir vist på et display som topper i et kromatogram. En skjematisk skisse av en gasskromatograf er vist i figur 4.5.



Figur 4.5: Skjematisk skisse over en gasskromatograf (Figuren er modifisert fra originalen) [36].

Eksperimentelt

GC instrumentet som ble brukt var en Agilent Technologies 7890A med automatisk prøvetaker og MS detektoren var en Agilent 5977A MSD. Kolonnen var en upolar 30 m HP-5ms med en indre diameter på 250 μm og en tykkelse på 0,25 μm produsert av Agilent Technologies. Helium ble brukt som bæregass.

Bioljene og fraksjon 2 fra fast fase ekstraksjon ble silylert før analyse. Dette gjør at hydroksy gruppen i forbindelsen erstattes med silyl grupper som er mindre polare og gir mulighet for analyse i GC. Fraksjon 1 fra fast fase ekstraksjon ble analysert ved GC-MS uten silylering da komponentene i løsningen var mindre polare.

Det ble brukt to ulike program for GC-MS-analyse. Programmet Hilde3.1_11min ble brukt for de silylerte prøvene, og programmet Stian_Hegdahl ble brukt for de ikke-silylerte prøvene.

Oppbyggingen til de to programmene er beskrevet i tabell 4.1 og 4.2.

Tabell 4.1: GC-MS temperaturprogram Hilde3.1_11min.

	Økning [°C/min]	Temperatur [°C]	Hold tid [min]
Start		40	5
1	6	73	5
2	6	280	0
3	40	300	5

Tabell 4.2: GC-MS temperaturprogram Stian_Hegdahl.

	Økning [°C/min]	Temperatur [°C]	Hold tid [min]
Start		50	2
1	10	200	0
2	20	300	5

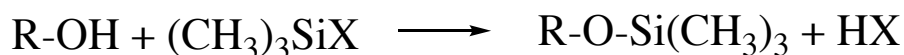
For å identifisere de ulike forbindelsene ble spektrene sammenlignet med spektre fra standarder fra et forbindelsesbibliotek i Xcalibur, NIST 2. For hvert søk vil NIST biblioteket gjøre en sammenligning og gi ulike forbindelser som matcher søket. Hvert resultat viser strukturen og sannsynligheten til resultatet. Det er derfor viktig at resultatene fra søket gjennomgås for å kontrollere strukturen og sannsynligheten for den. I denne oppgaven ble det bestemt at et gjennomsnitt på 20 av de mest intense toppene skulle analyseres, gitt at de hadde en sannsynlighet på minst 50 %.

Silylering

Silylering har vært mye brukt spesielt for bestemmelse av polare forbindelser med lav flyktighet. Ved silylering oppnås flyktige og termisk stabile forbindelser, noe som gjør dem bedre egnet til GC-MS analyse. Det blir brukt ulike silyleringsreagenser for derivatisering av hydroksylgruppen. Et eksempel på et slikt reagens er BSTFA som blir brukt på grunn av dens evne til å raskt reagere med forskjellige hydroksylforbindelser ved moderate betingelser [37].

Oljeprøvene ble silylert ved å veie inn 10 mg av oljeprøve til et prøveglass sammen med 3 ml intern standard blanding (0,01 mg ml⁻¹ heksadekan i 90:10 EtAc:THF). 1 ml av den tillagede prøven ble overført til et GC-glass og 150 µl pyridin og 150 µl BSTFA ble tilsatt. GC-glasset ble varmet opp til 70 °C i 30 min før den ble avkjølt til romtemperatur

0,5 ml av den silylerte prøven ble så overført til et nytt GC-glass og tilsatt 0,5 ml pentan. GC-glasset ble deretter lukket og lagret i kjøleskap over natten før den ble filtrert gjennom 0,2 µl sprøyte filter før GC-MS analyse.



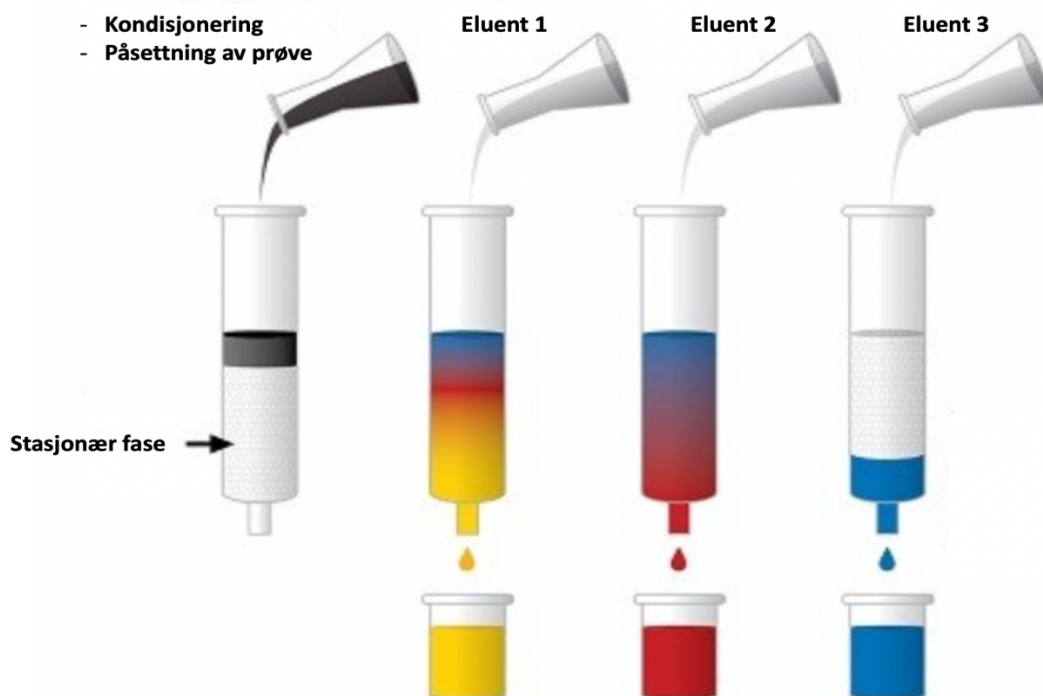
Figur 4.6: Oversikt over en generell silylering reaksjon. Silylering av polare forbindelser resulterer i trialkylsilylderivater som har redusert polaritet og forbedret stabilitet.

4.3.2 Fast fase ekstraksjon (SPE)

Fast fase ekstraksjon er en kromatografisk separasjonsmetode som blir brukt i prøveopparbeiding for å rense, isolere og konsentrere stoff i en væske. Metoden baserer seg på interaksjoner mellom stoffene og evnen til å binde seg til det faste stoffet i kolonnen, også kalt sorbenten.

En vellykket separasjon er avhengig av at stoffene har forskjellig grad av affinitet til sorbenten, og at interaksjonen mellom sorbenten og stoffet er reversibel. Stoffene som har lavest affinitet, beveger seg hurtigere enn de som har større affinitet til adsorpsjonsmidlet [31].

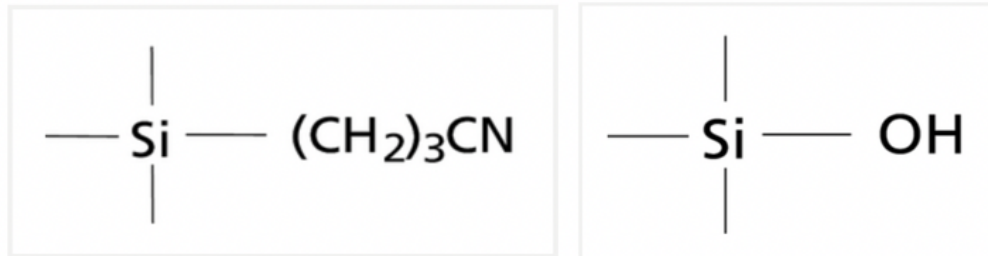
I separasjon av oljer velges vanligvis normalfase separasjon. I normalfase SPE blir det brukt en kolonne med høy til moderat polaritet, en polar sorbent og eluenter med stigende polaritet. Når stoffer skal separeres med fast fase ekstraksjon må det først og fremst velges en sorbent som adsorberer de polare forbindelsene. Deretter velges et løsemiddel som kan eluere ut de upolare forbindelsene og et annet løsemiddel for å eluere de polare forbindelsene. For å sikre en god separasjon er det viktig at løsemidlene som blir brukt er løselige med hverandre. En oversikt over ulike komponenter i et fast fase ekstraksjonssystem er vist i figur 4.7.



Figur 4.7: Illustrasjon over en generell elueringsprosess. Starter med kondisjonering av kolonnen og påsetting av prøve, før ulike komponenter i løsningen elueres ut ved bruk av ulike eluenter. Figuren er modifisert fra Waters [38].

Eksperimentelt

I denne oppgaven ble det ekstrahert med SPE kolonner for og først separere ulike standarder med ulik grad av polaritet, før hver og en av bioolje ble separert. For separasjon av standarder ble det brukt en 6 ml kolonne av typen Discovery DSC-CN med silika partikler dekket med cyanopropylsilan. For oljeprøvene ble det brukt en 3 ml kolonne av typen Discovery DSC-Si. Begge kolonnene er fra Sigma Aldrich og materialet er vist i figur 4.8.



Figur 4.8: Kjemisk struktur av DSC-CN kolonne materialet til venstre, og DSC-Si kolonne materialet til høyre [39] [40].

Det ble brukt en fast fase ekstraksjons boks som er en forseglet boks hvor forsøkene gjennomføres ved å senke trykket inne i boksen ved hjelp av en vakuumpumpe. Prøveglassene for de ulike fraksjonene plasseres under ventilene hvor strømningsraten gjennom kolonnen kan reguleres. Ventilene ble justert til å ha en drypprate på ca. 0,5 ml/min, som gir en optimal elueringsfront. Serien av mobil fase eluenter velges ut fra sammensetningen til standarder og olje og kan justeres for ønsket grad av separasjon.

Et ønske var å finne et løsemiddelsystem som kunne separere polare forbindelser fra mindre polare forbindelser i biooljene. Det ble derfor valgt ut fem standarder med ulik grad av polaritet som skulle undersøkes nærmere med fast fase ekstraksjon (tabell 4.3). Først ble de fem individuelle standardene kjørt med SPE for å bekrefte hvilke av de fire fraksjonene standardene havnet i. Videre ble de fem standardene blandet i en standardløsning og fast fase ekstraksjon av denne ble utført. Løsemiddelsystemene som ble brukt besto av tilsammen fire ulike eluenter med økende grad av polaritet.

Tabell 4.3: Oversikt over standardene brukt for fast fase ekstraksjon.

Standard	Mengde [g]
Heksadekan	0,1083
Etylbenzen	0,1036
Stearinsyre	0,1021
Guaiakol	0,1069
Sykloheksanol	0,0978

For biooljene ble det brukt et annet løsemiddelsystem beskrevet i artikkelen skrevet av Sandra Lage et al [41]. Før bio-oljen ble tilsatt kolonnen ble 0,001 g løst i 100 µl DCM. Kolonnen ble så kondisjonert med første eluent, før hele prøven ble tilsatt kolonnen. Hver enkelt eluent ble eluert gjennom kolonnen til den bestemte mengden eluent var oppbrukt. Når kolonnen var tom for eluent, ble den flyttet videre til neste ventil på boksen, og den neste eluenten tilsettes. Dette blir gjentatt til alle eluentene er oppbrukt. For at eluentene skal trekkes gjennom kolonnen blir det brukt en vannstrålepumpe som er med på å skape undertrykk i SPE boksen. Fraksjonene ble samlet i to prøveglass og løsemiddelet ble dampet av etter eluering for å kunne beregne massen til de fraksjonerte forbindelsene.



Figur 4.9: Oversikt over SPE oppsettet med kolonner. Bildet viser fast fase ekstraksjon av tre forskjellige oljeprøver.

For å vurdere effekten av de ulike løsemiddelsystemene så ble fraksjonene fra forsøkene med standarder analysert ved hjelp av IR. Fraksjonene fra fast fase ekstraksjon på biooljene ble analysert ved hjelp av GC-MS.

4.4 Multivariat analyse

Multivariat analyse er en statistisk teknikk som involverer observasjon og analyse av flere variabler samtidig. I denne oppgaven ble forsøkene i forsøksserie 3 analysert ved hjelp av to ulike multivariate analysemetoder, PCA og PLS. Metodene ble brukt for å se på korrelasjonen mellom variablene og responsene.

4.4.1 Prinsippal komponentanalyse (PCA)

Prinsippal komponentanalyse er en viktig matematisk metode som kan brukes til å komprimere store datamengder og har fått stor betydning innen mange grener i kjemometrien [42]. Metoden kan brukes for å bygge en modell av hvordan fysiske og kjemiske systemer oppfører seg.

Store datamengder kan være svært vanskelig å håndtere, men det har vist seg at de aller fleste matriser kan komprimeres ved hjelp av PCA [43]. I praksis har det vist seg at antall variabler kan reduseres fra mange hundre til noen relativt få uten å miste noe vesentlig informasjon i datamaterialet [42].

Datakompresjon er viktig av flere grunner. En av årsakene er at mennesker kun kan forholde seg til en avgrenset mengde fenomener eller dimensjoner av gangen. Ved å redusere datamateriale blir tolkningen av resultatene lettere, og sammenhenger og ulikheter mellom prøver og variabler kan undersøkes. En annen viktig årsak til at datasett blir komprimert er at de ofte er kolineære, noe som vil si at det er høy korrelasjon mellom variablene. Den høye korrelasjonen mellom variablene gjør det vanskelig å bruke dataene som de er i andre sammenhenger som for eksempel regresjon. [44]

Når data skal tolkes er det ønskelig å beskrive den systematiske variasjonen i dataene ved hjelp av så få latente variabler som mulig, og å fremstille de grafisk i lett tolkbare plot. I PCA blir de latente variablene kalt for prinsippalkomponenter (PCer). Den første prinsippalkomponenten (PC1) er lineærkombinasjonen av de opprinnelige variablene som forklarer mest mulig av variansen i datamatriksen. Deretter blir informasjonen forklart ved hjelp av PC1 fjernet, og PC2 ekstraheres. PC2 er den vektoren som forklarer mest mulig av variansen som PC1 ikke kan forklare. Restvariansen er den vektoren PC3 som forklarer. Man kan fortsette å ekstrahere PCer inntil den øvre grensen som er lik rangen til den opprinnelige matrisen. Det vil ikke være interessant å ekstrahere alle PCene da poenget med en PCA er å redusere tallet på variabler [44].

For å tolke datasett i PCA og fremstille de grafisk benyttes skårplot, ladningsplot og biplot. I et skårplot er PC1 og PC2 aksene. Dette plotet viser hvordan forsøkene henger sammen ved å se på responsene. Dersom forsøkene ligger nær hverandre i et skårplot viser dette likhet mellom dem [42]. Et ladningsplot er plottet på samme måte som et skårplot, men her er det variablene som blir tolket. Variablene som har liten innvirkning på responsene vil ligge nær origo i koordinatsystemet [30]. Et biplot er en kombinasjon av både ladning- og skårplotet, og viser sammenhengen mellom objekter og variabler.

4.4.2 Delvis minste kvadraters metode (PLS)

PLS regresjon er et nyttig verktøy for å finne systematiske variasjoner innen og mellom ulike datasett (X,Y). Analysen kan hjelpe med å trekke ut den informasjonen i X som samsvarer mest mulig med informasjonen i Y [44].

I PLS kan kvantitative sammenhenger mellom blokker av variabler bestemmes. For eksempel mellom en blokk med deskripsjonsdata for en serie med reaksjonssystem, en X-blokk, og en Y-blokk med responsdata som er målte på disse systemene. Fra den kvantitative relasjonen mellom blokkene, er det mulig å legge predikere forventede responser for et nytt system [30].

Modellen kan også brukes til å finne forholdene (x) som gir en bestemt ønsket Y-profil. En stor fordel med PLS-metoden er at resultatene kan evalueres grafisk i ulike plott. For å kunne se om modellene er gode kan korrelasjonskoeffisienten til predikert mot målt verdi brukes. Når korrelasjonskoeffisienten $R=1$ vil dette si at modellen skildrer systemet perfekt. Korrelasjonen mellom variabler og responser kan også finnes ved PLS.

4.5 FT-IR

Infrarød spektroskopi er en av de vanligste og mest brukte spektroskopiske teknikkene. Analysemetoden blir brukt for identifisering av organiske forbindelser, strukturbestemmelser og kvantitativ analyse av blandinger i alle deler av kjemien [45].

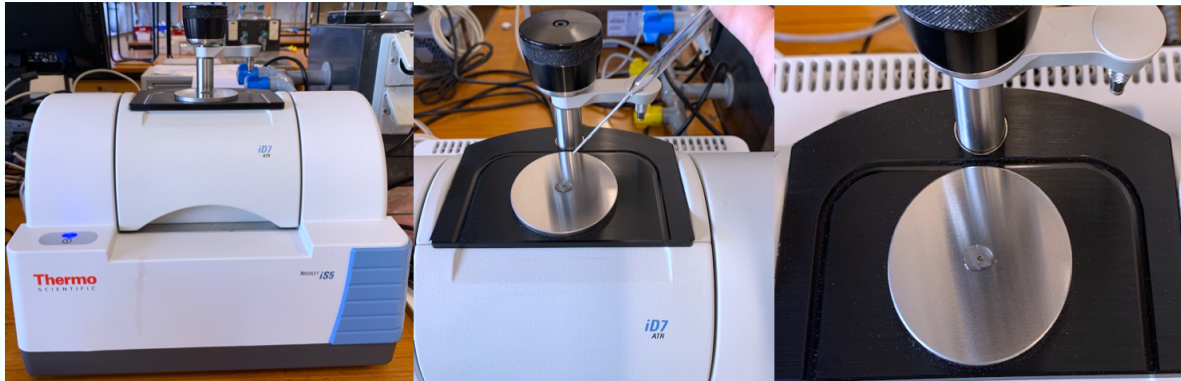
Nesten hvilken som helst komponent med kovalente bindinger, enten de er organisk eller uorganisk, absorberer forskjellige frekvenser av elektromagnetisk stråling i det infrarøde område av det elektromagnetiske spekteret. Infrarød (IR)-stråling ligger i frekvensområde like under synlig lys, som strekker seg fra 400-800 nm og har kortere bølgelengder enn de som er assosiert med mikrobølger som er lenger enn 1 mm. I kjemiske analyser er det særlig interesse for den vibrerende delen av infrarød regionen, som vil si bølgelengder mellom 2,5 μm og 25 μm [46].

Når infrarød energi føres gjennom en prøve av en organisk forbindelse, blir absorpsjonsbånd observert. Posisjonen til disse IR-absorpsjonsbåndene er korrelerte med typer kjemiske bindinger som kan gi nøkkelinformasjon om arten av funksjonelle grupper i prøven [47]. Hvert molekyl har et karakteristisk spektrum og metoden egner seg derfor til å identifisere tilstedeværelse eller fravær av enkle funksjonelle grupper.

Et molekyl identifiseres ved å sammenligne absorpsjonstoppene med referanse verdier av ulike funksjonelle grupper. Absorpsjonen av ulike bånd som for eksempel, N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C=C, er funnet i bestemte posisjoner av den infrarøde regionen [46]. I et IR- spekter plottes energi målt som frekvens eller bølgelengde langs den horisontale aksens, og intensiteten av absorpsjonen plottes langs den vertikale aksens.

4.5.1 Eksperimentelt

Ft-IR instrumentet som ble brukt var en Nicolet Protege 460 fra Thermo electron corporation med programvaren OMNIC 7.3. Det ble brukt en ATR målcelle og standard transmittans måleutstyr. Spektrofotometeret målte en %reflektans fra 4000 til 650 cm^{-1} og tar opp 32 skann per spekter.



Figur 4.10: Oversikt over Ft-IR instrumentet brukt til analyse av standarder, bio-oljer og koksprøver.

Det ble utført IR-analyse av både bioolje- og koksprøvene. I tillegg ble analyseteknikken brukt for å vurdere løsemiddelsystemene i fast fase ekstraksjon. For biooljene og fraksjonene ble det plassert en dråpe på krystallen (figur 4.10), mens det for koksen ble plassert et fint pulver slik at spektrene kunne tas opp. Mellom hver prøve ble det vasket med løsemiddelet EtAc:THF.

Tolkningen av IR-spekter går ut på å finne igjen funksjonelle grupper. Spektrene som ble tatt opp ble tolket etter tabell 4.4.

Tabell 4.4: Oversikt over bølgetall for ulike kjemiske grupper kopiert fra Introduction to Spectroscopy av Pavia et al. [46].

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

Pavia et al. (2015), "Introduction to Spectroscopy"

4.6 Elementanalyse

Elementanalyse bestemmer innholdet av karbon, hydrogen, nitrogen og oksygen. Resultatene fra elementanalysen gir vektprosenten av karbon, hydrogen og nitrogen og den resterende masse til prøven antas å være oksygen og aske. Ut fra resultatene beregnes H/C og (O+N)/C forholdene i oljen. H/C og (O+N)/C forholdene forteller noe om graden av endring i oljen etter oppvarming. Oljen kan da sammenlignes med råmaterialet og tradisjonelle fossile oljer.

4.6.1 Eksperimentelt

En liten del av råstoffet, oljen eller koksen, ca. 5 mg ble tilsatt en tinnsylinder ved hjelp av et kapillarrør. Råstoffet ble malt i morter før det ble tilsatt. Tynnsylinderen med prøven ble veid og pakket sammen før den ble lukket. Sylinderen med prøven ble tilsatt en oppvarmet keramikk digel og deretter forbrent. Tinnkapselen smelter og prøven fordampes på grunn av varmen. Oksygen blir så tilført systemet og prøven forbrennes fullstendig. Fra denne forbrenningen dannes CO_2 , H_2O og NO_2 som blir transportert med en bæregass til en detektor som kan skille stoffene fra hverandre. Basert på data fra detektoren og prøvenes innveide masse, blir vekten av de ulike elementene i prøven beregnet.

Opparbeidingen for elementanalysen ble utført av u.t men selve elementanalysen av råstoffet, oljeprøver og koksprøver ble utført av overingeniør Inger Johanne Fjellanger på Kjemisk institutt ved Universitet i Bergen.

5.0 Resultater

Dette kapitlet gir en fremstilling av resultatene fra de ulike forsøksseriene gjennomført. Resultatene blir fremstilt i tabeller og grafisk gjennom stolpe- og punktdiagram. Det vil bli vist diagrammer fra den multivariate analysen og elementanalysen. Noen representative kromatogrammer og IR-spektre vil også bli vist. Kromatogrammer og IR-spektre som ikke er vist her er lagt som vedlegg.

De tre forsøksseriene gjennomført skiller seg fra hverandre i forhold til tilsatte komponenter. Mengdene tilsatte komponenter i hver forsøksserie er vist i tabell 5.1.

Tabell 5.1: Oversikt over mengder komponenter tilsatt reaktor i de ulike forsøksseriene.

Forsøksserie	Biorest [g]	Vann [g]	Maursyre [g]	Katalysator [g]
1	4,0	2,5	1,2	-
2	4,0	2,5	1,2	-
3	4,0/8,0	0/1,0	0/1,2	0,0/0,2/0,4

Råstoffet tilsatt i alle seriene hadde et tørrstoffinnhold på 28,2-28,9 %. Ved tilsetting av 4,0 g biorest i forsøksserie 1 forventes det at 2,87 g av bioresten består av vann.

5.1 Forsøksserie 1 – Innledende forsøk med tilsatt vann som reaksjonsmedium

I forsøksserie 1 ble det utført totalt syv forsøk for å etablere metoden. Det ble brukt 4,0 g våt biorest (mars), 1,2 g HCOOH og 2,5 g vann, ved ulike temperaturer fra 280 °C til 380 °C og 2 timer i ovn. Sammenhengen mellom temperatur og oljeutbytte ble studert og effekten av tilsatt vann som reaksjonsmedium ble undersøkt ved å sammenligne serien med pilotserie 1 MLØ utført av Maiken Lyssand Ødegaard.

Det ble også utført en del flere eksperimenter hvor det oppsto diverse utfordringer med reaktoren som gjorde at forsøkene ble forkastet under opparbeidingen. Resultatene av disse er derfor ikke presentert.

5.1.1 Olje, koks og gassutbytte

Produktene fra forsøkene besto av gass, koks, og en væskefase. Væskefasen bestod av to faser, en mørk brun organisk fase og en klar vannfase. PH verdien av vannfasen ble målt til 4 ved hjelp av pH-papir. Hovedresultatene fra forsøkene i forsøksserie 1 er presentert i tabell 5.2, mens de fullstendige resultatene er gitt i Vedlegg 1.1. En forklaring av utregningene i tabellen kan finnes under «utregninger i HTL-prosessen» i kapittel 4.2.

Tabell 5.2: Oversikt over resultater fra forsøksserie 1 med 2,5 gram tilsatt vann som reaksjonsmedium.

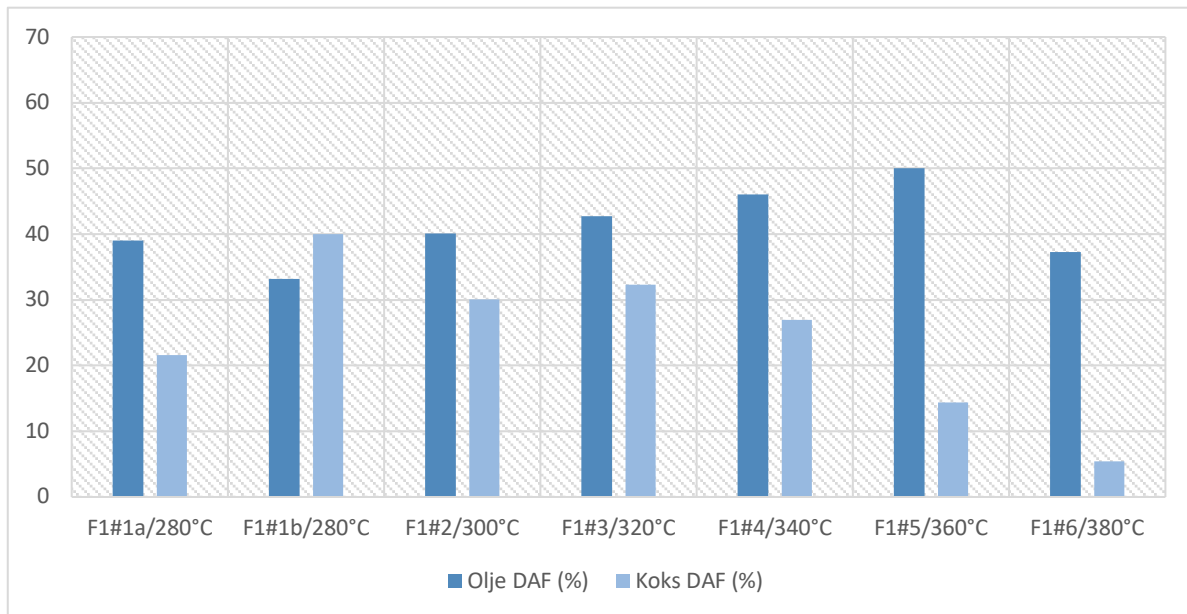
Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Olje utbytte [%]	Koks utbytte [%]	Olje DAF [%]	Koks DAF [%]	Total utbytte [%]	Total DAF [%]
F1#1a/280°C	2	280	23,9	51,9	39,0	21,6	75,8	60,6
F1#1b/280°C	2	280	20,3	63,2	33,1	40,0	83,5	73,1
F1#2/300°C	2	300	24,6	57,1	40,1	30,0	81,7	70,1
F1#3/320°C	2	320	26,2	58,5	42,7	32,3	84,7	75,1
F1#4/340°C	2	340	28,2	55,2	45,9	27,0	83,4	72,9
F1#5/360°C	2	360	30,7	47,5	50,0	14,4	98,2	64,4
F1#6/380°C	2	380	22,9	42,0	37,3	5,4	64,9	42,7

I tabell 5.3 er gassutbytte beregnet som produsert gass uttrykt som prosent av totalmengden tilsatte reaktanter. Det er også blitt beregnet hvor mye vann som blir gjenvunnet og en massebalanse for hvert av forsøkene.

Tabell 5.3: Oversikt over gassutbytte, vanngjenvinning og massebalanse for forsøkene i forsøksserie 1.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Gass utbytte [%]	Vanngjenvinning [%]	Masse balanse [%]
F1#1a/280°C	2	280	12,0	47,01	56,9
F1#1b/280°C	2	280	11,5	3,41	23,9
F1#2/300°C	2	300	14,3	3,32	28,6
F1#3/320°C	2	320	14,2	0,08	26,8
F1#4/340°C	2	340	14,1	14,42	36,5
F1#5/360°C	2	360	15,5	18,82	40,2
F1#6/380°C	2	380	15,6	35,52	49,9

For å illustrere forskjeller i olje- og koksutbytte fra forsøkene ved ulike temperaturer er resultatene fremstilt grafisk i et stolpediagram (figur 5.1).



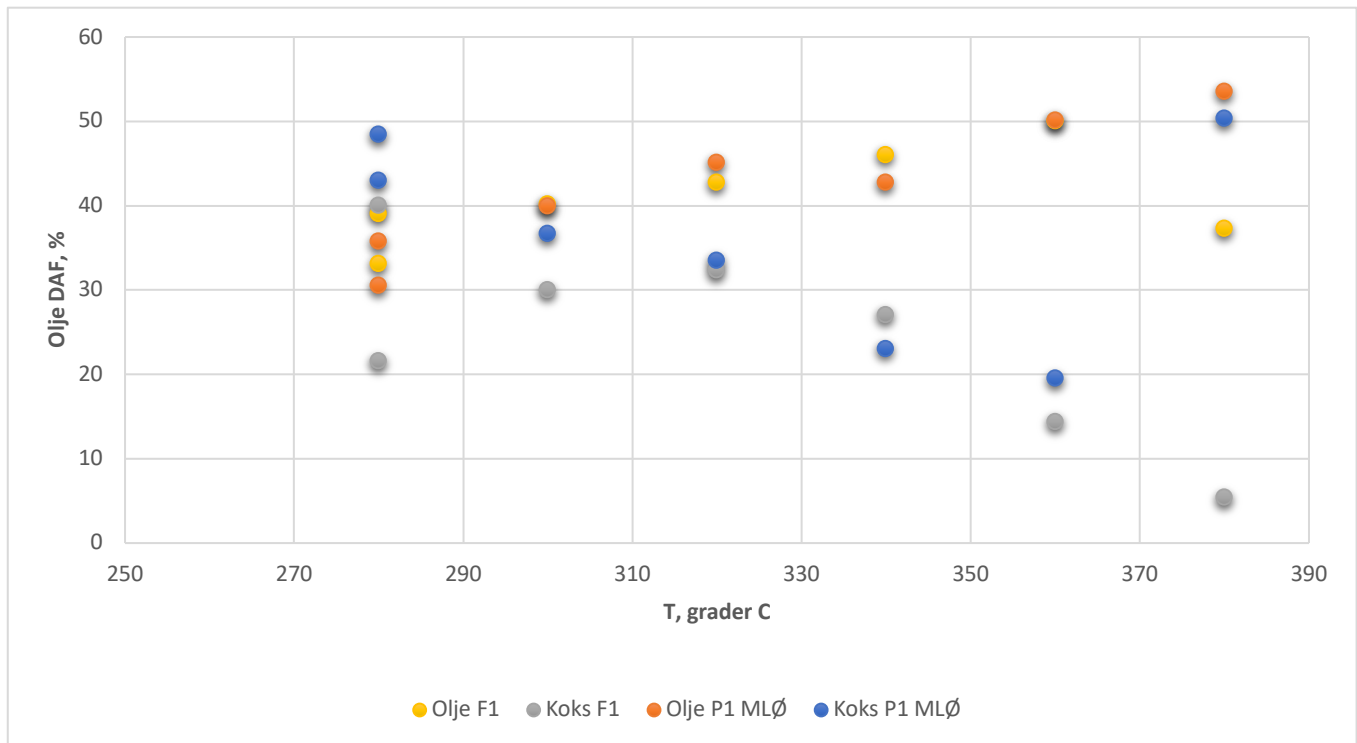
Figur 5.1: Grafisk fremstilling av olje- og koksutbytte for forsøkene i forsøksserie 1.

Forsøksserie 1 ble utført parallelt med pilotserie 1 MLØ som hadde like betingelser, men uten ekstra vann tilsatt. Resultatene fra pilotserie 1 MLØ er gjengitt med tillatelse fra masterstudent Maiken Lyssand Ødegaard og er oppgitt i tabell 5.4.

Tabell 5.4: Oversikt over resultater fra pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann utført av Maiken Lyssand Ødegaard.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Olje DAF [%]	Koks DAF [%]
1.P1.280	2	280	35,7	42,9
2.P1.300	2	300	39,9	36,7
3.P1.320	2	320	45,1	33,5
4.P1.340	2	340	42,7	23,0
5.P1.360	2	360	50,1	19,5
6.P1.380	2	380	53,5	50,3
7.P1.280	2	280	30,5	48,4

Sammenligningen av resultatene for olje- og koksutbytte fra Forsøksserie 1 og pilotserie 1 MLØ er grafisk fremstilt i figur 5.2.



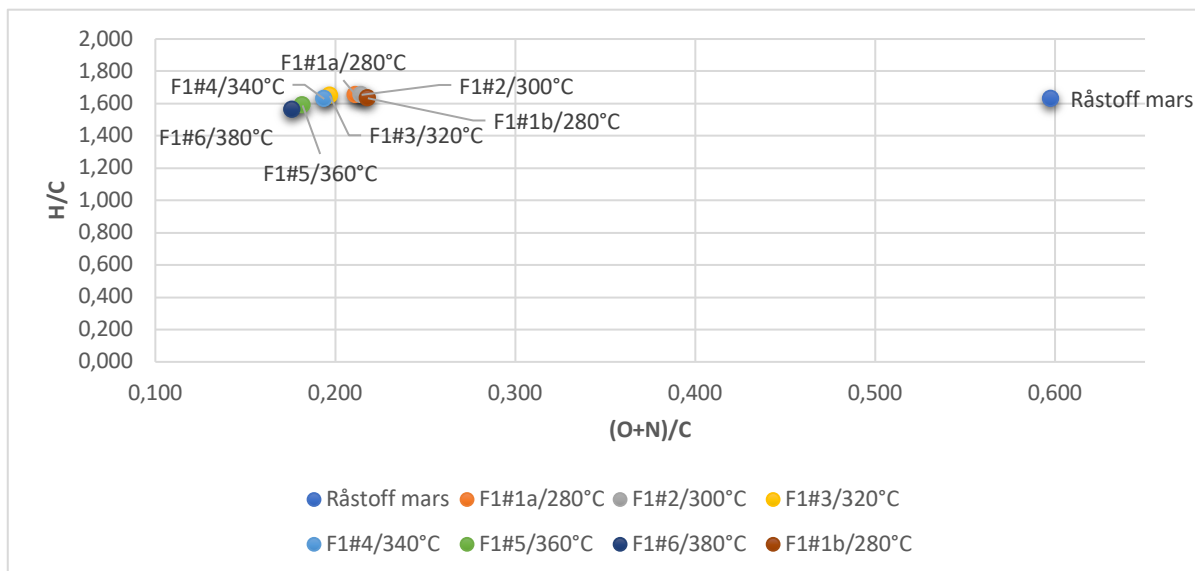
Figur 5.2: Grafisk fremstilling av olje- og koksutbytte i forsøksserie 1 og pilotserie 1 MLØ utført ved temperaturer fra 280-380 °C.

5.1.2 Elementanalyse

Det ble utført elementanalyse av alle olje- og koksprøvene fra de syv eksperimentene i forsøksserie 1. For hver olje- og koksprøve ble det forberedt to paralleller for analyse. Resultatene fra analysen ble brukt til å beregne mol av hydrogen, karbon, nitrogen og oksygen (vedlegg 1.2). I tillegg har det blitt utført elementanalyse av bioresten mottatt i mars 2018 som vist i tabell 5.5. Resultatene for elementanalysen av oljeprøvene er fremstilt i et van Krevelen diagram i figur 5.3.

Tabell 5.5: Elementsammensetning og beregnet H/C, O/C og (O+N)/C ratio for råstoff mottatt i mars 2018.

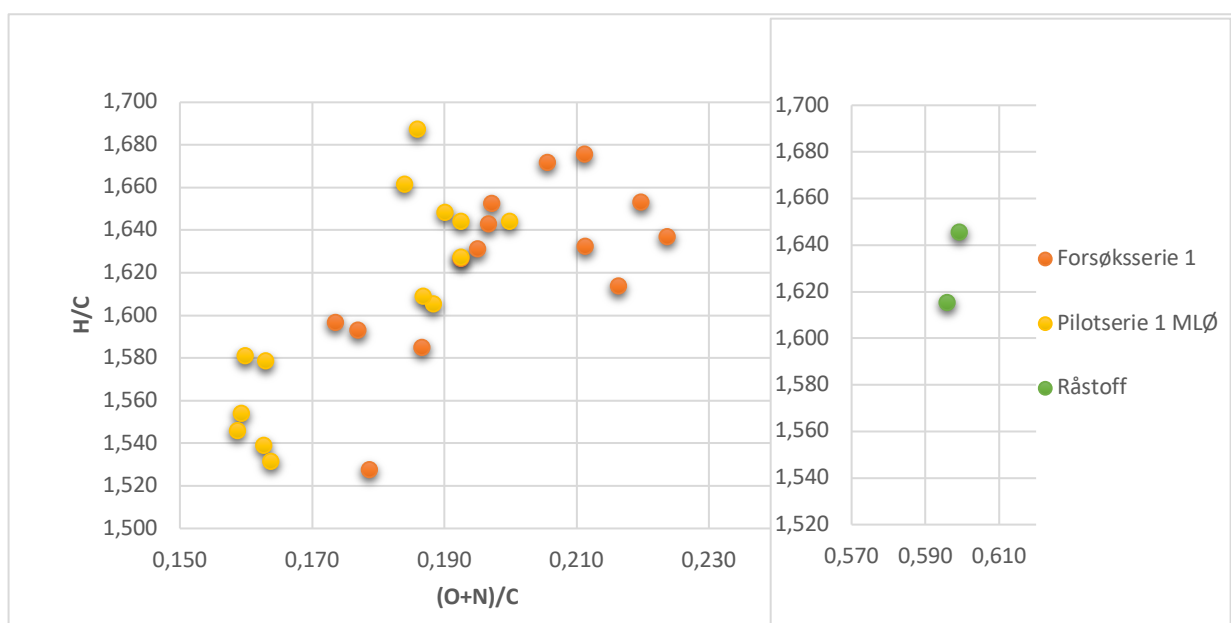
Innhold (vekt %)					Molratio			Askeinnhold (vekt %)
N	C	S	H	O	H/C	O/C	(O+N)/C	
3,280	31,924	0,054	4,368	50,661	1,630	0,510	0,598	38,7



Figur 5.3: Van Krevelen diagram av oljeprøvene og råstoffet i forsøksserie 1. Elementforholdene er beregnet ut fra antall mol H, C, N og O.

Oljen produsert ved 380 °C hadde den laveste (O+N)/C-ratioen på 0,176, mens oljen produsert ved 280 °C hadde den høyeste H/C ratioen på 1,654.

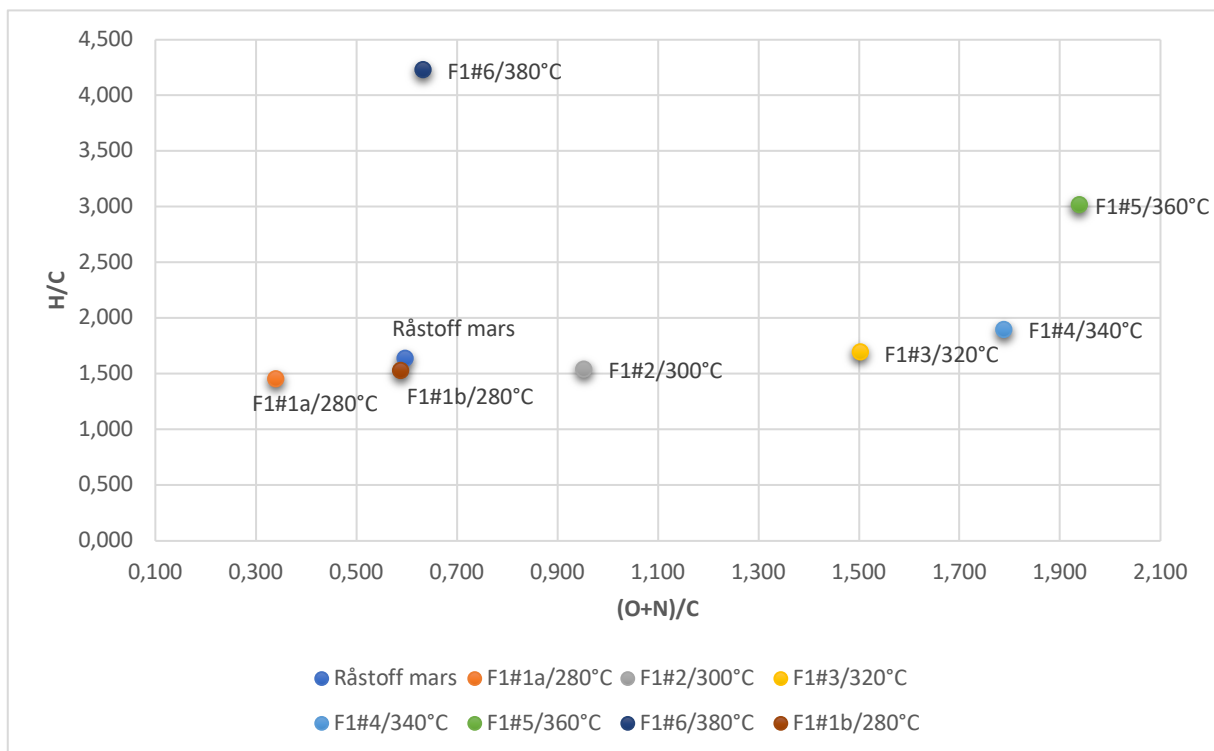
Effekten av tilsatt vann som reaksjonsmedium ble undersøkt ved å se på sammensetningen av biooljene. En sammenligning av resultatene fra elementanalysen for forsøksserie 1 og pilotserie 1 MLØ er presentert i et van Krevelen diagram i figur 5.4.



Figur 5.4: Van Krevelen diagram av oljeprøvene i forsøksserie 1 med tilsatt vann og pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann. Alle parallellene fra elementanalysen for hvert av forsøkene er vist i plottet. Plottet inkluderer også elementanalysen av råstoffet biorest fra mars.

Oljen produsert i pilotserie 1 MLØ hadde noe lavere (O+N)/C forhold enn oljene produsert i forsøksserie 1 med gjennomsnittsverdier på 0,178 og 0,199.

I elementanalysen måler instrumentet masseprosenten for N, C, S og H, og den resterende masseprosenten antas å være O. Det antas at alt det uorganiske fra bioresten vil havne i koksen og i beregningene fra elementanalysen av koksen er alt det uorganiske blitt trukket fra. Elementanalysen for koksen fra forsøksserie 1 er presentert i et van Krevelen diagram i figur 5.5.



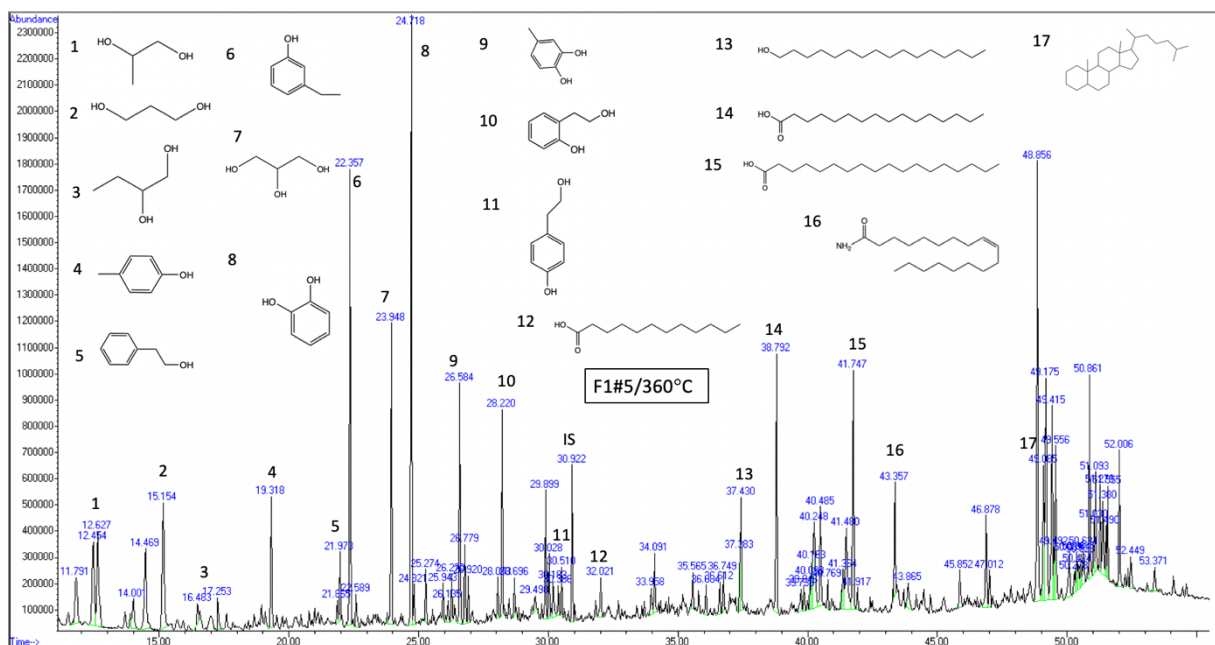
Figur 5.5: Van Krevelen diagram av koksprøvene fra forsøksserie 1. Plottet inkluderer også elementanalysen av råstoffet biorest fra mars.

5.1.3 Kvalitativ analyse (GC-MS)

Det ble utført flere GC-MS analyser av oljeprøvene i forsøksserie 1. Heksadekan ble brukt som indre standard (IS) og ulike konsentrasjoner av denne ble testet, 2 µg/L og 1 µg/L. Kromatogrammene viste seg å ha for dårlig separerte toppen som gjorde det vanskelig å analysere videre. Disse kromatogrammene er derfor ikke tatt med i denne oppgaven. Bakgrunnen for de dårlige separerte toppene var den høye polariteten til komponentene. Det ble derfor bestemt at prøvene skulle silyleres før GC-MS analyse.

De syv kromatogrammene i denne serien inneholdt mange topper og det ble derfor bestemt at det skulle settes en grense for hvor grundig hvert kromatogram skulle undersøkes. De 20 toppene med høyest intensitet skulle undersøkes nærmere, og det ble også satt et krav til minimum 50 % sannsynlighet fra NIST biblioteket. Med de to kravene vil analysen kunne gi en oversikt over produktene med høyest intensitet og sannsynlighet, men det vil også føre til at en stor del av komponentene i oljen ikke vil bli identifisert.

Figur 5.6 viser kromatogrammet tatt opp av oljen produsert ved 2 timer og 360 °C. Toppene som er analysert er nummerert med tilhørende forbindelse satt direkte inn i kromatogrammet.



Figur 5.6: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 2 timer og 360 °C i forsøksserie 1.

Det ser ut til at de identifiserte forbindelsene i kromatogrammene er tilnærmet de samme, med noen unntak. Identiske strukturer hadde ulike sannsynligheter i de ulike kromatogrammene, noe som gjør at de er noe ulike. En oversikt over identifiserte forbindelser med retensjonstid og tilstedeværelse i de ulike forsøkene er vist i tabell 5.6. GC-MS kromatogrammene for oljeprøvene i forsøksserie 1 er vist i vedlegg 1.3.

Tabell 5.6: Oversikt over identifiserte forbindelser og tilstedeværelse i de ulike forsøkene i forsøksserie 1.

Forbindelse	Retensjonstid [min]						
	F1#1a/280 °C	F1#1b/28 0°C	F1#2/300 °C	F1#3/320 °C	F1#4/340 °C	F1#5/360 °C	F1#6/380 °C
Heksadekan (IS)	30,922	30,922	30,921	30,921	30,922	30,922	30,920
1,2-Propandiol	12,458	12,428	12,459	12,436	12,444	12,454	12,453
Fenol	-	14,436	-	-	-	-	14,470
1,3-Propandiol	15,173	15,129	15,177	15,147	14,149	15,154	15,155
1,2-Butandiol	-	16,460	-	16,476	16,479	16,483	16,480
2-Hydroksybutansyre	18,906	18,911	18,915	-	-	-	-
4-Metylfenol	-	-	-	-	-	19,318	19,319
3-Hydroksypropansyre	-	-	-	19,529	19,536	-	-
2-Fenyletanol	-	-	-	-	-	21,973	21,974
2-Metoksyfenol	22,036	22,040	-	-	-	-	-
3-Etylfenol	-	-	22,353	22,351	22,354	22,357	22,357
4-Hydroksybutansyre	-	-	-	22,584	22,586	-	-
1,2,3-Propantriol	23,947	23,949	23,952	23,950	23,949	23,948	23,948
1,2-dihydroksybenzen	24,711	24,713	24,717	24,712	24,717	24,718	24,714
4-Metylbenzen-1,2-diol	26,579	26,580	26,580	26,578	26,582	26,584	26,583
2-(2-Hydroksyetyl)fenol	28,217	28,217	28,218	28,217	28,219	28,220	28,217
4-(2-Hydroksyetyl)fenol	30,509	-	30,510	30,509	30,510	30,510	-
Dodekansyre	32,023	32,018	32,022	32,020	32,019	32,021	32,018
Tetradekansyre	-	35,564	-	-	-	-	-
Pentadekansyre	36,751	-	36,750	36,749	-	-	-
Heksadekan-1-ol	37,431	37,428	37,429	37,429	37,429	37,430	37,429
Palmitinsyre	38,794	38,791	38,792	38,790	38,789	38,792	38,792
Heptadekansyre	-	-	39,741	-	-	-	-
Oktadekan-1-ol	40,486	-	40,485	-	-	-	-
Stearinsyre	41,749	41,742	41,746	41,745	41,744	41,747	41,746
(Z)-9-oktadekanamid	43,359	43,361	43,357	43,354	43,355	43,357	43,358
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)hexadecahydro-1H-cyclopenta(a)phenanthrene	-	-	-	-	-	49,085	49,085
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene	49,412	-	49,413	49,413	49,414	-	-
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	52,348	52,346	52,345	-	-	-	-
17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,13-dimethylhexadecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	53,362	53,359	-	-	-	-	-
17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,12-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	54,456	54,454	54,451	-	-	-	-

5.2 Forsøksserie 2 - Sammenhengen mellom årstidsvariasjon i biorest og oljeutbytte

I forsøksserie 2 ble det utført fire forsøk + et duplikatforsøk. I alle forsøkene ble det brukt 4,0 g våt biorest (november), 1,2 g HCOOH og 2,5 vann, ved ulike temperaturer fra 320 °C til 380 °C og 2 timer i ovn.

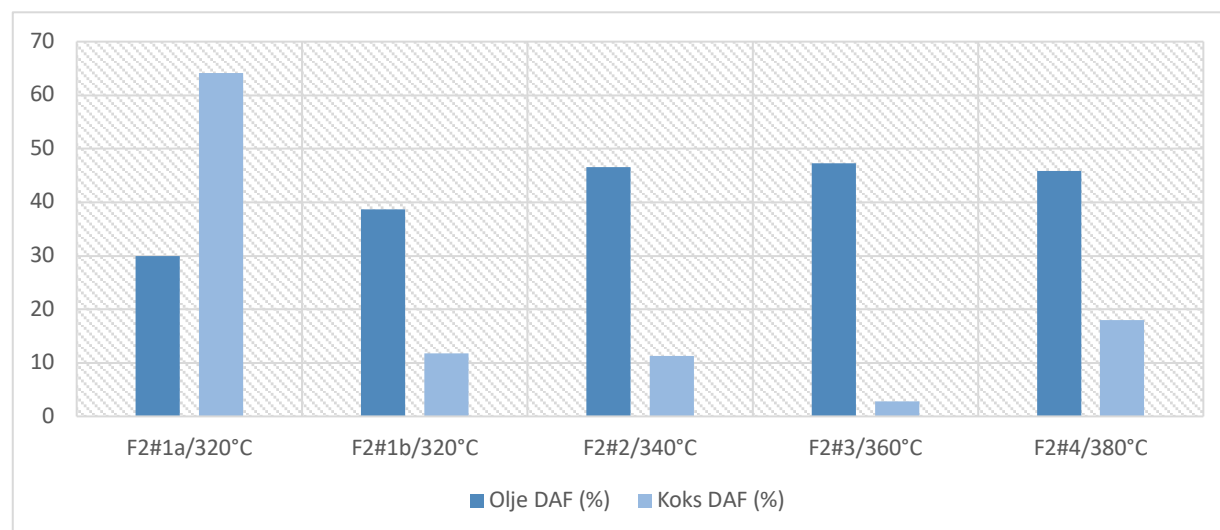
Forsøksserie 2 inneholdt også tilsatt vann, dette for å kunne studere sammenhengen mellom årstidsvariasjon og oljeutbytte ved å sammenligne med et utvalg av forsøk fra forsøksserie 1. Effekten av vann som reaksjonsmedium ble undersøkt nærmere ved å sammenligne eksperimentene fra forsøksserie 2 med pilotserie 2 MLØ uten tilsatt vann utført av Maiken Lyssand Ødegaard.

5.2.1 Olje, koks og gassutbytte

Resultatene for olje- og koksutbyttene for forsøksserie 2 er presentert i tabell 5.7, og figur 5.7 viser en grafisk fremstilling. En forklaring av utregningene er gitt under «utregninger i HTL-prosessen» i kapittel 4.2. De fullstendige resultatene for hvert enkelt forsøk er vist i vedlegg 2.1.

Tabell 5.7: Oversikt over olje- og koksutbytte for forsøkene i forsøksserie 2.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Olje utbytte [%]	Koks utbytte [%]	Olje DAF [%]	Koks DAF [%]	Total utbytte [%]	Total DAF [%]
F2#1a/320°C	2	320	17,4	79,2	30,0	64,1	96,6	94,1
F2#1b/320°C	2	320	22,5	48,7	38,7	11,7	71,2	50,4
F2#2/340°C	2	340	27,0	48,3	46,5	11,2	75,3	57,8
F2#3/360°C	2	360	27,5	37,5	47,3	2,8	65,0	50,2
F2#4/380°C	2	380	26,6	52,4	45,9	18,0	79,0	63,9



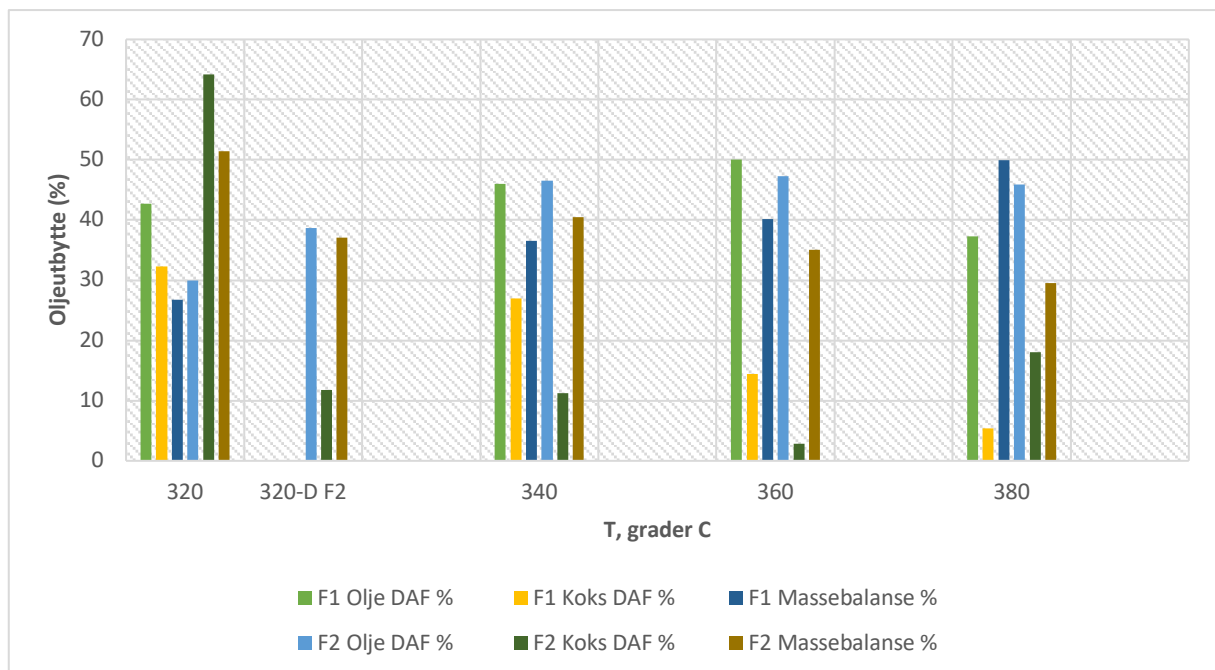
Figur 5.7: Grafisk fremstilling av olje- og koksutbytter for forsøkene i forsøksserie 2.

I tabell 5.8 er gassutbytte beregnet som produsert gass uttrykt som prosent av totalmengden tilsatte reaktanter. Det er også blitt beregnet hvor mye vann som blir gjenvunnet og en massebalanse for hvert av forsøkene.

Tabell 5.8: Oversikt over gassutbytte, vanngjenvinning og massebalanse for forsøkene i forsøksserie 2.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Gass utbytte [%]	Vanngjenvinning [%]	Masse balanse [%]
F2#1a/320°C	2	320	13,0	34,42	51,4
F2#1b/320°C	2	320	12,9	19,31	37,1
F2#2/340°C	2	340	12,9	23,29	40,5
F2#3/360°C	2	360	13,0	17,74	35,1
F2#4/380°C	2	380	13,0	6,76	29,5

Olje- og koksutbyttene fra forsøksserie 2 kan sammenlignes med utvalgte forsøk fra forsøksserie 1 (tabell 5.2). Dette er presentert grafisk i figur 5.8, som også viser forskjellen i massebalanse mellom de to forsøksseriene. Forskjellene kan være påvirket av at forsøksseriene består av biorest fra to forskjellige årstider.

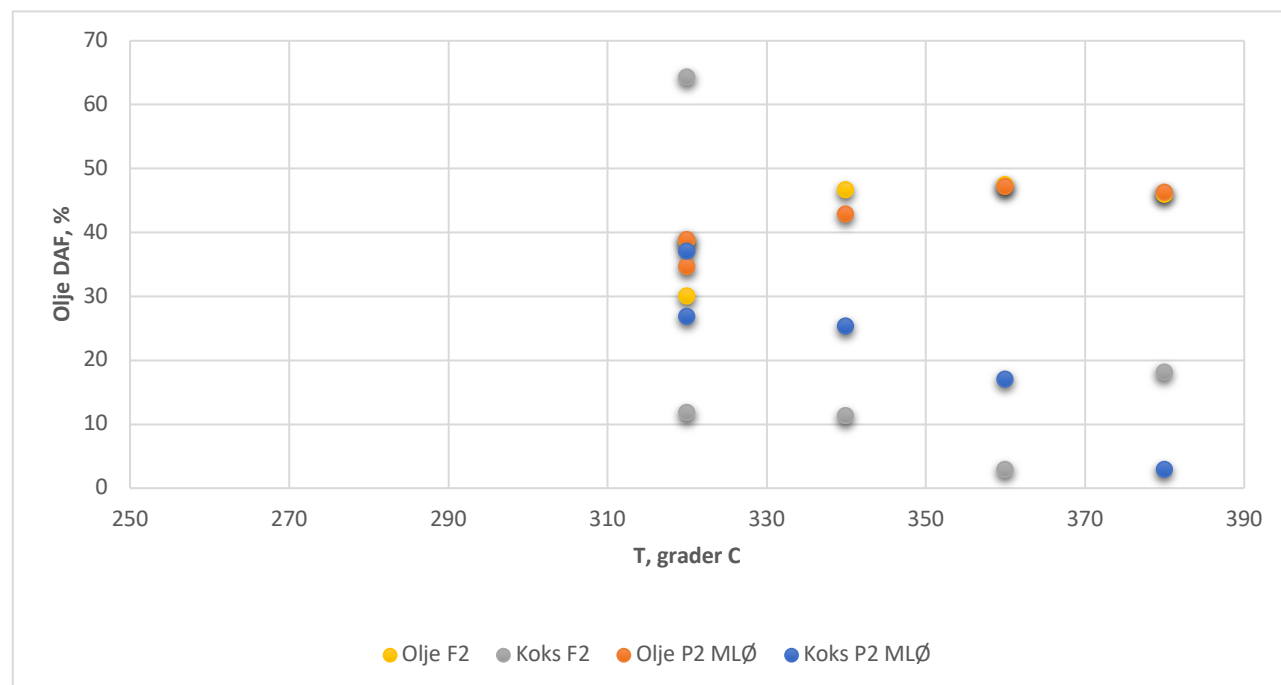


Figur 5.8: En grafisk sammenligning over olje- og koksutbytte samt massebalansen i forsøksserie 1 og 2. Det er utført et duplikatforsøk av forsøket ved 320 °C fra forsøksserie 2, merket 320-D F2.

Effekten av vann som reaksjonsmedium ble videre undersøkt ved å sammenligne olje- og koksutbytte for forsøksserie 2 (tabell 5.7) og pilotserie 2 MLØ (tabell 5.9). Dette er grafisk presentert i figur 5.9. Resultatene fra pilotserie 2 MLØ er gjengitt med tillatelse fra Maiken Lysand Ødegaard.

Tabell 5.9: Oversikt over olje- og koksutbytte fra pilotserie 2 MLØ utført av Maiken Lyssand Ødegaard.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Olje DAF [%]	Koks DAF [%]
1.P2.320	2	320	34,5	26,7
2.P2.340	2	340	42,7	25,3
3.P2.360	2	360	47,1	17,0
4.P2.380	2	380	46,3	2,76
5.P2.320	2	320	38,8	37,0
6.P2.380	2	380	46,2	12,6



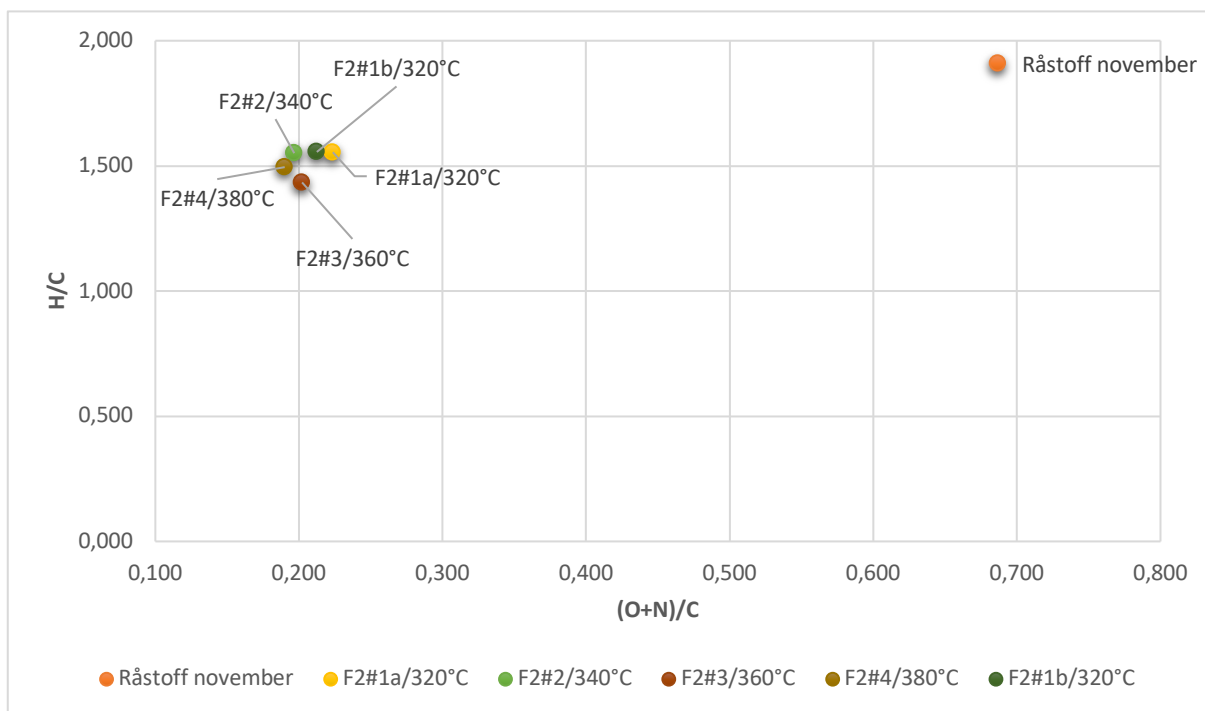
Figur 5.9: Sammenligning av olje- og koksutbytter fra forsøksserie 2 og pilotserie 2 MLØ plottet mot temperatur.

5.2.2 Elementanalyse

I forsøksserie 2 ble det brukt et råstoff mottatt fra en annen årstid sammenlignet med råstoffet brukt i forsøksserie 1. Det ble derfor først utført en elementanalyse av råstoffet mottatt november 2018 vist i tabell 5.10. I tillegg ble det utført elementanalyse av de fem olje- og koksprøvene fra denne serien. Resultatene fra elementanalysen av oljeprøvene er presentert i et van Krevelen plott i figur 5.10. De fullstendige resultatene fra elementanalysen av oljeprøvene er å finne i vedlegg 2.2.

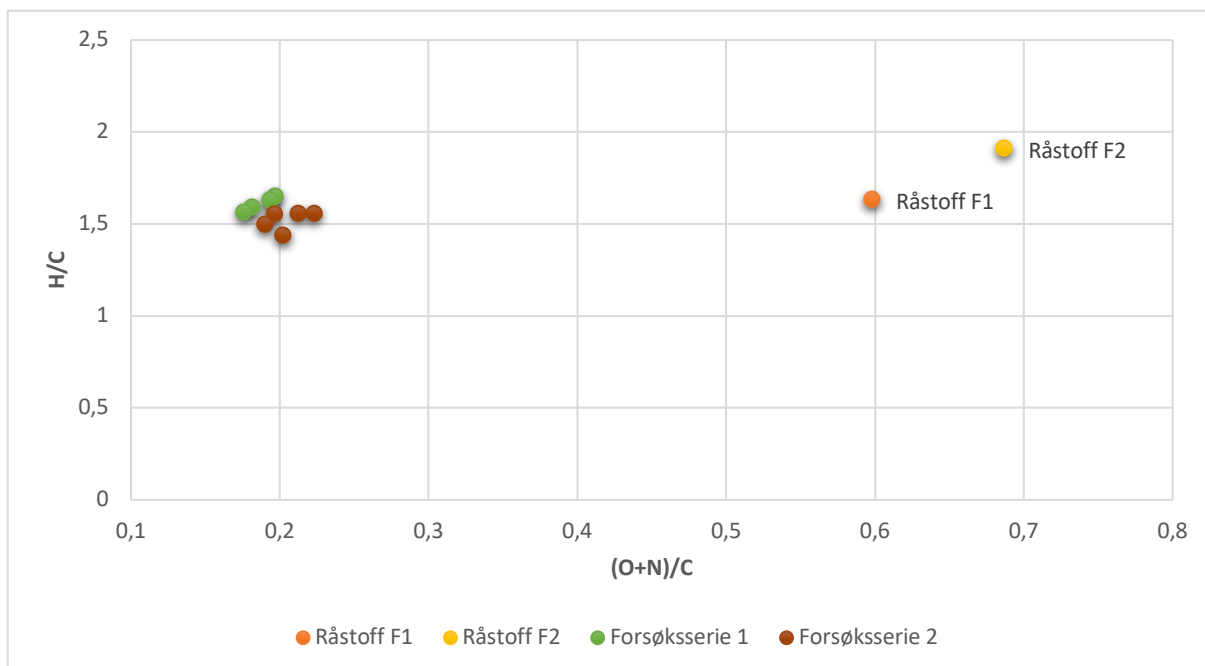
Tabell 5.10: Elementsammensetning og beregnet H/C, O/C og (O+N)/C ratio for råstoff mottatt i november 2018.

Innhold (vekt %)					Molratio			Askeinnhold (vekt %)
N	C	S	H	O	H/C	O/C	(O+N)/C	
3,055	28,187	0,039	4,514	54,978	1,908	0,680	0,772	41,9



Figur 5.10: Van Krevelen diagram av oljeprøvene og råstoffet i forsøksserie 2.

Det ble gjort en sammenligning av elementsammensetningen av forsøkene i forsøksserie 2 og utvalgte forsøk fra forsøksserie 1. Forsøkene som blir sammenlignet er utført ved helt like betingelser og er grafisk fremstilt i figur 5.11.

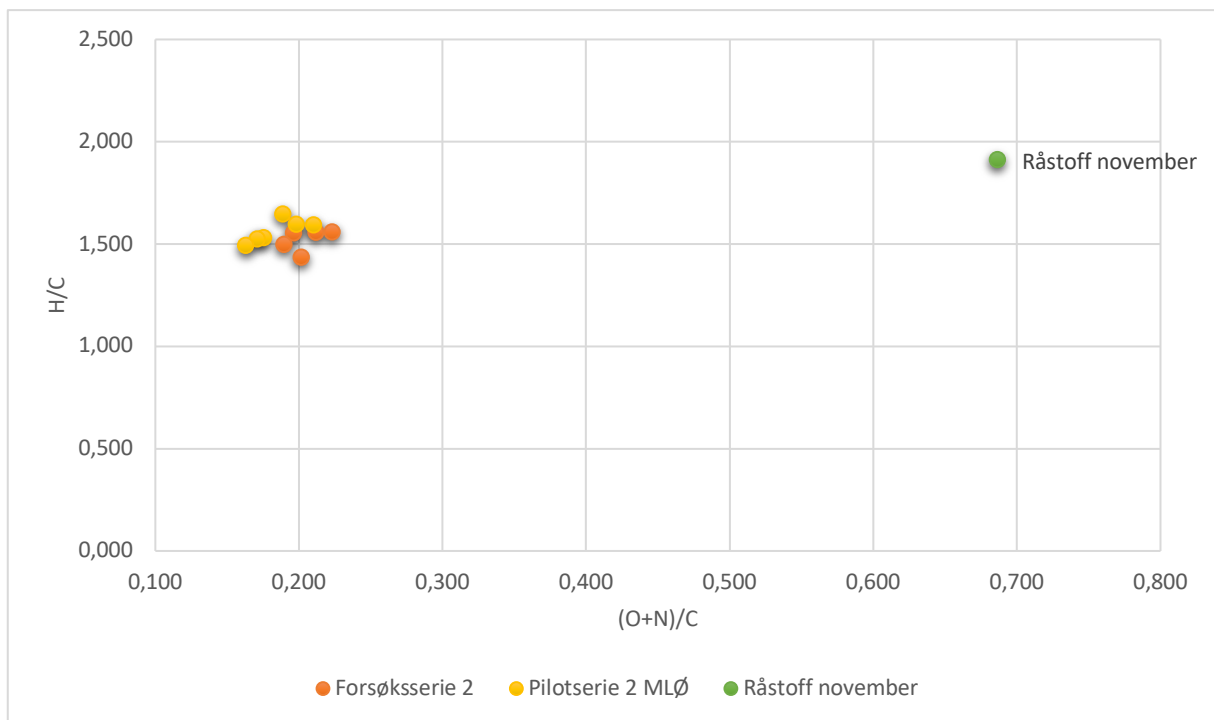


Figur 5.11: Van Krevelen diagram av oljene produsert ved ulike temperaturer fra 320-380 °C fra forsøksserie 1 og 2. Plottet inkluderer også elementanalysen av råstoffet biorest brukt i de to forsøksseriene.

Oljen produsert i forsøksserie 1 hadde noe lavere (O+N)/C forhold enn oljene produsert i forsøksserie 2 med gjennomsnittsverdier på 0,187-0,205. Forsøksserie 2 hadde lavere H/C forhold enn forsøksserie 1 med gjennomsnittverdier på 1,518-1,607.

Effekten av mengden vann som reaksjonsmedium ble undersøkt i forsøksserie 1. Da det også ble tilsatt vann som reaksjonsmedium i forsøksserie 2 kunne elementsammensetningen videre sammenlignes med pilotserie 2 MLØ som ble utført parallelt, men uten tilsatt vann.

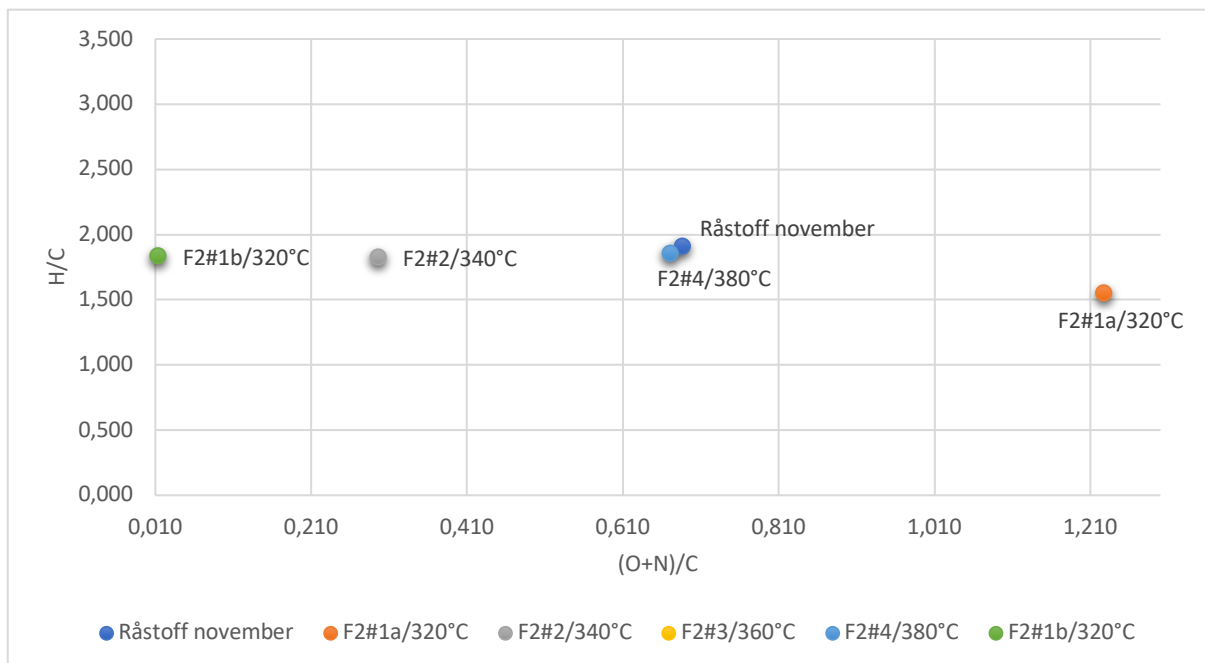
Sammenligningen mellom de to seriene er grafisk fremstilt i et van Krevelen diagram i figur 5.12.



Figur 5.12: Van Krevelen diagram av oljeprøvene og råstoffet i forsøksserie 1 og pilotserie 1 MLØ. Plottet inkluderer også elementanalysen av råstoffet biorest fra november.

Oljen produsert i pilotserie 2 MLØ hadde lavere (O+N)/C forhold enn oljene produsert i forsøksserie 2 med gjennomsnittsverdier på 0,185-0,205. Forsøksserie 2 hadde lavere H/C forhold enn forsøkene i pilotserie 2 med gjennomsnittverdier på 1,518-1,560.

Elementanalysen av koksen viste store variasjoner og avvik mellom parallellene. Det ble derfor utført nye analyser av utvalgte koksprøvene, som igjen viste store avvik. Det ble derfor beregnet et gjennomsnitt av alle parallellene utført for hver koksprøve. Fullstendige beregninger er gitt i vedlegg 2.2.1-2.2.2. Figur 5.13 viser et van Krevelen plott av koksprøvene beregnet. Forsøket F2#3/360°C er fjernet fra plottet da verdien for O ikke kunne estimeres etter at det uorganiske var blitt trukket fra.



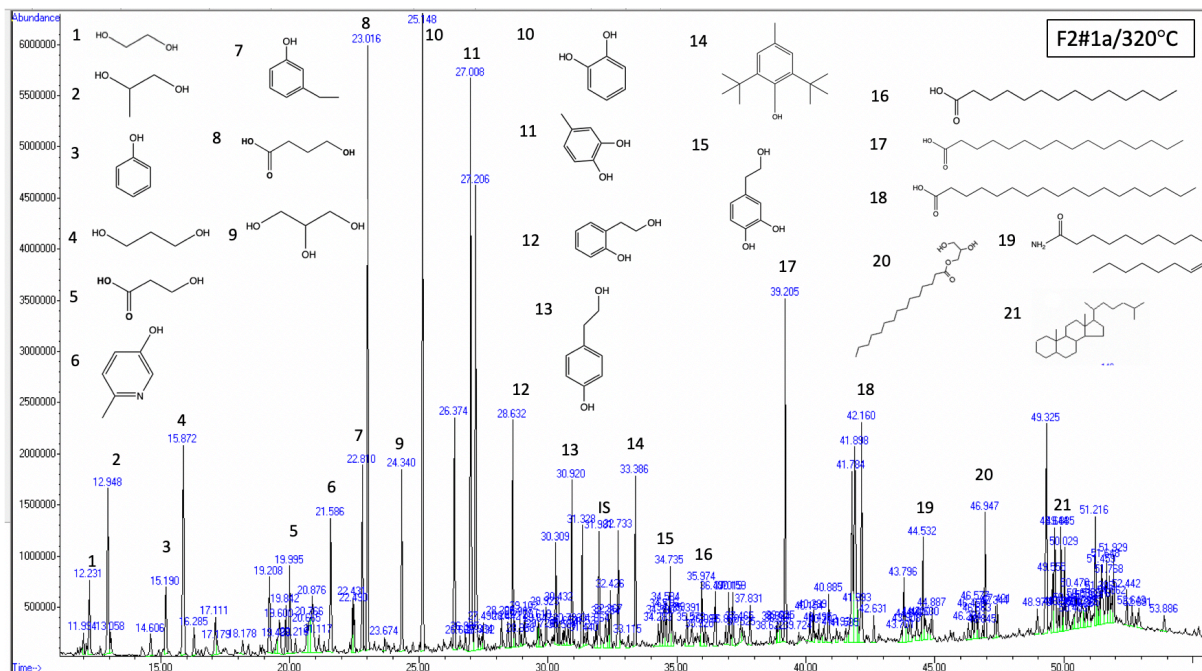
Figur 5.13: Van Krevelen diagram av koksprøvene og råstoffet i forsøksserie 2

5.2.3 Kvalitativ analyse (GC-MS)

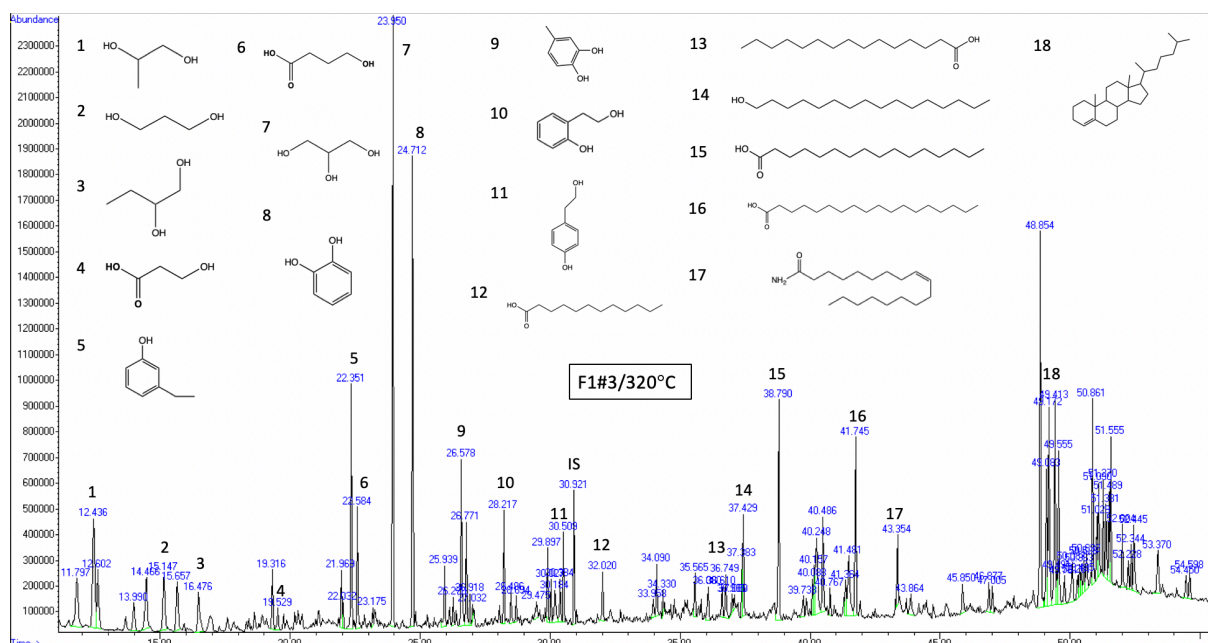
Det ble ikke utført GC-MS analyse umiddelbart etter opparbeidingen av forsøkene i forsøksserie 2 slik det ble gjort i de to andre forsøksseriene. Forsøksserie 2 ble gjennomført i januar 2018 og analysen ble utført i oktober 2018. Oljeprøvene har derfor vært oppbevart ved 4 °C i 10 måneder før GC-MS analysen ble utført.

Et mål med analysen var å undersøke eventuelle forskjeller i kromatogrammene sammenlignet med kromatogrammene fra forsøksserie 1. Alle kromatogrammene ble analysert og de identifiserte strukturene er satt direkte inn i kromatogrammene for en oversikt over tilhørende topper (vedlegg 2.3.1-2.3.6). De identifiserte strukturene med en oversikt over tilstedeværelse i de ulike forsøkene er presentert i tabell 5.11.

Det observeres at kromatogrammene fra forsøksserie 2 består av flere topper. Noen av strukturene som ble identifiserte i forsøksserie 1 har en lavere sannsynlighet i forsøksserie 2 og derfor ikke tatt med. Figur 5.14 viser et kromatogram av oljen produsert ved 320 °C fra forsøksserie 2, og figur 5.15 viser et kromatogram for tilsvarende forsøk utført i forsøksserie 1.



Figur 5.14: GC-MS kromatogram av oljeprøven produsert ved 2 timer og 320 °C i forsøksserie 2.



Figur 5.15: GC-MS kromatogram av oljeprøven produsert ved 2 timer og 320 °C i forsøksserie 1.

Oljene fra forsøksserie 1 og 2 er produsert med råstoff fra to forskjellige årstider. Ved å sammenligne kromatogrammene kan man se at den strukturelle sammensetningen i oljene er omtrent lik men at intensiteten på toppene varierer.

Tabell 5.11: Oversikt over identifiserte forbindelser med tilhørende retensjonstid og tilstedeværelse for forsøkene i forsøksserie 2

Forbindelser	Retensjonstid [min]				
	F2#1a/320°C	F2#1b/320°C	F2#2/340°C	F2#3/360°C	F2#4/380°C
Heksadekan (IS)	31,328	31,328	31,329	31,328	31,328
1,2-etandiol	12,131	12,210	12,225	12,221	12,222
1,2-propandiol	12,940	19,931	12,944	12,938	12,937
Fenol	15,190	15,174	15,182	15,179	15,183
1,3-propandiol	15,872	15,860	15,861	15,863	15,865
4-metylfenol	-	-	19,842	-	-
3-hydroksypropansyre	19,995	19,993	-	19,994	19,995
6-metylpyridin-3-ol	21,586	21,583	21,584	21,582	21,582
3-etylfenol	22,810	22,810	22,812	22,811	22,810
4-hydroksybutansyre	23,016	23,013	23,014	23,012	23,014
Propan-1,2,3-triol	24,340	24,344	24,344	24,340	24,338
1,2-dihydroksybenzen	25,148	25,151	25,152	25,146	25,144
4-metylbenzen-1,2-diol	27,008	27,009	27,007	27,008	27,006
2-(2-hydroksyetyl)fenol	28,632	28,633	28,633	28,632	28,632
4-(2-hydroksyetyl)fenol	30,920	30,922	30,924	30,922	30,923
2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol	33,386	33,389	33,390	33,388	33,389
4-(2-hydroksyetyl)benzen-1,2-diol	34,735	34,736	34,735	-	-
Tetradekansyre	35,974	35,974	35,974	35,975	35,973
Pentadekansyre	-	-	-	-	37,020
Palmitinsyre	39,205	29,206	39,207	39,205	29,204
Stearinsyre	42,160	42,164	42,166	42,163	42,162
(Z)-9-oktadekanamid	44,532	44,533	44,535	44,536	44,537
2,3-dihydroksypropyl pentadekan	46,947	-	-	-	-
3,3-dihydroxypropyl palmitate	-	46,951	46,952	46,950	46,950
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)hexadecahydro-1H-cyclopenta(a)phenanthrene	49,555	49,559	-	-	-

5.3 Forsøksserie 3 – Optimalisering av HTL-prosessen for biorest

I forsøksserie 3 ble sammenhengen mellom flere ulike variabler undersøkt nærmere. Variablene som ble studert var temperatur i ovn, fyllingsgrad, HCOOH og katalysator (tabell 5.12). De første åtte forsøkene ble planlagt ved hjelp av et eksperimentelt oppsett, 2^{4-1} fraksjonell faktoriell design. Det ble videre utført to duplikatforsøk av eksperimentene med det høyeste og laveste utbytte. Reproduserbarheten ble også testet ved tre nye duplikatforsøk av eksperimentet med det høyeste oljeutbytte.

I denne forsøksserien ble eksperiment F3#2/+++, F3#3/-++ og F3#5a/--+ utført to ganger da det i første forsøk ikke ble utført god nok blanding av innholdet i reaktoren. Resultatene fra disse eksperiment er ikke vist i resultatdelen men er gitt i vedlegg 3.1.

Tabell 5.12: Oversikt over variablene på høyt og lavt nivå i forsøksserie 3.

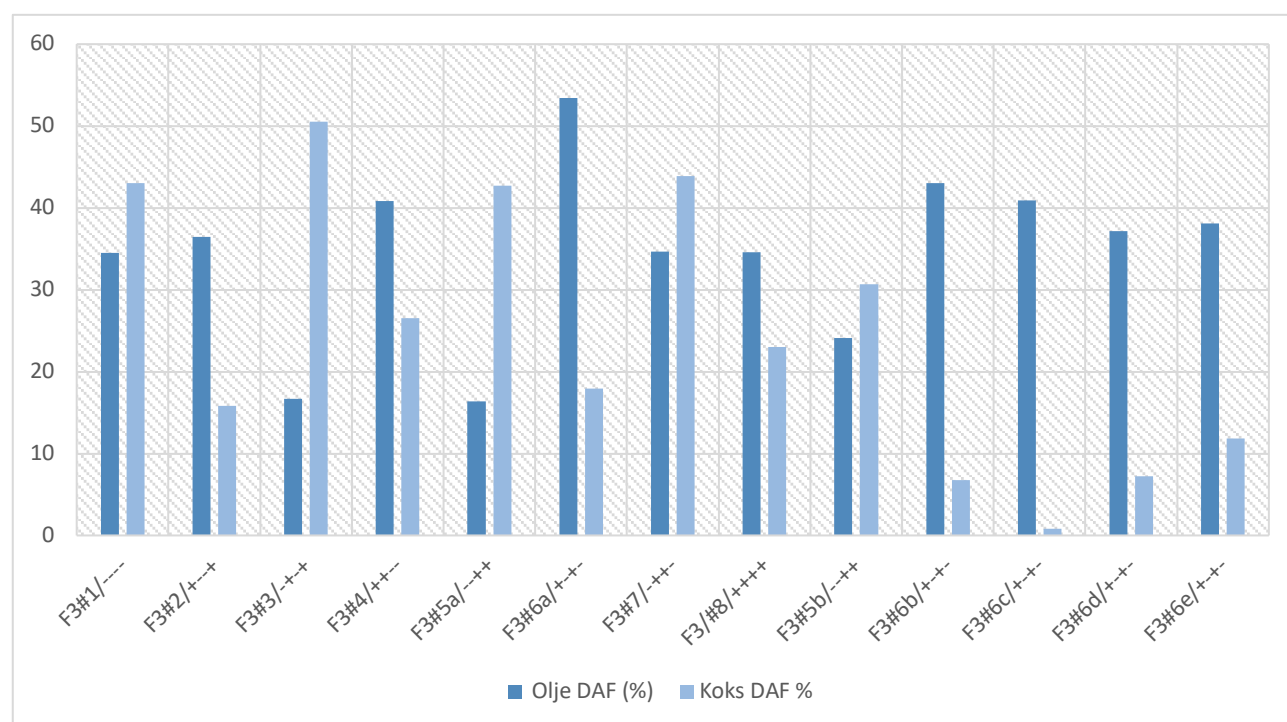
Nivå	Temperatur [°C]	Biorest [g]	Maursyre [g]	Katalysator [g]
Høyt	340	8,0	1,0	0,2/,04
Lavt	380	4,0	-	-

5.3.1 Olje, koks og gassutbytte

Resultatene fra eksperimentene utført i forsøksserie 3 er vist i tabell 5.13. En grafisk fremstilling av olje- og koksutbytte oppgitt i tabell er vist i figur 5.16. En forklaring av utregningene i tabellen kan finnes under «utregninger i HTL-prosessen» i kapittel 4.2.

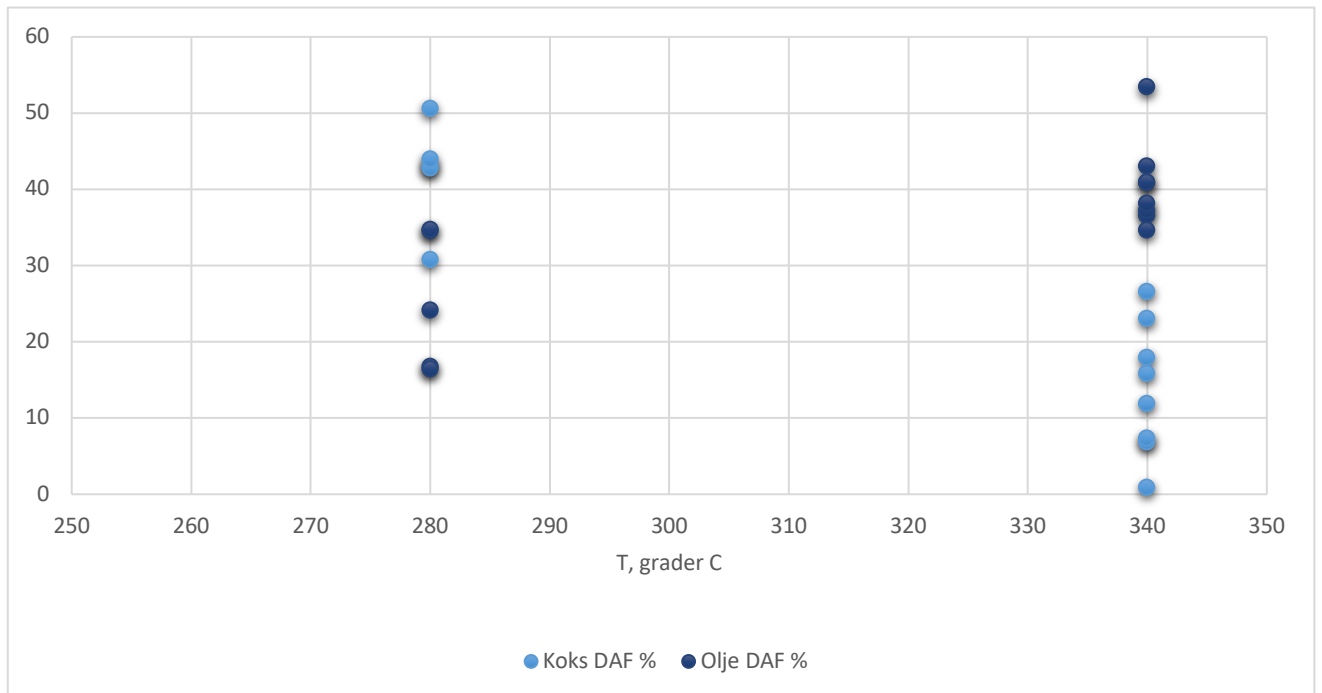
Tabell 5.13: Oversikt over olje- og koksutbytter for forsøkene utført i forsøksserie 3.

Eksperiment	Tid [timer]	Temp [°C]	Olje utbytte [%]	Koks utbytte [%]	Olje DAF [%]	Koks DAF [%]	Total utbytte [%]	Total DAF [%]	Masse balanse [%]
F3#1/----	2	280	20,1	66,8	34,5	43,0	86,9	77,5	22,1
F3#2/+--+	2	340	22,9	51,1	39,5	15,8	74,0	52,3	22,3
F3#3/-++	2	280	9,7	71,2	16,7	50,5	80,9	67,2	26,3
F3#4/+--+	2	340	23,7	57,3	40,8	26,5	81,0	67,3	23,0
F3#5a/---+	2	280	9,5	66,7	16,4	42,7	75,9	59,1	42,3
F3#6a/+--+	2	340	31,0	52,3	53,4	17,9	83,3	71,3	41,5
F3#7/-++	2	280	20,2	67,4	34,7	43,9	87,6	78,6	34,9
F3/#8/++++	2	340	20,1	55,2	34,6	23,0	75,3	57,6	33,6
F3#5b/---+	2	280	14,0	59,7	24,1	30,7	73,7	54,8	39,8
F3#6b/+--+	2	340	24,9	45,8	43,0	6,75	70,7	49,8	36,9
F3#6c/+--+	2	340	23,7	42,4	40,9	0,83	66,1	41,7	35,7
F3#6d/+--+	2	340	21,6	46,1	37,2	7,25	67,7	44,5	38,1
F3#6e/+--+	2	340	22,1	48,7	38,1	11,8	70,8	49,9	36,9



Figur 5.16: Grafisk fremstilling av olje- og koksutbytte for forsøkene utført i forsøksserie 3.

Det ble i forsøksserie 3 observert klare variasjoner i oljeutbytte basert på temperatur i ovn. De 13 forsøkene fra forsøksserie 3 er fremstilt i figur 5.17 som viser oljeutbytte av forsøkene fordelt i forhold til høy og lav temperatur.

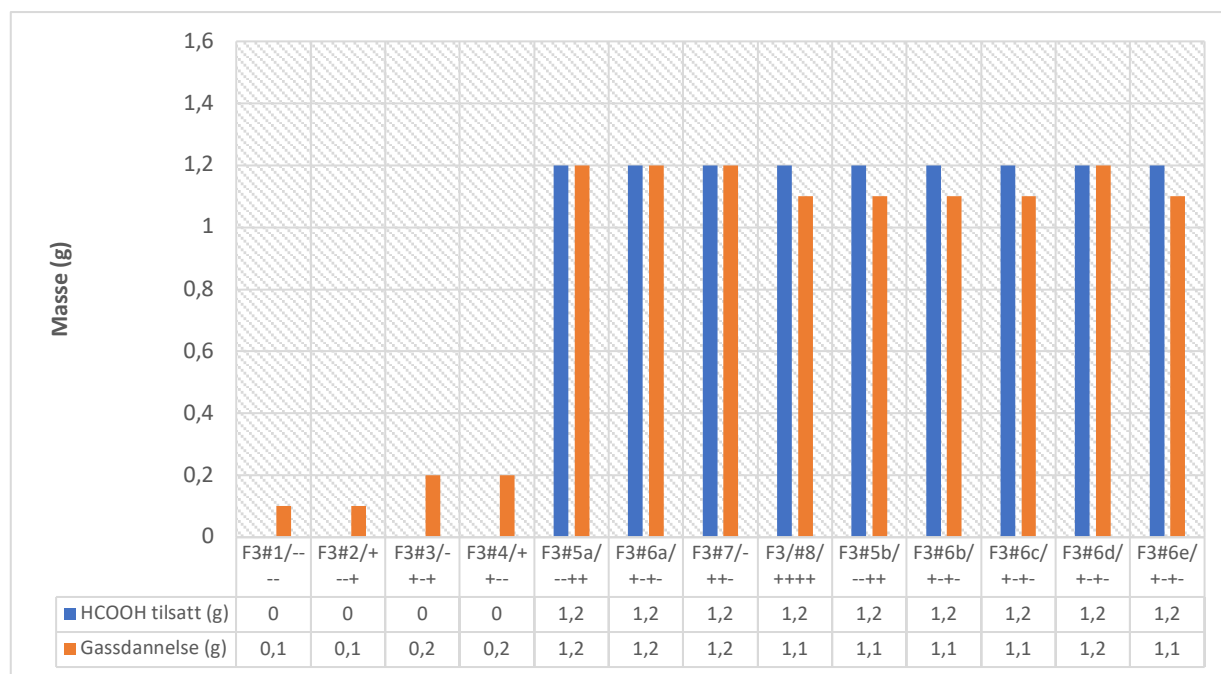


Figur 5.17: Oversikt over olje- og koksutbytte basert på temperatur.

I tabell 5.14 er gassdannelsen beregnet som produsert gass uttrykt som prosent av totalmengden tilsatte reaktanter (biorest, vann, HCOOH og katalysator). Dette viser hvor mye av reaktantene som omgjøres til gass i løpet av reaksjonen. Figur 5.18 viser forholdet mellom mengde tilsatt maursyre, og mengde produsert gass for hvert av eksperimentene.

Tabell 5.14: Oversikt over gassutbytter fra forsøksserie 3.

Eksperiment	Tilsatt HCOOH [g]	Gassdannelse [g]	Tilsatt totalt [g]	Gassdannelse [%]
F3#1/----	-	0,1	5,0000	2,0
F3#2/+---	-	0,1	5,2740	1,9
F3#3/-++	-	0,2	9,4065	2,1
F3#4/+++	-	0,2	8,9113	2,2
F3#5a/--++	1,2	1,2	5,4423	22,0
F3#6a/+--	1,2	1,2	5,2265	23,0
F3#7/-+-	1,2	1,2	9,2955	12,9
F3/#8/++++	1,2	1,1	9,6877	11,4
F3#5b/--++	1,2	1,1	5,4745	20,1
F3#6b/+--	1,2	1,1	5,1961	21,2
F3#6c/+--	1,2	1,1	5,2462	21,0
F3#6d/+--	1,2	1,2	5,1998	23,1
F3#6e/+--	1,2	1,1	5,2106	21,1

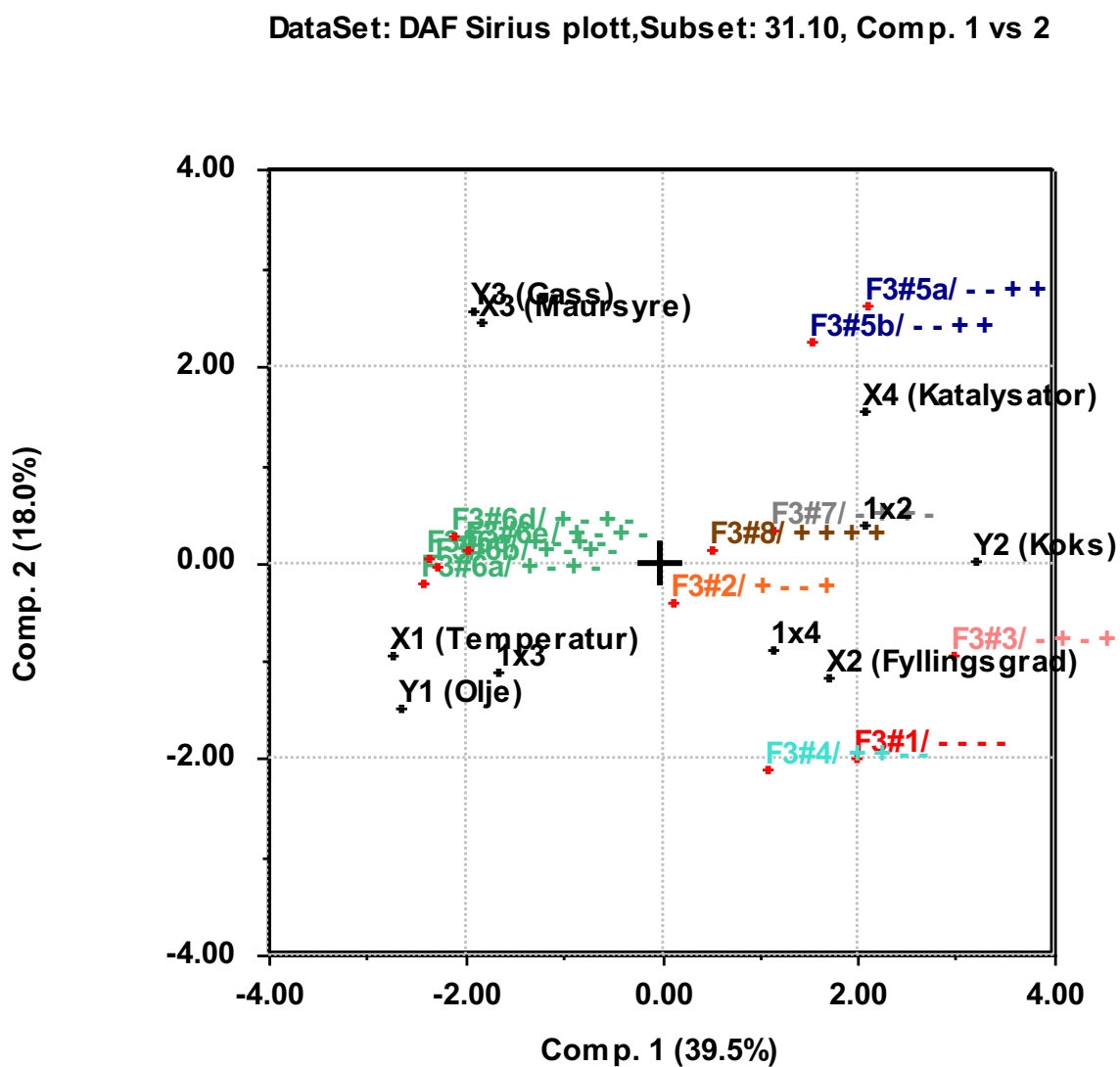


Figur 5.18: Oversikt over forholdet mellom tilsatt maursyre og gassdannelsen. Grafene viser alle forsøkene med og uten tilsatt maursyre, hvor de første fire forsøkene ikke har tilsatt maursyre.

5.3.2 Multivariat datanalyse

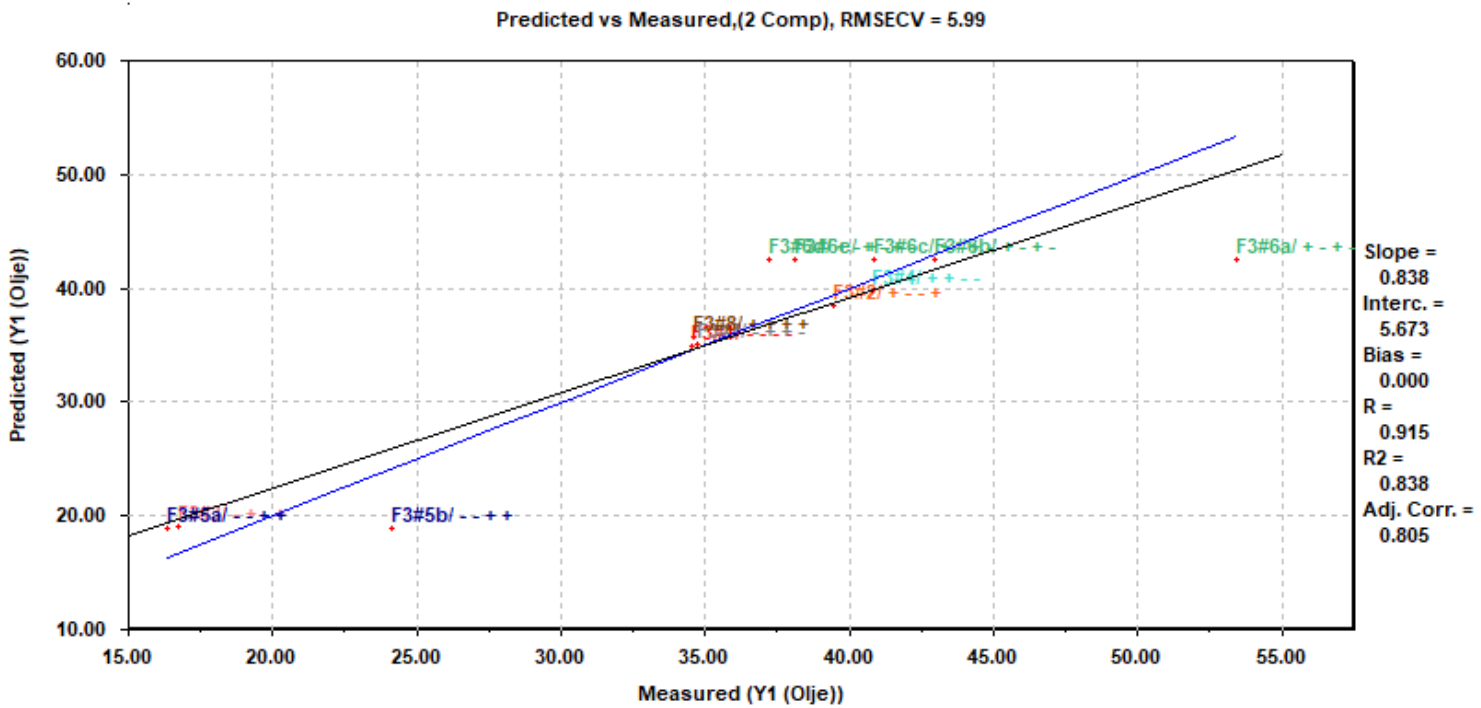
I forsøksserie 3 ble det sett på sammenhengen mellom de ulike variablene (faktorene) og responsene (utbytte av olje, koks og gass). Alle forsøkene i forsøksserien ble behandlet med programvaren Sirius 10.0. Tabell 3.5 viser en oversikt over forsøkene med variabler på ulike nivå for de 13 eksperimentene.

Biplottet fra PCA analysen i figur 5.19 viser alle forsøkene, faktorene og alle responsene i forsøksserie 3. I tillegg viser plotet effekten av interaksjoner mellom faktorene 1x2 (X1temperatur x X2fyllingsgrad), 1x3 (X1temperatur x X3maursyre) og 1x4 (X1temperatur x X4katalysator). Punktene er plotet i et koordinatsystem av prinsipalkomponent 1 (PC1) og prinsipalkomponent 2 (PC2)

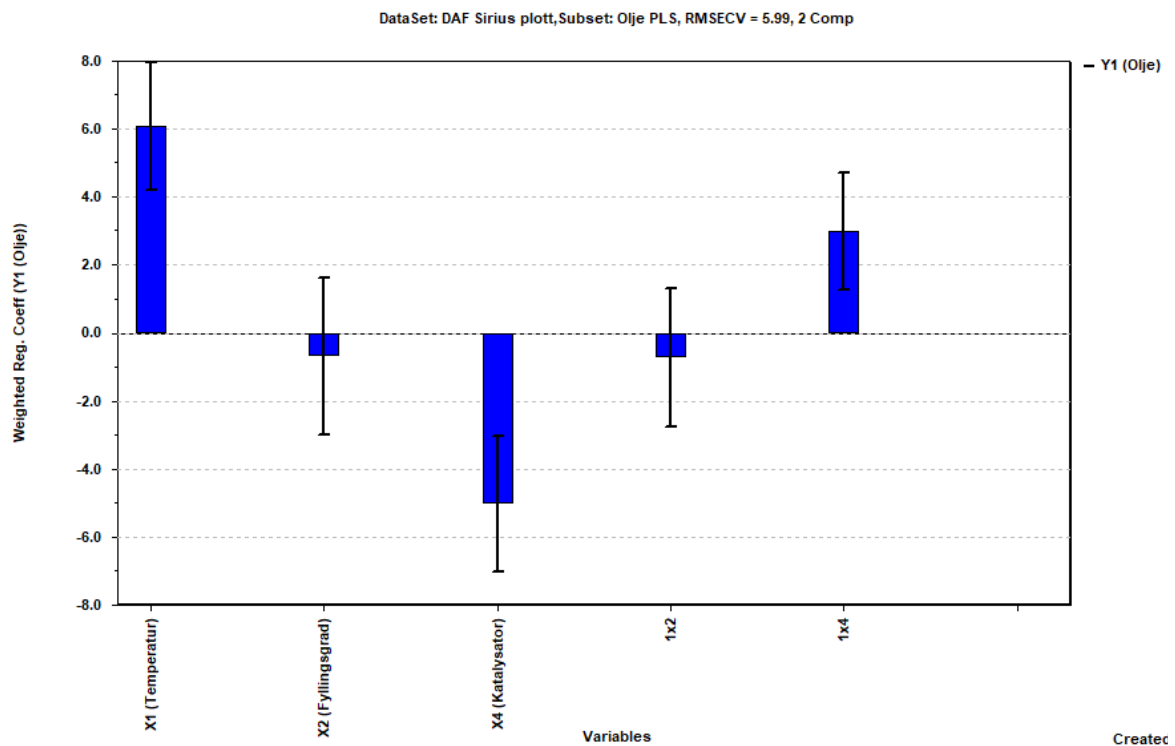


Figur 5.19: Biplot av alle forsøkene, alle faktorer og alle responser i forsøksserie 3. Forsøk med samme farge er paralleller.

I PLS ble det laget en modell som viser en oversikt over de målte responsene sammenlignet med predikerte responser (figur 5.20). Regresjonskoeffisientene til PLS modellen for Y (Olje) er vist i figur 5.21.



Figur 5.20: Målt mot predikert verdi for oljeprodukt (Y1) fra forsøksserie 3.



Figur 5.21: Vektete regresjonskoeffisienter fra PLS analysen av Y1:Olje.

Verdiene for R og R² gir en oversikt over hvordan modellen skildrer systemet. R og R² verdiene ligger under 1,0 for både gass, olje og koks. Korrelasjonskoeffisientene til alle responsene er vist i tabell 5.15. Ligningen for linjen i figur 5.19, samt for de andre responsene i PLS er å finne i tabell 5.16.

Tabell 5.15: Korrelasjonskoeffisienter til responsene (olje, koks og gass) fra PLS-analyse av forsøksserie 3.

Respons	Korrelasjon	
	R	R ²
Olje (g)	0,915	0,838
Koks (g)	0,962	0,926
Gass (g)	0,986	0,972

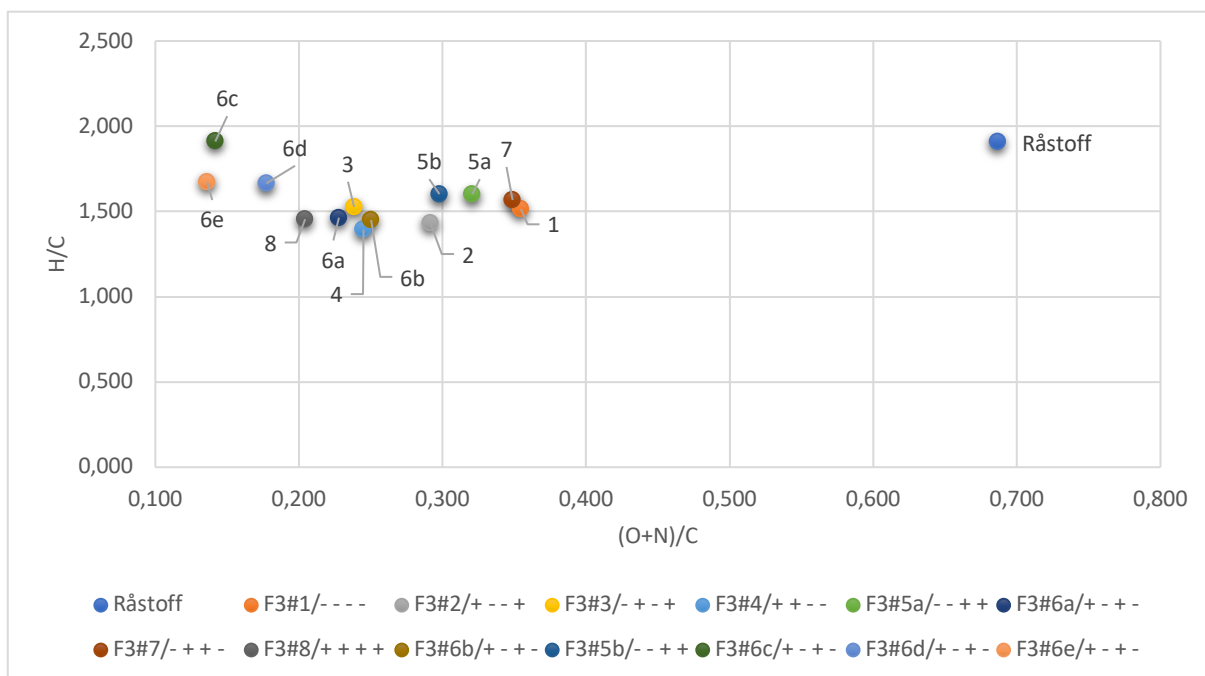
Tabell 5.16: Ligninger til PLS-modell for Y1 Olje, Y2 Koks og Y3 gass.

Respons	Konstantledd	X1 temperatur	X2 fyllingsgrad	X3 maursyre	X4 katalysator	1x2	1x3	1x4
Y1:Olje	33,1	6,07	- 0,68	-	- 5,01	- 0,74	-	3,00
Y2:Koks	30,9	-12,6	4,92	- 2,89	-	1,42	-	-
Y3:Gass	0,75	0,07	-0,11	0,38	0,10	-0,10	-0,13	0,04

For å forbedre modellene ble faktorer som hadde lav påvirkning på responsen fjernet. I ligningen for Y1:Olje har X3 maursyre og interaksjon 1x3 (X1temperatur x X3maursyre) blitt fjernet og i ligningen for Y2:Koks har X4 katalysator, 1x3 (X1temperatur x X3maursyre) og 1x4 (X1temperatur x X4katalysator) blitt fjernet. I ligningen for Y3:Gass er alle faktorer og interaksjoner tatt med da alle utenom X3 maursyre har lave verdier.

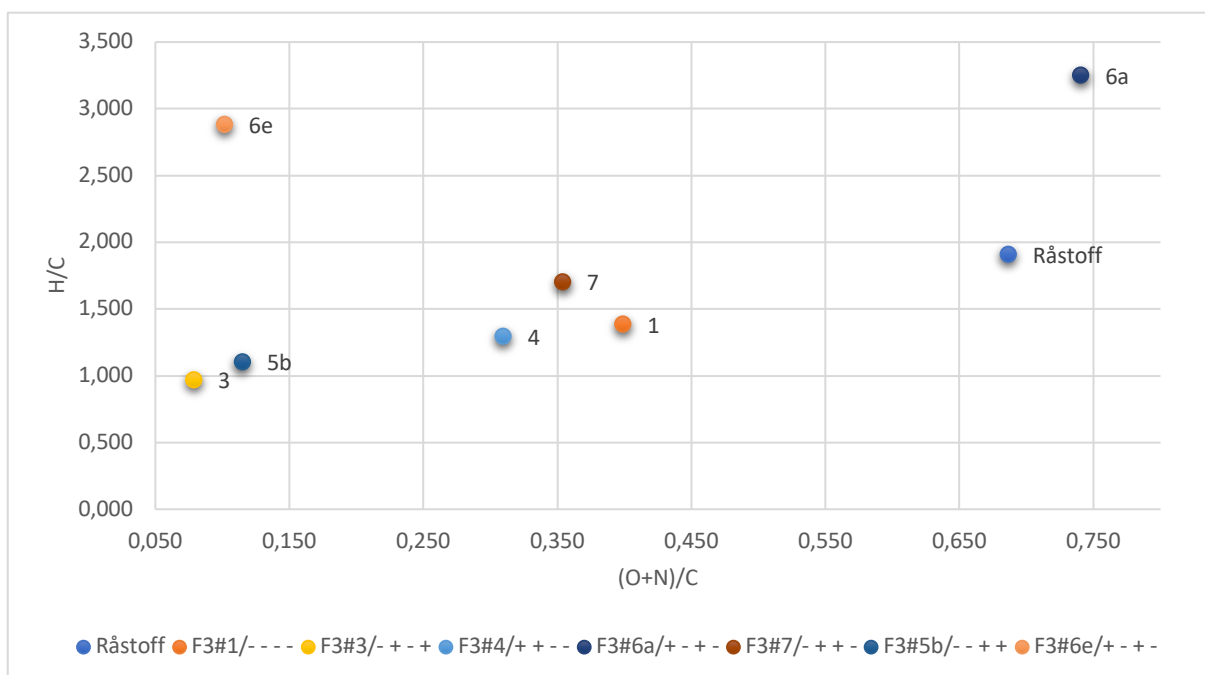
5.3.3 Elementanalyse

Det ble utført elementanalyse av alle olje- og koks prøvene fra forsøksserie 3. Det oppsto utfordringer med analysene da avviket mellom parallellene var stort. Det ble derfor bestemt at det skulle kjøres ny elementanalyse av noen av olje- og koksprøvene for å undersøke mulige feil i opparbeidingen ved første analyse. Den andre analysen viste også store avvik. Gjennomsnittet av første og andre analyse ble beregnet for prøvene kjørt på nytt. Beregningene av disse er vist i vedlegg 3.2. Elementanalysen av oljeprøvene er fremstilt i et van Krevelen plot i figur 5.22.



Figur 5.22: Van Krevelen diagram av oljeprøvene i forsøksserie 3. Plottet inkluderer også elementanalysen av råstoffet biorest fra november 2018.

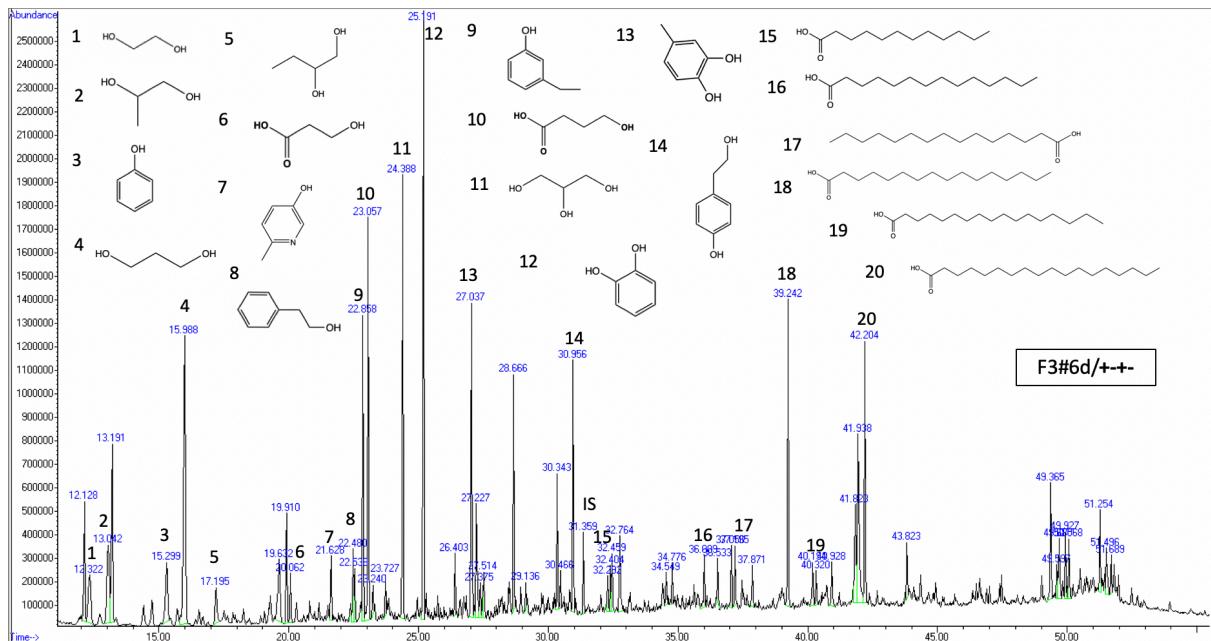
Etter at det uorganiske ble trukket fra i elementanalysen av koks var det ikke mulig å bestemme oksygenverdien for noen av forsøkene. Elementanalysen for koksen er fremstilt i et van Krevelen plot i figur 5.23 hvor forsøk F3#2/+---, F3#5a/---+, F3#8/+---+, F3#6b/+---, F3#6c/+---, og F3#6d/+--- har blitt fjernet.



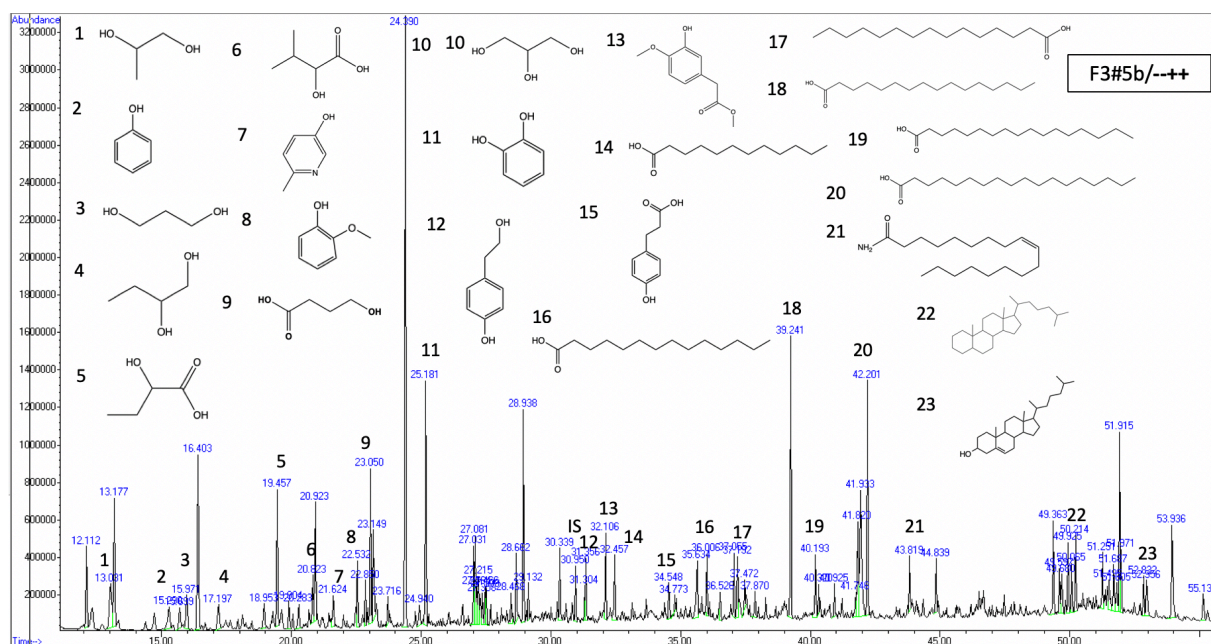
Figur 5.23: Van Krevelen diagram av koksprøvene i forsøksserie 3. Plottet inkluderer også elementanalysen av råstoffet biorest fra november 2018.

5.3.4 Kvalitativ analyse (GC-MS)

Alle oljeprøvene fra forsøksserien ble analysert med GC-MS for å undersøke strukturvariasjonen i eksperimentene. Det ble kjørt duplikatforsøk av eksperimentet med det høyest og lavest oljeutbytte. Kromatogrammene til de to forsøkene er vist i figur 5.24 og 5.25. Tabell 5.17 viser alle identifiserte strukturer og tilstedeværelse i forsøkene i forsøksserie 3. Kromatogrammer for de andre oljeprøvene og en oversikt over kjemisk struktur og tilhørende navn er gitt i vedlegg 3.3.



Figur 5.24: GC-MS kromatogram av oljeprøven med det høyeste oljeutbytte. Oljen er produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, tilsatt maursyre og ikke tilsatt katalysator.



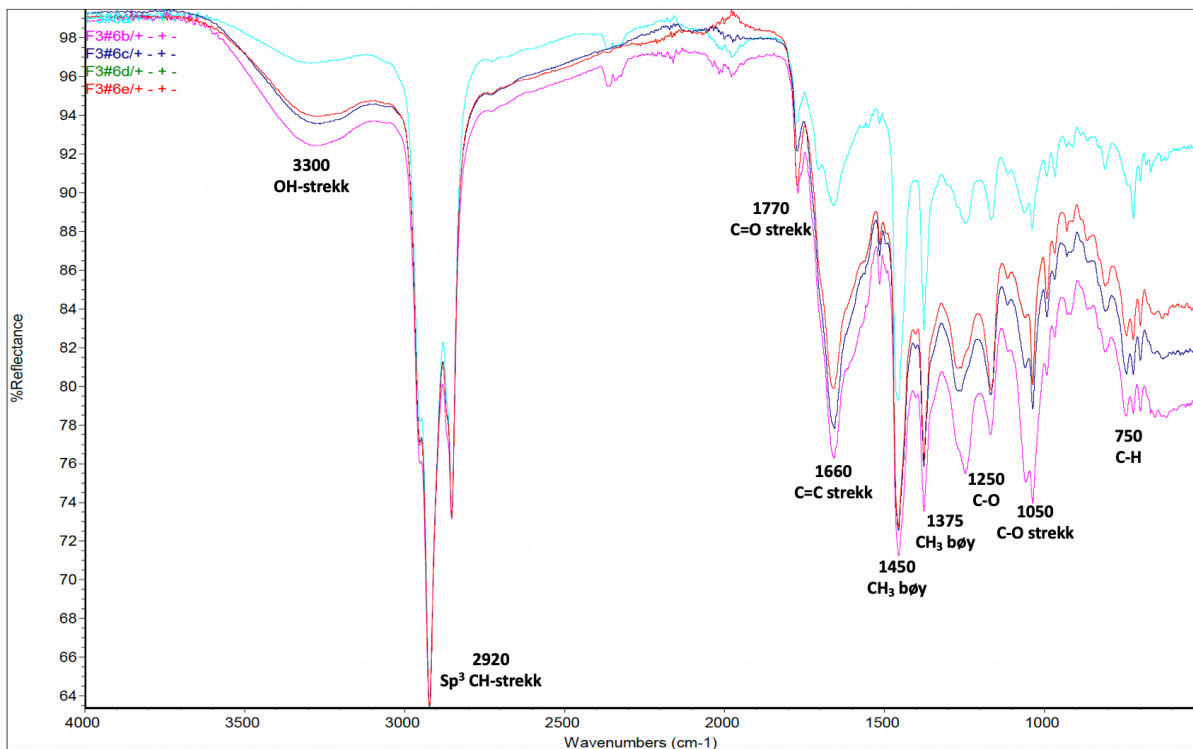
Figur 5.25: GC-MS kromatogram av oljeprøven med lavest oljeutbytte. Oljen er produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, tilsatt maursyre og katalysator.

Tabell 5.17: Oversikt over identifiserte forbindelser og tilstedeværelse for forsøkene i forsøksserie 3.

Forbindelser	Tilstedeværelse												
	#1	#2	#3	#4	#5a	#6a	#7	#8	#5b	#6b	#6c	#6d	#6e
Heksadekan (IS)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1,2-etandiol	x	x	-	x	-	x	x	-	-	x	x	x	x
1,3-propandiol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3-hydroksypropansyre	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x	x
4-hydroksypropansyre	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Fenol	x	x	x	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x
3-etylphenol	-	x	x	x	-	x	-	x	-	x	x	x	x
Pyridin-3-ol	-	-	x	x	-	-	x	-	-	x	-	-	-
2-metoksyfenol	x	x	x	-	x	-	x	-	x	-	-	-	-
Propan-1,2,3-triol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2-hydroksyperoksytetrahydrofuran	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-	-	-	-
1,2-propandiol	-	-	-	-	x	x	x	-	x	x	x	x	x
2-hydroksy-3-metylbutansyre	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
2,6-di-tert-butyl-4-metylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x
4-okso-pentansyre	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-hydroksybutansyre	-	-	-	-	x	-	x	-	x	-	-	-	-
4-metylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x
3-metylbenzen-1,2-diol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-fenylpropansyre	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-dihydroksybenzen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4-(3-hydroksypropyl)-2-metoksyfenol	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-metylpyridin-3-ol	-	-	x	-	-	-	x	-	x	x	x	x	x
Metyl 2-(3-hydroksy-4-metoksyfenyl)acetat	-	-	x	-	-	x	-	-	x	-	-	-	-
2,6-dimetoksyfenol	x	-	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
4-(2-hydroksyetyl)fenol	-	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3-(4-hydroksyfenyl)propansyre	-	-	x	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
Pyrrolidin-2-on	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
2-fenyletan-1-ol	-	-	-	-	-	-	-	x	-	x	x	x	-
2-(2-hydroksyetyl)fenol	-	-	-	-	x	-	-	x	x	-	-	-	-
4-metylbenzen-1,2-diol	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x
(Z)-9-oktadekanamid	-	-	x	x	x	x	x	-	x	-	-	-	x
4-hydroksy-3,5-dimetoksybenzaldehyd	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Butandiol	-	-	-	-	x	-	x	-	x	-	x	x	x
Oktadekansyre	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dekansyre	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodekansyre	x	x	x	x	-	x	-	x	x	-	-	x	-
Tetradekansyre	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-
Palmitinsyre	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Heptadekansyre	-	x	-	-	x	-	x	x	x	x	x	x	-
Stearinsyre	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Pentadekansyre	x	x	x	x	-	x	x	x	x	x	x	x	-
Heksdekan-1-ol	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dekansyre	x	-	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
(E)-hexadec-9-enoic acid	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopent(a)phenanthrene-3-ol	x	-	x	-	-	-	x	-	x	-	-	-	-
17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,12-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopent(a)phenanthrene-3-ol	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopent(a)phenanthrene	-	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)hexadecahydro-1H-cyclopent(a)phenanthrene	-	x	-	-	-	x	-	x	x	x	-	-	-
17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,13-dimethylhexadecahydro-1H-cyclopent(a)phenanthrene	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-
2,3-bis((trimethylsilyl)oxy)propyl palmitate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x

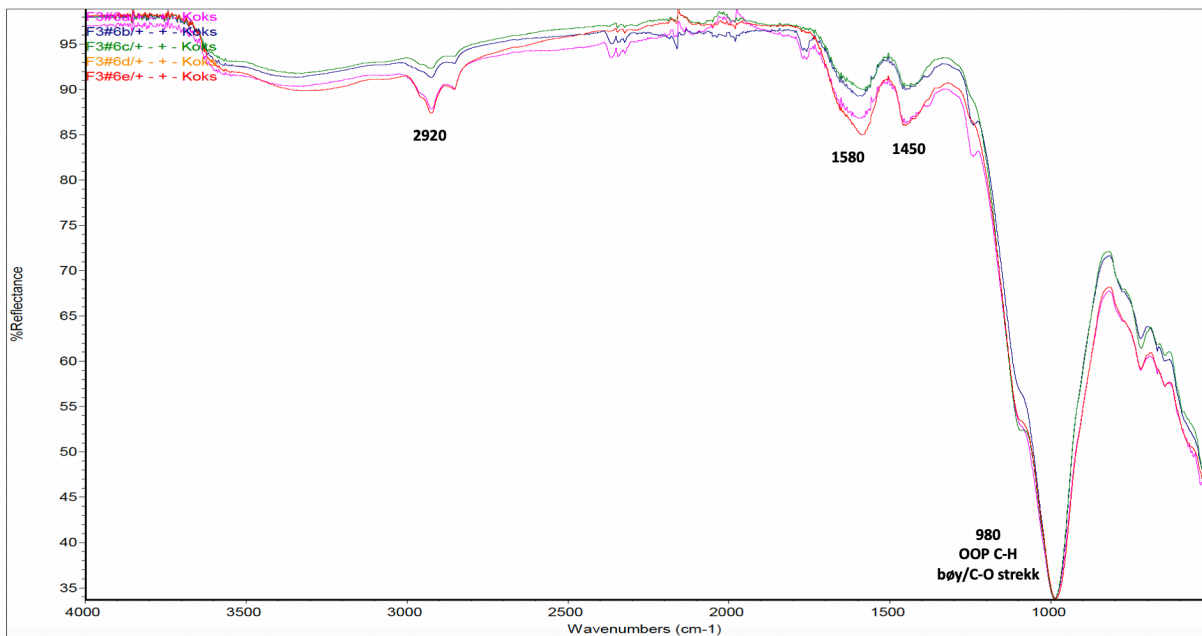
5.3.5 Funksjonelle grupper (FT-IR)

IR-spekteret av forsøket F3#6a/+--+ sammen med duplikatforsøkene (figur 5.26) viser de dominerende funksjonelle gruppene som er å finne i spektrene for oljeprøvene. Alle spektrene er relativ lik i form av absorpsjonsmønster. Det er også tatt opp spektre av koksen og et representativ spekter vises i figur 5.27. Spektrene for olje- og koksprøvene fra alle eksperimentene i forsøksserie 3 er å finne i vedlegg 3.4.



Figur 5.26: IR-spekter av eksperiment F3#6a/++-, F3#6b/++-, F3#6c/++-, F3#6d/++ og F3#6e/++- produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, tilsatt maursyre og ikke tilsatt katalysator.

Det observeres store utslag for sp^3 CH-strekk som strekker seg fra 2850-3000 cm^{-1} . Det vises også et signal for O-H strekk fra 3200-3400 cm^{-1} . Andre dominerende bånd som er felles for IR-spektrene av oljene er C=O strekk på 1770, C=C på 1660 og CH_3 båndet på 1450.



Figur 5.27: IR-spekter av koksprøvene i forsøkene utført ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, tilsatt maursyre og ikke tilsatt katalysator.

IR-spektrene av koksen viser et dominerende bånd ved 980 cm^{-1} og noen små absorpsjonssignal på 2920 , 1580 og 1420 cm^{-1} .

5.4 Fast fase ekstraksjon (SPE)

Det skulle utvikles en metode for separering av forbindelser i oljen basert på polaritet. Denne metoden skulle videre brukes for biooljene i forsøksserie 3 før videre analyse på GC-MS. Det ble for standardene forsøkt med ulike løsemiddelsystem mens det kun ble brukt et bestemt løsemiddelsystem for oljene.

5.4.1 Fast fase ekstraksjon av standarder

Som en del av utviklingen av metode ble det utført fast fase ekstraksjon av standarder og standardløsninger ved bruk av ulike løsemiddelsystemer. For å kunne undersøke effekten av løsemiddelsystemene ble fraksjonene analysert med IR-spektroskopi.

Under utviklingen av metoden ble det utført forsøk hvor kolonnen ikke ble kondisjonert på forhånd og som av diverse andre grunner gjorde at forsøkene måtte forkastes. Resultatene av disse forsøkene er derfor ikke presentert her.

De fem standardene som ble brukt var heksadekan, etylbenzen, stearinsyre, guaiakol og sykloheksanol. Det ble utført forsøk med hver individuelle standard før de ble blandet til en standardløsning (standardløsning 1). I noen av forsøkene viste det seg at konsentrasjonen av standardløsningen var for lav og det ble derfor blandet en ny løsning med høyere konsentrasjon. Løsemiddelsystemet brukt for hver individuelle standard og standardløsningen er vist i tabell 5.18.

Tabell 5.18: Løsemiddelsystemet for fast fase ekstraksjon utført for hver individuelle standard og standardløsning 1.

Fraksjon	Løsemiddel
1	20 ml Heksan
2	20 ml Heksan:DCM 90:10
3	20 ml DCM:Metanol 93:7
4	20 ml Metanol:DCM 70:30

Det ble utført flere fast fase ekstraksjoner med stearinsyre standarden da denne ikke ble observert å komme gjennom kolonnen i de tidligere forsøkene. Løsemiddelsystemene brukt for denne standarden er vist i tabell 5.19.

Tabell 5.19: Oversikt over de ulike løsemiddelsystemene brukt for stearinsyre standarden.

Fraksjon	Løsemiddel
1	20 ml Heksan
2	20 ml Heksan:DCM 90:10
3	20 ml DCM:Metanol 93:7
4	20 ml Metanol:DCM 70:30
1	20 ml Heksan:DCM 90:10
2	20 ml DCM:Metanol 93:7
3	20 ml Metanol
4	20 ml Metanol:Maursyre 95:5
1	20 ml DCM:Metanol 93:7
2	20 ml Metanol:Maursyre 95:5

Da eksperimentene ikke viste optimal separasjon ble det blandet en standardløsning (standardløsning 2) hvor 10 mg av hver standard ble løst i 10 ml 90:10 Heksan:DCM. Det var ønskelig å få separert i to fraksjoner, en polar og en upolar. Løsemiddelsystemene bestod av to ulike eluenter,

men for å undersøke at mengden eluent var riktig ble det separert i 4 fraksjoner. Kolonnen ble fuktet med heksan, før 0,2 ml av prøven ble tilsatt. De to løsemiddelsystemene brukt for standardløsningen er vist i tabell 5.20.

Tabell 5.20: Løsemiddelsystemene brukt for standardløsning 2.

Fraksjon	Løsemiddel
1	20 ml Heksan
2	20 ml Heksan
3	20 ml Etylacetat
4	20 ml Etylacetat
1	20 ml Toluen
2	20 ml Toluen
3	20 ml Acetonitril
4	20 ml Acetonitril

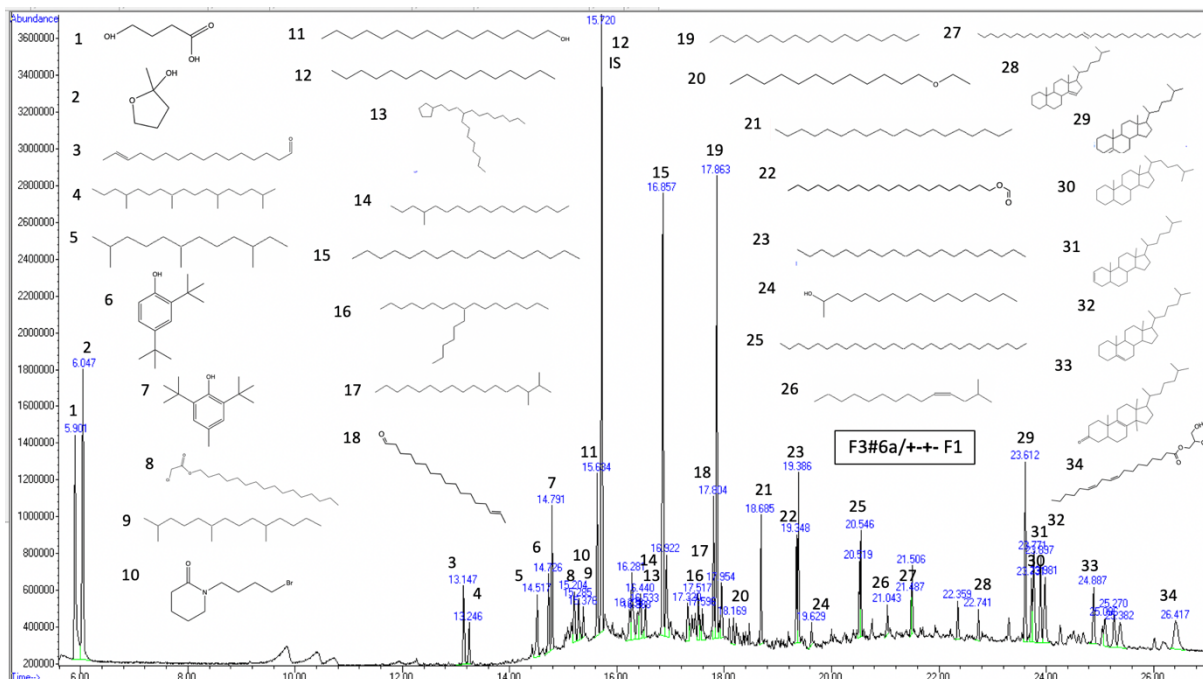
5.4.2 Fast fase ekstraksjon av biooljene

I fast fase ekstraksjon av oljene ble 1 mg av hver prøve løst i 100 µl DCM. Kolonnen ble fuktet med heksan før 0,1 ml av prøven ble tilsatt. Løsemiddelsystemet brukt i fast fase ekstraksjon av biooljene er vist i tabell 5.21.

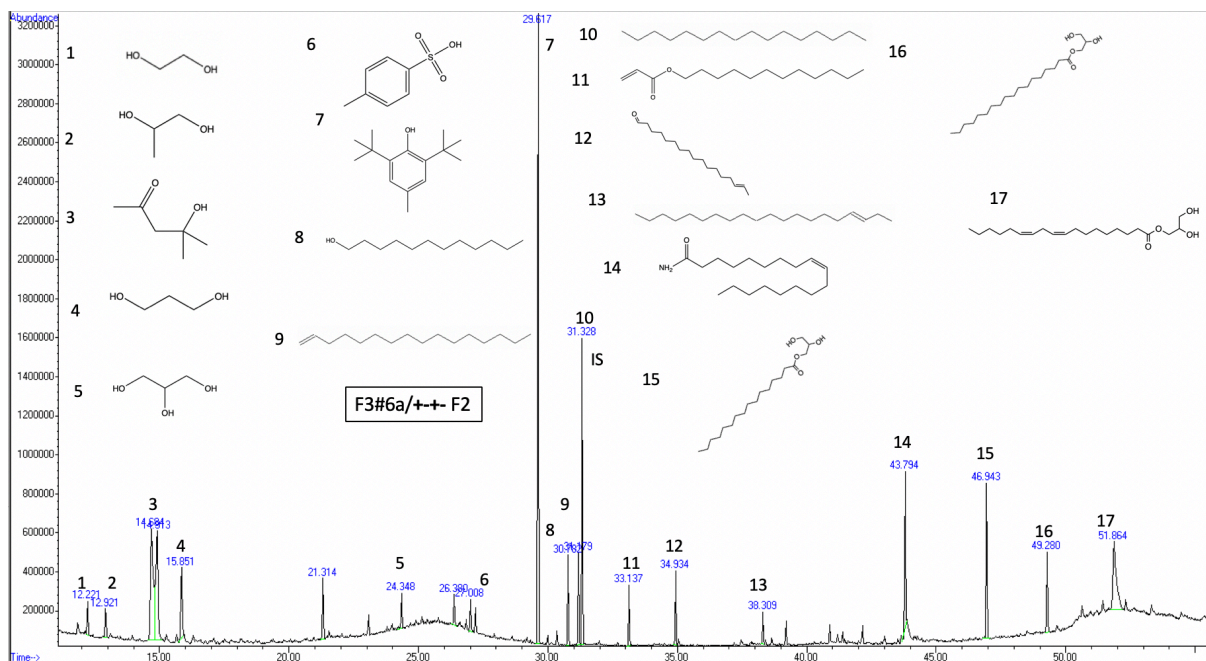
Tabell 5.21: Løsemiddelsystemet brukt i fast fase ekstraksjon av biooljene.

Fraksjon	Løsemiddel
1	10 ml 80:10:1 heksan:dietyleter:eddiksyre
2	10 ml Aceton

Fraksjon 1 og 2 fra biooljene ble kvalitativt analysert med GC-MS. Det forventes at det i fraksjon 2 har kommet ut en del polare komponenter, som av erfaring ikke vil kunne gi analyserbare toppler i kromatogrammene. Fraksjon 2 ble derfor silylert før analyse. To representative GC-MS kromatogram fra henholdsvis fraksjon 1 og 2 er presentert i figur 5.28 og 5.29. Kromatogrammene for de andre oljeprøvene er vist i vedlegg 3.5. De signifikante toppene er markert med tall og tilsvarende struktur som tilhører de ulike toppene.



Figur 5.28: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for olje produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator.



Figur 5.29: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator.

6.0 Diskusjon

6.1 Forsøksserie 1 og Forsøksserie 2

6.1.1 Olje, koks og gassutbytte

Det ble beregnet to ulike olje- og koksutbytter fra HTL-prosessen. Et av utbyttene ble beregnet fra andel tørrstoff tilsatt, mens det andre utbyttet ble beregnet som andel tørt askefritt stoff (DAF) tilsatt. Utbyttene av andel tørrstoff gav høyere utbytter av koks i forhold til olje, og utbyttene DAF gav høyere utbytter av olje i forhold til koks. Råstoffet som ble benyttet inneholdt 38,7-41,9 % aske og det ble antatt at dette ville havne i koksen. For å se på gjenvinningen av det organiske materialet fra bioresten, er det DAF-utbyttene som blir kommentert videre i denne diskusjonen.

Utbyttene av koks DAF viste store variasjoner i alle forsøksseriene. Dette kan ha sammenheng med antagelsen om at alt det uorganiske materialet fra råstoffet endte opp i koksen. Dersom en TOC-analyse av alle koksprøvene hadde blitt gjennomført, ville dette kunne vært med på å få en bedre oversikt over hvor mye av koksen som faktisk bestod av uorganiske komponenter. Dette vil være interessant å se på i fremtidige analyser.

Produktutbytter Forsøksserie 1

Oljeutbyttene for de ulike eksperimentene i forsøksserie 1 varierer fra 33,1-50,0 % (tabell 5.2). Det observeres en positiv korrelasjon mellom temperatur og oljeutbytte frem til 360 °C. Oljeutbyttet øker parallelt med økende temperatur fra 280-360 °C, før det ved 380 °C reduseres. Eksperiment F1#6/380°C viser et oljeutbytte på 37,3 %, noe som er et lavere utbytte sammenlignet med forsøket utført ved 300 °C. Samtidig observeres det at eksperimentet utført ved 380 °C har det høyeste gassutbytte. Det kan derfor tenkes at det ved 380 °C dannes mer gass, noe som igjen fører til en reduksjon i oljeutbytte.

Koksutbytte for de ulike eksperimentene viser store variasjoner og varierer fra 5,4 %-40 % (tabell 5.2). Eksperimentet utført ved 380 °C viser et betydelig lavere koksutbytte sammenlignet med eksperimentene utført ved 280 °C. Det observeres også en reduksjon i koksdannelse fra eksperimentene utført ved 300 °C til 380 °. Det kan derfor se ut til at koksdannelse reduseres ved økende reaksjonstemperatur.

Underveis i prosessen oppsto det utfordringer med å få samlet koksen, da den festet seg på veggene i Buchner trakten og på spatel. Det ble skylt med løsemiddel i flere omganger for å få med alle partikler, og for å sikre at oljepartiklene ble fjernet fra koksen. Filterpapiret som ble brukt under vakumfiltrering ble sammen med kokspartiklene tilsatt et prøveglass. Under overføringen hendte det at noen av de fine kokspartiklene gikk tapt, noe som kan være med på å gi forskjeller i forhold til hvor mye koks som har blitt samlet i hvert av eksperimentene. Dette vil også kunne være med på å forklare de store variasjonene i koksutbytte.

I forsøksserie 1 ble det utført et duplikatforsøk ved 280 °C (F1#1a/280 °C og F1#1b/280 °C). Duplikatforsøkene viser variasjoner i olje- og koksutbytte, der koksutbytte er på forholdsvis 21,6 % og 40,0 %. Variasjonene kan skyldes at det første eksperimentet utført ved 280 °C ble utført for en innføring i metoden, noe som fører med seg usikkerhet i henhold til bearbeiding på labben. Det er også viktig å nevne at råstoffet brukt i denne oppgaven er en inhomogen kompleks sammensetning, som består av et bredt spekter av ulike komponenter. Dette vil føre med seg forskjeller i hver individuelle batch med biorest, noe som igjen vil føre til ulike biokjemiske sammensetninger i oljen og koksen for hvert individuelle eksperiment. En annen mulighet er at det skjer en nedbrytning i bioresten over tid, noe som vil føre med seg forskjeller i forhold til når eksperimentene ble utført. Det bør derfor i fremtidige forsøk utføres flere paralleller for å undersøke denne variasjonen nærmere.

Produktutbytter Forsøksserie 2

Oljeutbyttet i forsøksserie 2 varierer fra 30,0-47,3 % (tabell 5.7). Økningen av utbytte skjer i sammenheng med økning av temperatur fra 320-360 °C, før det skjer en reduksjon fra 360-380 °C. Dette er samme trend som ble observert i forsøksserie 1.

Koksutbytte viser tydelig en reduksjon ved økende temperatur fra 320-360 °C, før det fra 360-380 °C skjer en økning (tabell 5.7). I forsøksserie 1 var koksutbytte betydelig lavere for forsøket utført ved 380 °C sammenlignet med forsøket utført ved 320 °C, noe som ikke er tilfelle i forsøksserie 2. Det vises også en betydelig forskjell i koksutbytte fra eksperiment F2#1a/320 °C og F2#4/380 på forholdsvis 64,1 og 18,0. Som nevnt tidligere var det vanskelig å få samlet alle kokspartikler, noe som fører med seg usikkerhet i koksutbyttene i de ulike eksperimentene. Det stilles også spørsmål til om prøveglasset tilsatt filterpapir og kokspartikler har vært tilstrekkelig avdampet ved veiing, noe som vil føre med seg et for høyt utbytte.

Eksperiment F2#1a/320 °C gav et oljeutbytte på 30,0 %, noe som viser en tydelig reduksjon sammenlignet med eksperiment F1#3/320 °C (42,7%) utført ved samme betingelser i forsøksserie 1. For å undersøke disse forskjellene ble det derfor utført et duplikatforsøk av eksperiment F2#1a/320 °C, som viste en økning sammenlignet med det første eksperimentet utført ved 320 °C. De to duplikatforsøkene viste også store forskjeller i forhold til koksutbytte (tabell 5.7). Det første forsøket utført ved 320 °C ble utført etter et lenger opphold borte fra labben, og det kan derfor tenkes at de store forskjellene skyldes eksperimentelle avvik i metoden. Det vises likevel en nedgang i oljeutbytte for duplikatforsøket utført ved 320 °C i forsøksserie 2 sammenlignet med eksperimentet utført ved 320 °C i forsøksserie 1, noe som tyder på at forskjellene i råstoffet kan ha påvirket systemet.

Vanngjenvinning

Eksperimentene i de to forsøksseriene viser store variasjoner i forhold til gjenvinning av vann (tabell 5.3 og 5.8). Eksperiment F#1a/280 °C viser en vanngjenvinning på 47,0 % og eksperiment F1#3/320 °C viser en vanngjenvinning på 0,07 %. Dette viser tydelig at vannfasen som ble samlet var for alle forsøkene betydelig lavere enn mengden vann som ble tilsatt, og forventet mengde vanninnhold i bioresten.

Alle eksperimentene i forsøksserie 1 og 2 hadde en væskefase bestående av to faser, en mørk brun organisk fase og en klar vannfase. For å skille de to fasene fra hverandre ble vannfasen ekstrahert fra oljefasen ved hjelp av en skilletrakt. Det oppsto utfordringer underveis med å få separert fasene i første steg det ikke var ønskelig at noe av den viskøse fasen skulle havne i prøveglasset tilsatt vannfase. Løsningen ble derfor flere ganger tilsatt skilletrakten for ny separering, slik at prøveglasset til slutt kun bestod av en klar vannfase.

Videre ble det tilsatt omtrent 3 teskjeer med tørkesaltet natriumsulfat (Na_2SO_4) for å fjerne eventuelle resterende vanndråper i oljen. Saltet som skulle trekke til seg vannpartikler ble ikke veid, og det kan derfor tenkes at dersom det var resterende vanndråper igjen i oljen så har disse havnet i saltet. Det er lite sannsynlig at dette vil utgjøre en betydelig forskjell, men det vil kunne være med på å bidra til en lavere vanngjenvinning.

For hvert individuelle eksperiment ble det brukt rundt 200-300 ml løsemiddel (EtAC:THF). THF er blandbar med vann og at EtAC har en evne til å ta opp vann. Det er derfor mulig at vannet kan ha blitt løst opp i løsemiddelet underveis i prosessen, noe som igjen gjør at det ikke er mulig å gjenvinne vannet som ble tilsatt reaksjonen og vanninnholdet i bioresten. Det er ikke sikkert at løsemiddelet

brukt i denne oppgaven er det beste for hydrotermisk omdanning av våt biorest. Det ville derfor, i fremtidige forsøk, være interessant å undersøke om andre løsemiddelsystemer kunne forbedret vanngjenvinningen.

Innad i forskningsgruppen har det blitt utført noen TOC analyser av koksfasen. I denne analysen har det blitt observert vanndråper og det har derfor blitt konkludert med at noe av vannfasen befinner seg i koksfasen. Det er usikkert hvor store mengder det er snakk om, og det må derfor gjøres videre analyser for å undersøke hvor vannet blir av underveis i prosessen.

6.1.2 Elementanalyse

Elementanalyse av oljer

I forsøksserie 1 varierer (O+N)/C forholdet mellom 0,159 og 0,224, noe som viser en betydelig reduksjon i forhold til råstoffet på 0,598 (tabell 5.3). Dette viser at det har forekommet en tydelig deoksygenering fra råstoff til olje i løpet av HTL-prosessen. Eksperimentet utført ved 380 °C har det laveste (O+N)/C-forholdet, og eksperimentet utført ved 280 °C har det høyeste. Dette viser at graden av deoksygenering er sterkere for eksperimentene utført ved høye temperaturer, sammenlignet med eksperimentene utført ved lavere temperaturer.

H/C-forholdet varierer mellom 1,521 og 1,687 noe som både viser en økning og en reduksjon i forhold til råstoffet som var på 1,633 (figur 5.3). Det ser ut som at temperaturen også her er en avgjørende faktor. Eksperimentene utført ved de laveste temperaturene får en liten økning, i motsetning til forsøkene utført ved høye temperaturer som får en reduksjon. Dette kan bety at det har skjedd en høyere grad av hydrogening i oljene produsert ved lavere temperaturer i forhold til oljene produsert ved høyere temperaturer. Det har likevel blitt observert at det i gjennomsnitt er flest eksperimenter som får en redusering i H/C-forholdet. Det er ikke unaturlig at innholdet av både hydrogen og oksygen minker fra råstoffet da det i løpet av HTL-prosessen kan ha blitt spaltet av vannmolekyler og karbondioksid/karbonmonoksid.

I forsøksserie 2 varierte (O+N)/C-forholdet mellom 0,190-0,224 noe som også her viser en betydelig reduksjon i forhold til råstoffet på 0,687 (figur 5.10). H/C-forholdet varierte mellom 1,434-1,556 noe som viser en reduksjon i forhold til råstoffet som var på 1,908. Dette viser her at det har forekommet både en deoksygenering og dehydrogenering i HTL-prosessen for alle eksperimentene. I gjennomsnitt ser det ut til at oljene utført ved de høyeste temperaturene har et lavere (O+N)/C-forhold og et lavere H/C-forhold. Dette viser samme trend som ble observert i forsøksserie 1.

Elementanalyse av koks

Som tidligere nevnt ble det i denne oppgaven ikke utført TOC-analyse av koksen, noe som gjorde at askeinnholdet i koksen ble antatt å være det samme som i råstoffet tilsatt i hvert av eksperimentene. Antagelsen om at all aske/organisk materiale endte opp i koksen, gjorde at det samme forholdet ble brukt til å beregne oksygeninnholdet i hver koksprøve fra elementanalysen. I beregningene av oksygeninnholdet viste noen av eksperimentene en oksygenverdi under deteksjonsgrense, noe som gjør at forsøkene har blitt fjernet fra diagrammet og ikke blitt tatt med i resultatene.

Elementanalysen av koks i forsøksserie 1 viste store variasjoner i de ulike eksperimentene (figur 5.5). (O+N)/C-forholdet viste både økning og reduksjon i forhold til bioresten, noe som også viste seg for H/C-forholdet. Eksperimentene utført ved 280 °C er de eneste som får en reduksjon i (O+N)/C-forholdet sammenlignet med bioresten. Eksperimentene utført ved høyere temperaturer får en økning. H/C-forholdet viser den største økningen for eksperimentene utført ved de høyeste temperaturene.

Eksperiment F1#6/380°C viser et H/C-forhold som er høyere enn forventet. Siden alt det uorganiske har blitt fjernet skal det i teorien ikke være mulig med et høyere H/C-forhold enn 4, da CH₄ er den høyeste mengden hydrogen per karbon. Det er heller ikke mulig å ha et høyere O/C-forhold enn 2 (CO₂). Da nitrogen er inkludert i (O+N)/C kan det være forskjeller sammenlignet med O/C, men det antas likevel at det høyeste forholdet mulig er 2 oksygen per karbon. Biomasse forenkles ofte til summeformelen CH₂O noe som gir et 2:1 forhold av H/C og 1:1 forhold av O/C. Det er fortsatt usikkert hvorfor verdiene avviker fra dette, og det bør derfor utføres flere analyser for å undersøke nærmere. For forsøkene utført ved lave temperatur vil en mulig teori være at bioresten som tilsettes ikke fullstendig konverteres til produkter, noe som gjør at det vil ligge seg som fast stoff i koksen. Det faste stoffet i koksen vil kunne være med på å gi et økt (O+N)/C- og H/C-forhold. Vann inkorporert i askekomponentene kan også være med på å øke disse forholdene.

I forsøksserie 2 observeres det både økning og reduksjon i (O+N)/C-forholdet, mens det kun skjer en reduksjon i H/C-forholdet (figur 5.13). De to duplikatforsøkene utført ved 320 °C viser store variasjoner i forhold til (O+N)/C-forholdet.

Årstidsvariasjoner i råstoffet

En sammenligning av oljeutbyttene fra de to forsøksseriene viser varierende trender (figur 5.8). I forsøksserie 1 er det eksperimentene utført ved 320 °C og 360 °C som viser de høyeste

oljeutbyttene, mens det i forsøksserie 2 er eksperimentene utført ved 360 °C og 380 °C som viser det høyeste oljeutbyttene. I gjennomsnitt er det likevel forsøksserie 1 som gir det høyeste oljeutbytte. Koksutbyttene viser store variasjoner, hvor det særlig blir lagt merke til det store avviket mellom koksutbyttene for duplikatforsøkene utført i forsøksserie 2. Det er vanskelig å si hva som skyldes de store avvikene, men det inhomogene råstoffet vil kunne gi store forskjeller i forhold til hvor mye olje og koks som er mulig å produsere fra hver enkelt batch med biorest.

Når det kommer til forskjeller i elementsammensetningene i de to forsøksseriene er det gjort noen klare observasjoner. Forsøksserie 1 har i gjennomsnitt et lavere (O+N)/C-forhold sammenlignet med forsøksserie 2 (figur 5.11). En mulig forklaring er at det råstoffet som ble brukt i forsøksserie 1 hadde et lavere (O+N)/C-forhold i utgangspunktet før HTL-konverteringen. Det vil derfor være naturlig at eksperimentene utført med dette råstoffet ender opp med et lavere totalt oksygeninnhold. Det er derimot vanskelig å si noe om graden av deoksygenering i de to forsøksseriene. Råstoffet brukt i forsøksserie 1 hadde også et lavere H/C-forhold, og det ville derfor være naturlig å tenke at forsøkene utført i denne serien ville ende opp med et lavere H/C-forhold sammenlignet med forsøksserie 2. Det er vanskelig å si den nøyaktige årsaken til dette, men det vil mest sannsynlig ha skjedd en høyere grad av dehydrogenering i HTL-prosessen for forsøksserie 2.

Bioresten brukt i hver av forsøksseriene har ulike utgangspunkt i den atomære sammensetningen. Selv om dette er tilfelle viser oljene produsert en tilnærmet lik sammensetning. Likevel blir det observert en liten forskjell i oljeutbytte og (O+N)/C-forhold fra forsøksserie 1 sammenlignet med forsøksserie 2. Dette kan tyde på at råstoffet mottatt i mars, ut fra sin atomære sammensetning har gitt noe bedre resultater fra HTL-prosessen sammenlignet med råstoffet mottatt i november.

Vann som reaksjonsmedium

Forsøksseriene utført med ekstra vann tilsatt, og uten ekstra vann tilsatt gir grunnlag for å vurdere trendforskjeller. Det må derimot tas hensyn til usikkerhet i henhold til bearbeiding på labben, og variasjoner i forhold til at eksperimentene har blitt utført av forskjellige personer.

I forsøksserie 1 med tilsatt vann er det eksperiment F1#5/360 utført ved 360 °C som viser et maksimalt oljeutbytte på 50,0. I pilotserie 1 MLØ uten ekstra vann tilsatt er det eksperiment 6.P1.380 som viser det maksimale oljeutbytte på 53,5 %. De to seriene følger hverandre tett og viser økt oljeutbytte og senket koksutbytte i sammenheng med økende temperatur, men viser avvikende trender ved 380 °C (figur 5.2). Total utbytte viser også store variasjoner hvor eksperiment 6.P1.380 i

pilotserie 1 MLØ viser et totalt utbytte på over 100 %, mens eksperimentet utført ved 380 °C i forsøksserie 1 viser et betydelige lavere totalt utbytte. Det er derfor noe vanskelig å si hvilke temperatur som i utgangpunktet fører til høyere oljeutbytte og i hvilken grad tilsatt vann som reaksjonsmedium påvirker. Forskjellene i bioresten vil også gjøre det vanskelig å vurdere.

I forsøksserie 2 med ekstra vann tilsatt er det fortsatt eksperimentet utført ved 360 °C som viser det maksimale utbytte på 47,3 %. Pilotserie 2 MLØ uten ekstra vann tilsatt viser derimot en litt annen trend sammenlignet med pilotserie 1 MLØ. Det er nå eksperiment 3.P2.360, utført ved 360 °C som gir det maksimale oljeutbytte. De to serien følger hverandre ganske tett hvor det observeres en positiv korrelasjon med temperatur og oljeutbytte frem til 360 °C. Fra 360 °C til 380 °C skjer det en reduksjon i oljeutbytte. Det observeres minimale forskjeller i oljeutbytte mellom de to forsøksseriene. Forskjellen som observeres er et gjennomsnittlig lavere koksutbytte i forsøksserie 1 med tilsatt vann, sammenlignet med pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann.

Elementsammensetningen av oljene fra forsøksserie 1 og pilotserie 1 MLØ er noe ulik (5.4). Det vises ingen klare forskjeller i H/C-forholdet, men man kan derimot se et lavere gjennomsnittlig (O+N)/C-forhold i pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann.

Den samme trenden vises i forsøksserie 2 sammenlignet med pilotserie 2 MLØ (figur 5.12). Det er fremdeles pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann som gir et lavere (O+N)/C-forhold. Det kan også se ut som at oljene produsert i pilotserie 1 MLØ uten tilsatt vann viser et høyere H/C-forholdet sammenlignet med oljene med tilsatt vann. Denne observasjonen kommer tydelig frem her, noe den ikke gjorde i forsøksserie 1 sammenlignet med pilotserie 1 MLØ. I gjennomsnitt observeres det små forskjeller, men oljene produsert uten tilsatt vann har gjennomgått en høyere grad av hydrodeoksygenering.

6.1.3 Kvalitativ analyse (GC-MS)

Alle forbindelsene i GC-MS kromatogrammene er identifisert ved hjelp av et biblioteksøk i NIST. Søket i NIST oppgir ulike sannsynligheter for de ulike forbindelsene, hvor det i denne oppgaven ble satt et minimumskrav til 50 %. Det vil derfor være en del av strukturene i hvert kromatogram som ikke har blitt identifisert. I tillegg vil kravet om minimum 50 % sannsynlighet føre til ulikheter mellom de ulike kromatogrammene, selv om de i utgangpunktet inneholder mange av de samme strukturene. Identifiseringen vil uansett være med på å gi en god oversikt over strukturene av forbindelsene.

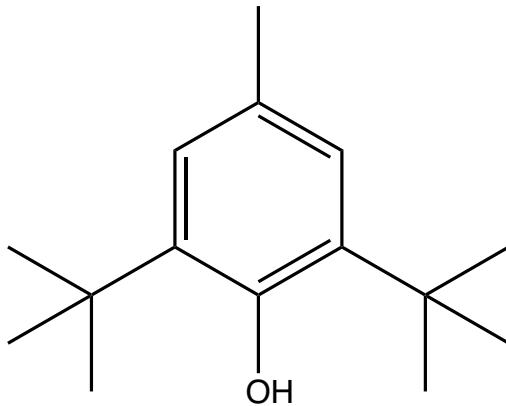
Ved den første GC-MS analysen av oljen ble det laget til en stamløsning med 2 µg/L intern standard. Analysen viste dårlige separerte topper, som førte til at det ble laget en ny stamløsning med 1 µg/L intern standard, før det ble utført ny analyse. Kromatogrammene fra analysen viste fortsatt dårlige separerte topper. Det ble antatt at de dårlig separerte toppene skyldtes polare komponenter som ble for ustabile for GC-MS analysen. Det ble derfor bestemt at oljene skulle silyleres før analyse noe som gav bedre separerte topper og mulighet for analysering.

GC-analysen viser at oljeprøvene i hovedsak er dominert av glykoler, fenoler, fettalkoholer, fettsyrer og steroler. Det er vanskelig å skille innholdet i de ulike oljeprøvene uten noen form for videre fraksjonering, men tabell 5.6 og tabell 5.11 viser en oversikt over strukturer identifisert, og tilstedeværelsen i de ulike eksperimentene. Tabellene viser også retensjonstiden til de ulike strukturene, hvor det observeres at elueringsrekkefølgen i stor grad følger kokepunktet til forbindelsene. Figur 5.15 viser et representativt kromatogram fra forsøksserie 1 hvor strukturene er satt direkte inn for en oversikt over tilhørende topper. Av kromatogrammet ser man at det er korte dioler og syrer som elueres først. Videre elueres fenoler, fettsyrer, fettalkoholer før sterolene til slutt blir eluert. Denne elueringsrekkefølgen følger samme trend i alle kromatogrammene fra forsøksserie 1 og 2 (vedlegg 1.3 og 2.3). Heksadekan som ble brukt som indre standard hadde en retensjonstid på 30,921-31,329 minutter i forsøksserie 1 og 2.

GC-MS analysen av oljene produsert i forsøksserie 1 ble analysert umiddelbart etter opparbeiding. Dette var ikke tilfelle i forsøksserie 2 hvor GC-MS analysen ble gjennomført etter at biooljene hadde blitt lagret ved 4 °C i 10 måneder. Dette gjorde at ulikheter og eventuelle endringer i oljene etter lang oppholdstid kunne undersøkes.

Det ble i forsøksserie 2 observert flere topper i kromatogrammene sammenlignet med forsøksserie 1 (figur 5.14 og 5.15). I forsøksserie 2 ble det identifisert færre strukturer enn forsøksserie 1, men det må også tas i betraktning at forsøksserie 1 inneholdt flere eksperimenter. I det store bilde ser det ut til at komponentene identifisert er de samme. Det observeres derimot noe forskjell i forhold til intensiteten på toppene i kromatogrammene, noe som betyr at det er ulike mengder av hver forbindelse. De mest intense toppene i kromatogrammene i forhold til indre standard inneholder forbindelser som 4-hydroksybutansyre, 1-2-dihydroksybenzen, 4-metylbenzen-1,2-diol og plamintinsyre. 1,2,3-propantriol (glyserol) ble funnet i alle kromatogrammene i begge seriene med en retensjonstid på 23,338-23,952 min.

I forsøksserie 2 ble det observert en forbindelse kalt 2,6-di-tert-butyl-4-metylphenol, også kalt for butylert hydroksytoluen (BHT, figur 6.1). Denne strukturen ble observert i alle oljeprøvene fra forsøksserie 2. Dette blir antatt å være en forurensing, og kommer antakelig fra plastmyknere i løsemiddelet.



Figur 6.1: Butylert hydroksytoluen (BHT) observert i oljene i forsøksserie 2

6.2 Forsøksserie 3 – Optimalisering av HTL-prosessen for biorest

6.2.1 Olje, koks og gassutbytte

Produltutbytter

Oljeutbyttene for eksperimentene i forsøksserie 3 varierer mellom 16,4-53,4 % (tabell 5.13). Fra de totalt åtte forsøkene satt opp i den eksperimentelle planen var det eksperimentet F3/6a/+-+ som viste det høyeste oljeutbytte. Det ble utført fire duplikatforsøk av dette for å undersøke om det høye utbytte kunne reproduseres. Duplikatforsøkene viser en del lavere oljeutbytter og også et lavere koksutbytte. Det er vanskelig å si hva forskjellene skyldes men det er tydelig at eksperimentet F3/6a/+-+ avviker i forhold til oljeutbytte sammenlignet med duplikatforsøkene F3/6b/+-+, F3/6c/+-+, F3/6d/+-+ og F3/6e/+-+. Dette kan skyldes forskjeller i bioresten da F3/6a/+-+ ble utført helt i starten av denne forsøksserien sammenlignet med duplikatforsøkene som ble utført helt til slutt. Bioresten kan ha blitt påvirket av lang oppholdstid noe som igjen kan vise forskjeller i oljeutbyttene.

Duplikatforsøkene F3/6d/+-+ og F3/6e/+-+ viste et dårligere oljeutbytte sammenlignet med eksperiment F3#4/+-+ fra den eksperimentelle planen. Det ble ikke utført noen duplikatforsøk av dette forsøket, noe som gjør det usikkert hvilke av forsøkene som faktisk vil kunne gi det høyeste oljeutbytte. Forsøkene har derimot to variabler til felles, høy temperatur og ikke tilsatt katalysator. F3/6d/+-+ og F3/6e/+-+ ble kjørt med lav fyllingsgrad og tilsatt maursyre, sammenlignet med

F3#4/++- som ble kjørt med høy fyllingsgrad og ikke tilsatt maursyre. Det kan derfor tenkes at temperatur har en positiv påvirkning på oljeutbytte, og at katalysator har en negativ påvirkning.

Det ble også utført et duplikatforsøk av forsøk F3#5a/--++ som viste det laveste oljeutbytte. Duplikatforsøket F3#5b/--++ viste et noe høyere oljeutbytte, og et lavere koksutbytte. Et annet forsøk i den eksperimentelle planen som også viste et lavt oljeutbytte var forsøk F3#3/-+-. Felles for eksperiment F3#5a/--++, F3#5b/--++ og F3#3/-+- er at de ble kjørt på lav temperatur og med tilsatt katalysator.

Massebalansen i eksperimentene er noe varierende fra 22,1-42,3 %, hvor det er forsøkene uten tilsatt maursyre som gir de laveste (tabell 5.13). Dette kommer av at det ble tilsatt 1,0 ml vann i disse forsøkene for å opprettholde et konstant volum. Til sammenligning med forsøksserie 1 og 2, så var det ikke mulig å gjenvinne noe av vannet i denne forsøksserien. Dette vil føre til en lavere total massebalanse for forsøkene hvor det ble tilsatt vann.

Gassproduksjon

Eksperimentene viste variasjoner i forhold til gassdannelse (5.14). Gassutbytte ble beregnet som mengden produsert gass i reaktor uttrykt som prosent av totalmengden tilsatte reaktanter, og varierte fra 1,9 % for eksperiment F3#2/+--+ og 23,1 % for eksperiment F3#6d/++-.

Bioresten vil være ulik i hvert eksperiment noe som vil føre til variasjoner i gassen som blir produsert. Det observeres derimot en sterk sammenheng i gassdannelse og maursyre. I eksperimentene med tilsatt maursyre (1,2 g) kan det se ut som at maursyren har dekomponert fullstendig da det ble produsert mellom 1,1-1,2 g gass (figur 5.18). I eksperimentene uten tilsatt maursyre blir det kun dannet 0,1-0,2 g gass.

I denne oppgaven har det ikke blitt utført noen analyser av gassfasen, noe som kan være interessant for å undersøke hvilke gasser som blir dannet i hvert eksperiment, og for å finne ut hvor mye av gassen som faktisk dannes fra dekomponeringen av maursyre.

6.2.2 Multivariat datanalyse

PCA-analyse

Biplottet viser en tydelig korrelasjon mellom duplikatforsøkene utført, noe som viser god reproduserbarhet. Dette er også naturlig da duplikatforsøkene er påvirket av samme faktorer.

Temperatur viser en positiv korrelasjon med oljeutbytte, og en negativ korrelasjon med koksutbytte. Katalysator er negativt korrelert med oljeutbytte. Dette bekrefter observasjonen gjort i kapitel 6.2.1 hvor de to eksperimentene som gav de to høyeste oljeutbyttene var utført ved høy temperatur, og de to eksperimentene utført ved lav temperatur og katalysator gav de to laveste oljeutbyttene. En annen forventet observasjon er at oljeutbyttet og koksutbyttet er negativt korrelerte med hverandre, og at gass og maursyre er sterkt korrelert.

PLS analyse

I PLS vil man kunne se sammenhenger som ikke kommer frem ved PCA. Maursyre og krysstermen 1x3 (temperatur x maursyre) viste tilnærmet null korrelasjon med oljeutbytte og ble derfor fjernet fra ligningen (tabell 5.16). Det er tydelig at temperatur er den faktoren som påvirker oljeutbytte mest positivt, mens det er katalysatoren som påvirker mest negativt. Den sterke negative korrelasjonen mellom katalysator og oljeutbytte bekrefter også observasjoner gjort i forsøk F3#5a/--++, som hadde tilsatt katalysator og som viste det laveste oljeutbytte. Krysstermen 1x4 (temperatur x katalysator) påvirker også oljeutbytte positivt, noe som betyr at høy temperatur i kombinasjon med tilsatt katalysator gir høyere oljeutbytte. Fyllingsgraden viser en svak negativ korrelasjon til oljeutbytte.

Temperatur er sterkt negativt korrelert med koksutbytte, mens fyllingsgrad har en positiv korrelasjon. Det blir altså dannet mer koks i eksperimentene utført ved høy fyllingsgrad. Maursyre viser en svak negativ korrelasjon til koksutbytte. Ut fra verdiene i ligningen for gassutbytte kommer det tydelig frem at det er maursyre som har den sterkeste positive korrelasjonen med produsert gass.

6.2.3 Elementanalyse

Alle elementanalysene ble gjort i paralleller for hvert forsøk. Noen av analysene viste store avvik mellom parallellene og ble derfor analysert på nytt for å undersøke eventuelle eksperimentelle avvik under opparbeidingen av prøvene. Da det fortsatt ble observert store avvik ble det beregnet et gjennomsnitt av parallellene for å videre kunne beregne H/C- og (O+N)/C-forholdet i hvert av eksperimentene (vedlegg 3.2)

Elementanalyse av oljer

HTL-oljene viser samme trend som tidligere forsøksserier hvor (O+N)/C-forholdet er betraktelig lavere for oljene sammenlignet med råstoffet (figur 5.22). H/C-forholdet er noe mer varierende, der det kun er eksperiment F3#6c/+--+ som har et høyere forhold sammenlignet med bioresten. Dette

bekrefter at det har forekommet en hydrodeoksygenering i dette forsøket. Som nevnt i kapitel 6.1.2 så vil reduksjonen av hydrogen og oksygen kunne komme av at det i løpet av HTL-prosessen blir spaltet av vannmolekyler og karbondioksid/karbonmonoksid.

Ellers er det i forsøksserie 3 vanskeligere å se systematiske forskjeller da serien inneholder mange ulike variabler. En observasjon gjort er at eksperimentene utført ved høy temperatur i gjennomsnitt har et lavere (O+N)/C-forhold sammenlignet med eksperimentene utført ved lave temperaturer. Dette viser at det er en høyere deoksygeneringsaktivitet ved høy temperatur.

Elementanalyse av koks

I alle eksperimentene med tilsatt katalysator ble det antatt at dette havnet i koksen. Det ble ikke tatt hensyn til katalysator i koksen ved elementanalyse, noe som vil kunne føre til et høyere oksygeninnhold. Elementanalysen av koksen for forsøkene uten tilsatt katalysator antas å være mer representative.

(O+N)/C-forholdet- og H/C-forholdet i koksprøvene varierer i forhold til bioresten. Det observeres et stort avvik mellom duplikatforsøkene F3#6a/+--+ og F3#6e/+--+ hvor et av forsøkene viser et lavere (O+N)/C-forhold og et av forsøkene et høyere forhold sammenlignet med råstoffet. Det er store variasjoner i elementanalysen av koksprøvene, noe som gjør det svært vanskelig å skille de ulike eksperimentene.

Koksprøvene viste de største avvikene mellom parallellene. I utregningen av oksygeninnholdet viste flere av forsøkene en oksygenverdi under deteksjonsgrense, og ble dermed ikke tatt med i resultatene. Dette kan ha med for høyt askeinnhold under utregningene av oksygen, da det ble antatt at all aske fra råstoffet som ble tilsatt endte opp i koksen.

For å kunne samle opp koksen ble det brukt et filterpapir i Buchnertrakten under første vakumfiltrering vist i figur 4.3. Dette filterpapiret ble tilsatt et prøveglass sammen med kokspartiklene. Prøveglasset ble stående i avtrekkskapet for å avdampe løsemiddelet fra filteret og kokspartiklene. Etter avdamping ble koksprøvene lagret i kjøleskap frem til analyse. Det har blitt stilt spørsmål til om eventuelle filterrester vil kunne være med på å gi variasjon i resultatene, men det er ikke gjort noen videre analyser på om dette faktisk er tilfelle.

En annen faktor som kan være med på å påvirke analysene er at det ikke er sikkert at all bioresten som tilsettes reaksjonen vil konvertere til produkter, særlig ved lavere temperaturer. Den resterende bioresten vil dermed kunne ligge seg i den faste fasen og bidra til et økt koksutbytte. Dette vil også øke både oksygen- og hydrogeninnhold i koksen og gi falskt for høyt (O+N)/C- og H/C-forhold.

6.2.4 Funksjonelle grupper (FT-IR)

Oljeprøvene som har blitt analysert i denne forsøksserien består av en kompleks blanding av ulike funksjonelle grupper. Alle disse forbindelsene vil ha ulike absorpsjonsmønstre og IR-spektrene vil derfor kunne gi et bilde på ulike funksjonelle grupper som kan forekomme. IR-spektrene har relativt likt absorpsjonsmønster men det observeres noen forskjeller i forhold til absorpsjonsintensiteten (vedlegg 3.4). Intensiteten vil kunne fortelle noe om konsentrasjonen av de funksjonelle gruppene i de ulike prøvene, og vil derfor i noen prøver være sterkere enn andre.

Det sterkeste signalet i de fleste oljeprøvene vises rundt 2920 cm^{-1} , noe som tilhører sp^3 CH-strekk som absorberer omkring $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$. Andre tydelige signaler som er felles i alle spektrene er 1660 cm^{-1} som er vanlig for C=C strekk og 1450 cm^{-1} som er vanlig for CH_3 bøy.

Alle oljeprøvene ble analysert ved GC-MS noe som viste innhold av en stor andel aromatiske forbindelser. C-H strekk i aromater absorberer omkring $3150\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$, noe som ikke vises i spektrene. Det som derimot vises er et absorpsjonssignal rundt 750 cm^{-1} noe som kan tilhøre OOP C-H bøy fra aromatiske forbindelser og alkener. C=C strekk i aromater absorberer omkring $1600\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ noe som gjør at C=C strekket på 1660 cm^{-1} mest sannsynlig stammer fra alkener.

Spektrene inneholder også et O-H strekk omkring 3300 cm^{-1} som kan stamme fra alkoholer, fenoler eller karboksylsyrer. Da det ikke vises noen tydelige tegn på aromater eller karboksylsyrer, vil strekket mest sannsynlig tilhøre en alkohol. Oljespektrene viser tegn til overlappende C=O strekk, men ved tilstedeværelse av karboksylsyrer ville man forventet et mer dominerende signal. Et annet tegn på tilstedeværelse av karboksylsyrer er dersom O-H båndet er så bredt at det overlapper med C-H båndene omkring 3000 cm^{-1} og ikke flater ut før 2400 cm^{-1} , noe som ikke vises i disse spektrene.

Signalet på 1250 cm^{-1} og 1050 cm^{-1} er typisk for C-O strekk som absorberer omkring $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Dette strekket kan tilhøre alkoholer, estere eller karboksylsyrer. Tidligere observasjoner i IR-spektrene som ikke viser tilstedeværelse av karboksylsyrer og estere, gjør at strekket mest sannsynlig tilhører alkoholer, etere eller estere.

Noen av GC-MS kromatogrammene viser innslag av nitrogen, noe som ikke vises i IR-spektrene. Dette kan komme av at gruppene blir kamuflert av andre absorpsjonssignaler i prøvene. Det er heller ingen av de observerte absorpsjonssignalene som stemmer bedre med nitrogenholdige forbindelser i forhold til de allerede påviste funksjonelle gruppene.

IR-spektrene av olje og koks er veldig ulik (figur 5.25 og 5.27). Spektrene for oljene inneholder flere forbindelser sammenlignet med spektrene for koks. Absorpsjonssignalene i oljeprøvene er sterkere, samtidig som de også gir tydeligere og mer definerte topper. Elementanalysen av koks har vist innhold av oksygen, noe som gjør at signalet rundt 980 cm^{-1} kan komme fra et C-O strekk selv om signalet fra denne gruppen vanligvis forekommer ved $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Absorpsjonssignaler omkring $1000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ kan også tyde på OOP C-H bøy for alkener.

Andre absorpsjonssignaler som vises i IR-spektrene av koksprøvene er 1450 cm^{-1} og 1580 cm^{-1} noe som kan tyde på C-H-bøy. I tillegg vises det et lite signal omkring 2920 noe som også vises i oljene. Dette kommer mest sannsynlig fra Sp^3 CH-strekk.

IR-analysen klarer ikke kartlegge tydelige forskjeller mellom de ulike oljene. Den viser likevel at alle oljene inneholder grupper av -O-H, -C-H, -C=C og -C-O. Spektrene klarer ikke å bevise tilstedeværelse av karboksylsyrer og aromatiske forbindelser.

6.2.5 Kvalitativ analyse (GC-MS)

Det ble også i forsøksserie 3 satt et minimumskrav til 50 % sannsynlighet for strukturene identifisert i NIST. Dette vil også gjøre at det i denne serien er en del strukturer som ikke har blitt identifisert. Eksperimentene i forsøksserie 3 er alle ulike i forhold til temperatur i ovn, fyllingsgrad, maursyre og katalysator. Det vil derfor være noe vanskeligere å finne systematiske forskjeller. For å få en oversikt over strukturene identifisert ble det satt opp en tabell med navn på strukturer og tilstedeværelsen i de ulike eksperimentene (tabell 5.14).

Heksadekan som ble brukt som indre standard eluerte med en retensjonstid på rundt 31,350 minutter i alle kromatogrammene. Det ble i hovedsak identifisert samme forbindelser i forsøksserie 3 som det ble gjort i forsøksserie 1 og 2. Elueringsrekkefølgen følger også samme trend i forhold til kokepunkt hvor glykoler eluerer først, etterfulgt av fenoler, fettalkoholer, fettsyrer og steroler.

De ulike GC-MS-kromatogrammene viser noen ulikheter i forhold til antall og intensiteten på toppene (vedlegg 3.3). Det er likevel noen forbindelser som viser høyest intensitet og tilstedeværelse

i alle kromatogrammene. Strukturene det gjelder er 4-hydroksypropansyre, 1,2,3-propantriol (glyserol), 1,2-dihydroksybenzen, palmitinsyre og stearinsyre (figur 5.24 og 5.25).

6.2.6 Fast fase ekstraksjon (SPE)

Fast fase ekstraksjon av standarder

Fast fase ekstraksjon av standarder tok utgangspunkt i tidligere forsøk utført i forskningsgruppen. Det har tidligere ikke blitt testet med standarder ved det første løsemiddelsystemet brukt. Dette ble utført for å kunne utvikle en god og optimal separasjonsmetode for biooljene.

Under fast fase ekstraksjon av hver individuelle standard var det ikke alle standardene som viste signaler i IR-spektrene. Heksadekan ble observert i fraksjon 1, noe som også gjaldt guaiakol. Sykloheksanol viste et svakt signal i fraksjon 3, mens etylbenzen ikke viste utslag i noen av de fire fraksjonene.

Det ble også utført flere forsøk med standardløsningen, dette for å undersøke om eksperimentelle avvik kunne skyldes at betingelsene gjorde at standardene ikke ble eluert fra kolonnen. Under forsøkene var det igjen kun heksadekan og guaiakol som viste klare tydelige signaler i fraksjon 1 og 2.

Stearinsyre hadde ikke blitt observert å ha kommet igjennom kolonnen og det ble derfor kjørt fast fase ekstraksjon av denne individuelt ved bruk av tre ulike løsemiddelsystemer (tabell 5.19). IR-spektrene viste svake signaler, noe som tyder på at det ikke har kommet noe igjennom kolonnen. I noen av forsøkene var det tydelig at konsentrasjonen til blandingen var for lav, men selv ved en høyere konsentrasjon var ikke separasjonen vellykket.

Da separasjonen ved bruk av fire ulike eluenter ikke var vellykket, ble det forsøkt å separere i to fraksjoner, en polar og en upolar. Ved bruk av to ulike løsemiddelsystemer ble det observert heksadekan i fraksjon 1 og 2 og et svakt signal for stearinsyre i fraksjon 3. Det kan derfor se ut til at de mest polare fraksjonene ikke blir eluert igjennom kolonnen. Det ble også forsøkt å skylle igjennom med 20 ml metanol for å undersøke om dette vil kunne eluere de polare forbindelsene igjennom kolonnen, noe som ikke viste god effekt. Metodene utført av standardprøver viste ikke optimal separasjon, og er ikke nyttig.

Fast fase ekstraksjon av oljer

Etter flere fast fase ekstraksjons forsøk med standarder ble det bestemt at det skulle forsøkes med en ny type kolonne. Da masteroppgaven blir utført i løpet av en begrenset tidsperiode var det ikke tid til å teste standarder med denne kolonnen. Det ble derfor bestemt at det skulle kjøres SPE direkte på biooljene ved bruk av metoden beskrevet i artikkelen skrevet av Sandra Lage et al. [41].

GC-MS av SPE fraksjoner

På grunn av den høye forventede polariteten til fraksjon 2 var det ikke mulig å analysere dem direkte ved GC-MS. Fraksjon 2 ble derfor silylert med pyridin og BSTFA som erstatter hydroksoy forbindelsene med silyl grupper som er mindre polare for analyse i GC.

For å få en oversikt over strukturene i de to fraksjonene ble det ikke satt noe krav til minimum sannsynlighet i GC-MS analysen. Det ble bestemt at alle strukturene skulle identifiseres for å få en klar oversikt over strukturene i hver av fraksjonene.

GC-MS kromatogrammene av løsemiddelet med intern standard (vedlegg 3.5.1.1 og 3.5.1.16) viste at det var en del forurensinger i løsemiddelet. Det kan se ut til at forbindelsene er beslektet med THF og EtAC da de inneholdt ester-, karboksylsyre og etergrupper. Det har ikke blitt gjort noe videre arbeid for å finne ut hva som forårsaket disse forurensingene men tidligere bruk av THF med stabilisator har vist forurensinger noe som har ført til bruk av THF uten stabilisator. Dette kan sannsynligvis ha resultert i dekomponering av THF og videre reaksjoner for å danne flere av disse forbindelsene. Flere av disse løsemiddeltoppene ble funnet i kromatogrammene og ser ut til å være lik for alle kromatogrammene, noe som gjør at det kan betraktes som bakgrunnsstøy.

To representative kromatogram av fraksjon 1 og 2 viser separasjon av oljene (figur 5.28 og 5.29). I fraksjon 1 observeres det flere toppler, noe som da også betyr at det har blitt identifisert flere strukturer sammenlignet med fraksjon 2. Fraksjon 1 inneholder flere langkjedete hydrokarboner og kolesteroler. Forekomsten av kolesteroler ble ikke funnet i betydelige mengder i fraksjon 2, noe som indikerer at mesteparten av kolesterolet har blitt ekstrahert i fraksjon 1. De mest intense toppene i kromatogrammene inneholdt for det meste heptadekan, oktadekan og icosane. Heksadekan viste den høyeste intensiteten i oljeprøvene og har en intensitet som er 50 % høyere sammenlignet med løsemiddelet med intern standard. Det kan derfor tyde på at oljene allerede inneholder heksadekan, noe som gjør at det i videre analyser ikke vil være ideelt å bruke denne som intern standard. Den

betydelige mengden hydrokarboner som viser seg i fraksjon 1 er svært lovende med tanke på fremtidig bruk som drivstoff.

Hovedkomponentene i fraksjon 2 består for det meste av glykoler, fettsyrer, umettede hydrokarboner og noen estere. Fast fase ekstraksjons metoden brukt for separasjon av oljene viser en tydelig separasjon, men er ikke optimal. Det kunne derfor vært interessant å teste ulike standarder, for å videreutvikle en bedre metode for optimal separasjon av biooljene.

Utfordringer med fast fase ekstraksjon av oljer

Tidligere erfaringer i forskningsgruppen har vist et problem med glassene som har blitt brukt for oppsamling av fraksjonene. Glassene har ikke vært ideelle for analyse da de ikke holder en stabil vekt under varierende forhold. Etter å ha stått i avtrekkskap og nitrogendamping viste glassene en lavere vekt enn de hadde ved starten av eksperimentet. Da fast fase ekstraksjon ble utført på slutten av denne masteroppgaven var det ikke mulig å finne alternative glass eller finne løsningen på problemet. Det ble derfor bestemt at det skulle veies inn blanke kontrollglass som ble utsatt for de samme forholdene slik at vektendringen skulle være lik. Bruk av blanke kontrollglass har vist god effekt i tidligere SPE eksperimenter. I denne oppgaven viste fraksjonene negative verdier, selv etter justering ved hjelp av blank, noe som gjorde at vekten av fraksjonene ikke kunne bestemmes. Prøven tilsatt kolonnen var i eksperimentene halvert i forhold til det som har blitt brukt tidligere, noe som kanskje kan være en forklaring.

Det som derimot ble løsningen var å se på GC-MS analysene av fraksjonene. Ut i fra kromatogrammene kan man se at de ulike identifiserte toppene er i samme størrelses orden som den interne standarden og man kan derfor anta at man har ca. samme mengder av komponentene som den interne standarden.

7.0 Konklusjon

Hydrotermisk konvertering av biorest produserer biooljer med en betydelig reduksjon i oksygeninnhold sammenlignet med råstoffet. Det produseres oljer i varierende mengder som i stor grad er avhengig av hvilke reaksjonsbetingelser som brukes.

I forsøksserie 1 og 2 ble det utført en rekke innledende forsøk ved ulike reaksjonstemperaturer fra 280-380 °C med tilsatt vann som reaksjonsmedium og maursyre som katalysator og hydrogendonor. Forsøksseriene viser at det høyeste oljeutbytte oppnås ved en temperatur på 360 °C og en reaksjonstid på 2 timer. Det viste seg at ekstra vann som reaksjonsmedium bidro til en lavere andel koks, samtidig som at oljeproduktet i lavere grad var deoksygenert.

Råstoffet fra to ulike årstider viser variasjon i elementsammensetning, hvor biorest fra mars hadde et lavere H/C- og (O+N)/C-forhold. Dette viser videre forskjeller i oljeutbytter og elementsammensetningen i oljene fra de to forsøksseriene. De høyeste utbyttene ble i gjennomsnitt observert i forsøksserie 1 ved bruk av biorest mottatt i mars.

Fra forsøksserie 3 med forsøksdesign ble det sett på forholdet mellom temperatur, fyllingsgrad, maursyre og katalysator. Forsøket utført ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, tilsatt maursyre og uten tilsatt katalysator gav det høyeste oljeutbytte. Ved bruk av disse betingelsene blir det også i gjennomsnitt dannet en mindre andel koks. Den multivariate analysen viser at temperatur er den avgjørende faktoren for oljeutbytte, mens fyllingsgrad og katalysator påvirker negativt. Temperatur og maursyre påvirket koksutbytte negativt.

I alle tre forsøksseriene ble oljenes sammensetning analysert. Det er GC-MS analysen som gir best informasjon om hvilke forbindelser som blir dannet, men IR bekrefter observasjoner gjort fra GC-MS. Resultatene fra GC-MS viser hovedsakelig innhold av glykoler, fenoler, fettalkoholer, fettsyrer og steroler.

Fraksjonering med SPE viste separasjon i to forskjellige fraksjoner. GC-MS analysen viser separasjon av hydrokarboner og steroler i fraksjon 1, og glykoler og fettsyrer i fraksjon 2. SPE er potensielt en god metode for separasjon av oljene, men metoden må utvikles for optimal separering.

8.0 Videre arbeid

I dette kapitlet presenteres noen forslag til videre arbeid som kunne være interessant i arbeidet med biorest som råstoff.

- TOC-analyser av koksen for å måle det organiske innholdet i koksen som videre kan gi mer presise utbytter (DAF).
- Det kan være nyttig å kvantifisere forbindelsene som blir dannet i oljene, og se på forskjeller i forhold til hvor mye som blir dannet ved ulike reaksjonsbetingelser.
- Det er behov for å utvikle en metode som kan gi bedre gjenvinning av vann. Det vil være nyttig å forsøke med andre løsemidler i HTL-prosessen av biorest.
- Utføre videre forsøk med katalysatorer for å finne en godt egnet katalysator for hydrotermisk omdanning av biorest, som både øker oljeutbytte og sørger for bedre kvalitet av produktet (lavere oksygeninnhold).
- Utvikle en god metode for separasjon av oljene. Det kunne være nyttig å teste med standarder i metoden som ble brukt for biooljene, for å kunne optimalisere separasjonen.
- Finne alternativer til mulige prøveglass som holder vekt uavhengig av påvirkning fra miljøet rundt.
- Storskala konvertering av HTL i reaktor på 5 liter med tanke på utnytting av store mengder biorest i fremtiden

9.0 Litteraturliste

- [1] H. Ritchie og M. Roser. 2015. *Energy production & changing energy sources*. Hentet fra: <https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources>. Lastet ned: 08.11.19.
- [2] E. Lie. 2015. *Oljen i norsk økonomi*. Hentet fra: <https://www.norgeshistorie.no/oljealder-og-overflod/teknologi-og-okonomi/1909-oljen-i-norsk-okonomi.html>. Lastet ned: 01.11.19.
- [3] O. A. Øvrebø. 2018. *Fossilavhengigheten*. Hentet fra: <https://energiogklima.no/klimavakten/fossilavhengigheten/> Lastet ned: 01.10.19.
- [4] BP Energy Outlook. 2019. Hentet fra: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>. Lastet ned: 01.11.19.
- [5] Bjerknessenteret. 2015. *Drivhuseffekten og jorden klima*. Hentet fra: <https://www.bjerknes.uib.no/artikler/fns-klimapanel/drivhuseffekten>. Lastet ned: 01.11.19.
- [6] B.P.Tissot og D.H.Welte, *Petroleum formation and occurrence*, 2. utg. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984, s. 7-11.
- [7] M. Franchini og P. M. Mannucci, "Impact on human health of climate changes," *European Journal of Internal Medicine*, vol. 26, nr. 1, s. 1-5, 10.januar 2015.
- [8] L. Hens og L. X. Quynh, "Environmental space," *i Encyclopedia of Ecology*, s. 1356-1363, 6.august 2008.
- [9] IEA. 2018. *Climate change*. Hentet fra: <https://www.iea.org/topics/climatechange/>. Lastet ned: 10.10.19.
- [10] FN-Sambandet. 2019. *Bærekraftig utvikling*. Hentet fra: <https://www.fn.no/Tema/Fattigdom/Baerekraftig-utvikling>. Lastet ned: 01.11.2019.
- [11] K. Hofstad. 2019. *Fornybare energikilder*. Hentet fra: https://snl.no/fornybare_energi Lastet ned: 01.11.19.
- [12] J.-L. Wertz og O. Bédué, *Lignocellulosic biorefineries*, 1 utg. 2013, s. 14-20.
- [13] NTNU. *Energi*. Hentet fra: <https://www.ntnu.no/aktuelt/skapende/energi/biomasse>. Lastet ned: 08.11.2019.
- [14] Miljødirektoratet. 2019. *Avfall*. Hentet fra: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/avfall/>. Lastet ned: 08.11.19.
- [15] M. H.Gerardi, *The microbiology of anaerobic digesters*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003, s. 73-76.
- [16] Klima- og Miljødepartementet, "Nasjonal tverrsektoriell biogasstrategi," november 2014.

- [17] European Commission, "Optimal use of biogas from waste streams," desember 2016, [An assesment of the potential of biogas from digestion in the EU beyond 2020].
- [18] Biogas Action. 2017. *Circular economy - a healthy transition driven also by biogas*. Hentet fra: <http://biogasaction.eu/circular-economy-a-healthy-transition-driven-also-by-biogas/>. Lastet ned: 10.11.19.
- [19] H. E. Hatland, "Biogassprosessen i rådalene," 10.10.2019.
- [20] K. Akervold. u.å. *Bergen biogassanlegg - slambehandlingsanlegget i rådalene*. Hentet fra: https://www.bergen.kommune.no/bk/multimedia/archive/00300/biogassanlegget_i_R_300_368a.pdf. Lastet ned: 01.11.19.
- [21] Miljødirektoratet. 2019. *Klimagassutslipp fra transport*. Hentet fra: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/klima/norske-utslipp-av-klimagasser/klimagassutslipp-fra-transport/>. Lastet ned: 09.11.19.
- [22] Hordaland Fylkeskommune, "Biogass i hordaland - faktagrunnlag," 2017, <https://www.hordaland.no/globalassets/for-hfk/pdf-til-nyheter-2017-og-2018/biogassfakta.pdf>.
- [23] S. S. Toor, L. Rosendahl og A. Rudolf, "Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies," *Energy*, vol. 36, nr. 5, s. 2328-2342, mai 2011.
- [24] C. Løhre, T. Barth og M. Kleinert, "The effect of solvent and input material pretreatment on product yield and composition of bio-oils from lignin solvolysis," *Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 119, s. 208-216, 2016.
- [25] P. A. Marrone *et al.*, "Bench-scale evaluation of hydrothermal processing technology for conversion of wastewater solids to fuels," *Water Environment Research*, vol. 90, nr. 4, s. 329-342, april 2018.
- [26] M. Kleinert og T. Barth, "Towards a lignocellulosic biorefinery: Direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuels," *Energy & Fuels*, vol. 22, nr. 2, s. 1371-1379, Februar 2008.
- [27] T. Barth, G. Abbott og K. Pedersen, "Project: Aqueous thermal conversion of biomass to hydrocarbons in the fluid fuel range - hydrocarbons from biomass," The European Commission, 31. november, 2000.
- [28] V. Camel, "Solid phase extraction of trace elements," *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy*, vol. 58, nr. 7, s. 1177-1233, 11. juli 2003.
- [29] A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri og V. Cerda, "Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (part i)," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 80, s. 641-654, 11. desember 2015.

- [30] R. Carlson og J. E. Carlson, *Design and optimization in organic synthesis*, 2. rev. and enl. ed. utg. (Data handling in science and technology). Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [31] T. Greibrokk, K. E. Rasmussen og J. Karlsen, *Kromatografi*. Oslo: Universitetsforlaget, 1984.
- [32] G. Wibetoe. 20.februar 2018. *Kromatografi*. Hentet fra: <https://snl.no/kromatografi>. Lastet ned: 03. november 2019.
- [33] D. S. Hage, "Chromatography," *Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry*, s. 1-32, 5.oktober 2018.
- [34] H. M. McNair og J. M. Miller, *Basic gas chromatography*, 2nd ed. utg. Hoboken, N.J: Wiley, 2009.
- [35] D. C. Harris og C. A. Lucy, *Quantitative chemical analysis*, 9th ed. utg. New York: Freeman, 2016.
- [36] D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*, 7th ed. utg. New York: Freeman, 2007, s. 528-550.
- [37] Y. Su, S. Xia, R. Wang og L. Xiao, "13 - phytohormonal quantification based on biological principles," *Hormone Metabolism and Signaling in Plants*, s. 431-470, 28.april 2017.
- [38] J. C.Arsenault, *Solid-phase extraction*. USA: Waters Corporation, 2012.
- [39] Sigma-Adrich. 2019. *52697-u supelco discovery® dsc-cn spe tube*. Hentet fra: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/52697u?lang=en®ion=NO>. Lastet ned: 01.10.19.
- [40] Sigma-Adrich. 2019. *52654-u supelco discovery® dsc-si spe tube*. Hentet fra: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/52654u?lang=en®ion=GB>. Lastet ned: 01.10.19.
- [41] S. Lage og F. G.Gentili, "Quantification and characterisation of fatty acid methyl esters in microalgae: Comparison of pretreatment and purification methods," *Bioresource Technology*, vol. 257, s. 121-128, 20.februar 2018.
- [42] R. Nortvedt, k. Norsk kjemisk selskap Faggruppe for og k. Svenska, T. I. o. T. Næs, red. *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri* (Prinsipal komponentanalyse). Oslo: Tidsskriftforlaget Kjemi, 1996.
- [43] I. T. Jolliffe, *Principal component analysis* (Springer series in statistics). New York: Springer, 1986.
- [44] R. Nortvedt, k. Norsk kjemisk selskap Faggruppe for og k. Svenska, B. Grung, red. *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri* (Det matematiske grunnlaget for latent variabelmetoder). Oslo: Tidsskriftforlaget Kjemi, 1996.
- [45] G. Wibetoe. 14. februar 2009. *Ir-spektroskopi*. Hentet fra: <https://snl.no/IR-spektroskopi>. Lastet ned: 03.11.19.

- [46] D. L. Pavia, *Introduction to spectroscopy*, 4th ed. utg. Belmont, Calif: Brooks/Cole, 2009.
- [47] J. R. Mohrig, *Laboratory techniques in organic chemistry : Supports inquiry-driven experiments*, 4th ed. utg. New York: W. H. Freeman, 2014.

Vedlegg 1: Forsøksserie 1

1.1 Produktutbytter

1.1.1: Reaksjonsbetingelser og produktbetingelser

Eksperiment	Biorest [g]	Vann [g]	HCOOH [g]	Total [g]
F1#1a/280°C	4,0470	2,5	1,2	7,7470
F1#1b/280°C	4,1564	2,5	1,2	7,8564
F1#2/300°C	4,0149	2,5	1,2	7,7116
F1#3/320°C	4,0216	2,5	1,2	7,7216
F1#4/340°C	4,0810	2,5	1,2	7,7810
F1#5/360°C	4,0348	2,5	1,2	7,7348
F1#6380°C	3,9883	2,5	1,2	7,6883

Eksperiment	Olje [g]	Koks [g]	Vann [g]	Gass [g]	Olje utbytte [%]	Koks utbytte [%]	DAF Olje [%]	DAF Koks [%]	Gass [%]
F1#1a/280°C	0,2728	0,5926	2,5410	1,0	23,9	51,9	39,0	21,6	12,0
F1#1b/280°C	0,2381	0,7409	0,1870	0,9	20,3	63,2	33,1	40,0	11,5
F1#2/300°C	0,2787	0,6470	0,1785	1,1	24,6	57,1	40,1	30,0	14,3
F1#3/320°C	0,2974	0,6641	0,0042	1,1	26,2	58,5	42,7	32,3	14,2
F1#4/340°C	0,3243	0,6363	0,7831	1,1	28,2	55,2	45,9	27,0	14,1
F1#5/360°C	0,3492	0,5410	1,0157	1,2	30,7	47,5	50,0	14,4	15,5
F1#6380°C	0,2572	0,4729	1,9053	1,2	22,9	42,0	37,3	5,4	15,6

Eksperiment	Massebalanse [%]	Vanngjenvinning [%]	Vannfase PH
F1#1a/280°C	56,9	47,01	4
F1#1b/280°C	26,3	3,41	4
F1#2/300°C	28,6	3,32	4
F1#3/320°C	26,8	0,08	4
F1#4/340°C	36,5	14,42	4
F1#5/360°C	40,2	18,82	4
F1#6380°C	49,9	35,52	4

Forsøk nr.	1.P1.280	2.P1.300	3.P1.320	4.P1.340	5.P1.360	6.P1.380	7.P1.280	F1#1a/280°C	F1#2/300°C	F1#3/320°C	F1#4/340°C	F1#5/360°C	F1#6/380°C	F1#1b/280°C
Temp. (°C)	280	300	320	340	360	380	280	280	300	320	340	360	380	280
Input tørrstoff	1.1318	1.1288	1.1538	1.1507	1.1318	1.1418	1.1161	1.1413	1.133	1.1349	1.1517	1.1386	1.1255	1.1721
Gass produsert (g)	1	1	1,2	1,3	1,2	1,2	1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	0,9
Mengde koks (g)	0.7359	0.6906	0.6834	0.6074	0.5734	0.7939	0.7952	0.5926	0.647	0.6641	0.6363	0.541	0.4729	0.7409
Utbytte olje (g)	0.248	0.2761	0.3189	0.3014	0.3475	0.3745	0.2087	0.2728	0.2787	0.2974	0.3243	0.3492	0.2572	0.2381
Olje DAF %	35,75	39,9	45,09	42,73	50,09	53,51	30,5	39	40,13	43,75	45,94	50,02	37,28	33,14
Koks DAF %	42,94	36,67	33,49	22,98	10,52	50,249	48,45	21,57	30,02	32,32	27	14,38	5,41	39,99

1.2 Elementanalyse

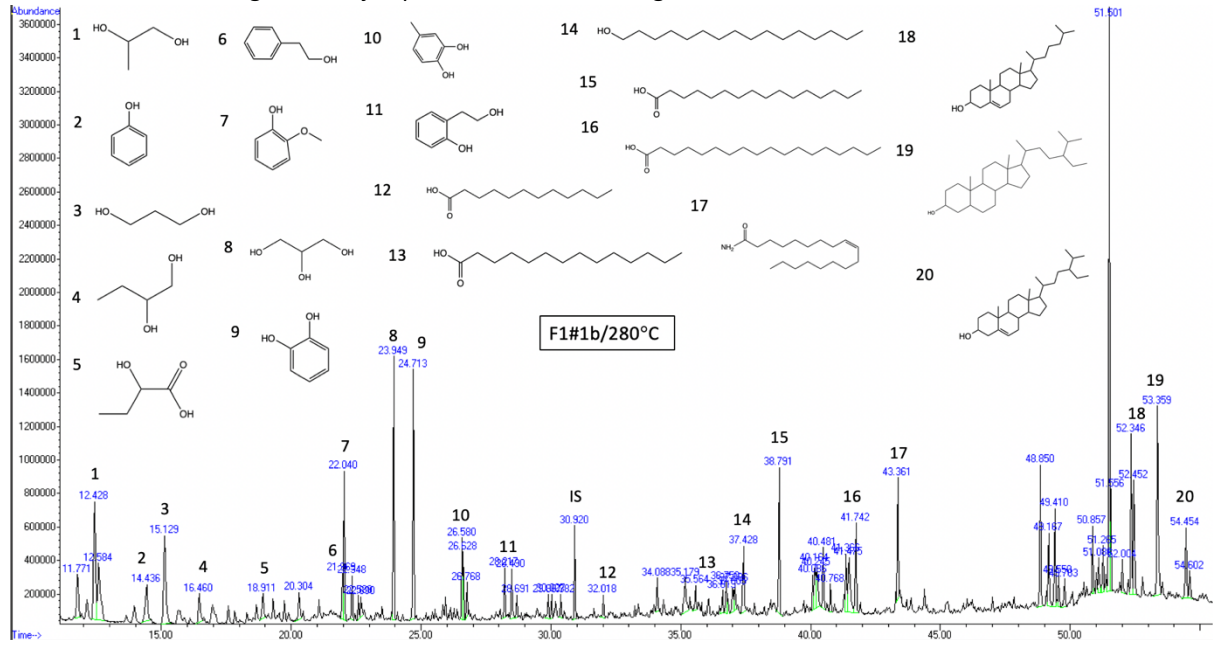
1.2.1: Rådata fra elementanalysen av olje- og koksprøvene i forsøksserie 1

Navn	Produkt	C/N	C (w%)	H (w%)	N (wt%)	S (w%)	Aske	O (w%)
F1#1a/280°C 1a	Olje	14,371	70,790	9,954	4,926	0,039		14,292
F1#1a/280°C 1b	Olje	14,900	70,924	9,715	4,760	0,070		14,531
F1#2/300°C 1a	Olje	13,600	71,184	9,987	5,234	0,076		13,519
F1#2/300°C 1b	Olje	13,746	70,131	9,634	5,102	0,062		15,072
F1#3/320°C 1a	Olje	15,939	71,851	9,907	4,508	0,051		13,684
F1#3/320°C 1b	Olje	15,297	71,803	9,958	4,694	0,043		13,502
F1#4/340°C 1a	Olje	16,430	72,210	9,857	4,395	0,033		13,505
F1#4/340°C 1b	Olje	16,199	72,005	9,856	4,445	0,057		13,637
F1#5/360°C 1a	Olje	15,554	72,823	9,686	4,682	0,046		12,762
F1#5/360°C 1b	Olje	16,977	73,426	9,815	4,325	0,060		12,374
F1#6/380°C 1a	Olje	18,148	73,607	9,863	4,056	0,090		12,384
F1#6/380°C 1b	Olje	17,287	73,591	9,434	4,257	0,059		12,659
F1#1b/280°C 1a	Olje	13,762	70,324	9,756	5,110	0,054		14,756
F1#1b/280°C 1b	Olje	14,211	70,698	9,574	4,975	0,053		14,699
Råstoff mars 1a	Råstoff	9,689	31,992	4,337	3,302	0,033	38,700	21,636
Råstoff mars 1b	Råstoff	9,721	31,855	4,399	3,277	0,074	38,700	21,695
F1#1a/280°C 1a	Koks	13,704	15,951	2,050	1,164	0,010	74,530	6,294
F1#1a/280°C 1b	Koks	13,513	16,598	1,909	1,228	0,030	74,530	5,704
F1#2/300°C 1a	Koks	12,927	13,593	1,714	1,052	0,038	67,772	15,832
F1#2/300°C 1b	Koks	13,216	13,360	1,756	1,011	0,048	67,772	16,053
F1#3/320°C 1a	Koks	11,902	11,090	1,573	0,932	0,008	66,137	20,261
F1#3/320°C 1b	Koks	11,208	10,529	1,491	0,939	0,051	66,137	20,852
F1#4/340°C 1a	Koks	11,247	8,632	1,346	0,767	0,054	70,046	19,155
F1#4/340°C 1b	Koks	10,977	8,317	1,342	0,758	0,049	70,046	19,488
F1#5/360°C 1a	Koks	8,542	5,063	1,369	0,593	0,054	81,452	11,469
F1#5/360°C 1b	Koks	8,040	4,637	1,091	0,577	0,054	81,452	12,188
F1#6/380°C 1a	Koks	6,319	3,572	1,597	0,565	0,066	92,108	2,091
F1#6/380°C 1b	Koks	6,515	3,630	0,950	0,557	0,045	92,108	2,710
F1#1b/280°C 1a	Koks	12,637	20,306	2,611	1,607	0,107	61,223	14,146
F1#1b/280°C 1b	Koks	14,216	20,366	2,590	1,433	0,063	61,223	14,325

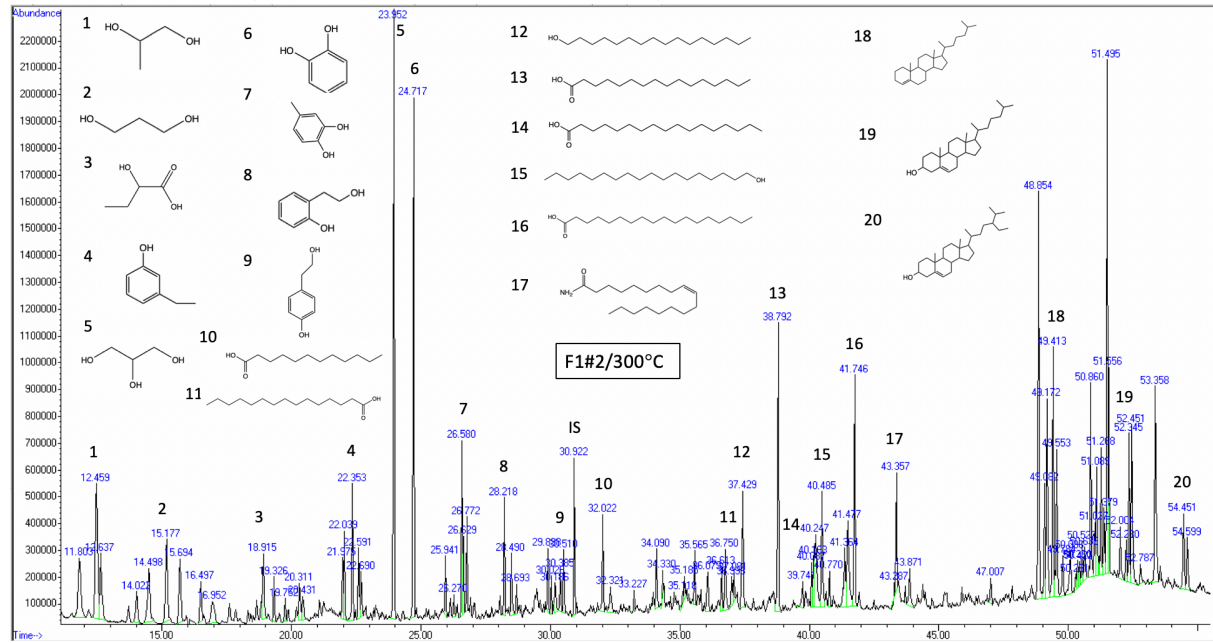
1.2.2: Beregninger av H/C, O/C, N/C og (O+N)/C-ratio for oljen og koksen i forsøksserie 1

Navn	Produkt	C (mol)	H (mol)	N (mol)	O (mol)	H/C ratio	O/C-ratio	N/C	(O+N)/C	Gj. H/C	Gj. (O+N)/C
F1#1a/280°C 1a	Olje	5,894	9,875	0,352	0,893	1,675	0,152	0,06	0,211	1,654	0,211
F1#1a/280°C 1b	Olje	5,905	9,638	0,340	0,908	1,632	0,154	0,058	0,211		
F1#2/300°C 1a	Olje	5,927	9,908	0,374	0,845	1,672	0,143	0,063	0,206	1,654	0,215
F1#2/300°C 1b	Olje	5,839	9,557	0,364	0,942	1,637	0,161	0,062	0,224		
F1#3/320°C 1a	Olje	5,983	9,828	0,322	0,855	1,643	0,143	0,054	0,197	1,648	0,197
F1#3/320°C 1b	Olje	5,979	9,879	0,335	0,844	1,652	0,141	0,056	0,197		
F1#4/340°C 1a	Olje	6,013	9,779	0,314	0,844	1,626	0,140	0,052	0,193	1,629	0,194
F1#4/340°C 1b	Olje	5,995	9,778	0,317	0,852	1,631	0,142	0,053	0,195		
F1#5/360°C 1a	Olje	6,064	9,610	0,334	0,798	1,585	0,132	0,055	0,187	1,589	0,182
F1#5/360°C 1b	Olje	6,114	9,737	0,309	0,773	1,593	0,126	0,051	0,177		
F1#6/380°C 1a	Olje	6,129	9,785	0,290	0,774	1,597	0,126	0,047	0,174	1,562	0,176
F1#6/380°C 1b	Olje	6,128	9,359	0,304	0,791	1,527	0,129	0,05	0,179		
F1#1b/280°C 1a	Olje	5,855	9,679	0,365	0,922	1,653	0,157	0,062	0,220	1,633	0,218
F1#1b/280°C 1b	Olje	5,887	9,498	0,355	0,919	1,613	0,156	0,06	0,216		
Råstoff mars 1a	Råstoff	2,342	4,458	0,219	1,599	1,615	0,508	0,089	0,596	1,630	0,598
Råstoff mars 1b	Råstoff	2,352	4,499	0,217	1,589	1,645	0,511	0,088	0,599		
F1#1a/280°C 1a	Koks	1,328	2,034	0,083	0,393	1,531	0,296	0,063	0,359	1,451	0,340
F1#1a/280°C 1b	Koks	1,382	1,893	0,088	0,357	1,370	0,258	0,063	0,321		
F1#2/300°C 1a	Koks	1,132	1,700	0,075	0,989	1,502	0,874	0,066	0,941	1,534	0,954
F1#2/300°C 1b	Koks	1,112	1,742	0,072	1,003	1,566	0,902	0,065	0,967		
F1#3/320°C 1a	Koks	0,923	1,561	0,067	1,266	1,690	1,371	0,072	1,443	1,689	1,503
F1#3/320°C 1b	Koks	0,877	1,479	0,067	1,303	1,687	1,487	0,077	1,563		
F1#4/340°C 1a	Koks	0,719	1,335	0,055	1,197	1,857	1,666	0,076	1,742	1,890	1,789
F1#4/340°C 1b	Koks	0,693	1,332	0,054	1,218	1,923	1,759	0,078	1,837		
F1#5/360°C 1a	Koks	0,422	1,358	0,042	0,717	3,222	1,700	0,100	1,801	3,012	1,940
F1#5/360°C 1b	Koks	0,386	1,082	0,041	0,762	2,803	1,973	0,107	2,079		
F1#6/380°C 1a	Koks	0,297	1,584	0,040	0,131	5,327	0,439	0,136	0,575	4,222	0,634
F1#6/380°C 1b	Koks	0,302	0,942	0,040	0,169	3,118	0,560	0,132	0,692		
F1#1b/280°C 1a	Koks	1,691	2,590	0,115	0,884	1,532	0,523	0,068	0,591	1,524	0,590
F1#1b/280°C 1b	Koks	1,696	2,569	0,102	0,895	1,515	0,528	0,060	0,588		

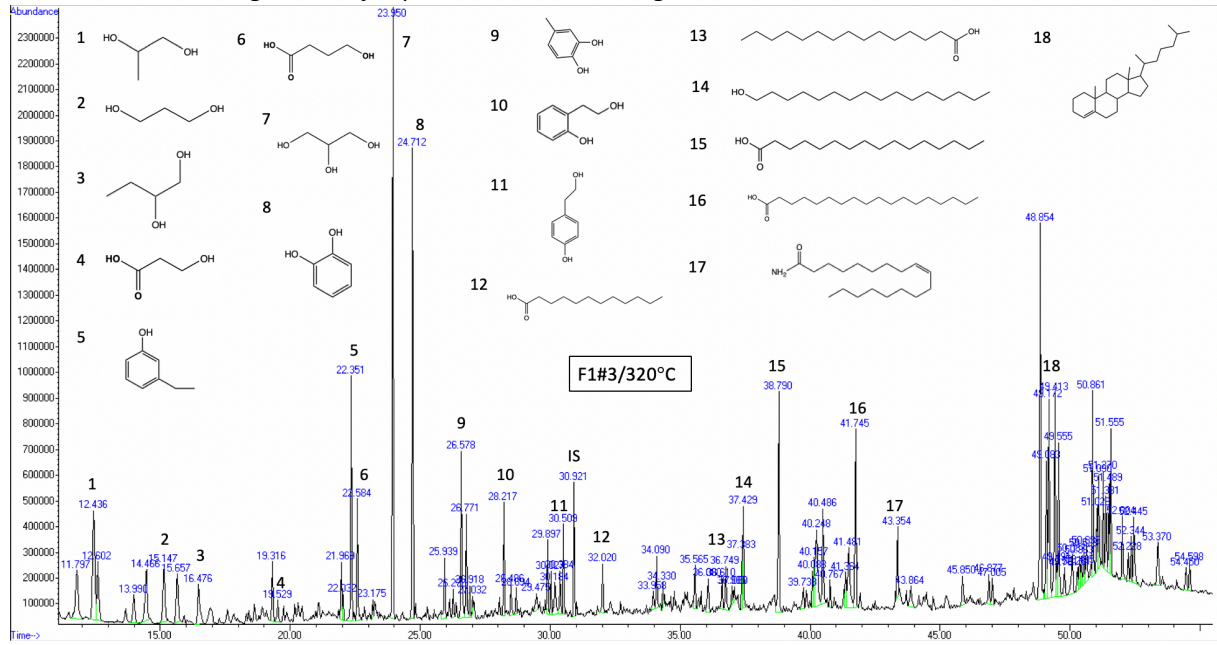
1.3.3: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 280 °C og 2 timer



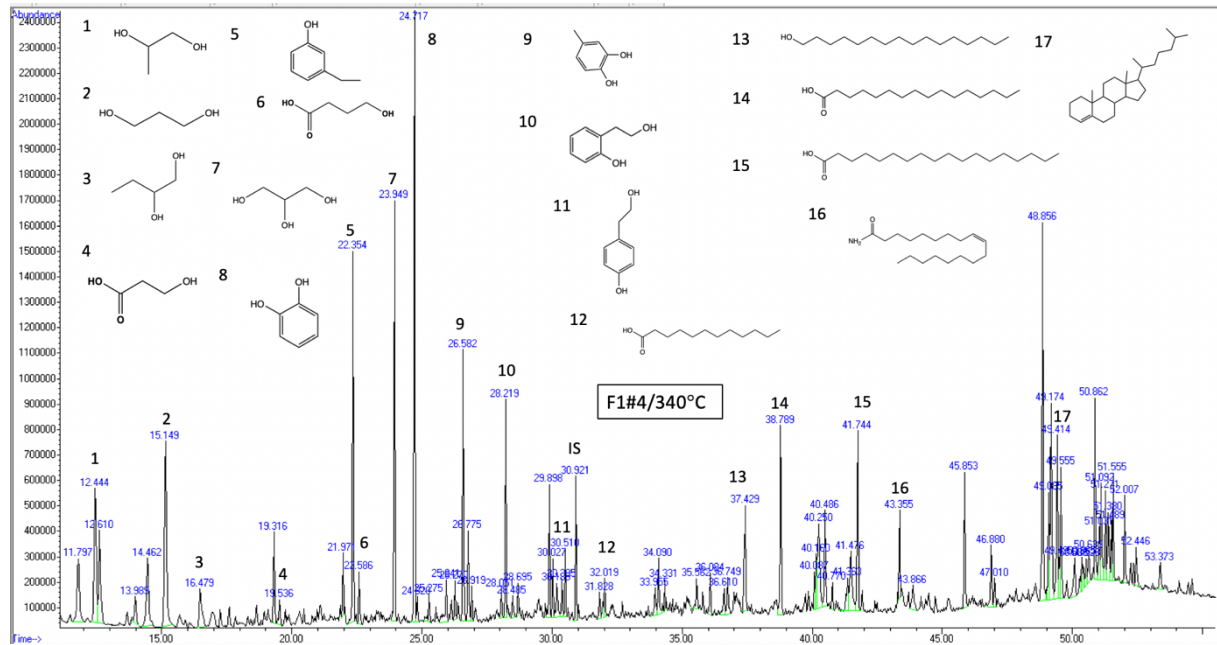
1.3.4: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 300 °C og 2 timer



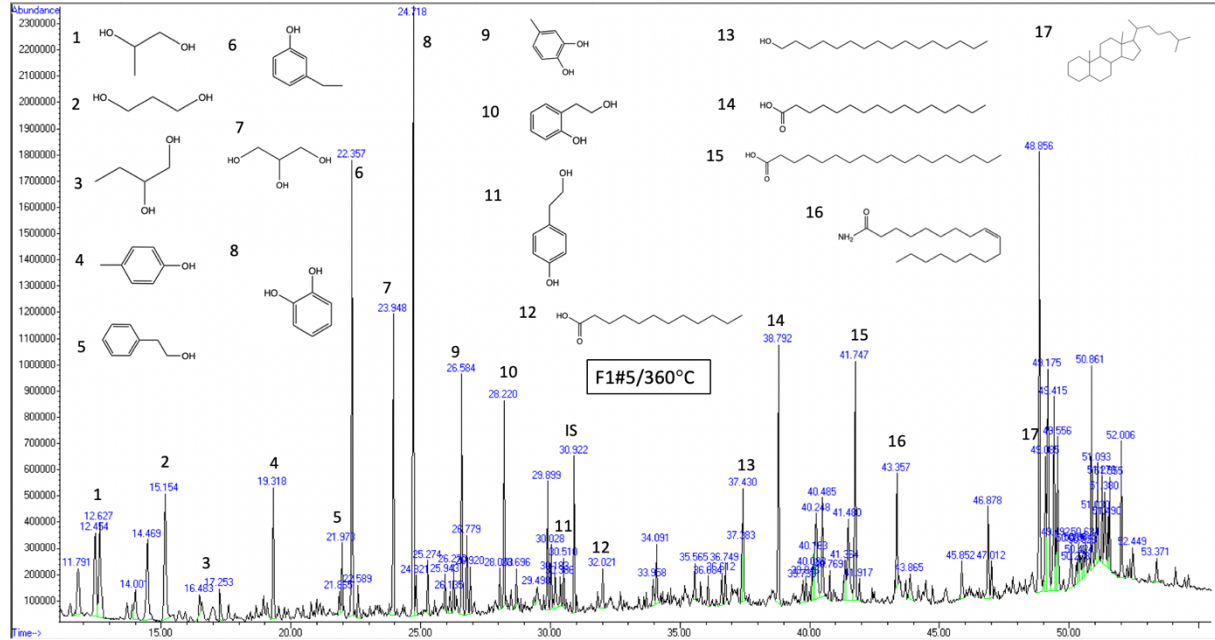
1.3.5: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 320 °C og 2 timer



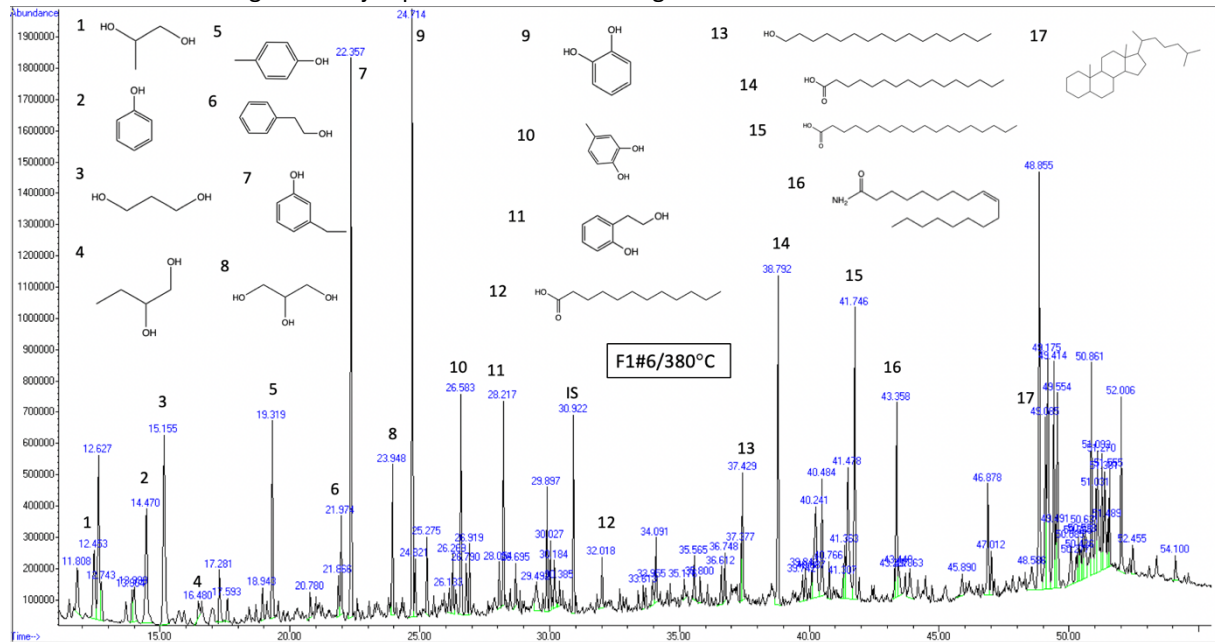
1.3.6: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 340 °C og 2 timer



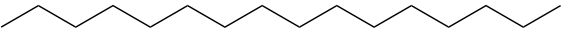
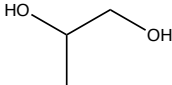
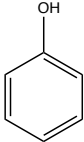
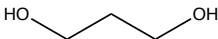
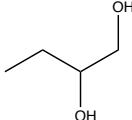
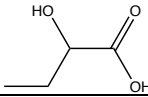
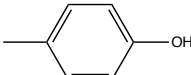
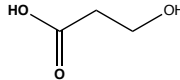
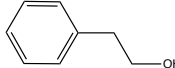
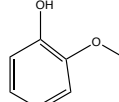
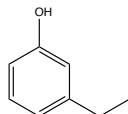
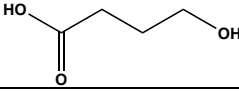
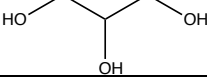
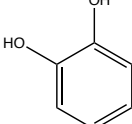
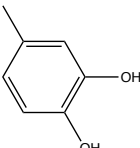
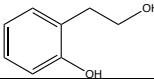
1.3.7: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 360 °C og 2 timer

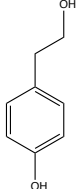
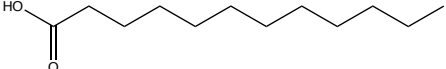
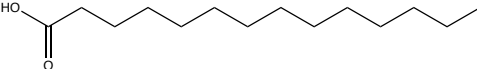
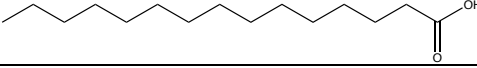
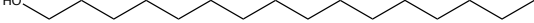
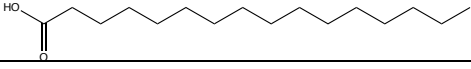
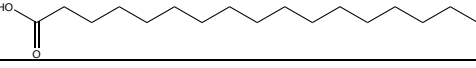
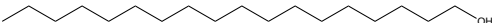
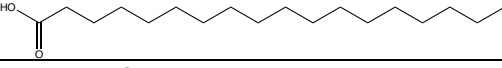
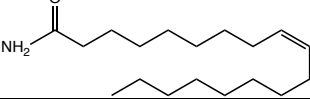
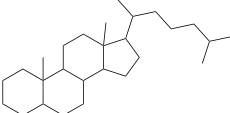
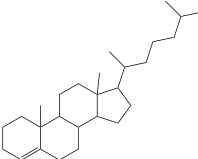
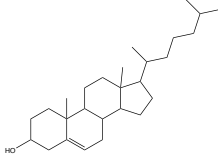
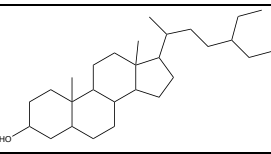
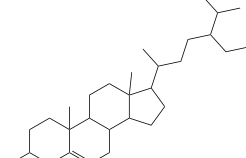


1.3.8: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 380 °C og 2 timer



1.3.9: Oversikt over identifiserte strukturer ved hjelp av GC-MS i forsøksserie 1

Navn	Retensjonstid [min]	Kjemisk tegning
Heksadekan (IS)	30,921-30,922	
1,2-Propandiol	12,428-12,459	
Fenol	14,436-14,470	
1,3-Propandiol	15,129-15,177	
1,2-Butandiol	16,460-16,483	
2-Hydroksybutansyre	18,906-18,915	
4-Metylfenol	19,318-19,319	
3-Hydroksypropansyre	19,529-19,536	
2-Fenyletanol	21,973-21,974	
2-Metoksyfenol	22,036-22,040	
3-Etylfenol	22,351-22,357	
4-Hydroksybutansyre	22,584-22,586	
1,2,3-Propantriol	23,948-23,952	
1,2-dihydroksybenzen	24,711-24,718	
4-Metylbenzen-1,2-diol	26,579-26,584	
2-(2-Hydroksyetyl)fenol	28,217-28,220	

4-(2-Hydroksyetyl)fenol	30,509-30,510	
Dodekansyre	32,018-32,023	
Tetradekansyre	35,568	
Pentadekansyre	36,749-36,751	
Heksadekan-1-ol	37,428-37,431	
Palmitinsyre	38,789-38,794	
Heptadekansyre	39,741	
Oktadekan-1-ol	40,485-40,486	
Stearinsyre	41,742-41,749	
(Z)-9-oktadekanamid	43,354-43,361	
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)hexadecahydro-1H-cyclopenta(a)phenanthrene	49,085	
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene	49,412-49,414	
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	52,345-52,348	
17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,13-dimethylhexadecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	53,359-53,362	
17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,12-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	54,451-54,456	

Vedlegg 2: Forsøksserie 2

2.1 Produktutbytter

2.1.1: Reaksjonsbetingelser og produktbetingelser

Eksperiment	Biorest [g]	Vann [g]	HCOOH [g]	Total [g]
F2#1a/320°C	4,0207	2,5	1,2	7,7207
F2#1b/320°C	4,0349	2,5	1,2	7,7349
F2#2/340°C	4,0403	2,5	1,2	7,7403
F2#3/360°C	4,0048	2,5	1,2	7,7048
F2#4/380°C	4,0100	2,5	1,2	7,7100

Eksperiment	Olje [g]	Koks [g]	Vann [g]	Gass [g]	Olje utbytte [%]	Koks utbytte [%]	DAF Olje [%]	DAF Koks [%]	Gass [%]
F2#1a/320°C	0,2023	0,9196	1,8448	1,0	17,4	79,2	30,0	64,1	13,0
F2#1b/320°C	0,2619	0,5678	1,0370	1,0	22,5	48,7	38,7	11,7	12,9
F2#2/340°C	0,3156	0,5653	1,2514	1,0	27,0	48,3	46,5	11,2	12,9
F2#3/360°C	0,3181	0,4348	0,9484	1,0	27,5	37,5	47,3	2,8	13,0
F2#4/380°C	0,3087	0,6065	0,3620	1,0	26,6	52,4	45,9	18,0	13,0

Eksperiment	Massebalanse [%]	Vanngjenvinning [%]	Vannfase PH
F2#1a/320°C	51,4	34,42	4
F2#1b/320°C	37,1	19,31	4
F2#2/340°C	40,5	23,29	4
F2#3/360°C	35,1	17,74	4
F2#4/380°C	29,5	6,76	4

Forsøknr.	1.P2.320	2.P2.340	3.P2.360	4.P2.380	5.P2.320	6.P2.380	F2#1a/320°C	F2#2/340°C	F2#3/360°C	F2#4/380°C	F2#1b/320°C
Temp. (°C)	320	340	360	380	320	380	320	340	360	380	320
Input tørrstoff	1,1547	1,208	1,1584	1,2137	1,1884	1,2062	1,1616	1,1672	1,1569	1,1585	1,1657
Gass produsert (g)	1,1	1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,0	1	1	1	1
Mengde koks (g)	0,6633	0,6836	0,5996	0,528	0,7533	0,5938	0,9196	0,5653	0,4348	0,6065	0,5678
Utbytte olje (g)	0,2316	0,2999	0,3169	0,3264	0,2677	0,3238	0,2023	0,3156	0,3181	0,3087	0,2619
Olje DAF %	34,52	42,73	47,0851	46,2872	38,7703	46,2033	29,98	46,54	47,32	45,86	38,67
Koks DAF %	26,75	25,28	16,9717	2,7593	36,9816	12,6128	65,15	11,24	2,83	17,99	11,72

2.2 Elementanalyse

2.2.1: Rådata fra elementanalysen av olje- og koksprøvene i forsøksserie 2

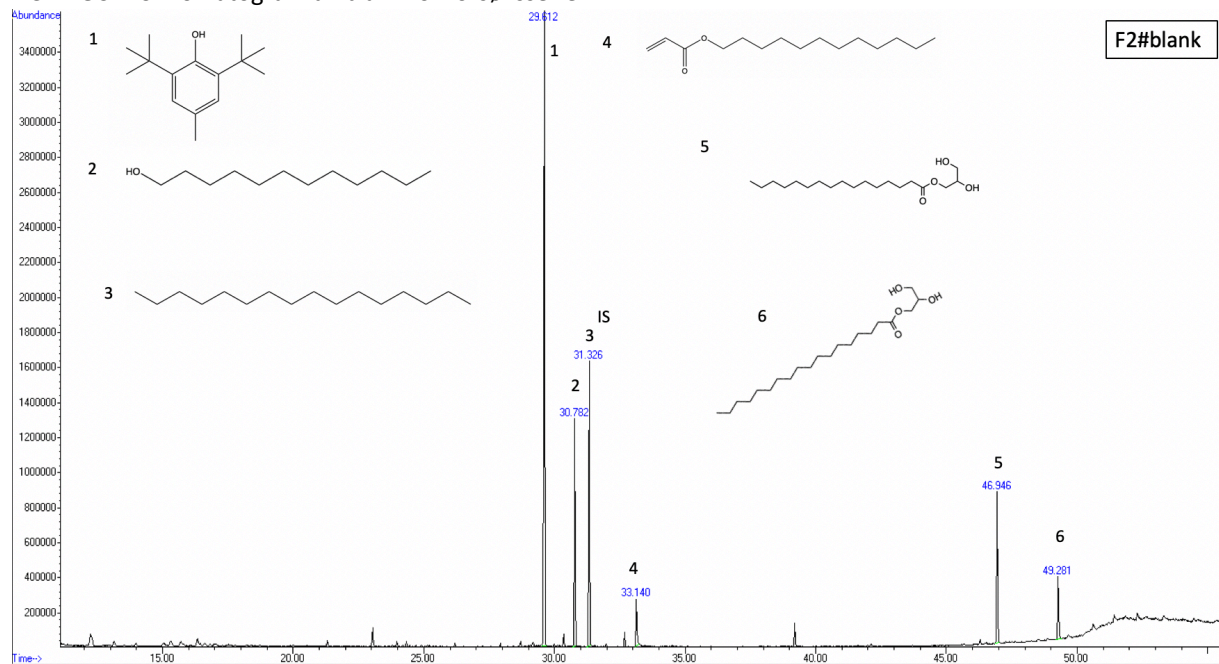
Navn	Produkt	C/N	C (w%)	H (w%)	N (wt%)	S (w%)	Aske	O (w%)
F2#1a/320°C 1a	Olje	13,897	17,496	2,329	1,259	0,045		78,871
F2#1a/320°C 1b	Olje	13,650	16,653	2,112	1,22	0,079		79,936
F2#2/340°C 1a	Olje	10,518	8,383	1,424	0,797	0,029		89,367
F2#2/340°C 1b	Olje	11,596	9,196	1,25	0,793	0,007		88,756
F2#3/360°C 1a	Olje	11,773	8,029	1,304	0,682	0,03		89,955
F2#3/360°C 1b	Olje	10,939	8,292	1,369	0,758	0,04		89,541
F2#4/380°C 1a	Olje	15,945	72,966	9,156	4,576	0,031		13,272
F2#4/380°C 1b	Olje	17,455	72,944	9,154	4,179	0,045		13,677
F2#1b/320°C 1a	Olje	14,704	70,741	9,331	4,811	0,046		15,071
F2#1b/320°C 1b	Olje	14,946	71,637	9,258	4,793	0,06		14,253
Råstoff november 1a	Råstoff	9,181	28,127	4,494	3,064	0,037	41,900	22,379
Råstoff november 1b	Råstoff	9,275	28,247	4,535	3,045	0,041	41,900	22,232
F2#1a/320°C 1a	Koks	13,894	17,496	2,329	1,259	0,045	52,924	25,946
F2#1a/320°C 1b	Koks	13,648	16,653	2,112	1,220	0,078	52,924	27,012
F2#2/340°C 1a	Koks	10,522	8,383	1,424	0,797	0,029	86,514	2,852
F2#2/340°C 1b	Koks	11,603	9,196	1,250	0,793	0,007	86,514	2,241
F2#4/380°C 1a	Koks	9,045	9,368	1,508	1,036	0,059	80,033	7,997
F2#4/380°C 1b	Koks	10,479	10,245	1,537	0,978	0,044	80,033	7,163

2.2.2: Beregninger av H/C, O/C, N/C og (O+N)/C-ratio for oljen og koksen i forsøksserie 2

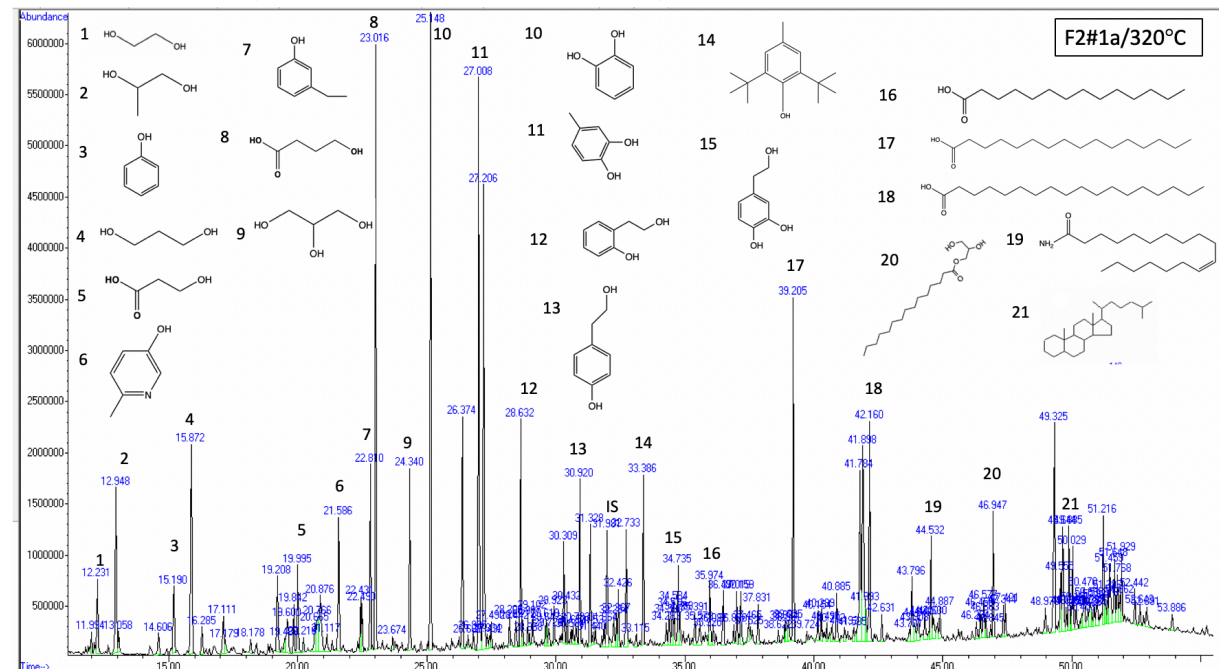
Navn	Produkt	C (mol)	H (mol)	N (mol)	O (mol)	H/C ratio	O/C-ratio	N/C	(O+N)/C	Gj. H/C	Gj. (O+N)/C
F2#1a/320°C 1a	Olje	5,854	9,030	0,333	0,990	1,542	0,169	0,057	0,226		
F2#1a/320°C 1b	Olje	5,876	9,207	0,349	0,950	1,567	0,162	0,059	0,221	1,555	0,224
F2#2/340°C 1a	Olje	6,049	9,451	0,346	0,808	1,562	0,134	0,057	0,191		
F2#2/340°C 1b	Olje	5,991	9,220	0,353	0,861	1,539	0,144	0,059	0,203	1,551	0,197
F2#3/360°C 1a	Olje	5,995	8,317	0,331	0,927	1,387	0,155	0,055	0,210		
F2#3/360°C 1b	Olje	6,052	8,961	0,310	0,867	1,481	0,143	0,051	0,195	1,434	0,202
F2#4/380°C 1a	Olje	6,075	9,083	0,327	0,830	1,495	0,137	0,054	0,190		
F2#4/380°C 1b	Olje	6,074	9,082	0,298	0,855	1,495	0,141	0,049	0,190	1,495	0,190
F2#1b/320°C 1a	Olje	5,890	9,257	0,343	0,942	1,572	0,160	0,058	0,218		
F2#1b/320°C 1b	Olje	5,965	9,184	0,342	0,891	1,540	0,149	0,057	0,207	1,556	0,212
Råstoff november 1a	Råstoff	2,342	4,458	0,219	1,399	1,903	0,597	0,093	0,691		
Råstoff november 1b	Råstoff	2,352	4,499	0,217	1,389	1,913	0,591	0,092	0,683	1,908	0,687
F2#1a/320°C 1a	Koks	1,457	0,000	0,000	0,000	1,586	1,113	0,062	1,175		
F2#1a/320°C 1b	Koks	1,387	0,000	0,000	0,000	1,511	1,218	0,063	1,280	1,548	1,228
F2#2/340°C 1a	Koks	0,698	0,000	0,000	0,000	2,023	0,255	0,081	0,337		
F2#2/340°C 1b	Koks	0,766	0,000	0,000	0,000	1,619	0,183	0,074	0,257	1,821	0,297
F2#4/380°C 1a	Koks	0,780	0,000	0,000	0,000	1,917	0,641	0,095	0,736		
F2#4/380°C 1b	Koks	0,853	0,000	0,000	0,000	1,788	0,525	0,082	0,607	1,853	0,671
F2#1b/320°C 1a	Koks	1,053	0,000	0,000	0,000	1,794	-0,106	0,077	-0,029		
F2#1b/320°C 1b	Koks	0,950	0,000	0,000	0,000	1,871	-0,025	0,083	0,058	1,832	0,014

2.3 GC-MS analyse

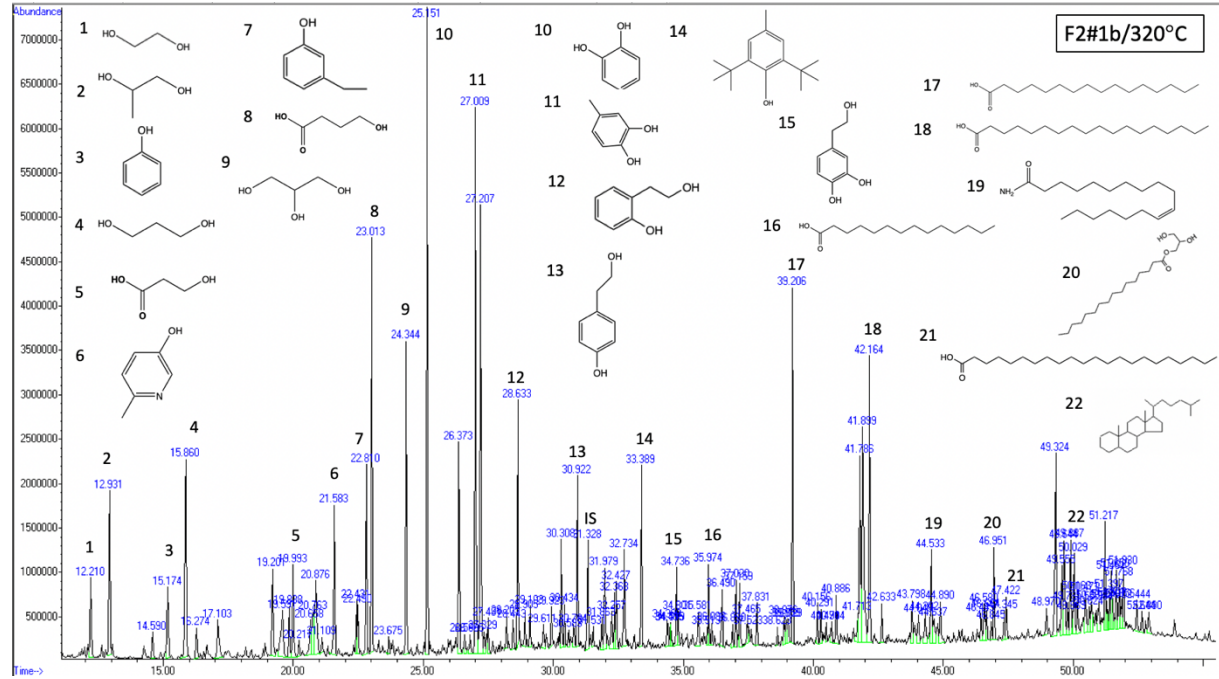
2.3.1: GC-MS kromatogram av blank for forsøksserie 2



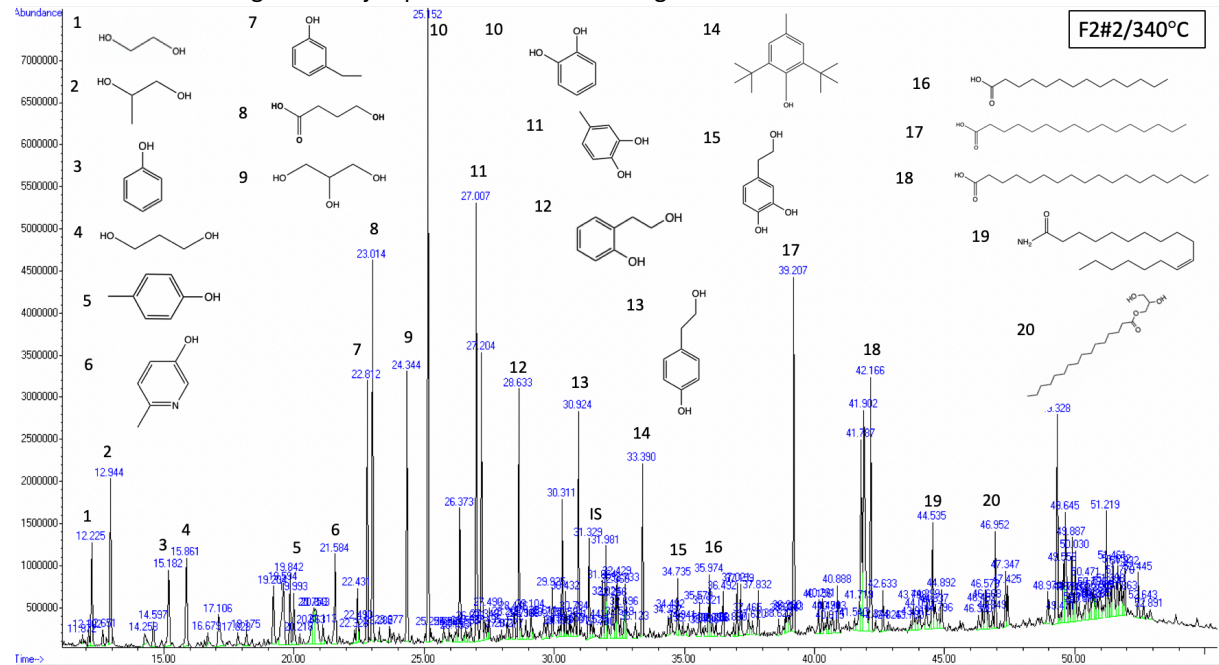
2.3.2: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 320 °C og 2 timer



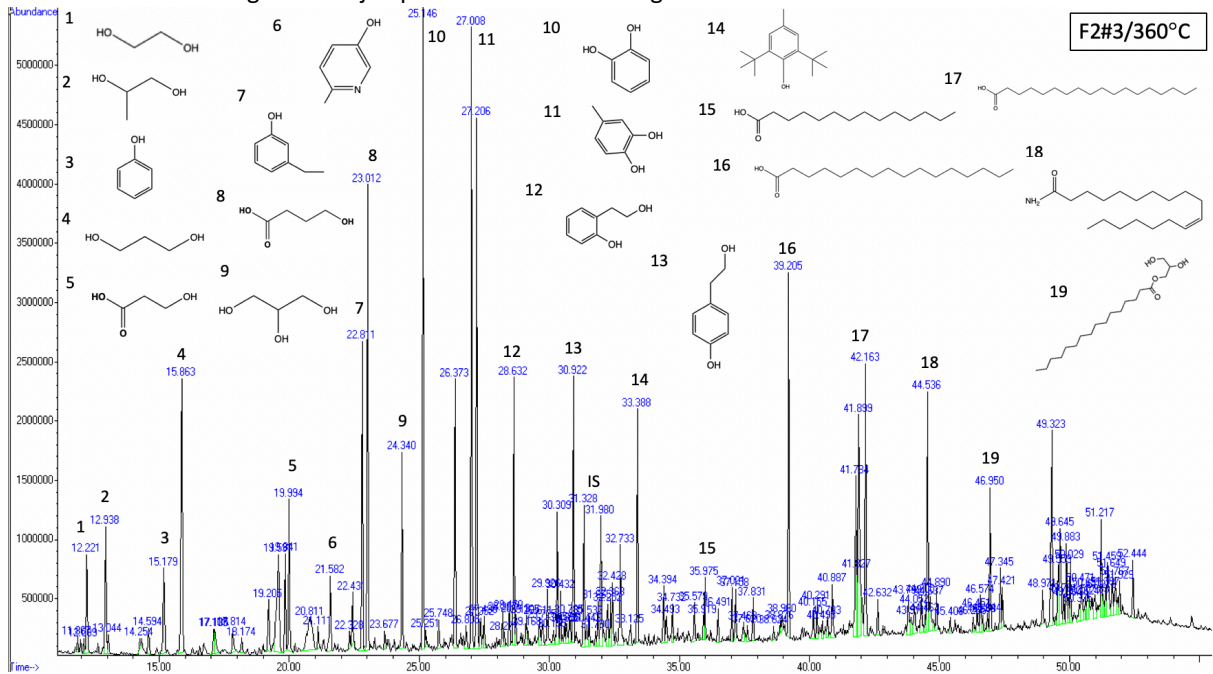
2.3.3: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 320 °C og 2 timer



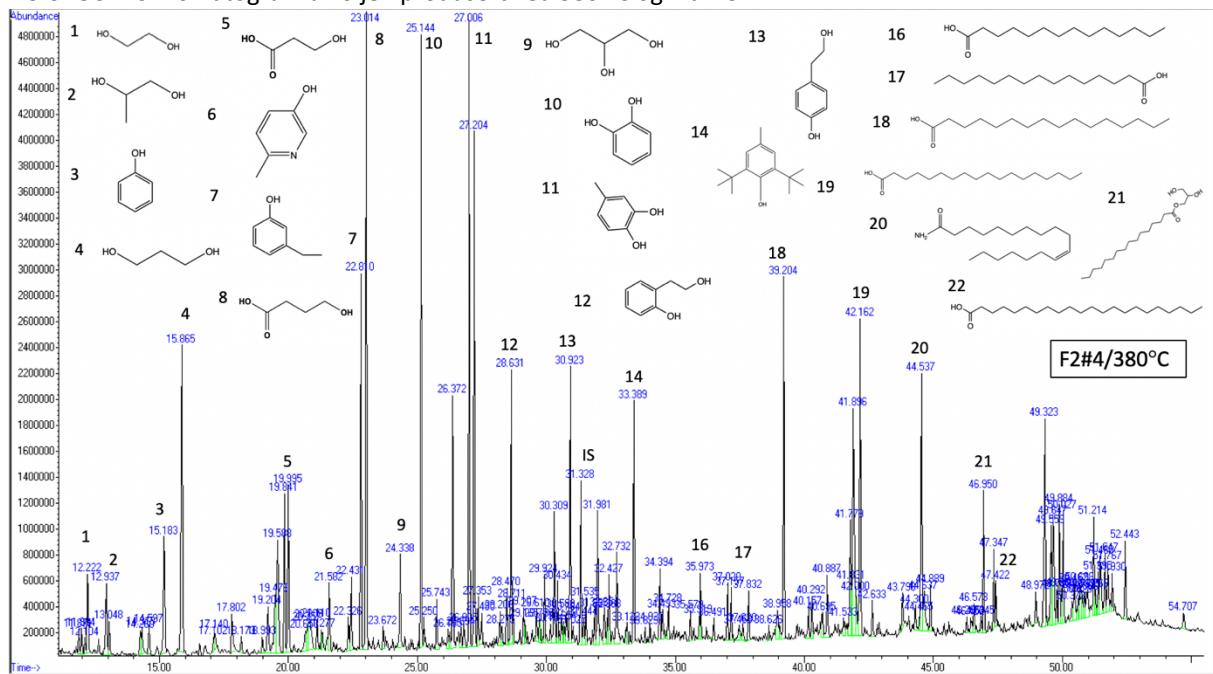
2.3.4: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 340 °C og 2 timer



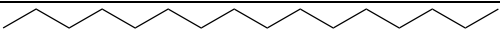
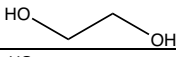
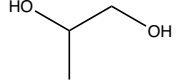
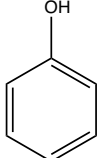
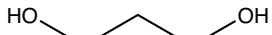
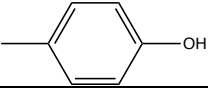
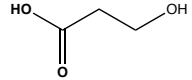
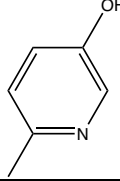
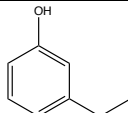
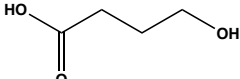
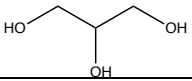
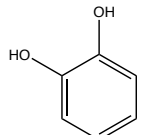
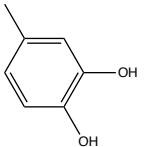
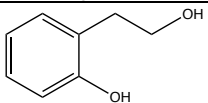
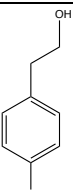
2.3.5: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 360 °C og 2 timer

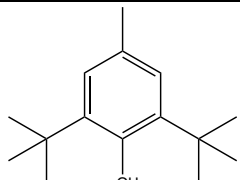
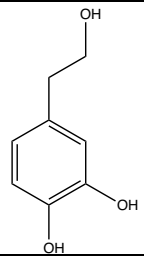
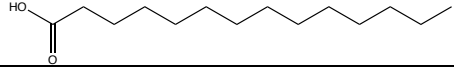
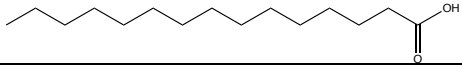
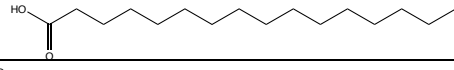
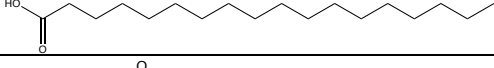
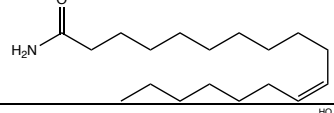
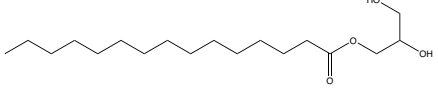
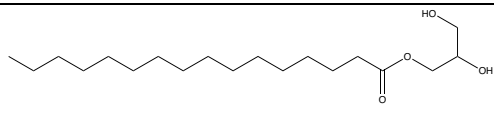
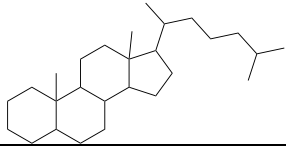


2.3.6: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved 380 °C og 2 timer



2.3.7: Oversikt over identifiserte strukturer ved hjelp av GC-MS i forsøksserie 2

Navn	Retensjonstid [min]	Kjemisk tegning
Heksadekan (IS)	31,328-31,329	
1,2-etandiol	12,210-12,231	
1,2-propandiol	12,931-12,944	
Fenol	15,174-15,190	
1,3-propandiol	15,860-15,872	
4-metylfenol	19,842	
3-hydroksypropansyre	19,993-19,995	
6-metylpyridin-3-ol	21,582-21,586	
3-etylfenol	22,810-22,812	
4-hydroksybutansyre	23,012-23,016	
Propan-1,2,3-triol	23,338-23,344	
1,2-dihydroksybenzen	25,144-25,152	
4-metylbenzen-1,2-diol	27,006-27,009	
2-(2-hydroksyetyl)fenol	28,632-28,633	
4-(2-hydroksyetyl)fenol	30,920-30,924	

2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol	33,386-33,390	
4-(2-hydroksyetyl)benzen-1,2-diol	34,735-34,736	
Tetradekansyre	35,973-35,975	
Pentadekansyre	37,020	
Palmitinsyre	39,204-39,207	
Stearinsyre	42,160-42,166	
(Z)-9-oktadekanamid	44,532-44,537	
2,3-dihydroksypropyl pentadekan	46,947	
3,3-dihydroksypropyl palmitate	46,950-46,952	
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)hexadecahydro-1H-cyclopenta(a)phenanthrene	49,555-49,559	

Vedlegg 3: Forsøksserie 3

3.1 Produktutbytter

3.1.1: Reaksjonsbetingelser og produktbetingelser

Eksperiment	Biorest [g]	Vann [g]	HCOOH [g]	Kat [g]	Total [g]
F3#1/----	4,0060	1,0	-	-	5,0060
F3#2/+--+	4,0712	1,0	-	0,2032	5,2744
F3#3/-++	8,0085	1,0	-	0,3980	9,4065
F3#4/++--	7,9113	1,0	-	-	8,9113
F3#5a/--++	4,0263	-	1,2	0,2160	5,4423
F3#6a/+--+	4,0265	-	1,2	-	5,2265
F3#7/-++-	8,0955	-	1,2	-	9,2955
F3/#8/++++	8,0893	-	1,2	0,3984	9,6877
F3#5b/--++	4,0585	-	1,2	0,2160	5,4745
F3#6b/+--+	3,9961	-	1,2	-	5,1961
F3#6c/+--+	4,0462	-	1,2	-	5,2462
F3#6d/+--+	3,9998	-	1,2	-	5,1998
F3#6e/+--+	4,0106	-	1,2	-	5,2106

Eksperiment	Olje [g]	Koks [g]	Gass [g]	Olje utbytte [%]	Koks utbytte [%]	DAF Olje [%]	DAF Koks [%]	Gass [%]
F3#1/----	0,2323	0,7734	0,1	20,1	66,8	34,5	43,0	2,0
F3#2/+--+	0,2697	0,8041	0,1	22,9	51,1	36,5	15,8	1,9
F3#3/-++	0,2247	2,0456	0,2	9,7	71,2	16,7	50,5	2,1
F3#4/++--	0,5418	1,3099	0,2	23,7	57,3	40,8	26,5	2,2
F3#5a/--++	0,1106	0,9917	1,2	9,5	66,7	16,4	42,7	22,0
F3#6a/+--+	0,3611	0,6082	1,2	31,0	52,3	53,4	17,9	23,0
F3#7/-++-	0,4720	1,5765	1,2	20,2	67,4	34,7	43,9	12,9
F3/#8/++++	0,4698	1,6894	1,1	20,1	55,2	34,6	23,0	11,4
F3#5b/--++	0,1642	0,9164	1,1	14,0	59,7	24,1	30,7	20,1
F3#6b/+--+	0,2879	0,5290	1,1	24,9	45,8	43,0	6,75	21,2
F3#6c/+--+	0,2776	0,4954	1,1	23,7	42,4	40,9	0,83	21,0
F3#6d/+--+	0,2498	0,5327	1,2	21,6	46,1	37,2	7,25	23,1
F3#6e/+--+	0,2563	0,5647	1,1	22,1	48,7	38,1	11,8	21,1

Eksperiment	Massebalanse [%]
F3#1/----	22,1
F3#2/+--+	22,3
F3#3/-++	26,3
F3#4/++--	23,0
F3#5a/--++	42,3
F3#6a/+ +-	41,5
F3#7/-++-	34,9
F3/#8/++++	33,6
F3#5b/--++	39,8
F3#6b/+ +-	36,9
F3#6c/+ +-	35,7
F3#6d/+ +-	38,1
F3#6e/+ +-	36,9

Eksperiment	Biorest [g]	Vann [g]	HCOOH [g]	Kat [g]	Total [g]
F3#2/+--+ *	4,0183	1,0	-	0,204	5,2223
F3#3/-++ *	7,9156	1,0	-	0,394	9,3096
F3#5/--++ *	4,0020	-	1,2	0,201	5,4030

*Feil ved tilsetting av katalysator. Forsøket ble derfor forkastet.

Eksperiment	Olje [g]	Koks [g]	Gass [g]	Olje utbytte [%]	Koks utbytte [%]	DAF Olje [%]	DAF Koks [%]	Gass [%]
F3#2/+--+ *	0,1959	0,9774	0,1	16,9	66,6	29,1	42,6	1,9
F3#3/-++ *	0,2675	1,8582	0,1	12,0	64,0	20,1	38,1	1,1
F3#5/--++ *	0,1856	0,9167	0,2	16,1	61,9	27,6	34,4	3,7

*Feil ved tilsetting av katalysator. Forsøket ble derfor forkastet.

3.2 Elementanalyse

3.2.1: Rådata fra elementanalysen av oljeprøvene i forsøksserie 3

Navn	Produkt	C/N	C (w%)	H (w%)	N (wt%)	S (w%)	O (w%)
Råstoff november 1a	Råstoff	9,181	28,127	4,494	3,064	0,037	25,579
Råstoff november 1b	Råstoff	9,275	28,247	4,535	3,045	0,041	25,432
F3#1/----1a	Olje	12,196	68,500	8,410	5,617	0,060	17,413
F3#1/----1b	Olje	11,964	58,202	7,664	4,865	0,092	29,177
F3#2/+--+1a	Olje	14,148	66,757	8,097	4,719	0,107	20,320
F3#2/+--+1b	Olje	15,604	66,549	7,931	4,265	0,071	21,184
F3#3/-++1a	Olje	13,733	75,058	9,599	5,466	0,114	9,764
F3#3/-++1b	Olje	10,681	67,243	8,808	6,295	0,236	17,418
F3#3/-++2a	Olje	10,767	66,873	8,421	6,211	0,072	18,423
F3#3/-++2b	Olje	13,343	70,051	8,933	5,250	0,071	15,696
F3#4/+--+1a	Olje	13,375	69,556	8,240	5,201	0,071	16,932
F3#4/+--+1b	Olje	13,910	69,932	8,089	5,027	0,041	16,911
F3#5a/--+1a	Olje	13,978	68,176	9,273	4,877	0,067	17,607
F3#5a/--+1b	Olje	10,721	62,992	8,232	5,875	0,063	22,837
F3#5a/--+2a	Olje	11,086	62,843	8,519	5,669	0,093	22,876
F3#5a/--+2b	Olje	11,948	64,184	8,703	5,372	0,061	21,680
F3#6a/+--+1a	Olje	13,592	70,754	8,737	5,205	0,084	15,219
F3#6a/+--+1b	Olje	13,542	70,383	8,598	5,197	0,088	15,734
F3#7/-++-1a	Olje	11,522	62,792	8,118	5,450	0,075	23,566
F3#7/-++-1b	Olje	11,543	63,383	8,483	5,491	0,082	22,562
F3/#8/++++1a	Olje	13,527	72,163	8,835	5,335	0,068	13,601
F3/#8/++++1b	Olje	13,348	72,270	8,801	5,414	0,073	13,441
F3#6b/+--+1a	Olje	12,762	69,326	8,472	5,432	0,121	16,649
F3#6b/+--+1b	Olje	13,587	69,020	8,367	5,080	0,064	17,469
F3#5b/--+1a	Olje	10,580	67,858	8,865	6,414	0,059	16,803
F3#5b/--+1b	Olje	11,245	68,373	10,103	6,080	0,038	15,406
F3#5b/--+2a	Olje	16,426	65,765	8,482	4,004	0,090	21,659
F3#5b/--+2b	Olje	14,590	61,427	8,013	4,210	0,091	26,258
F3#6c/+--+1a	Olje	13,974	69,488	13,226	4,973	0,051	11,262
F3#6c/+--+1b	Olje	13,785	78,087	10,185	5,665	0,080	3,983
F3#6d/+--+1a	Olje	13,552	70,623	10,018	5,211	0,056	11,092
F3#6d/+--+1b	Olje	13,491	70,641	9,725	5,236	0,051	10,347
F3#6e/+--+1a	Olje	13,298	72,037	9,006	5,417	0,065	8,475
F3#6e/+--+1b	Olje	13,748	72,035	11,193	5,240	0,058	5,474

3.2.2: Rådata fra elementanalysen av koksprøvene i forsøksserie 3

Navn	Produkt	C/N	C (w%)	H (w%)	N (wt%)	S (w%)	Aske	O (w%)
Råstoff november 1a	Råstoff	9,181	28,127	4,494	3,064	0,037	41,900	22,379
Råstoff november 1b	Råstoff	9,275	28,247	4,535	3,045	0,041	41,900	22,232
F3#1/----1a	Koks	9,304	22,757	2,721	2,446	0,108	62,699	9,270
F3#1/----1b	Koks	9,473	22,824	2,563	2,409	0,067	62,699	9,437
F3#3/-++1a	Koks	15,398	35,746	2,696	2,322	0,105	58,837	0,294
F3#3/-++1b	Koks	14,012	32,557	2,692	2,323	0,094	58,837	3,496
F3#3/-++2a	Koks	14,637	35,694	3,088	2,439	0,081	58,837	-0,139
F3#3/-++2b	Koks	14,807	35,873	2,871	2,423	0,061	58,837	-0,065
F3#4/++-1a	Koks	9,804	17,472	1,920	1,782	0,069	73,107	5,650
F3#4/++-1b	Koks	10,152	18,109	1,937	1,784	0,108	73,107	4,955
F3#6a/+--1a	Koks	8,848	8,798	1,768	0,994	0,034	80,137	8,268
F3#6a/+--1b	Koks	9,272	9,635	1,539	1,039	0,079	80,137	7,570
F3#6a/+--2a	Koks	7,660	8,687	2,707	1,134	0,067	80,137	7,268
F3#6a/+--2b	Koks	7,346	8,295	3,472	1,129	0,087	80,137	6,880
F3#7/-++1a	Koks	10,747	23,677	3,358	2,203	0,103	62,159	8,499
F3#7/-++1b	Koks	10,300	23,481	3,380	2,280	0,077	62,159	8,623
F3#5b/--+1a	Koks	14,883	24,402	2,236	1,640	0,110	70,141	1,471
F3#5b/--+1b	Koks	14,617	23,745	2,221	1,624	0,073	70,141	2,196
F3#6e/+--1a	Koks	8,541	10,194	2,330	1,193	0,151	85,970	0,162
F3#6e/+--1b	Koks	8,595	10,235	2,610	1,191	0,107	85,970	-0,113

3.2.3: Beregninger av H/C, O/C, N/C og (O+N)/C-ratio for oljen i forsøksserie 3

Navn	Produkt	C (mol)	H (mol)	N (mol)	O (mol)	H/C ratio	O/C-ratio	N/C	(O+N)/C	Gj. H/C	Gj. (O+N)/C
F3#1/----1a	Olje	5,704	8,344	0,401	1,088	1,463	0,191	0,070	0,261	1,516	0,355
F3#1/----1b	Olje	4,846	7,603	0,347	1,824	1,569	0,376	0,072	0,448		
F3#2/---+1a	Olje	5,558	8,033	0,337	1,270	1,445	0,228	0,061	0,289	1,433	0,291
F3#2/---+1b	Olje	5,541	7,868	0,304	1,324	1,420	0,239	0,055	0,294		
F3#3/-++1a	Olje	6,250	9,523	0,390	0,610	1,524	0,098	0,062	0,160		
F3#3/-++1b	Olje	5,599	8,738	0,449	1,089	1,561	0,194	0,080	0,275	1,526	0,238
F3#3/-++2a	Olje	5,568	8,355	0,443	1,151	1,500	0,207	0,080	0,286		
F3#3/-++2b	Olje	5,833	8,862	0,375	0,981	1,519	0,168	0,064	0,232		
F3#4/+--1a	Olje	5,792	8,174	0,371	1,058	1,411	0,183	0,064	0,247	1,395	0,245
F3#4/+--1b	Olje	5,823	8,024	0,359	1,057	1,378	0,182	0,062	0,243		
F3#5a/---+1a	Olje	5,677	9,199	0,348	1,100	1,621	0,194	0,061	0,255		
F3#5a/---+1b	Olje	5,245	8,167	0,419	1,427	1,557	0,272	0,080	0,352	1,602	0,321
F3#5a/---+2a	Olje	5,233	8,451	0,405	1,430	1,615	0,273	0,077	0,351		
F3#5a/---+2b	Olje	5,344	8,634	0,384	1,355	1,616	0,254	0,072	0,325		
F3#6a/+--1a	Olje	5,891	8,668	0,372	0,951	1,471	0,161	0,063	0,225	1,463	0,228
F3#6a/+--1b	Olje	5,860	8,530	0,371	0,983	1,455	0,168	0,063	0,231		
F3#7/---1a	Olje	5,228	8,053	0,389	1,473	1,540	0,282	0,074	0,356	1,567	0,349
F3#7/---1b	Olje	5,277	8,416	0,392	1,410	1,595	0,267	0,074	0,341		
F3/#8/+++1a	Olje	6,009	8,765	0,381	0,850	1,459	0,141	0,063	0,205	1,455	0,204
F3/#8/+++1b	Olje	6,017	8,731	0,387	0,840	1,451	0,140	0,064	0,204		
F3#6b/+--1a	Olje	5,772	8,405	0,388	1,041	1,456	0,180	0,067	0,247	1,450	0,250
F3#6b/+--1b	Olje	5,747	8,300	0,363	1,092	1,444	0,190	0,063	0,253		
F3#5b/---+1a	Olje	5,650	8,795	0,458	1,050	1,557	0,186	0,081	0,267		
F3#5b/---+1b	Olje	5,693	10,023	0,434	0,963	1,761	0,169	0,076	0,245	1,602	0,298
F3#5b/---+2a	Olje	5,476	8,414	0,286	1,354	1,537	0,247	0,052	0,299		
F3#5b/---+2b	Olje	5,115	7,949	0,301	1,641	1,554	0,321	0,059	0,380		
F3#6c/+--1a	Olje	5,786	13,121	0,355	0,704	2,268	0,122	0,061	0,183	1,911	0,142
F3#6c/+--1b	Olje	6,502	10,104	0,404	0,249	1,554	0,038	0,062	0,100		
F3#6d/+--1a	Olje	5,880	9,938	0,372	0,693	1,690	0,118	0,063	0,181	1,665	0,177
F3#6d/+--1b	Olje	5,882	9,648	0,374	0,647	1,640	0,110	0,064	0,174		
F3#6e/+--1a	Olje	5,998	8,935	0,387	0,530	1,490	0,088	0,064	0,153	1,670	0,136
F3#6e/+--1b	Olje	5,998	11,104	0,374	0,342	1,851	0,057	0,062	0,119		

3.2.4: Beregninger av H/C, O/C, N/C og (O+N)/C-ratio for koksen i forsøksserie 3

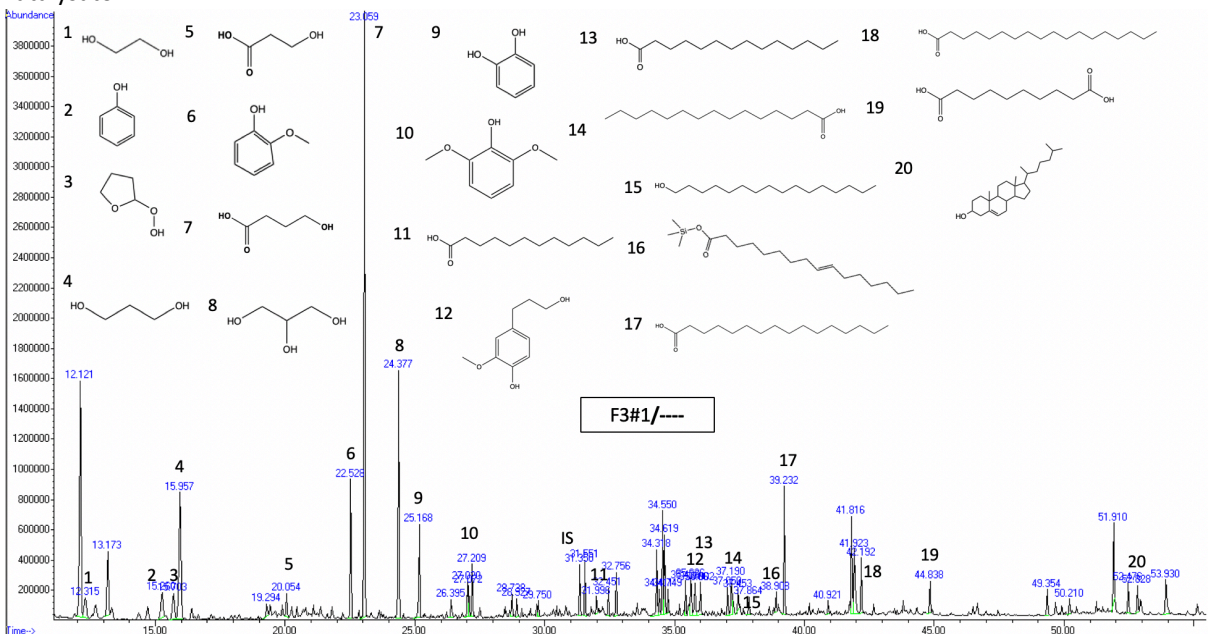
Navn	Produkt	C (mol)	H (mol)	N (mol)	O (mol)	H/C ratio	O/C-ratio	N/C	(O+N)/C	Gj. H/C	Gj. (O+N)/C
Råstoff november 1a	Råstoff	2,342	4,458	0,219	1,399	1,903	0,597	0,093	0,691	1,908	0,687
Råstoff november 1b	Råstoff	2,352	4,499	0,217	1,389	1,913	0,591	0,092	0,683		
F3#1/----1a	Koks	1,895	2,699	0,175	0,579	1,425	0,306	0,092	0,398	1,381	0,399
F3#1/----1b	Koks	1,900	2,543	0,172	0,590	1,338	0,310	0,091	0,401		
F3#3/-++1a	Koks	2,976	2,675	0,166	0,018	0,899	0,006	0,056	0,062		
F3#3/-++1b	Koks	2,711	2,670	0,166	0,219	0,985	0,081	0,061	0,142	0,967	0,079
F3#3/-++2a	Koks	2,972	3,064	0,174	-0,009	1,031	-0,003	0,059	0,056		
F3#3/-++2b	Koks	2,987	2,848	0,173	-0,004	0,954	-0,001	0,058	0,057		
F3#4/+--1a	Koks	1,455	1,905	0,127	0,353	1,310	0,243	0,087	0,330	1,292	0,310
F3#4/+--1b	Koks	1,508	1,921	0,127	0,310	1,274	0,205	0,084	0,290		
F3#6a/+--1a	Koks	0,733	1,754	0,071	0,517	2,395	0,705	0,097	0,802		
F3#6a/+--1b	Koks	0,802	1,527	0,074	0,473	1,903	0,590	0,092	0,682	3,250	0,741
F3#6a/+--2a	Koks	0,723	2,686	0,081	0,454	3,713	0,628	0,112	0,740		
F3#6a/+--2b	Koks	0,691	3,444	0,081	0,430	4,987	0,623	0,117	0,739		
F3#7/-++1a	Koks	1,971	3,332	0,157	0,531	1,690	0,269	0,080	0,349	1,702	0,354
F3#7/-++1b	Koks	1,955	3,353	0,163	0,539	1,715	0,276	0,083	0,359		
F3#5b/---+1a	Koks	2,032	2,218	0,117	0,092	1,092	0,045	0,058	0,103	1,103	0,115
F3#5b/---+1b	Koks	1,977	2,203	0,116	0,137	1,114	0,069	0,059	0,128		
F3#6e/+--1a	Koks	0,849	2,311	0,085	0,010	2,723	0,012	0,100	0,112	2,880	0,102
F3#6e/+--1b	Koks	0,852	2,589	0,085	-0,007	3,038	-0,008	0,100	0,091		

3.3 GC-MS analyse

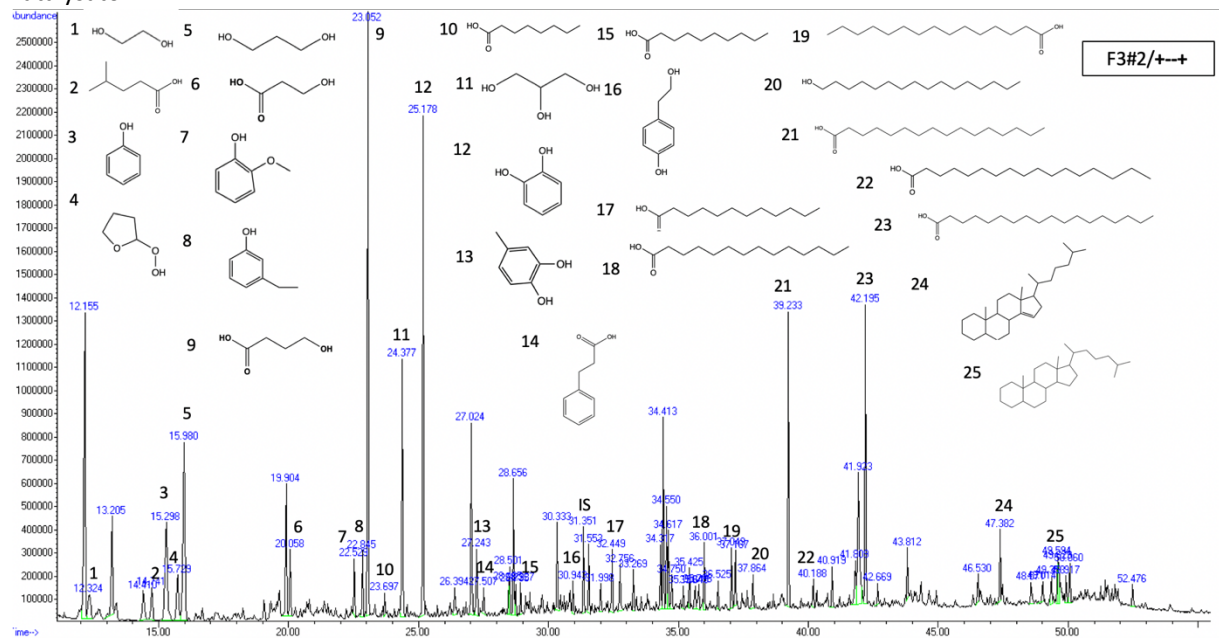
3.3.1: GC-MS kromatogram av blank for forsøksserie 3



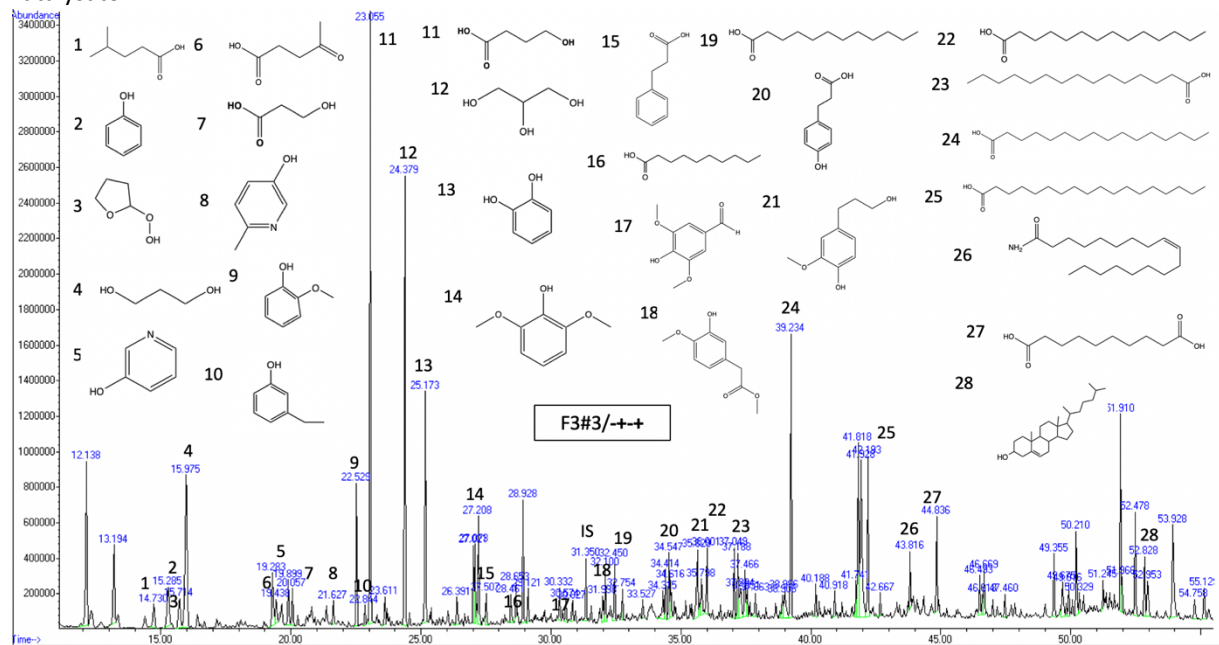
3.3.2: GC-MS kromatogram av oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



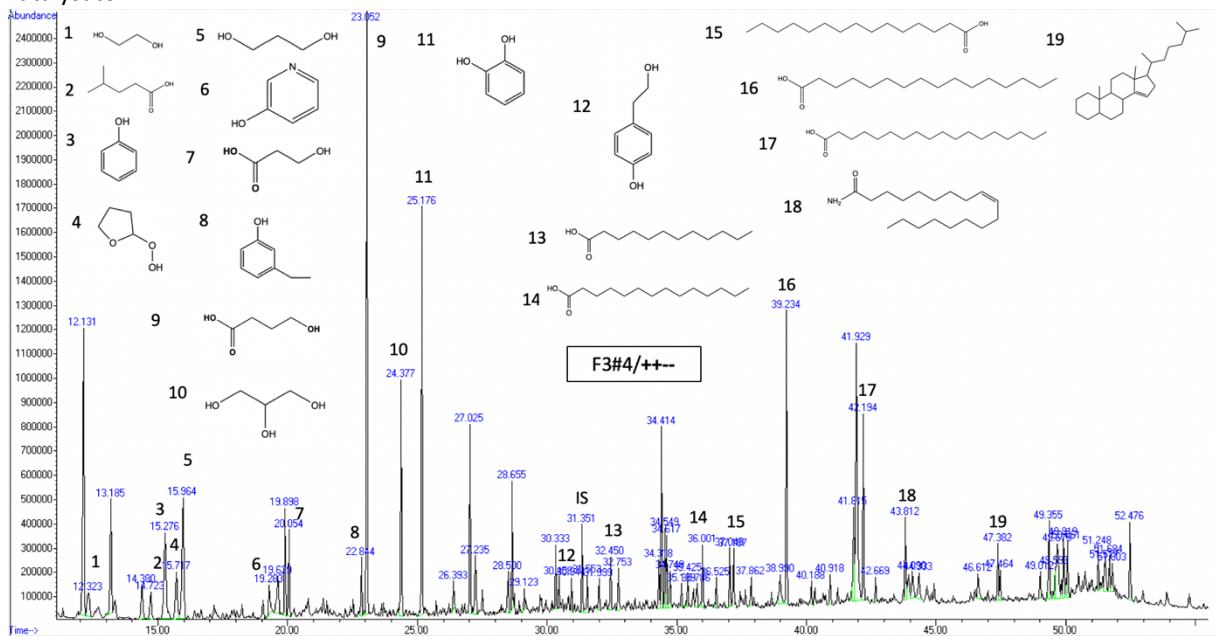
3.3.3: GC-MS kromatogram for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



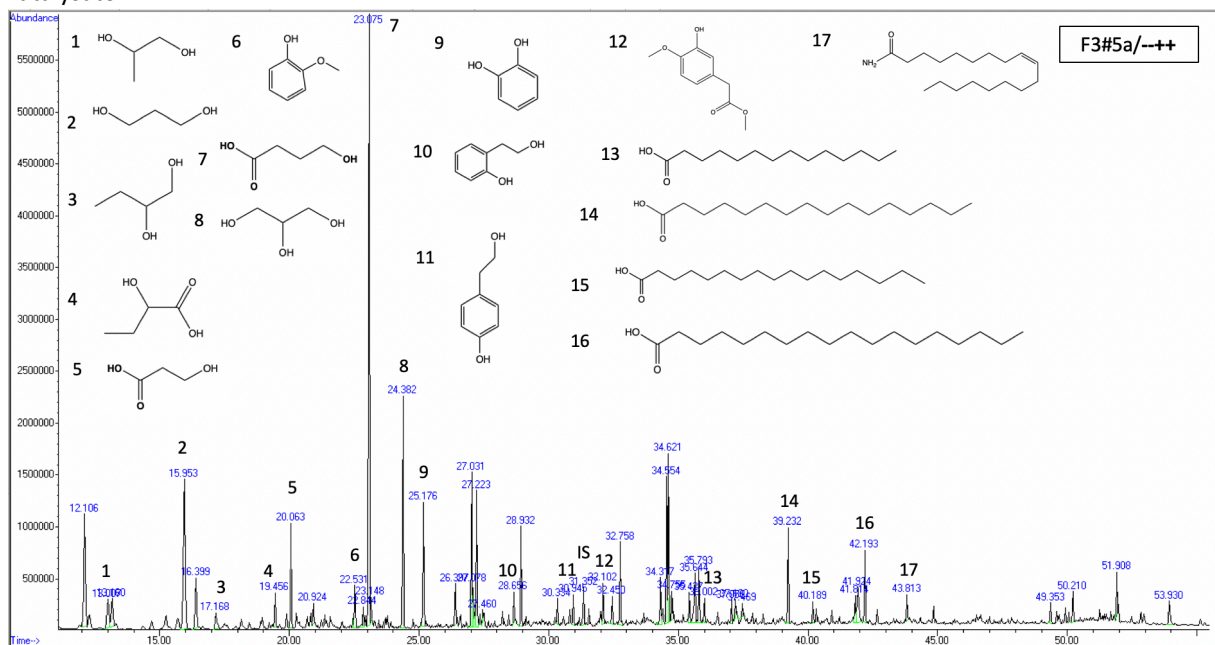
3.3.4: GC-MS kromatogram for oljen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



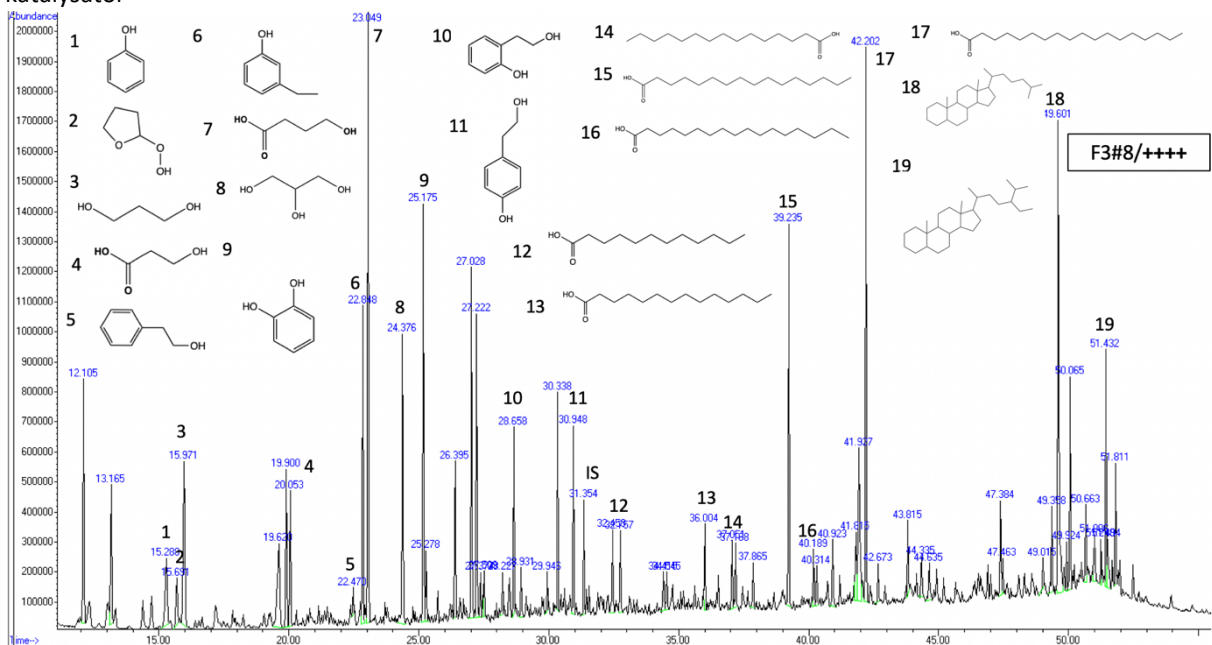
3.3.5: GC-MS kromatogram for olje produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



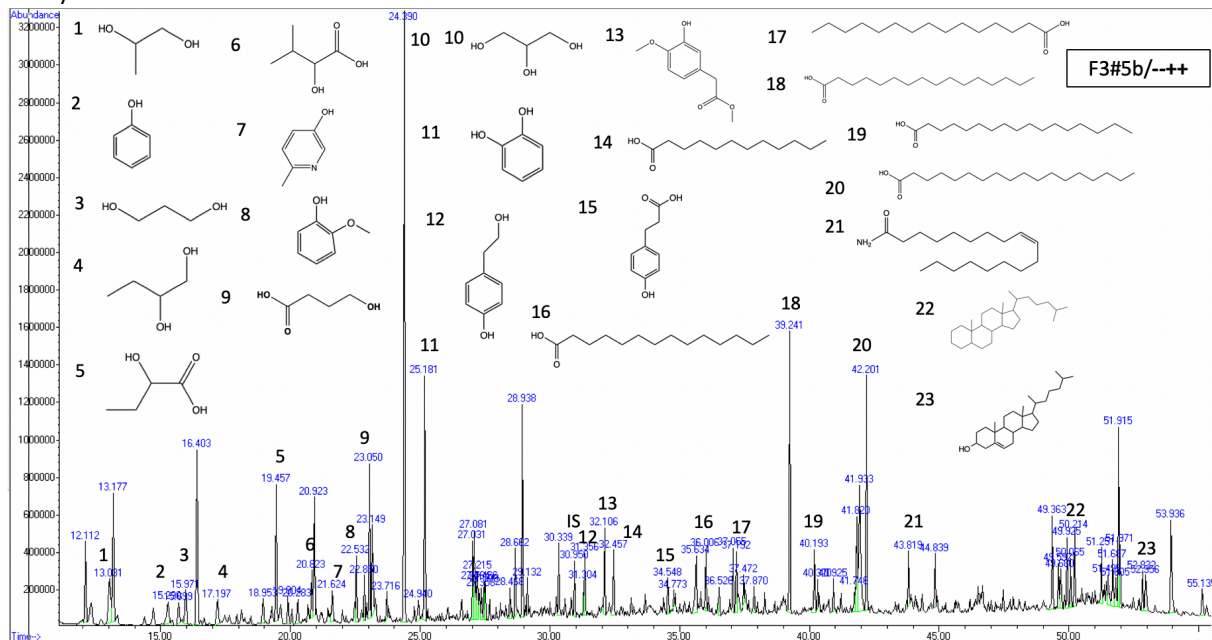
3.3.6: GC-MS kromatogram for oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



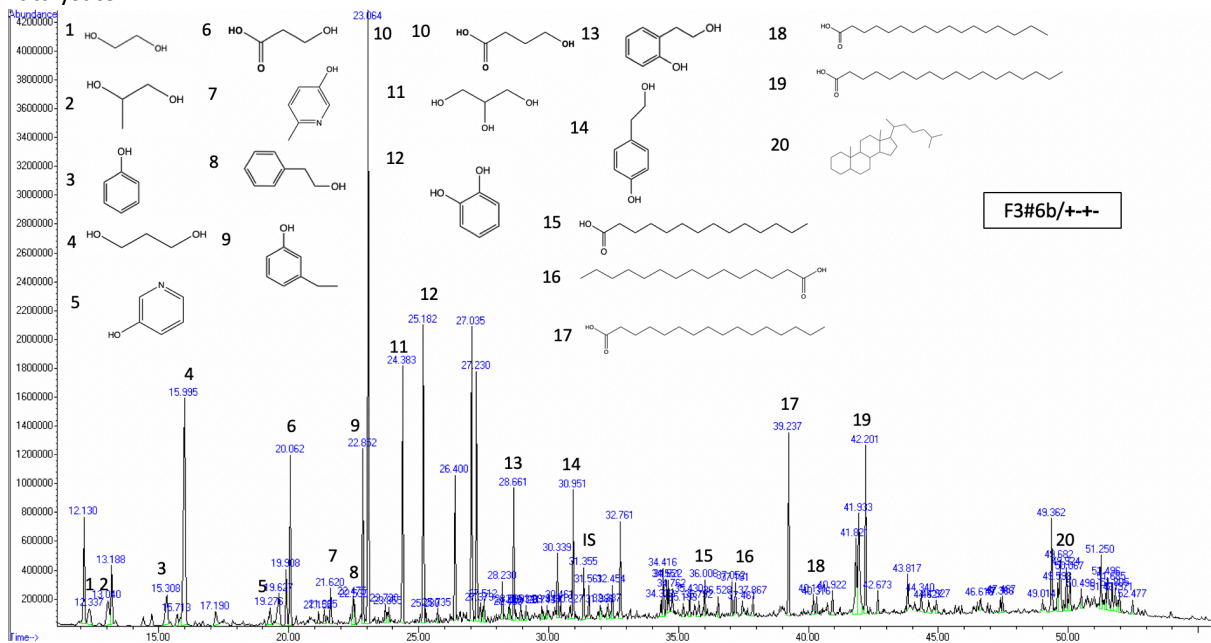
3.3.9: GC-MS kromatogram for olje produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



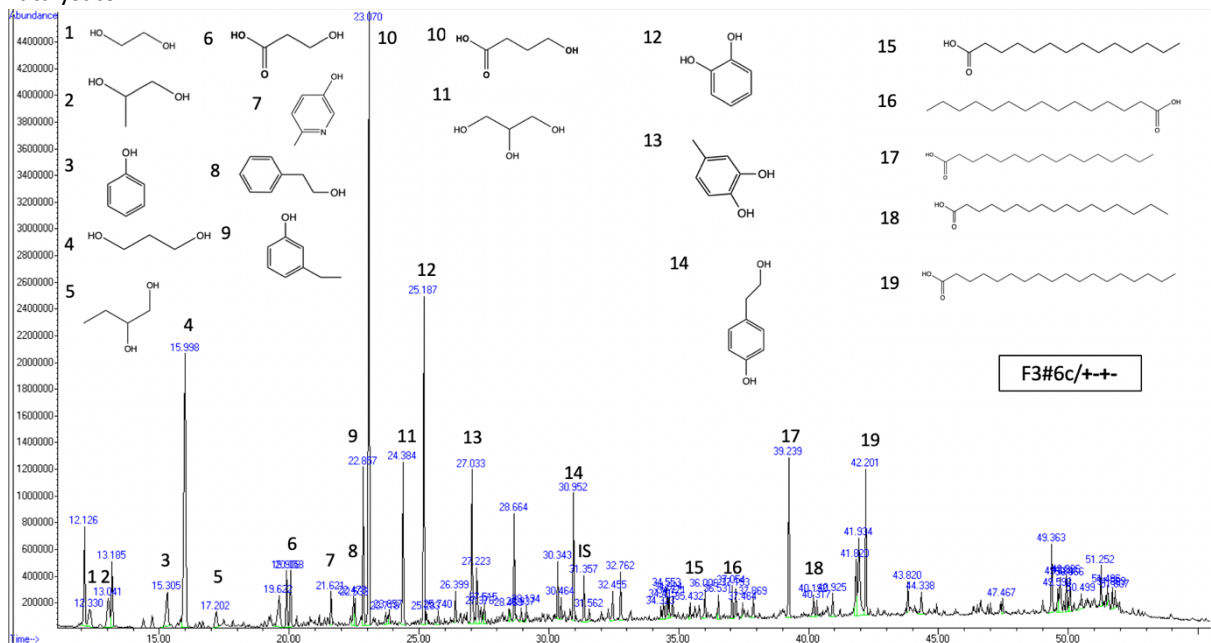
3.3.10: GC-MS kromatogram for olje produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og øy katalysator



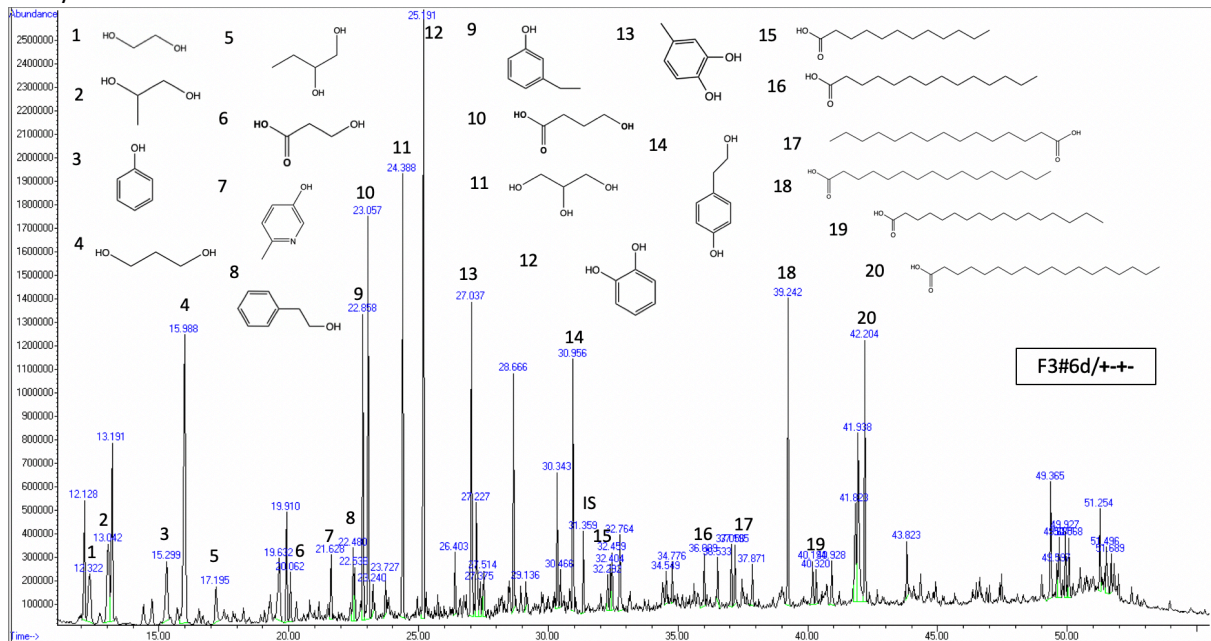
3.3.11: GC-MS kromatogram for olje produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



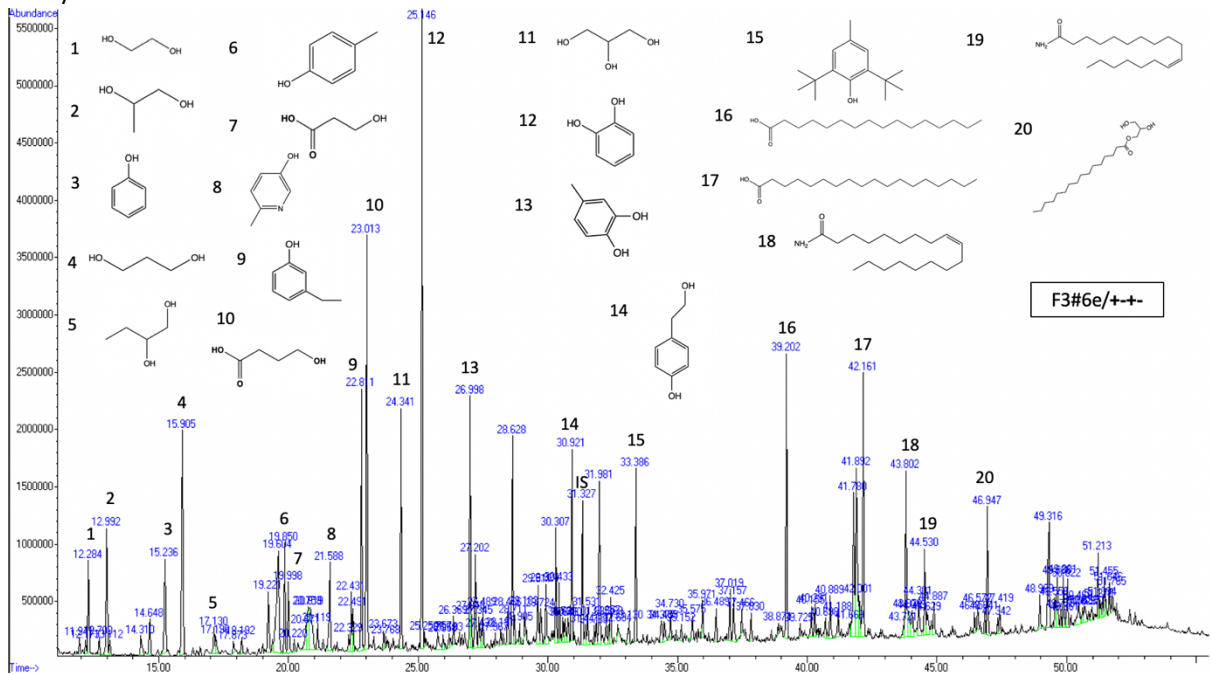
3.3.12: GC-MS kromatogram for olje produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



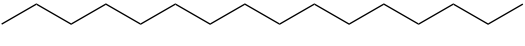
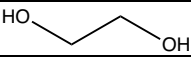
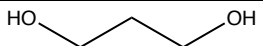
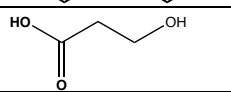
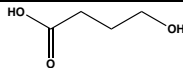
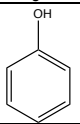
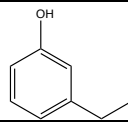
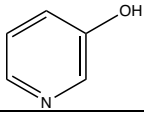
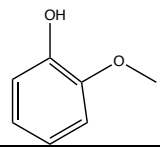
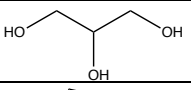
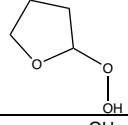
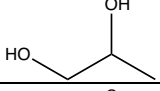
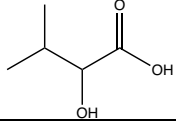
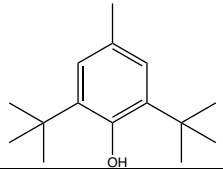
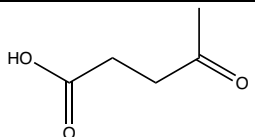
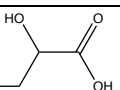
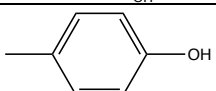
3.3.13: GC-MS kromatogram for olje produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator

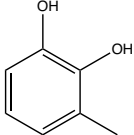
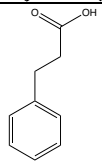
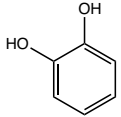
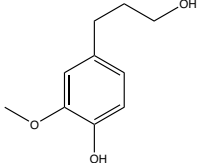
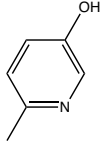
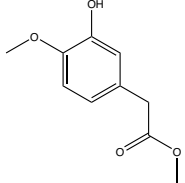
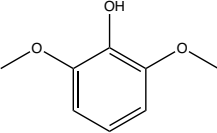
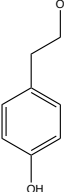
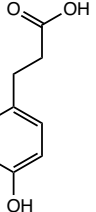
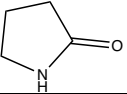
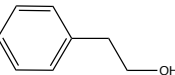
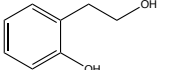


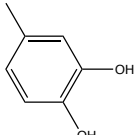
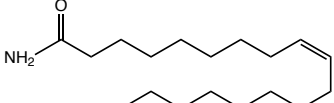
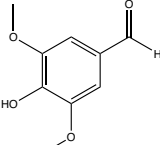
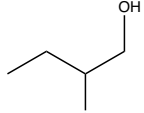
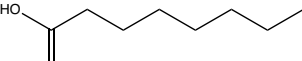
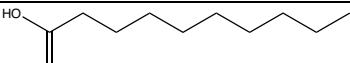
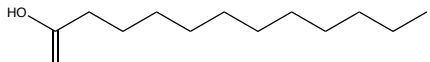
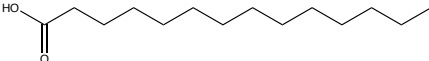
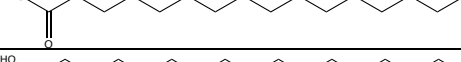
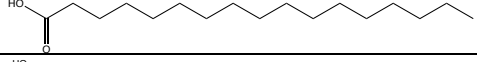
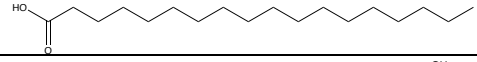
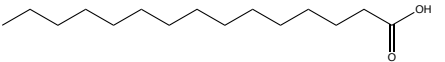
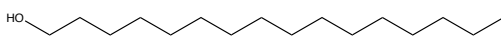
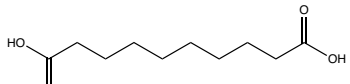
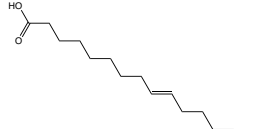
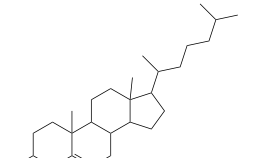
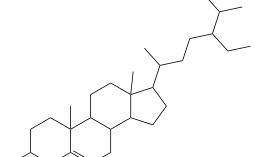
3.3.14: GC-MS kromatogram for olje produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator

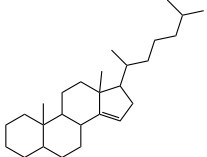
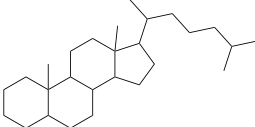
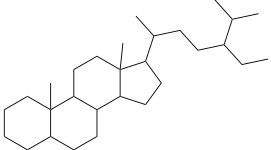
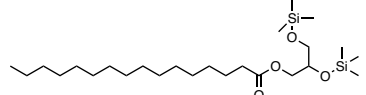


3.3.15: Oversikt over identifiserte strukturer ved hjelp av GC-MS i forsøksserie 3

Navn	Kjemisk tegning
Heksadekan (IS)	
1,2-etandiol	
1,3-propandiol	
3-hydroksypropansyre	
4-hydroksypropansyre	
Fenol	
3-etylfenol	
Pyridin-3-ol	
2-metoksyfenol	
Propan-1,2,3-triol	
2-hydroksyperoksytetrahydrofuran	
1,2-propandiol	
2-hydroksy-3-metylbutansyre	
2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol	
4-oksopentansyre	
2-hydroksybutansyre	
4-metylfenol	

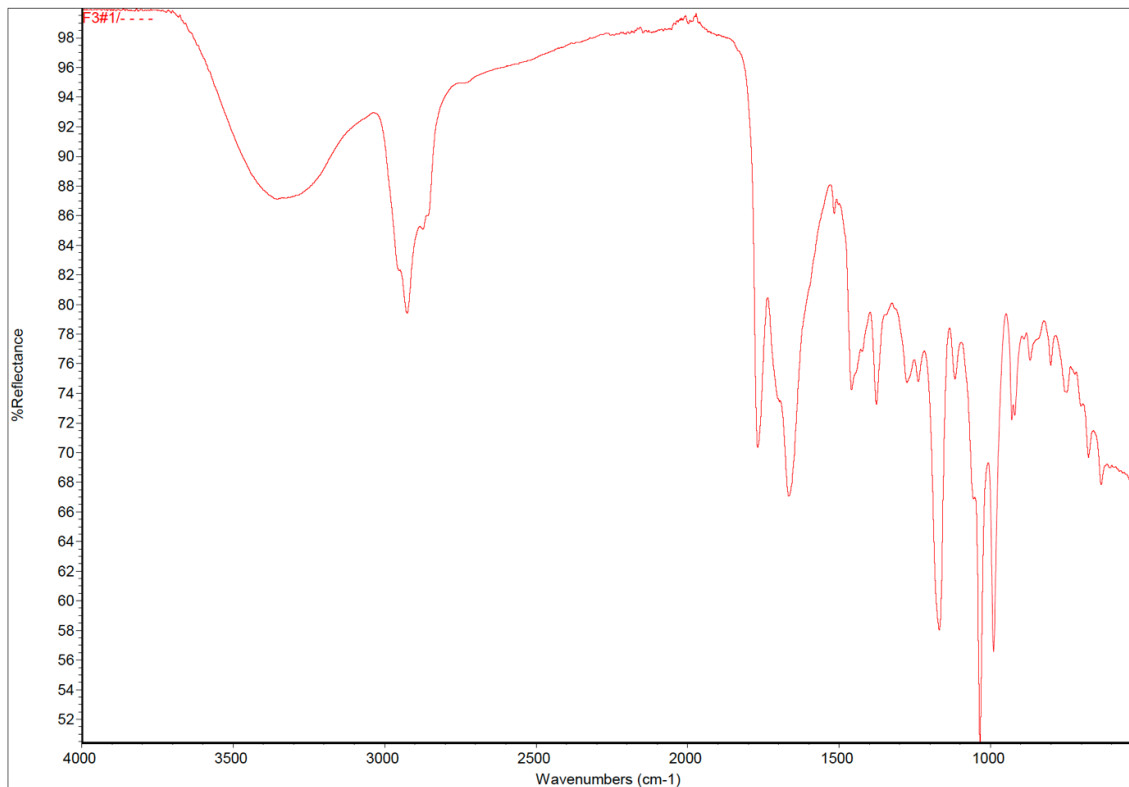
3-metylbenzen-1,2-diol	
3-fenylpropansyre	
1,2-dihidroksybenzen	
4-(3-hidroksypropyl)-2-metoksyfenol	
6-metylpyridin-3-ol	
Metyl 2-(3-hidroksy-4-metoksyfenyl)acetat	
2,6-dimetoksyfenol	
4-(2-hidroksyetyl)fenol	
3-(4-hidroksyfenyl)propansyre	
Pyrrolidin-2-on	
2-fenyletan-1-ol	
2-(2-hidroksyetyl)fenol	

4-metylbenzen-1,2-diol	
(Z)-9-oktadekanamid	
4-hydroksy-3,5-dimetoksybenzaldehyd	
1,2-Butandiol	
Oktadekansyre	
Dekansyre	
Dodekansyre	
Tetradekansyre	
Palmitinsyre	
Heptadekansyre	
Stearinsyre	
Pentadekansyre	
Heksdekan-1-ol	
Dekansyre	
(E)-hexadec-9-enoic acid	
10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	
17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,12-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopental(a)phenanthrene-3-ol	

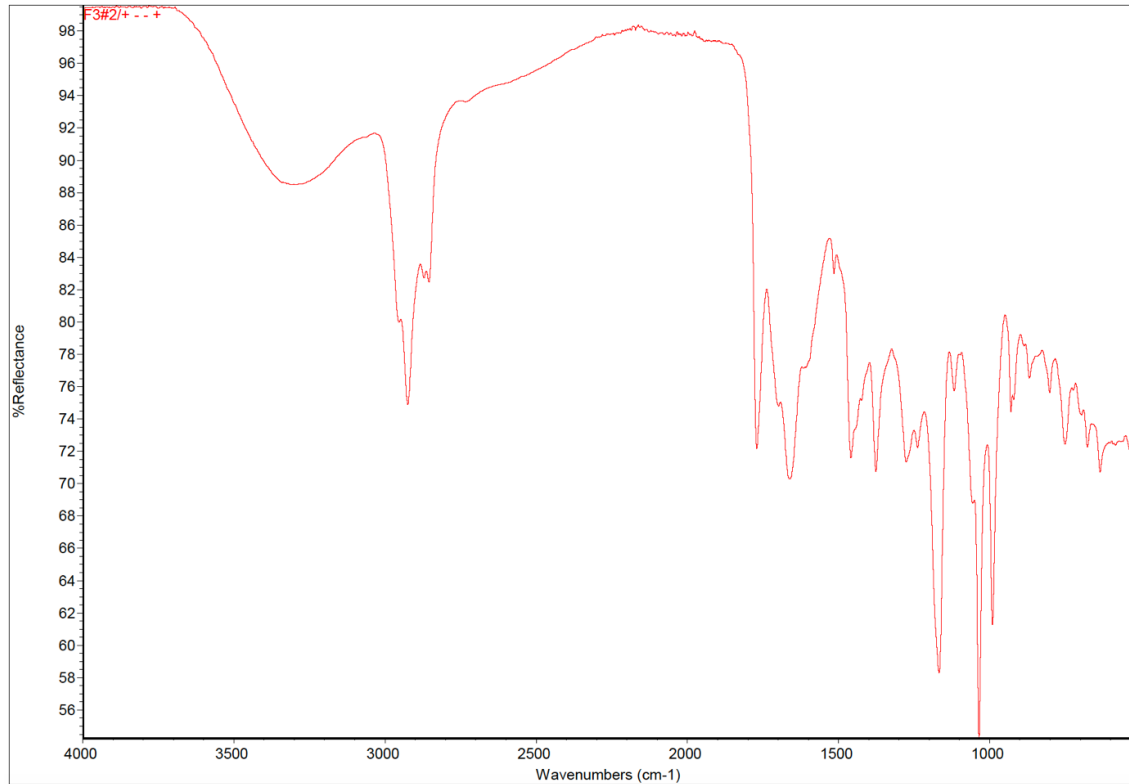
<p>10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)-2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,16,17-tetradecahydro-1H-cyclopenta(a)phenanthrene</p>	
<p>10,13-dimethyl-17-(6-methylheptan-2-yl)hexadecahydro-1H-cyclopenta(a)phenanthrene</p>	
<p>17-(5-ethyl-6-methylheptan-2-yl)-10,13-dimethylhexadecahydro-1H-cyclopenta(a)phenanthrene</p>	
<p>2,3-bis((trimethylsilyl)oxy)propyl palmitate</p>	

3.4 IR

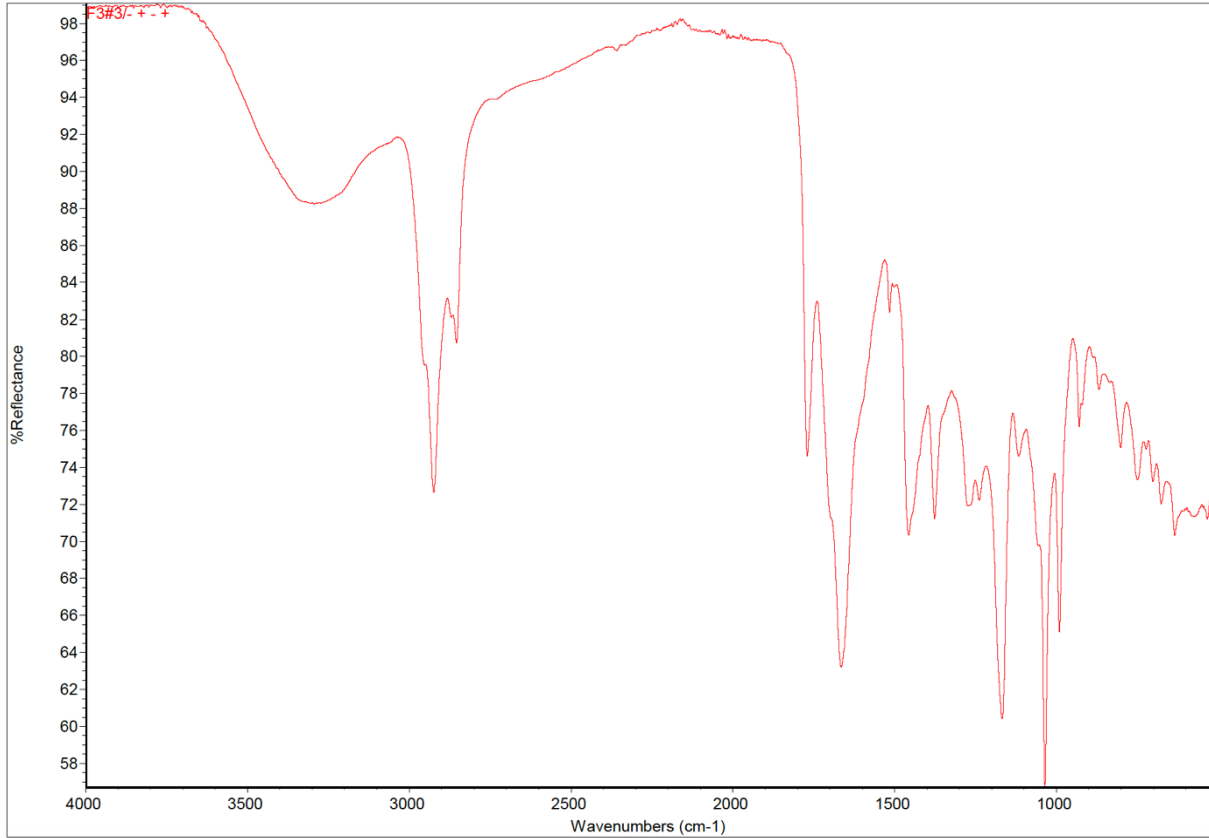
3.4.1: IR spekter av oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



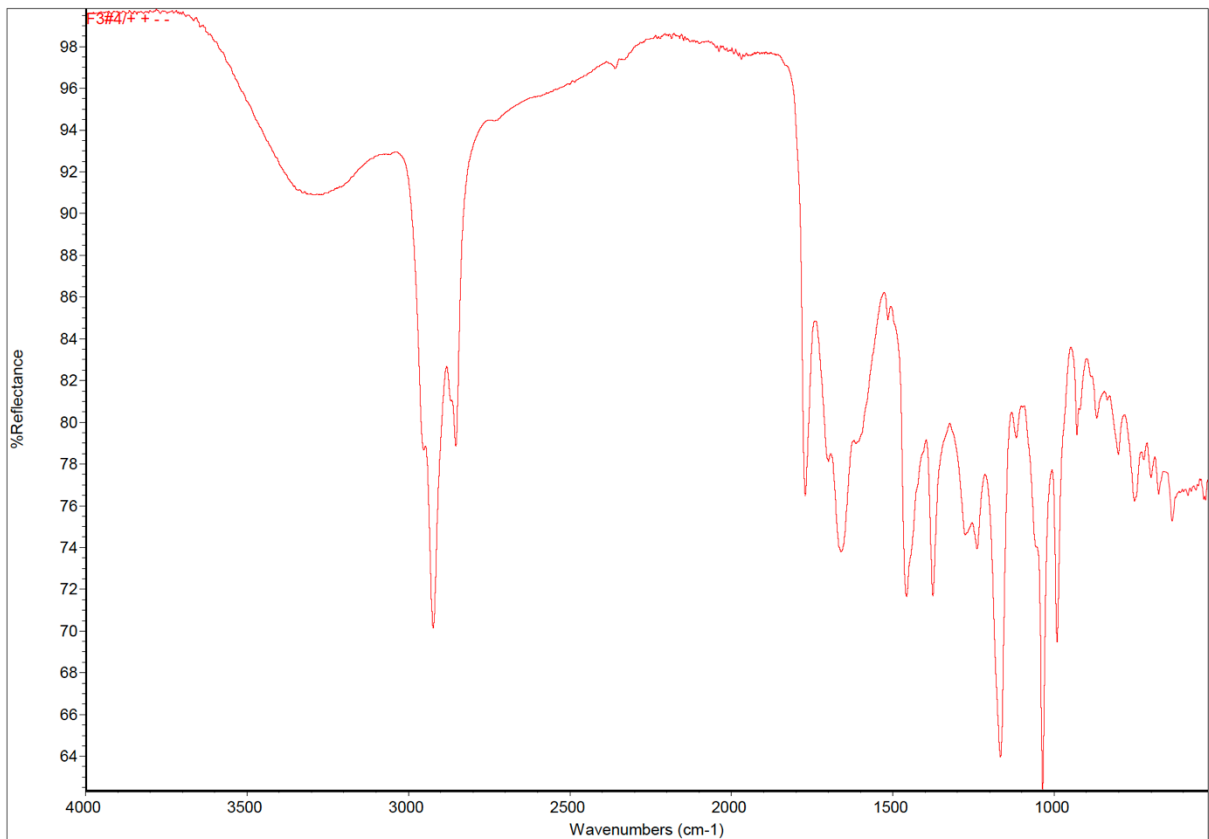
3.4.2: IR spekter av oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



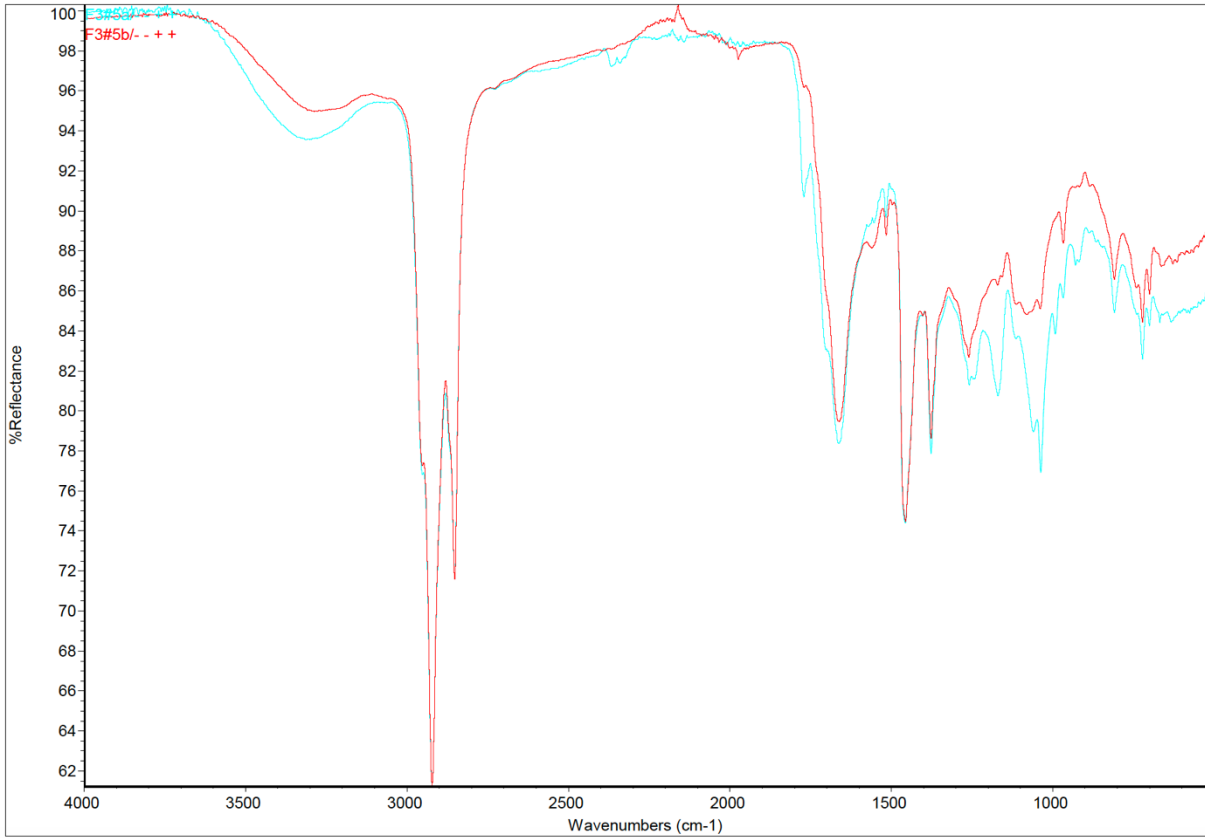
3.4.3: IR spekter av oljen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



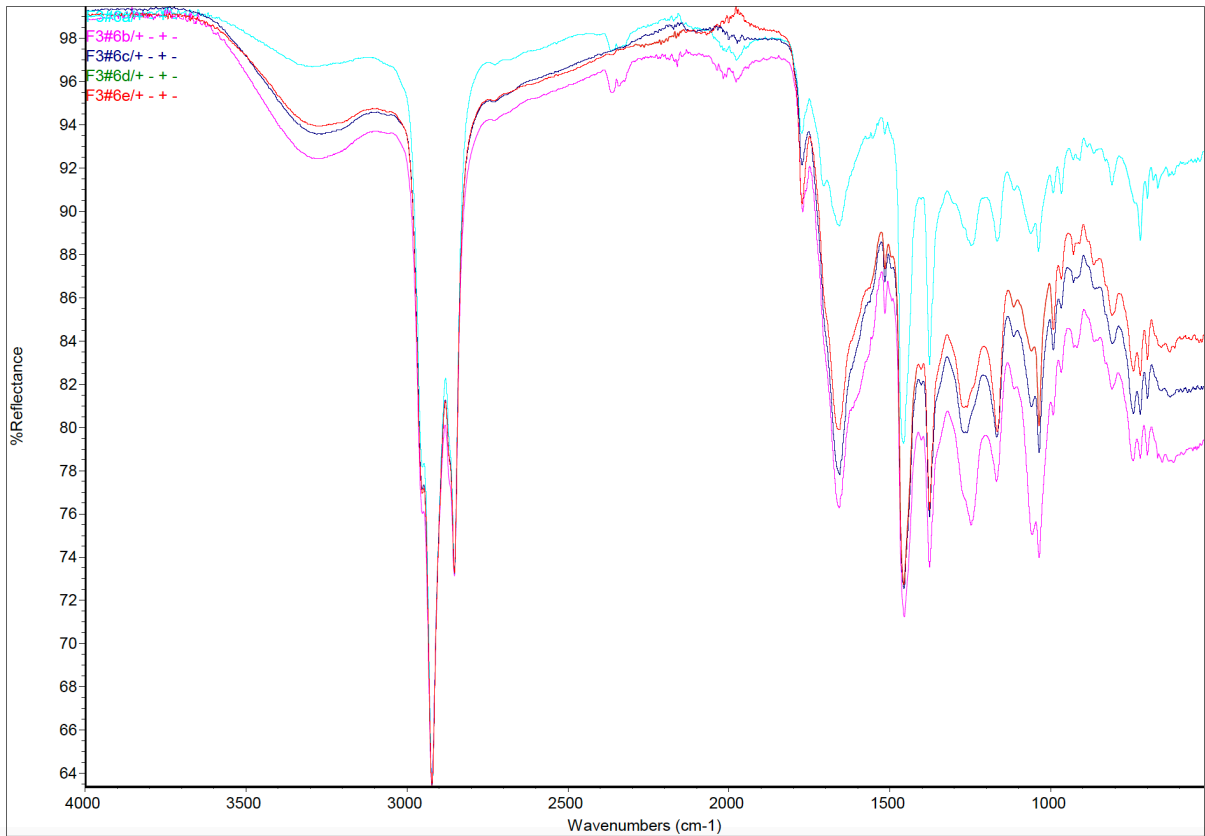
3.4.4: IR spekter av oljen produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



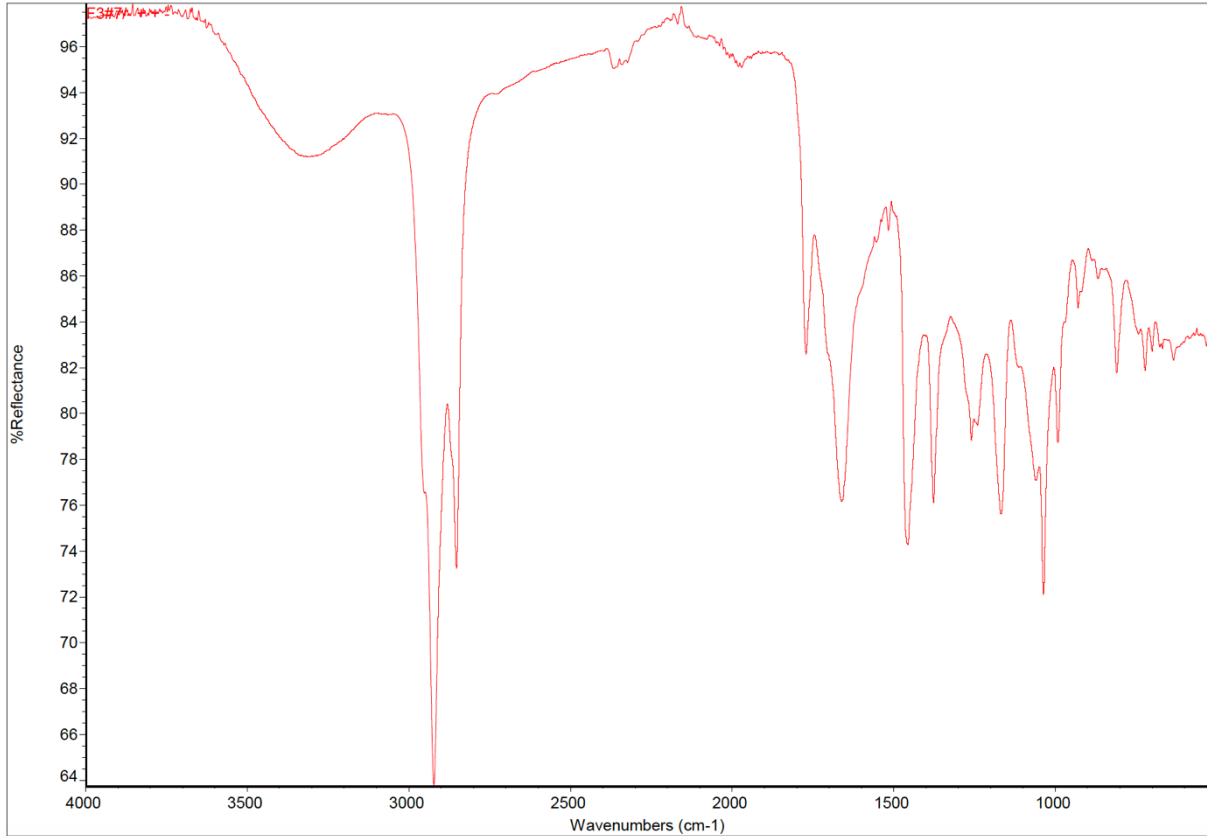
3.4.5: IR spekter av oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



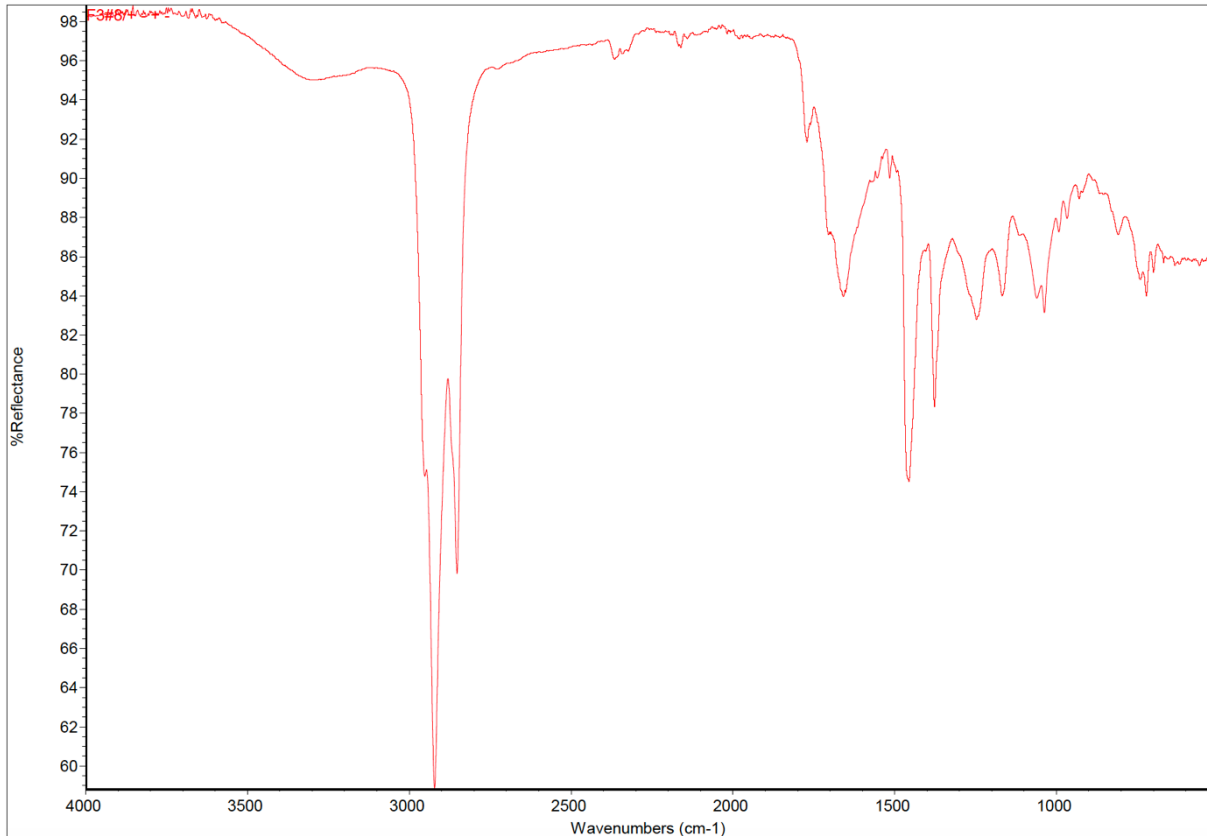
3.4.6: IR spekter av oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



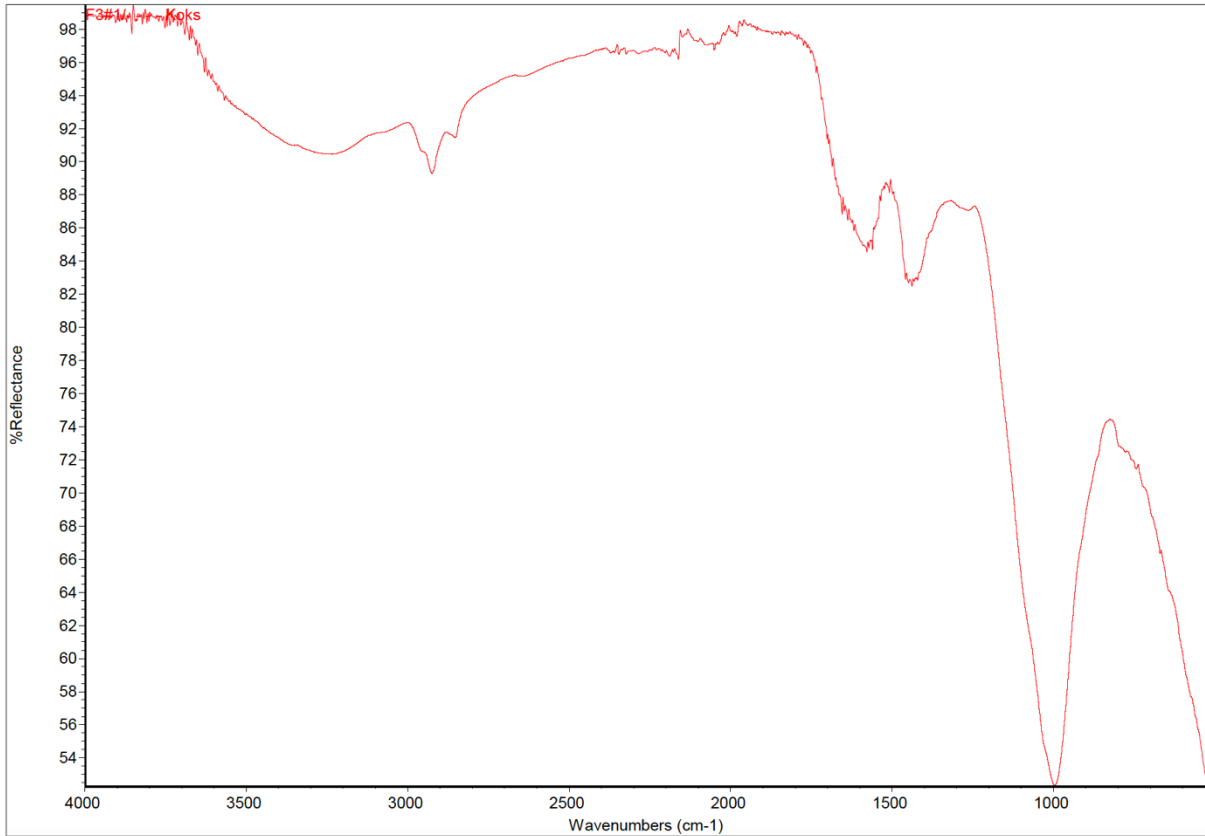
3.4.7: IR spekter av oljen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



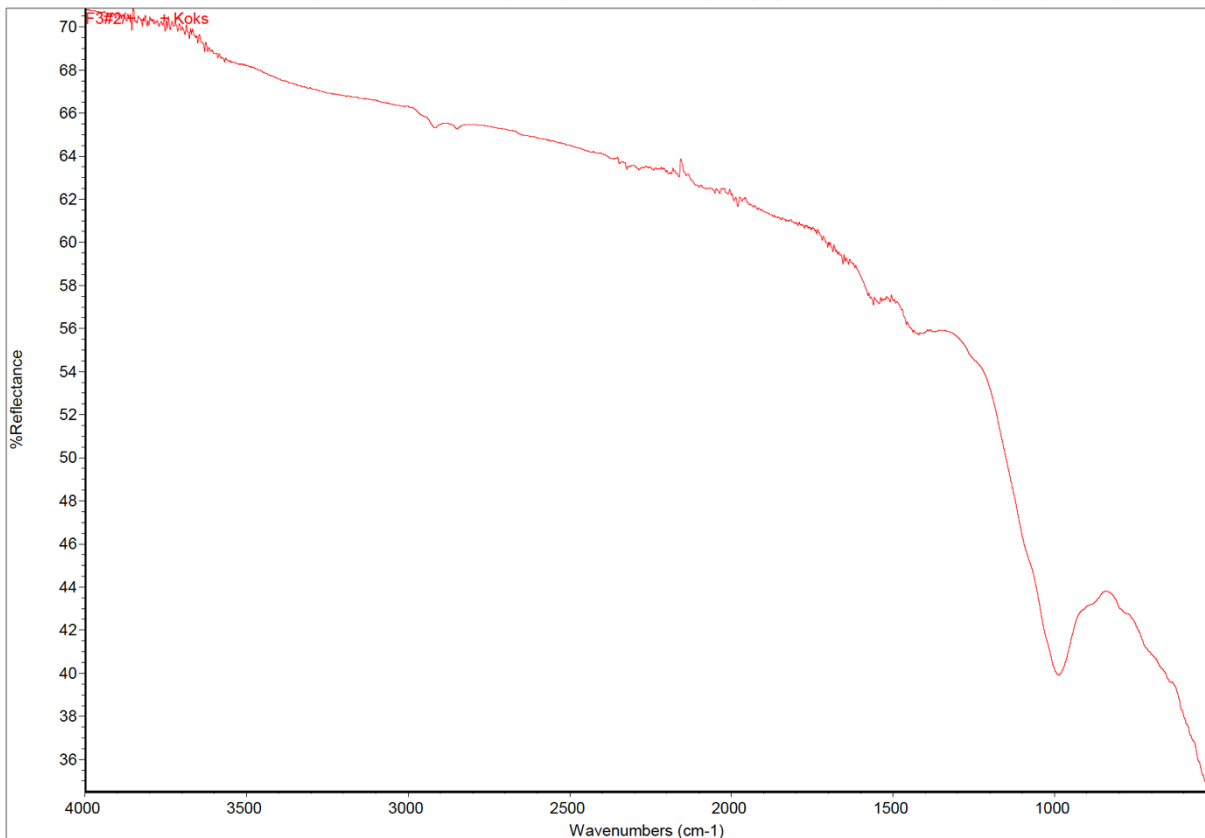
3.4.8: IR spekter av oljen produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



3.4.9: IR spekter av koksen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



3.4.10: IR spekter av koksen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



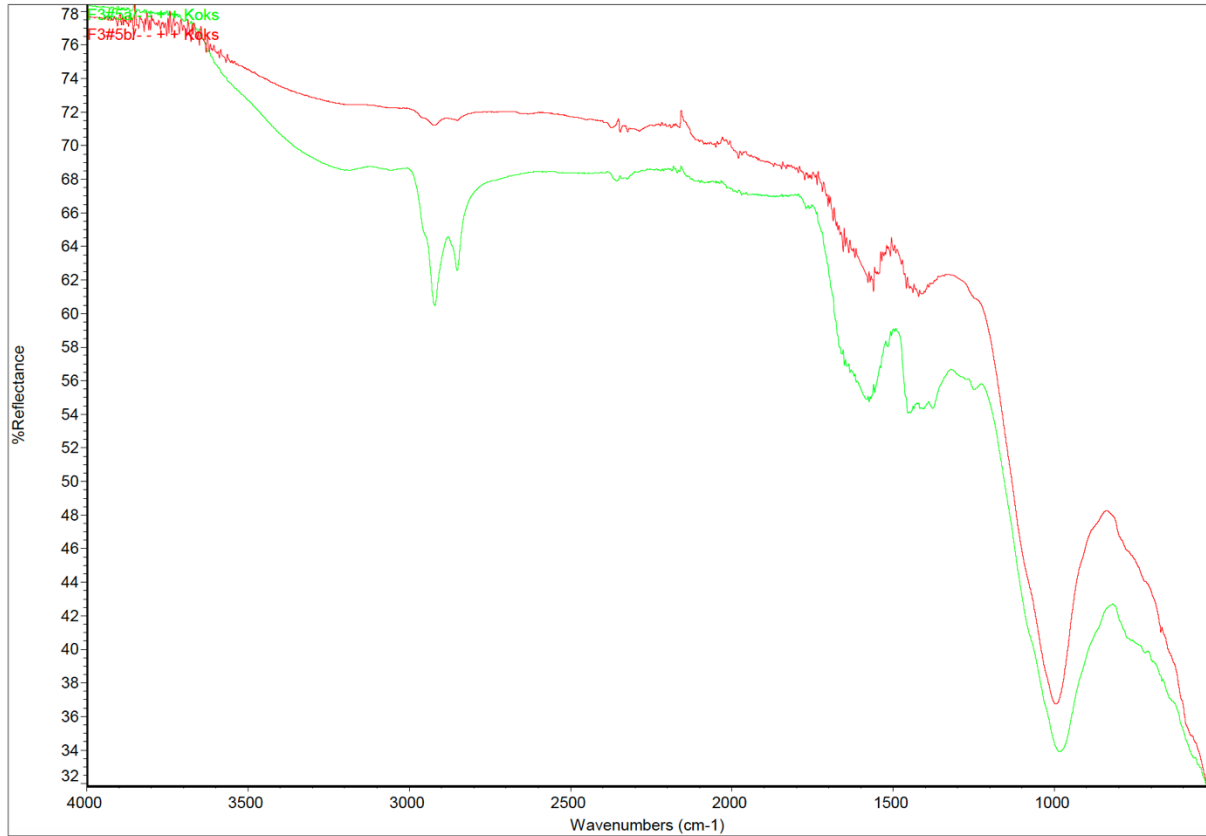
3.4.11: IR spekter av koksen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



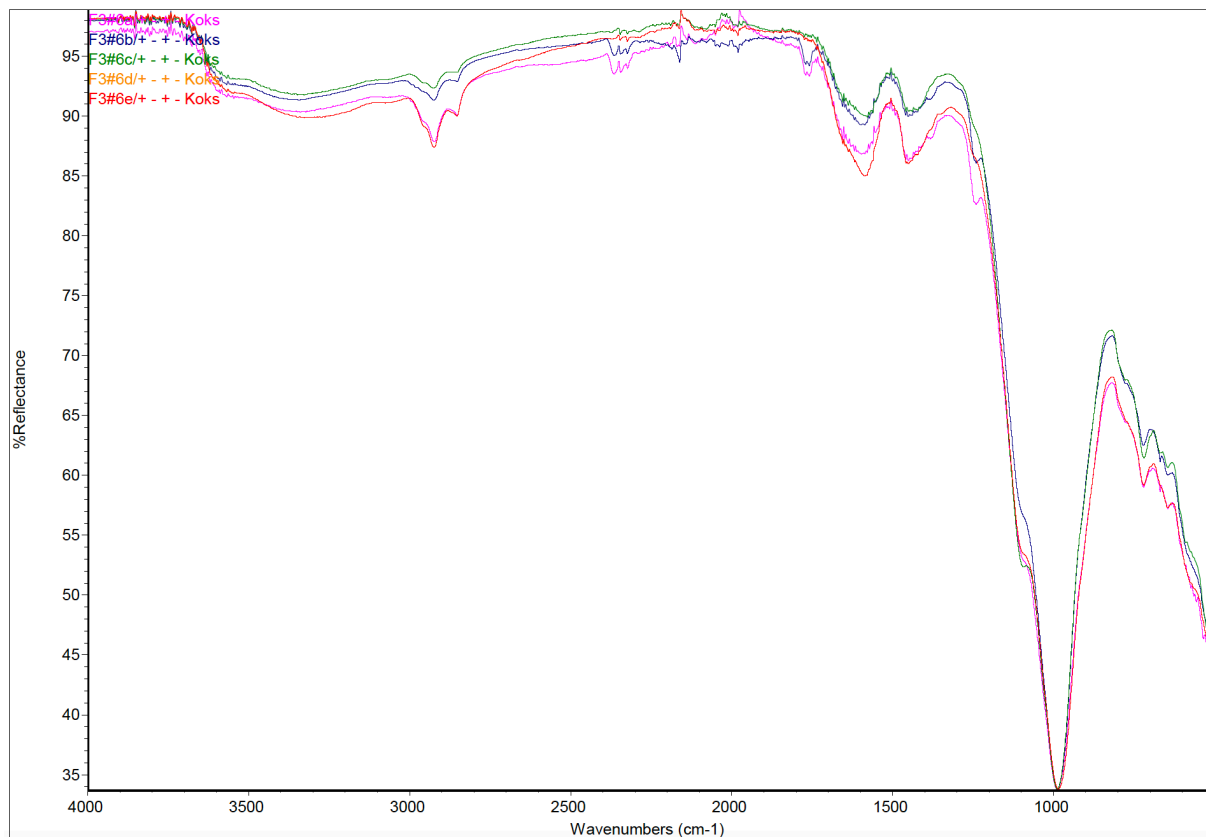
3.4.12: IR spekter av koksen produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



3.4.13: IR spekter av koksen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



3.4.14: IR spekter av koksen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



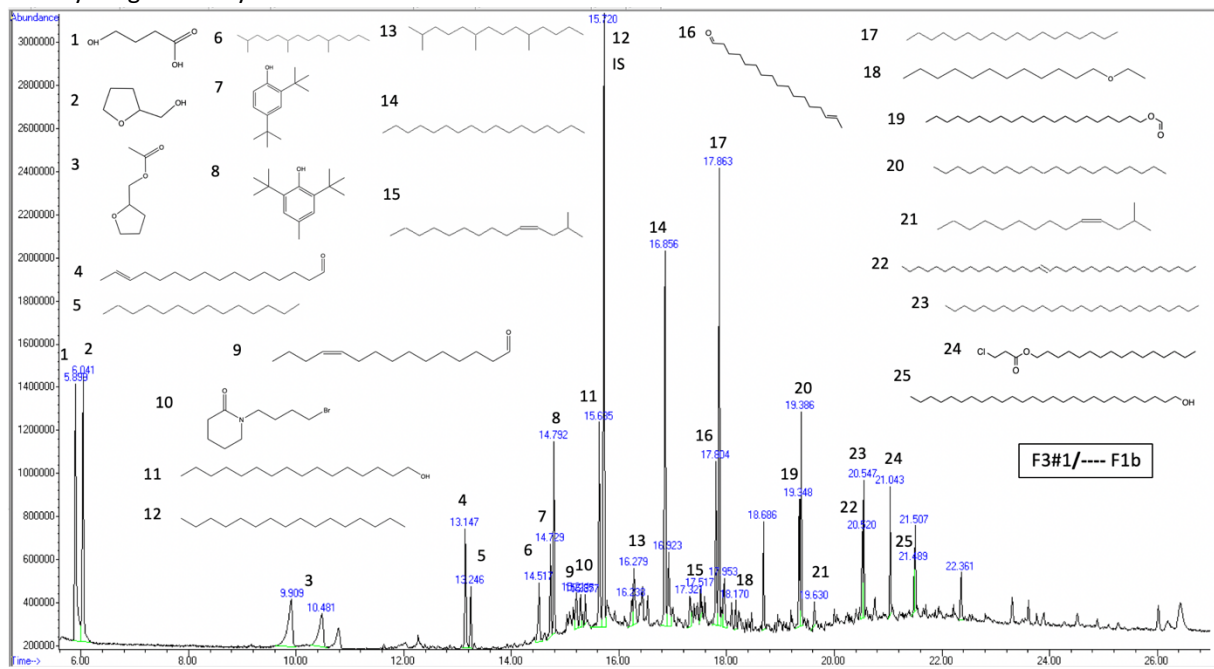
3.4.15: IR spekter av koksen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



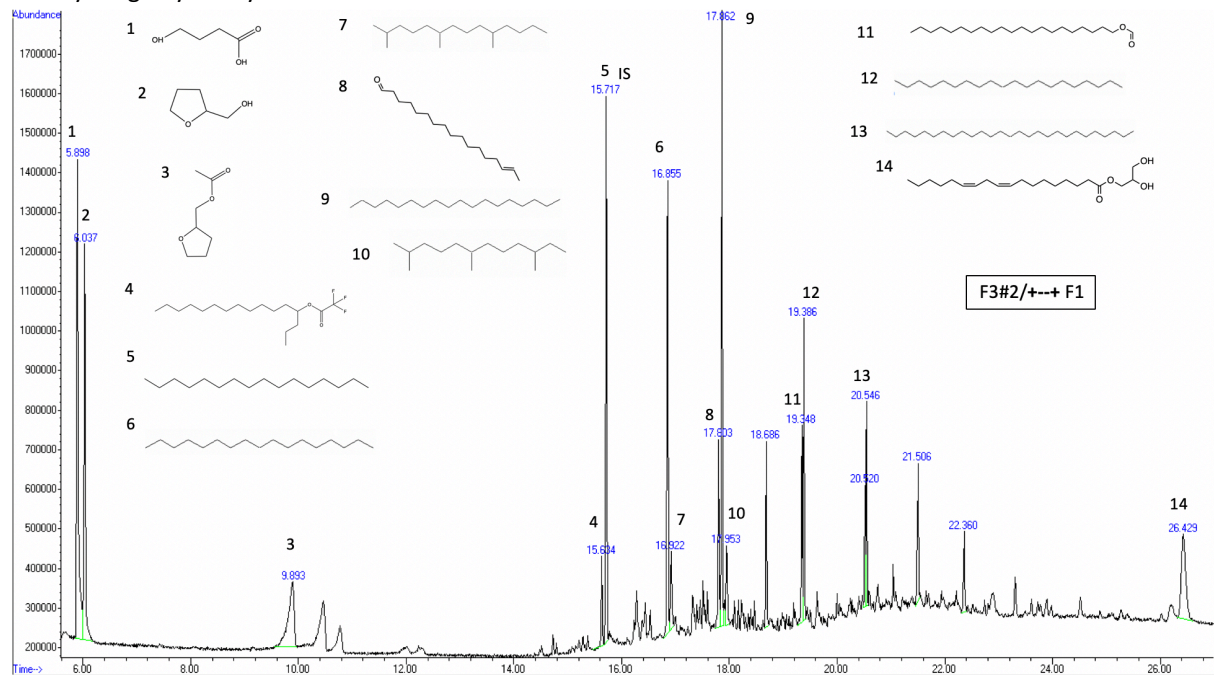
3.4.16: IR spekter av koksen produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



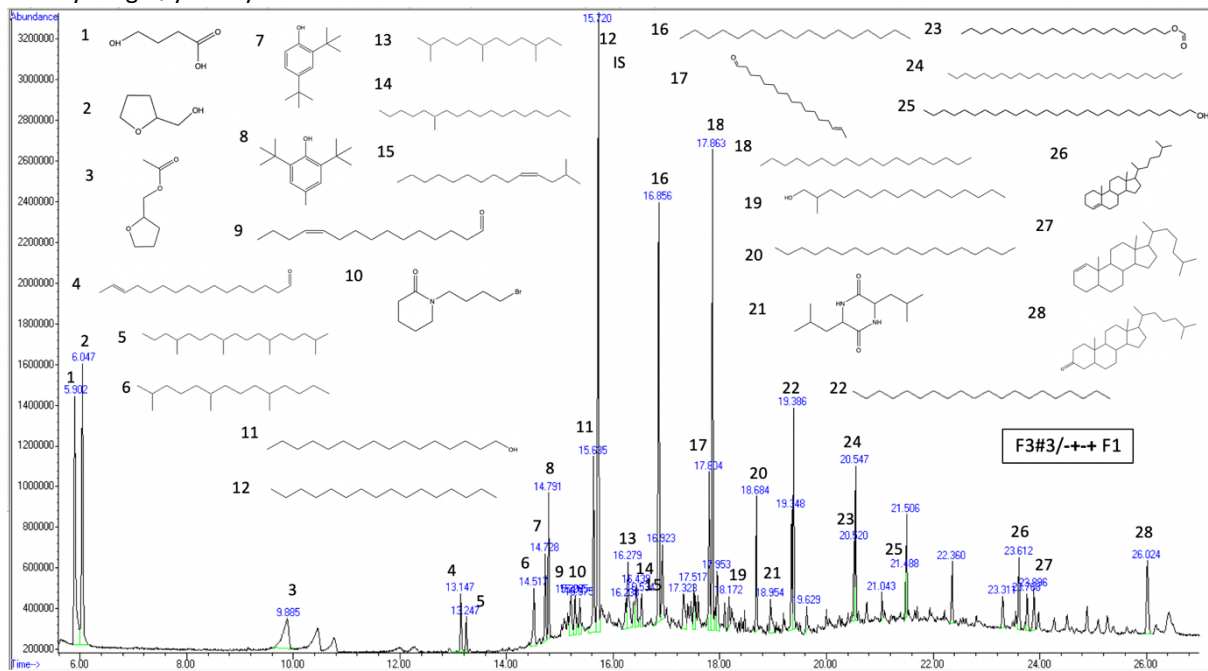
3.5.1.3: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



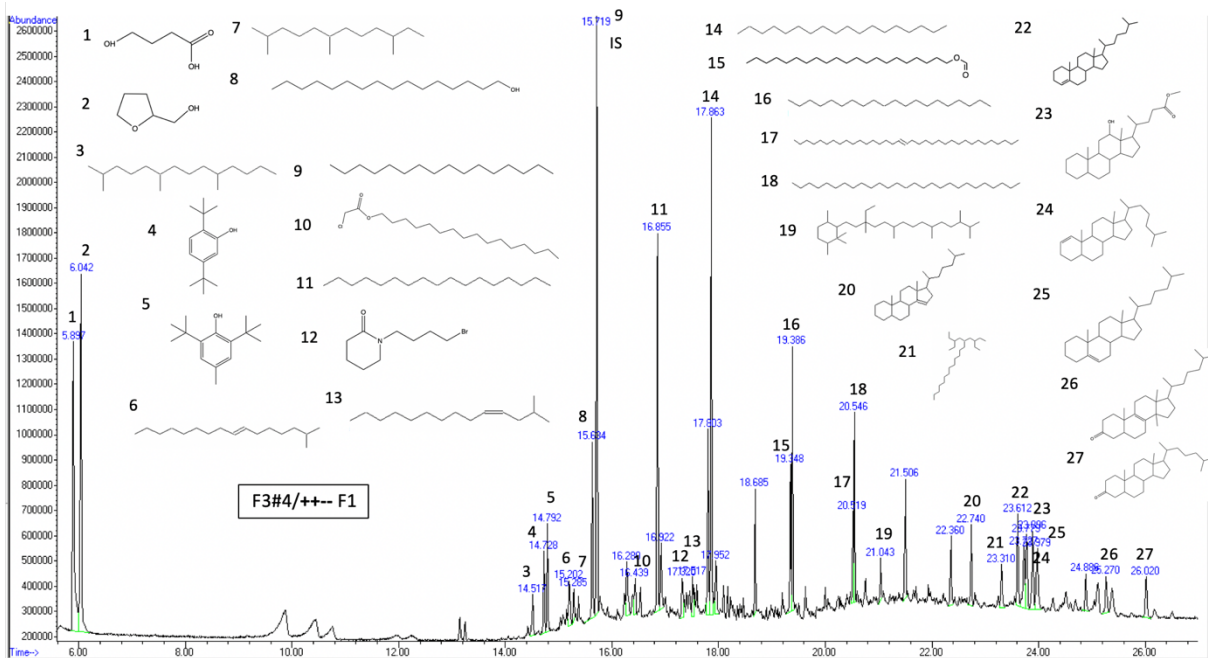
3.5.1.4: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



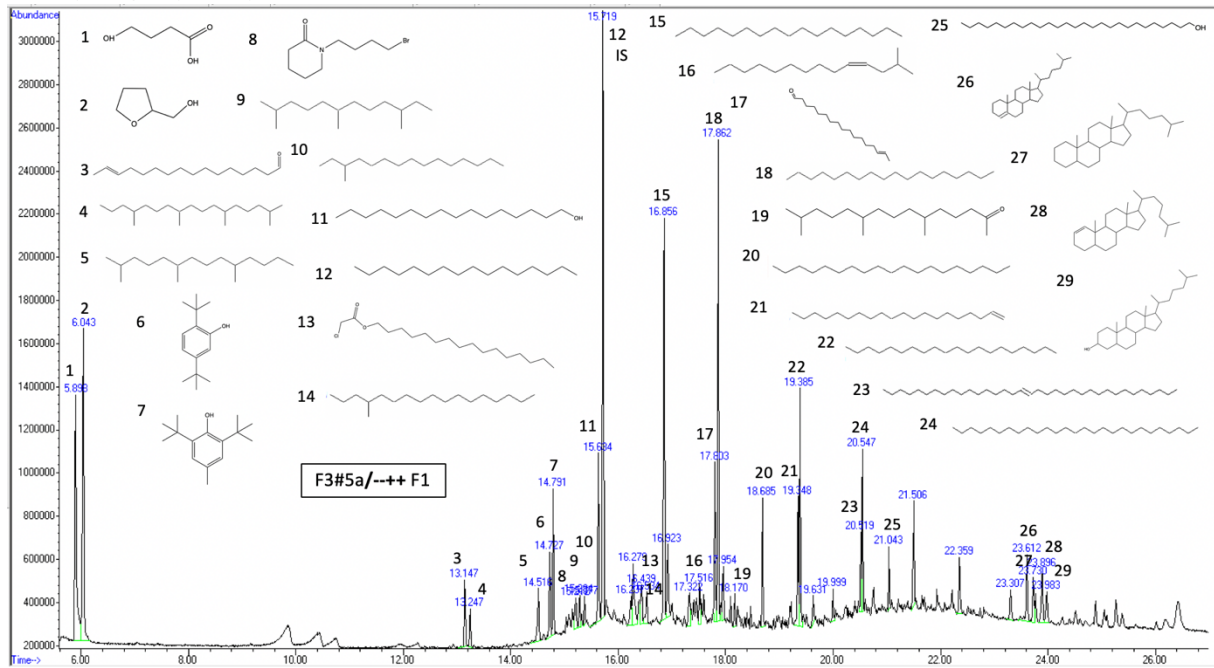
3.5.1.5: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



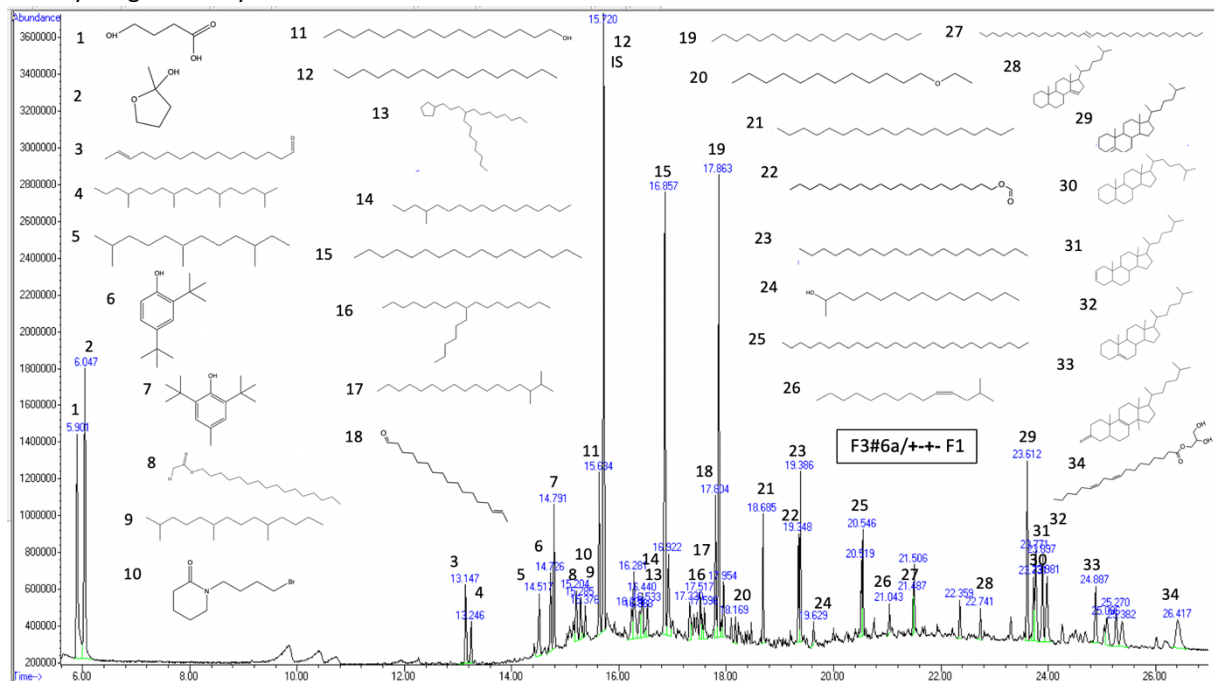
3.5.1.6: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



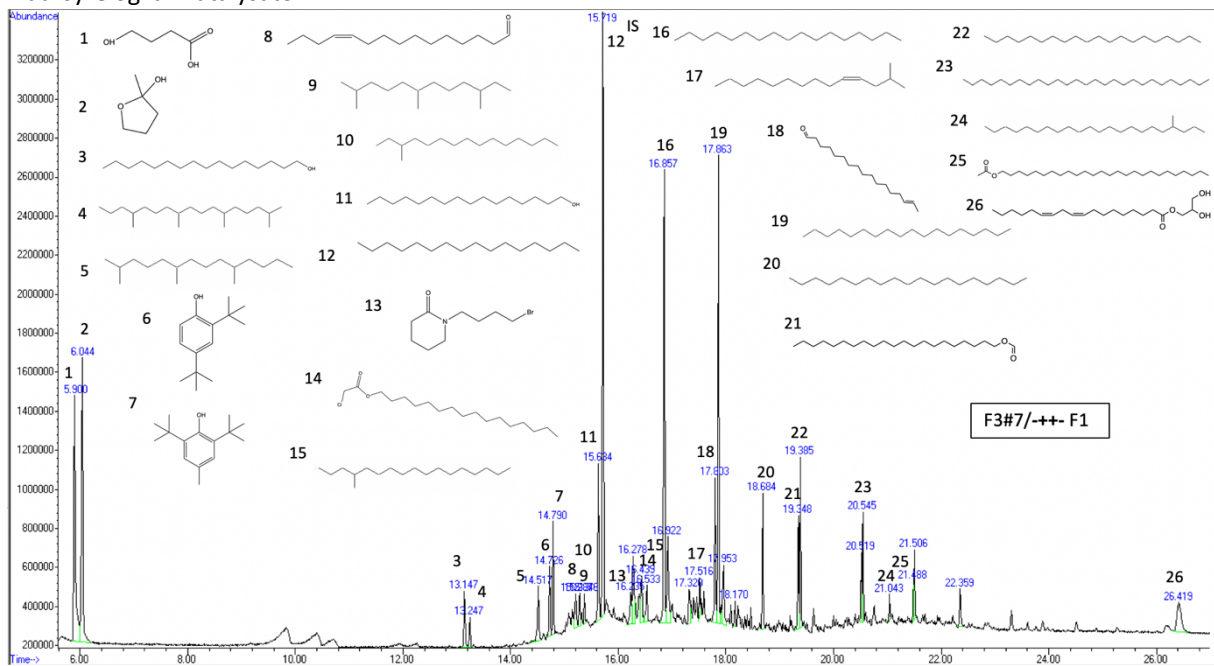
3.5.1.7: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



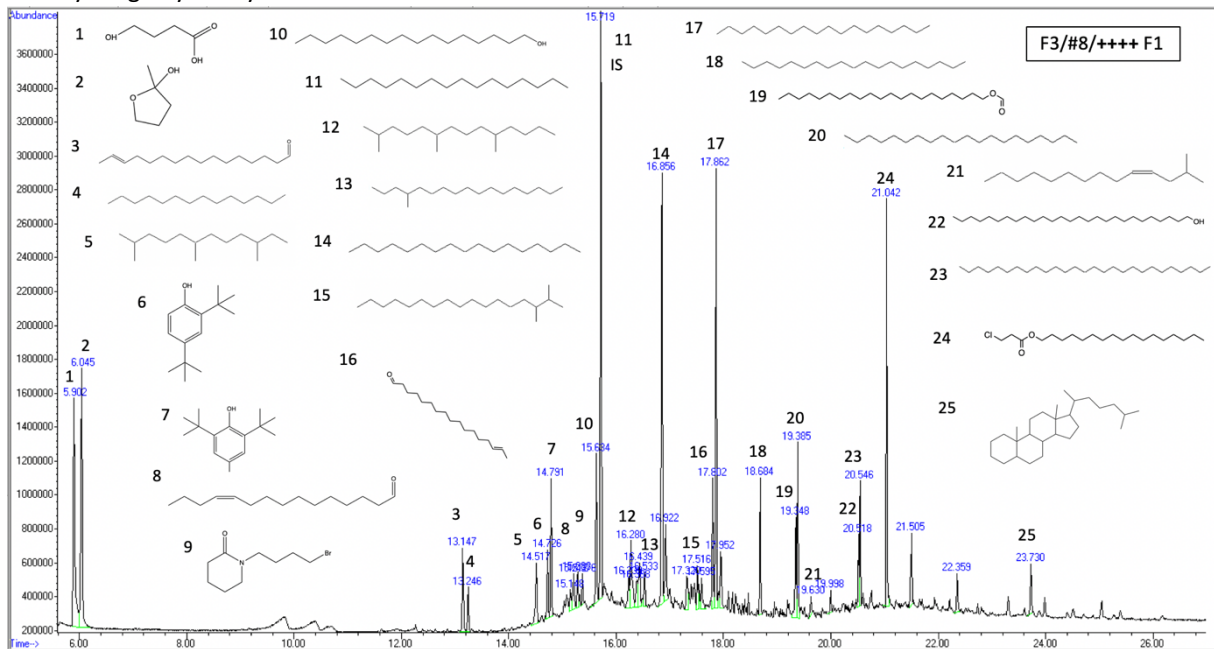
3.5.1.8: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for olje produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



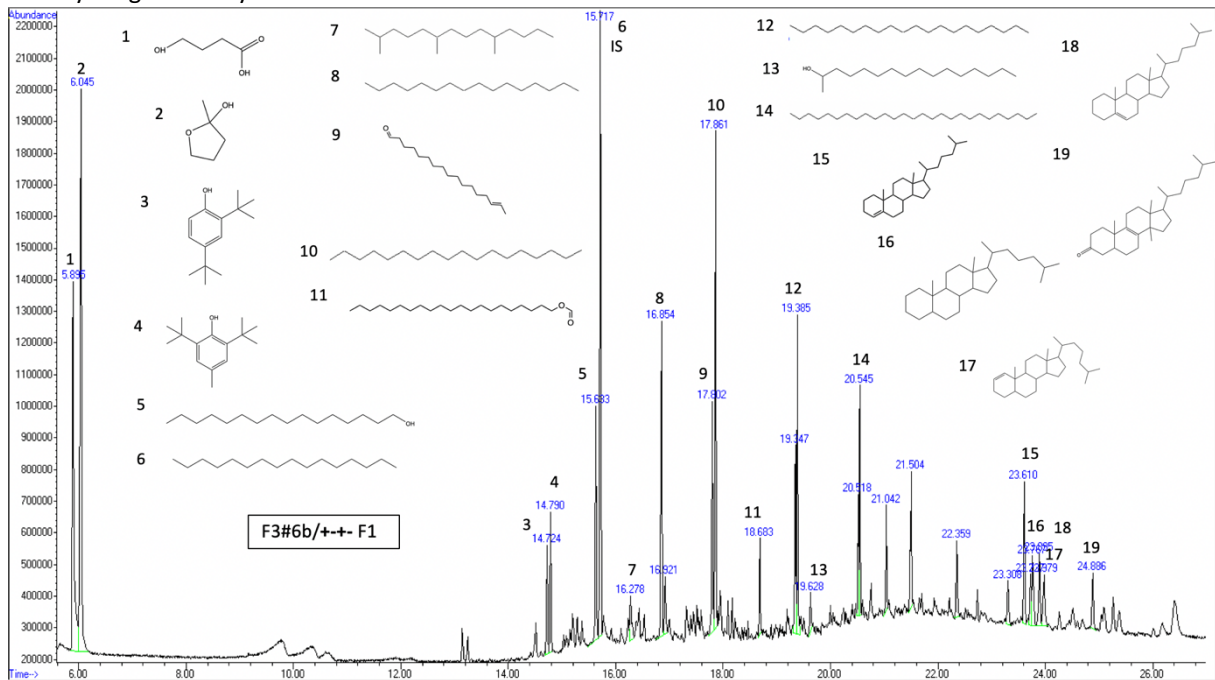
3.5.1.9: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for olje produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



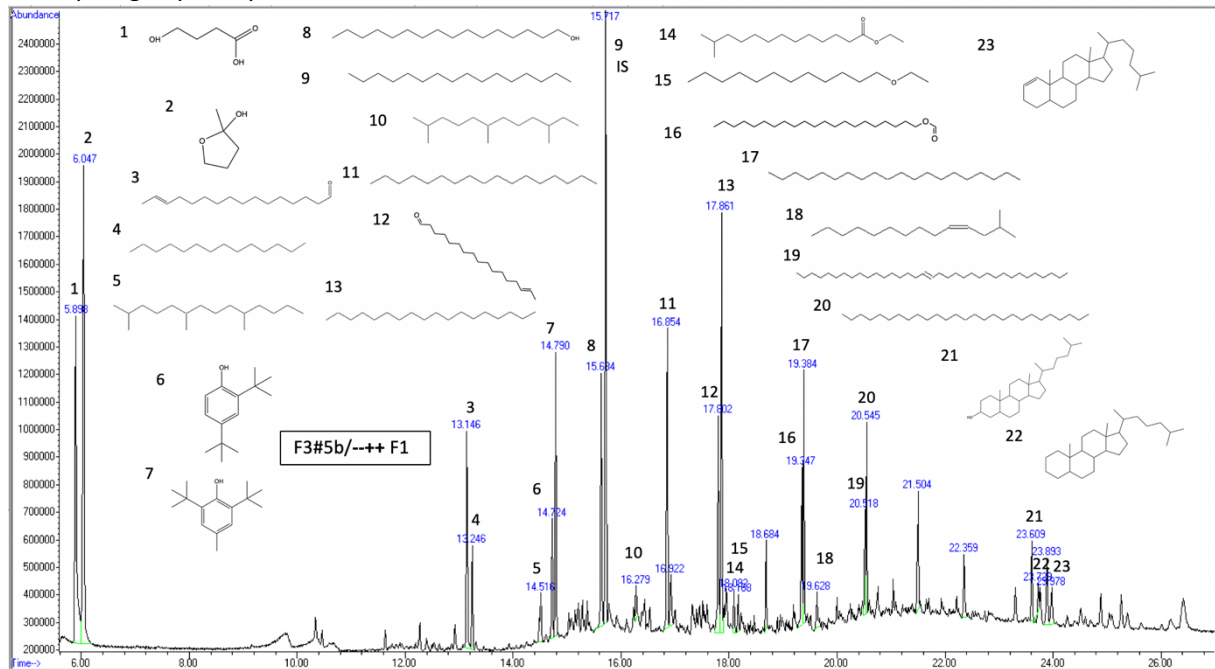
3.5.1.10: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for olje produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



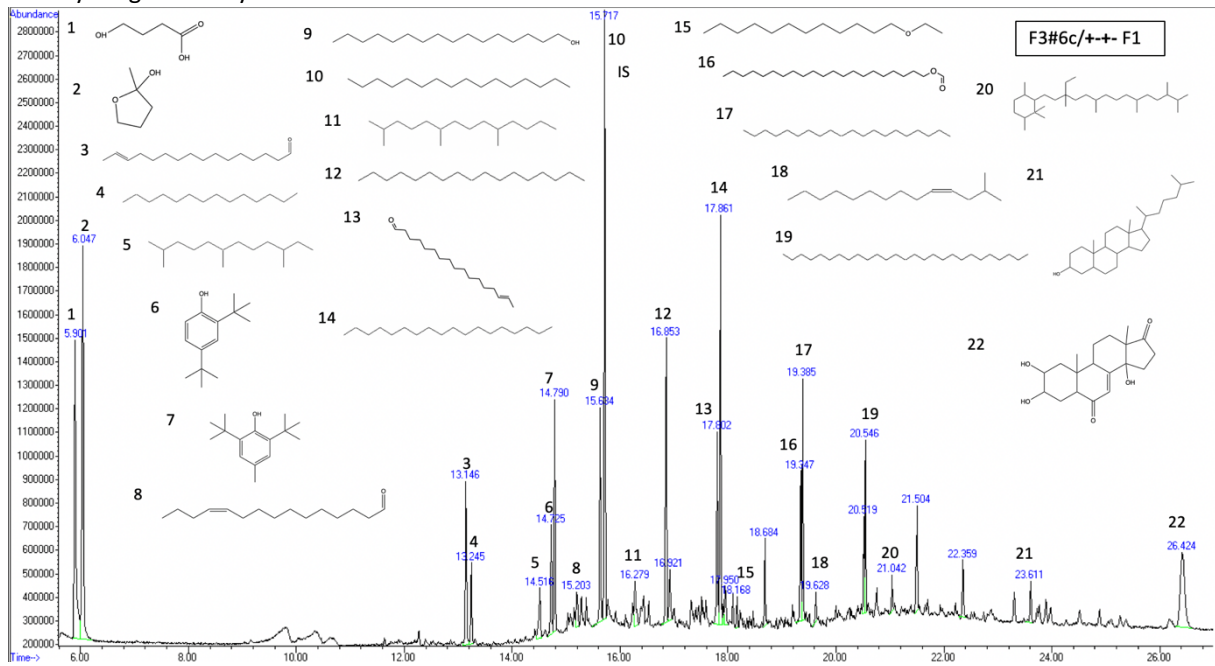
3.5.1.11: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



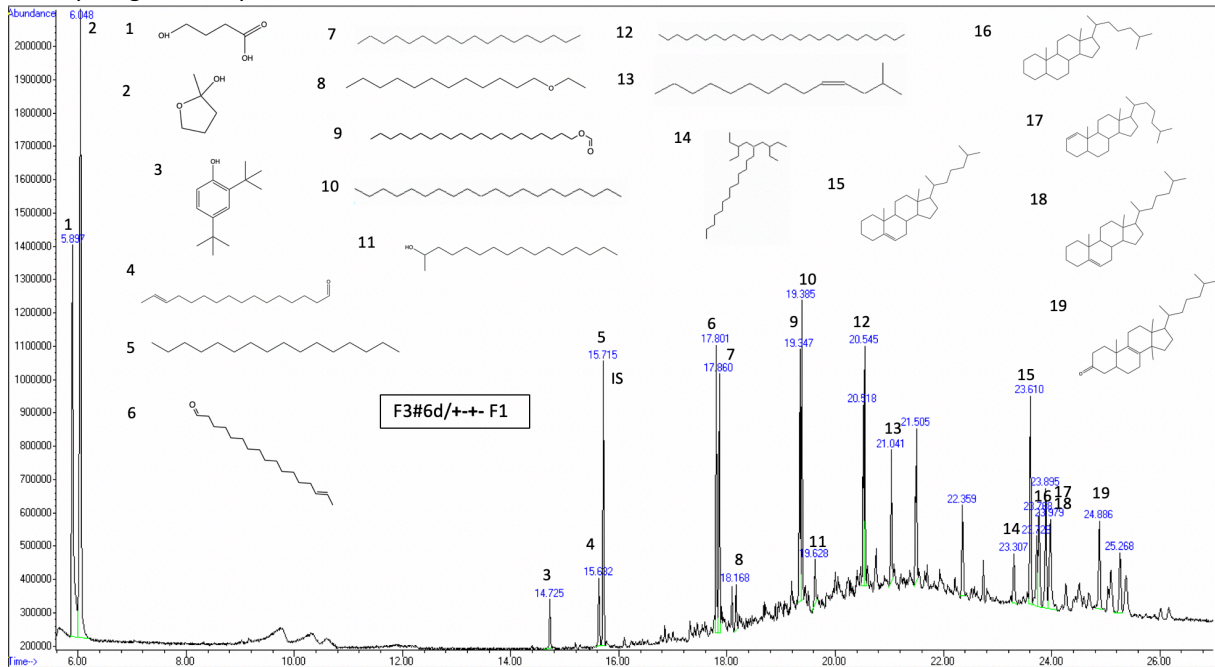
3.5.1.12: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for olje produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



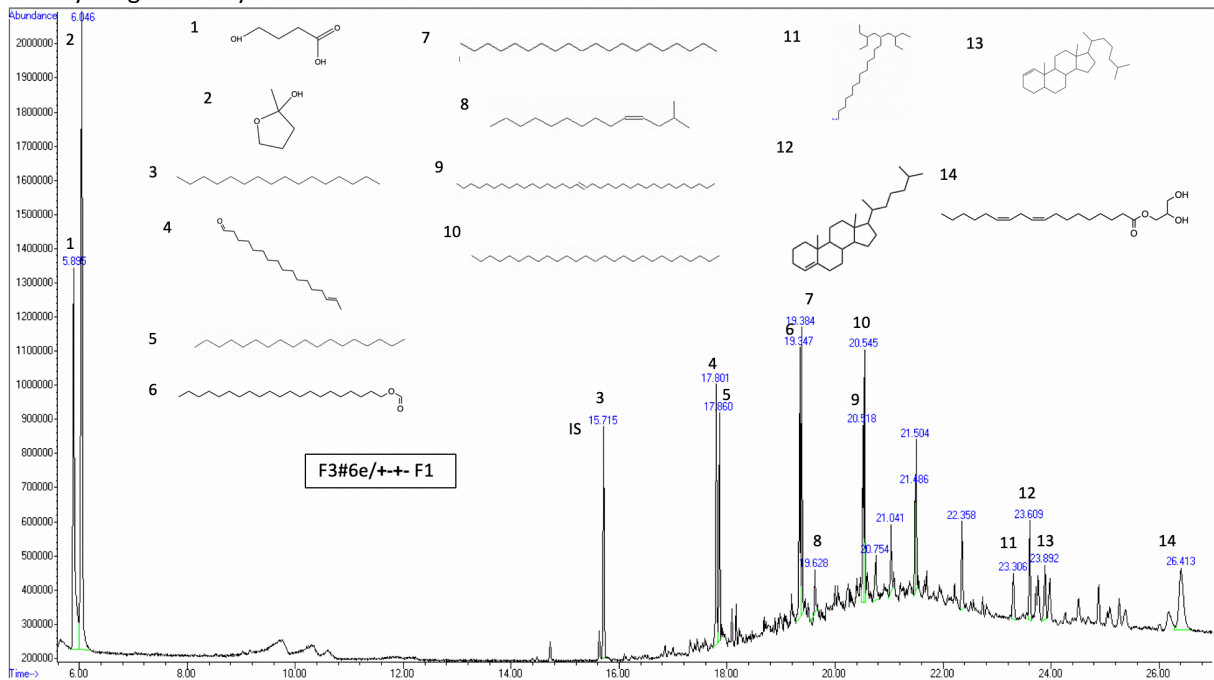
3.5.1.13: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



3.5.1.14: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator

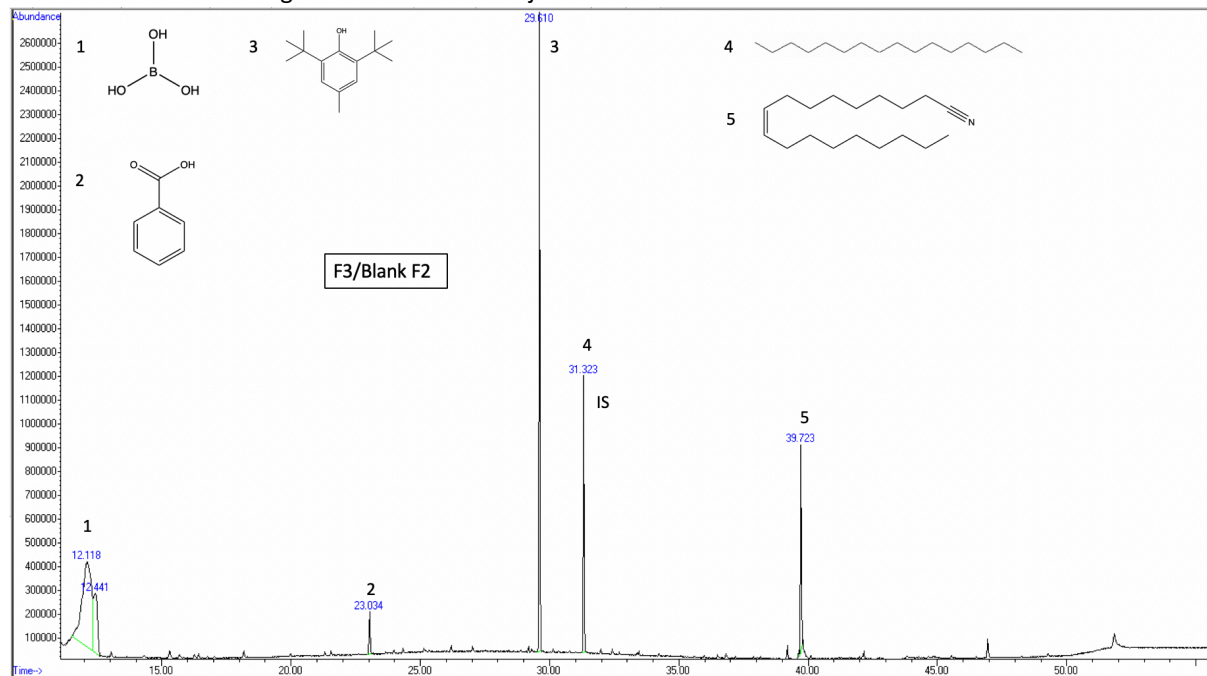


3.5.1.15: GC-MS kromatogram av fraksjon 1 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator

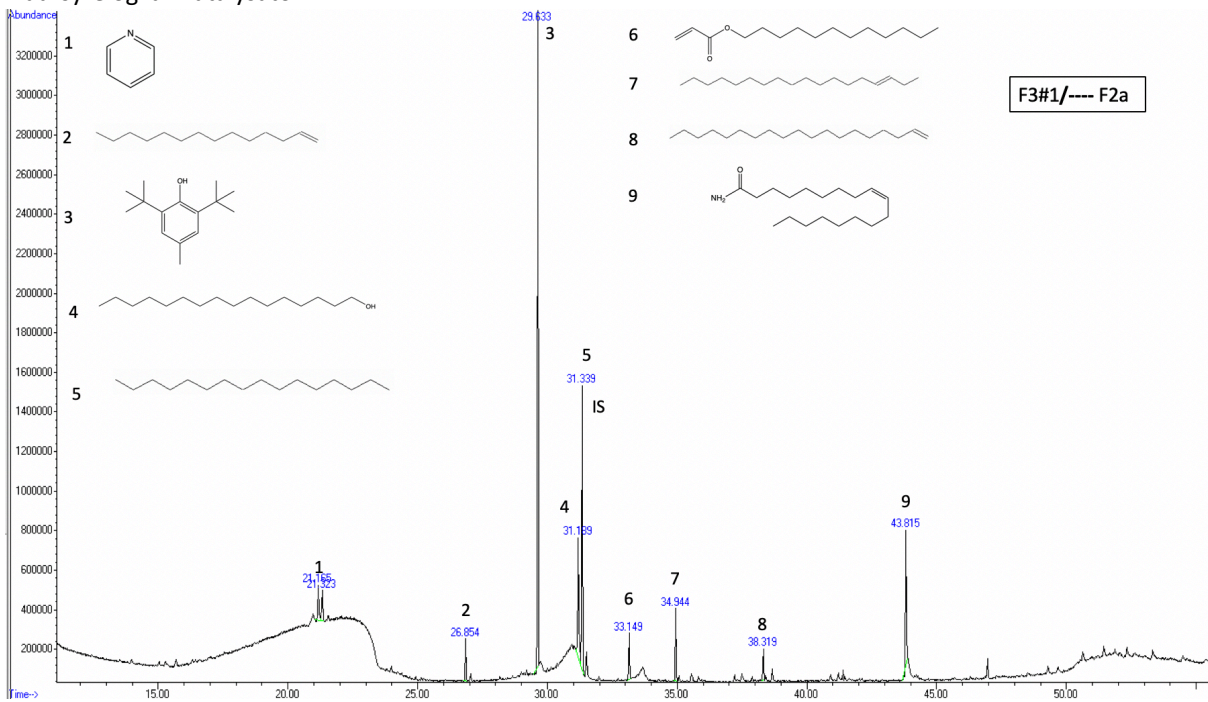


Fraksjon 2

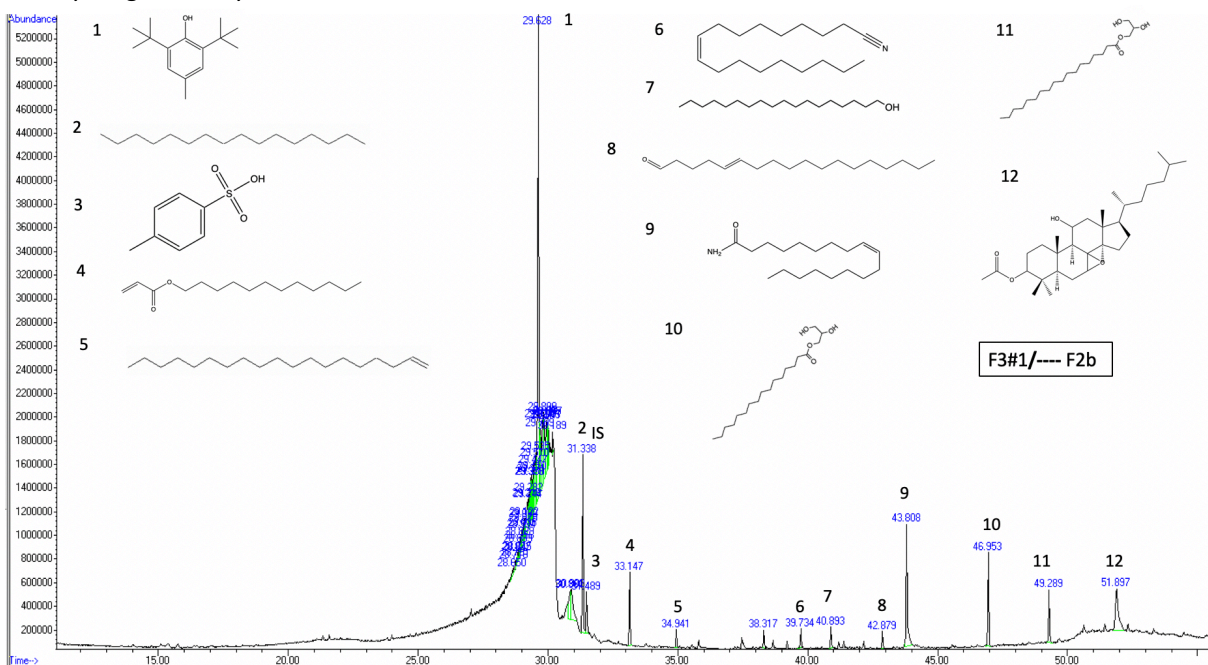
3.5.1.16: GC-MS kromatogram av blank for fraksjon 2 fra SPE



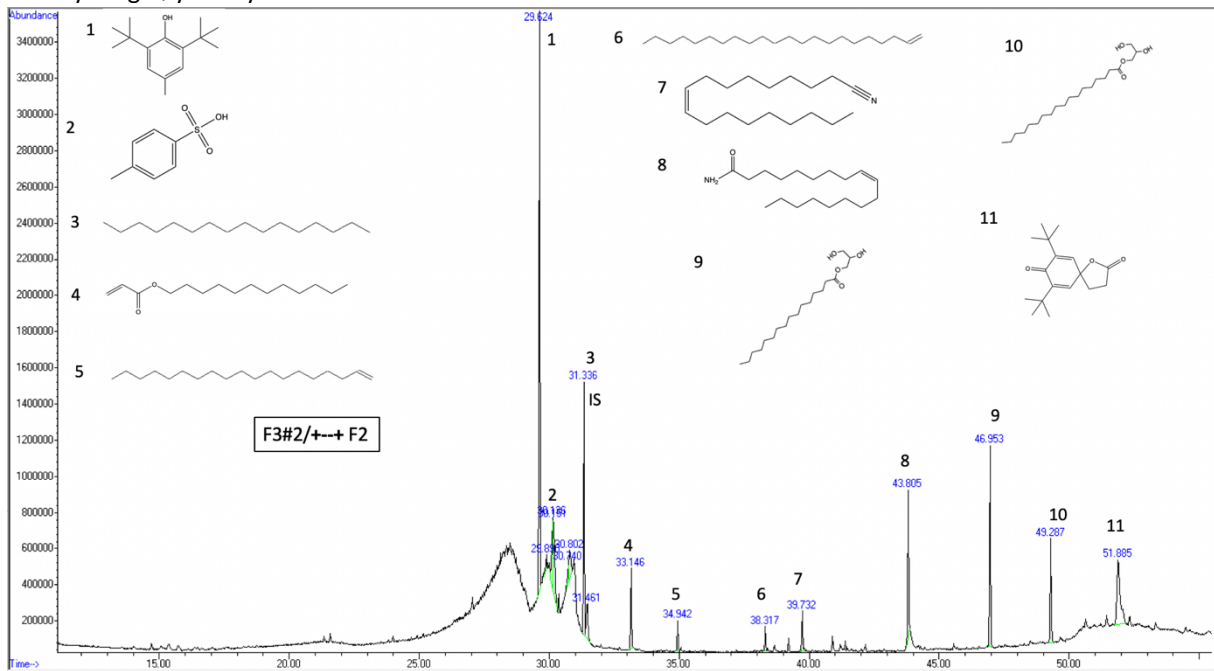
3.5.1.17: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



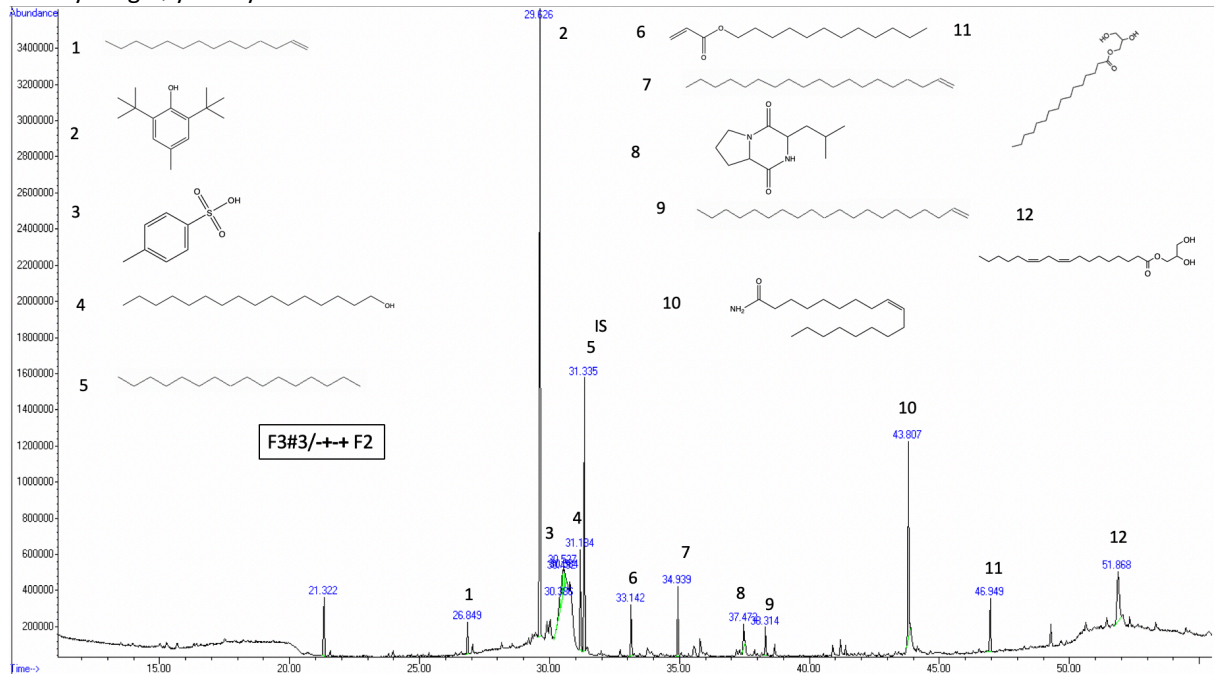
3.5.1.18: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



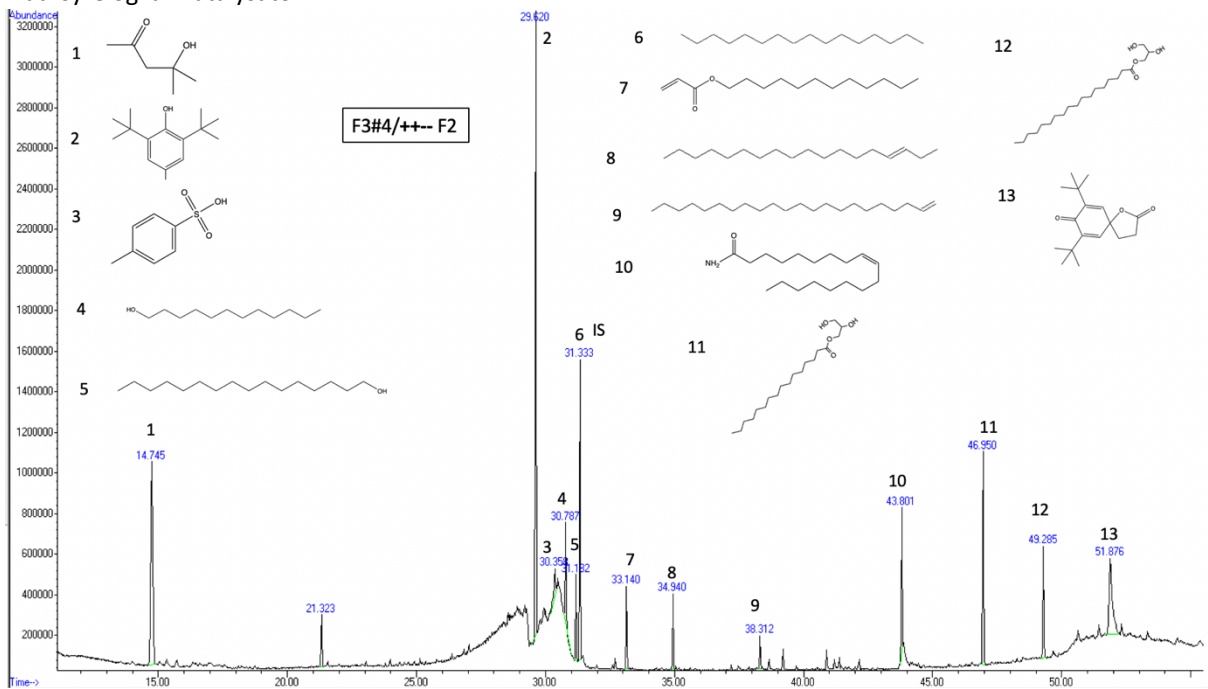
3.5.1.19: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



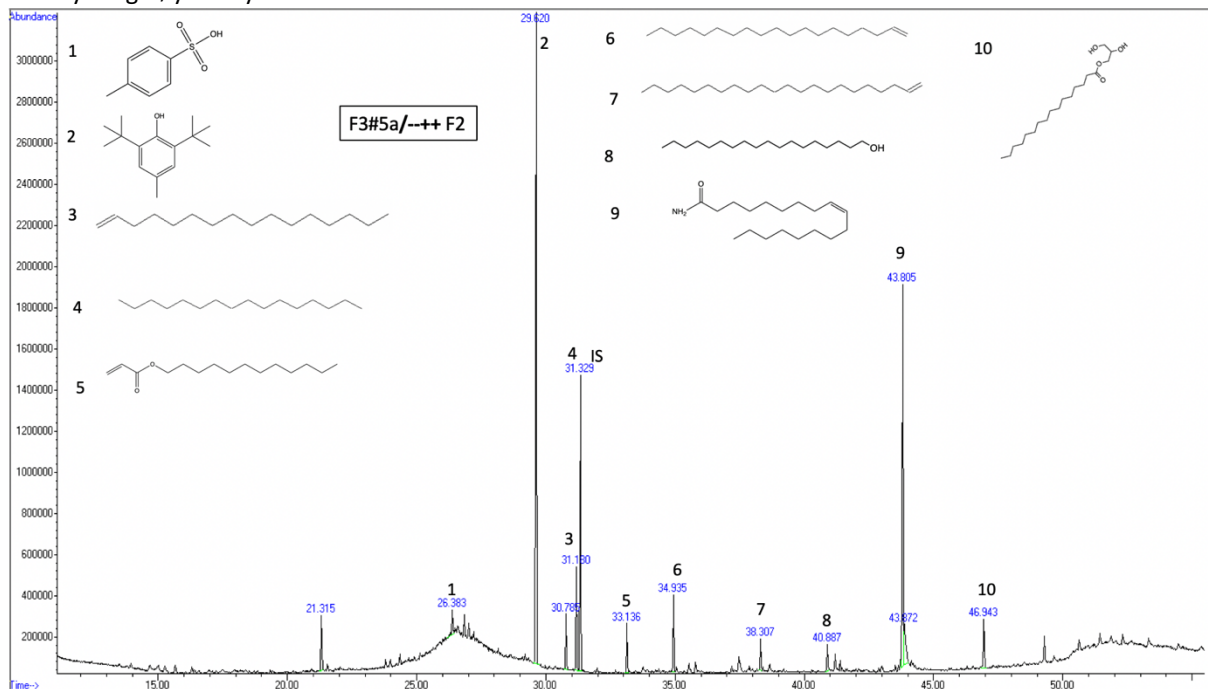
3.5.1.20: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og høy katalysator



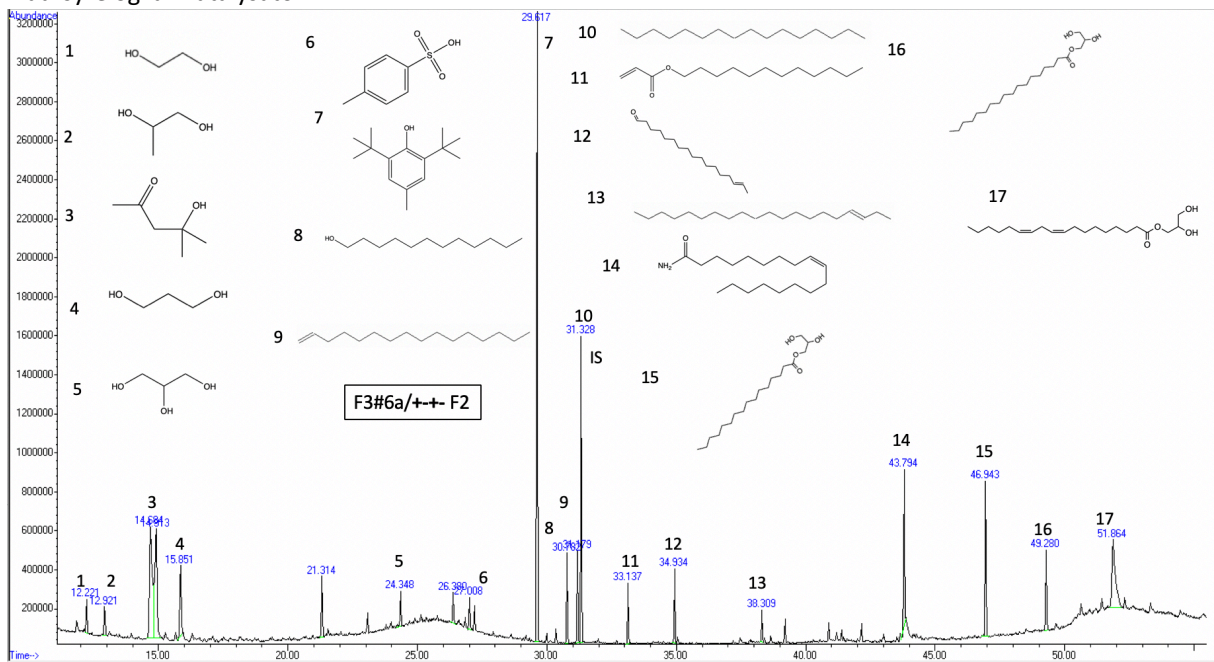
3.5.1.21: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, lav maursyre og lav katalysator



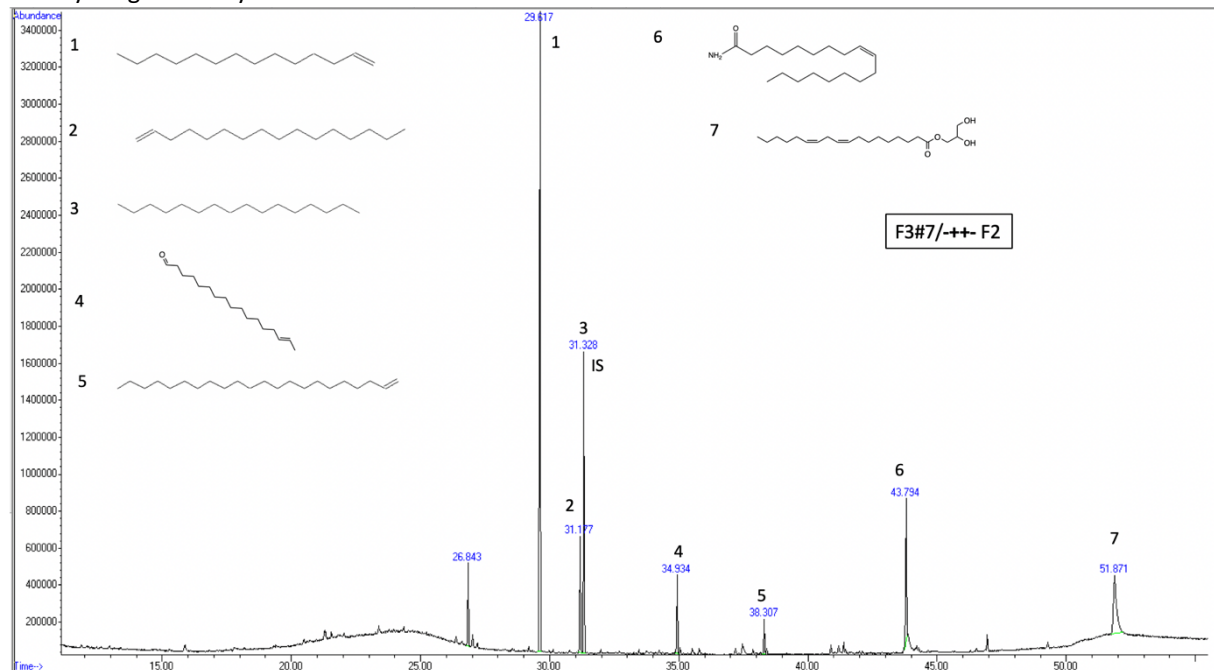
3.5.1.22: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



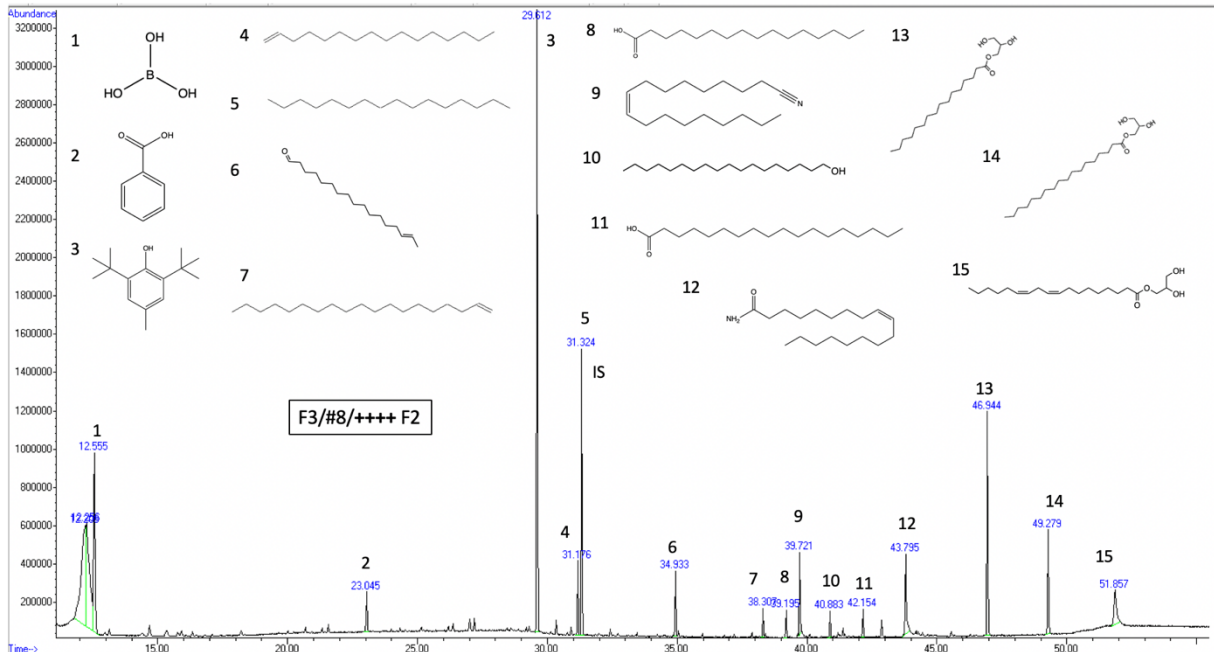
3.5.1.23: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



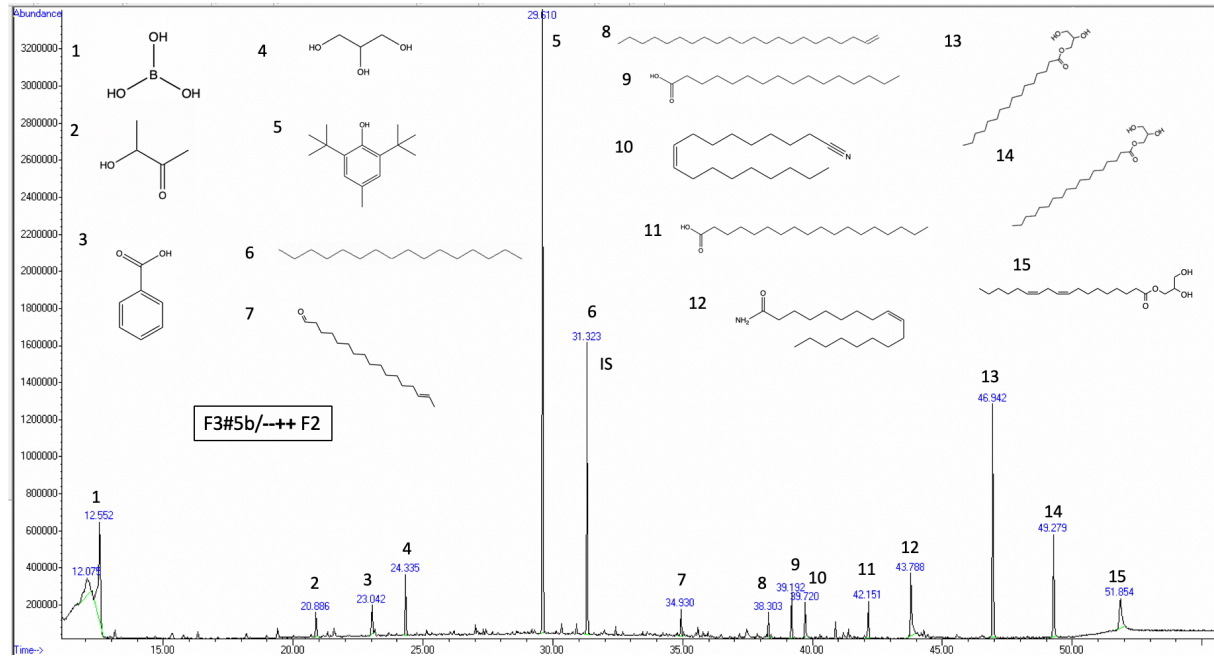
3.5.1.24: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved lav temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



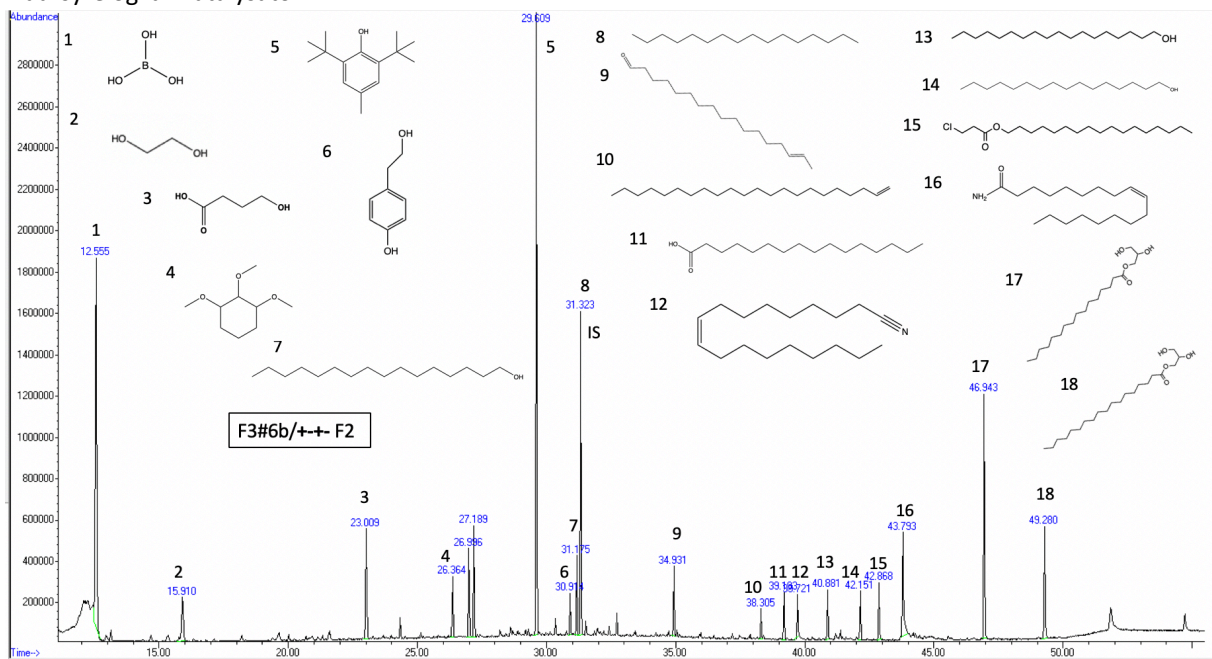
3.5.1.25: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, høy fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



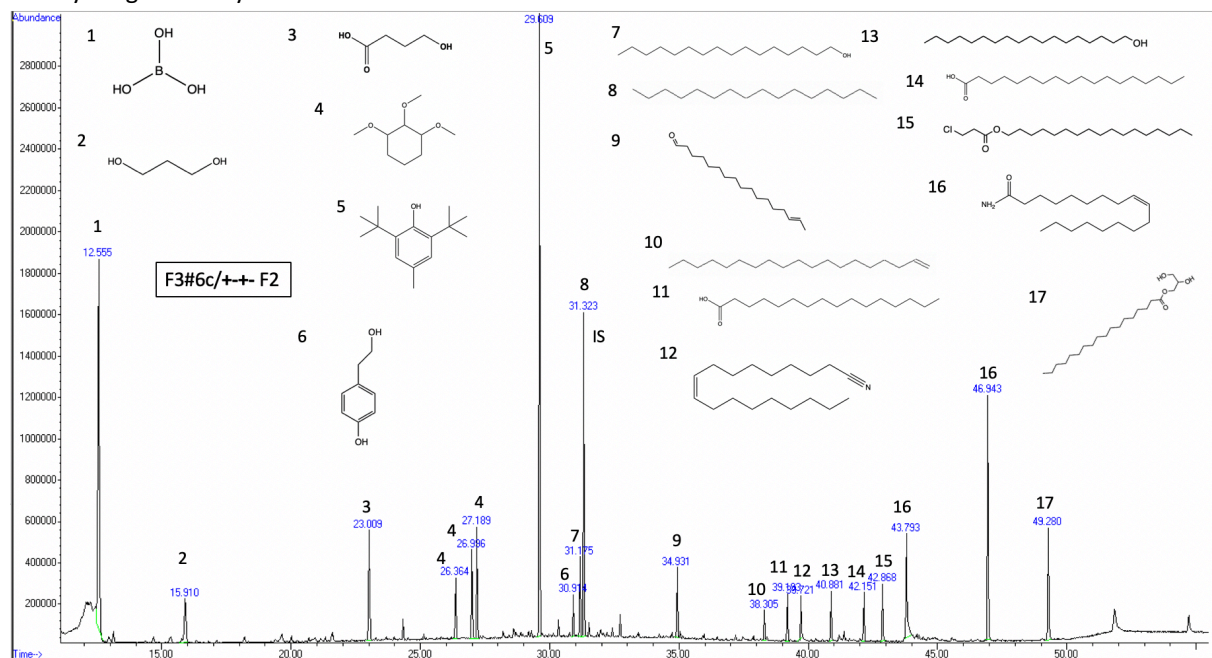
3.5.1.26: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved lav temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og høy katalysator



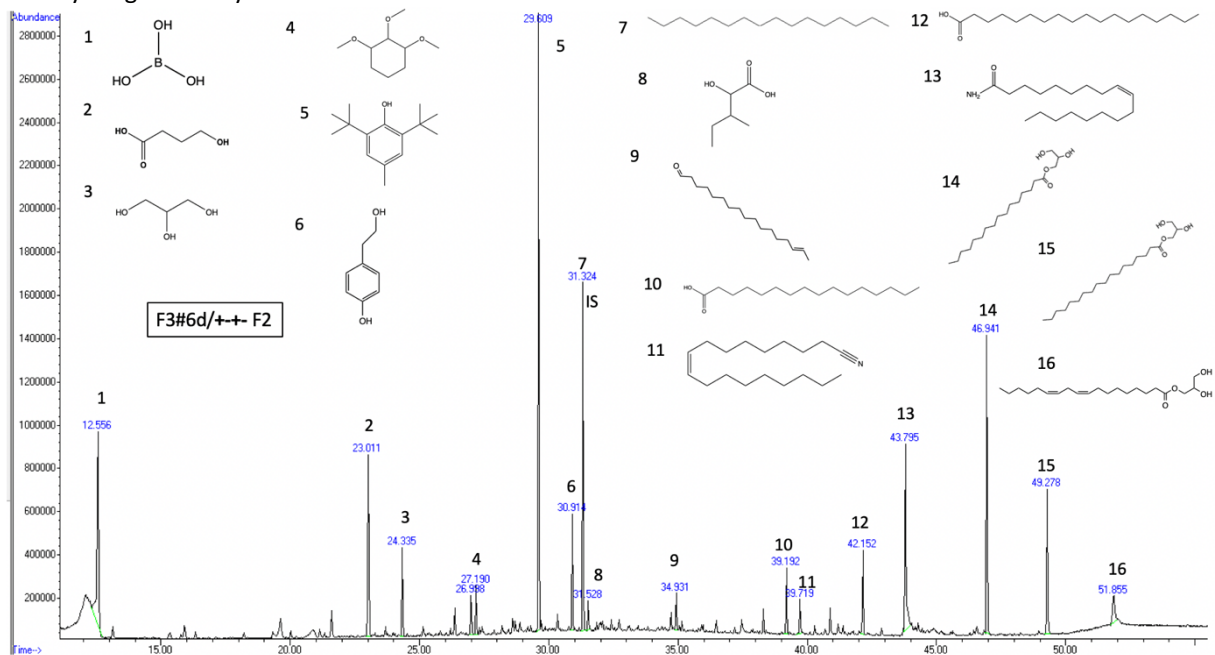
3.5.1.27: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



3.5.1.28: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



3.5.1.29: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator



3.5.1.30: GC-MS kromatogram av fraksjon 2 for oljen produsert ved høy temperatur, lav fyllingsgrad, høy maursyre og lav katalysator

