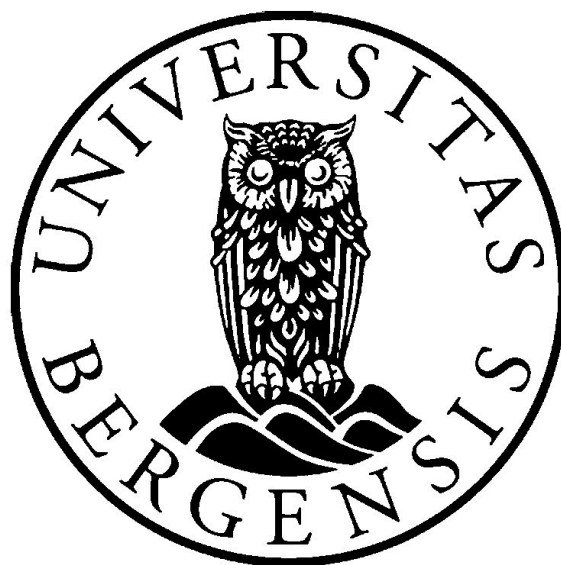


MASTEROPPGAVE I KJEMI

Ekstraksjon og LtL-omdanning av gran- og bjørkebark

Silje van der Meeren

Juni 2020



KJEMISK INSTUTT

UNIVERSITETET I BERGEN

Forord

Denne masteroppgaven har vært både lærerik og gøy, og det er blitt en oppgave jeg har blitt veldig glad i over tid. Det er mange ulike personer som har hjulpet meg underveis i oppgaven og lært meg det jeg trengte å lære for å fullføre oppgaven og som derfor fortjener en takk.

Den som skal ha mest takk er veilederen min, Tanja Barth. Når jeg skulle begynne på masteroppgaven, hadde jeg ikke noen ide om hvilke type oppgave jeg hadde lyst på, bare at det skulle være relatert til biodrivstoff og bærekraft. Tanja tok utfordringen og fant en oppgave til meg som passet innenfor det temaet og som jeg selv syntes virket veldig interessant. Gjennom hele perioden har Tanja vært lett tilgjengelig om jeg trengte hjelp og hun kom alltid med utfyllende og informerende svar om det var noe jeg lurte på eller ikke forstod. Jeg er veldig takknemlig for å ha hatt en slik dyktig, kunnskapsrik og omtenksum person som veileder.

Andre personer som fortjener en takk er Stian Hersvik Hegdahl som har gitt meg opplæring i opparbeiding av biooljer og analysering via GC-MS og som ellers har vært tilgjengelig for spørsmål om jeg skulle ha lurt på noe. Takk til Egil Nodland som gav meg opplæring i IR-analyse og Inger Johanne Fjellanger som gav meg opplæring i tillaging av prøver til elementanalyse. Takk til Cecilie Dybstad som har hjulpet til om det har vært problemer under GC-MS-analysen.

Bergen, juni 2020

Silje van der Meer

Sammendrag

Bark er et restmateriale det finnes store mengder av i skogsbruksindustrien. Mesteparten av barken blir i dag brukt som biobrensel av denne industrien, men det finnes bedre bruksområder for dette restmaterialet. Bark inneholder nemlig en rekke ulike ekstraktiver som kan isoleres og som det finnes godt etablerte bruksområder for. Bark inneholder og opptil 50 % lignin på tørr basis, som kan brukes som en fornybare kilde til kjemikalier, spesielt aromatiske forbindelser.

I denne oppgaven ble granbark og bjørkebark brukt som en ny type råstoff i LtL-omdanning, en termokjemisk solvolyseprosess som omdanner lignin til et væskeprodukt med lavere O/C-forhold og høyere H/C-forhold enn utgangsstoffet, slik at væsken som dannes kan bli sammenlignbar med petroleumsvæsker. Maursyre ble brukt som hydrogen donor og vann som reaksjons-medium. Det ble satt opp to pilotserier basert på faktorforsøk med multivariabelt design, der tid, temperatur og volum reaksjonsmedium ble valgt som variabler. Målet med pilotserien var å se hvordan de ulike reaksjonsbetingelsene påvirket oljeutbytte. Kvalitative undersøkelser av LtL-oljene ble utført med GC-MS, FT-IR og elementanalyse.

Fra pilotserien for granbark ble det konkludert med at høyere temperaturer og volum gir høyere oljeutbytter. Det høyeste oljeutbytte ble 63.9 wt%, og ble oppnådd ved 360 °C og 7 mL reaksjonsmedium. GC-MS av LtL-oljene viste at de inneholdt en rekke ulike forbindelser, der fenoler og alifatiske forbindelser utgjorde størsteparten av disse. Den største toppen i stort sett alle kromatogrammene tilhørte pyrokatekol (17.9 %), 4-metylkatekol (8.1 %) og dehydroabietisk syre (5.5 %).

Fra pilotserien for bjørkebark kom det fram at bjørkebark generelt gir høyere oljeutbytter enn granbark. Det høyeste oljeutbytte ble på 75 wt%. I motsetning til granbark, var det ikke noe tydelig korrelasjon mellom de ulike reaksjonsbetingelsene og oljeutbytte. GC-MS-analysen til LtL-oljene fra bjørkebark viste at de inneholdt en rekke ulike forbindelser, inkludert fenoler, syrer og alifatiske forbindelser. De forbindelsene som tilhørte de største toppene i stort sett alle spektrene var eicosa-5,8,11-trienoisk syre (8.3 %) og linolsyre (3.4 %).

Elementanalyse av LtL-oljene fra både granbark og bjørkebark viste at oksygeninnholdet hadde blitt redusert mye, noe som viser at effektiv deoksygenering har skjedd. Det ble også observert en generell trend med at LtL-oljene laget ved lavere temperaturer hadde høyere oksygeninnhold, noe som indikerer at deoksygeneringen ikke er like effektiv ved lave temperaturer.

Ekstraksjon av granbark og bjørkebark ble utført med heksan som løsemiddel. Ekstraktet til granbark inneholdt både aromatiske og alifatiske forbindelser, mens ekstraktet til bjørkebark for det meste bare inneholdt alifatiske forbindelser. De forbindelsene som det var mest av i granbark ekstraktet var β -pimarinsyre (15.8 %), tunbergol (10.9 %) og dehydroabietisk syre (9.5 %), mens α -bergamoten (24.1 %), α -santalen (11.3 %) og heptadekan (9.5 %) var de som det fantes mest av i bjørkebark ekstraktet.

Forkortelser

BSTFA	– N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CCS	– CO ₂ Capture and Storage
EI	– Electron Impact (høyenergetiske elektroner)
EtOAc	– Etylacetat
FAME	– Fatty acid methyl ester
fm ³	– fast kubikkmeter
FT	– Fourier transformation
GC	– Gasskromatografi
HDO	– Hydrodeoksygenering
IR	– Infrarød
IPCC	– Intergovernmental Panel on Climate Change
LtL	– Lignin-to-Liquid
MS	– Massespektroskopi
NIST	– National Institute of Standards and Technology
THF	– Tetrahydrofuran
T	– Temperatur
t	– Tid
V	– Volum vann/maursyre

Innholdsfortegnelse

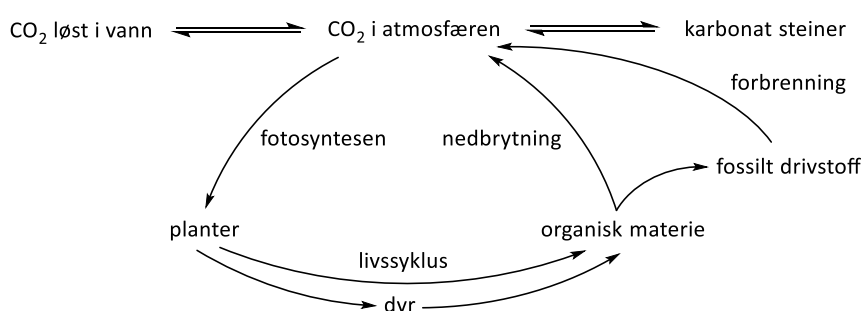
1. Innledning	1
1.1 Dannelsen av fossilt drivstoff og dets påvirkning på jorden	1
1.2 Fornybare energikilder er nøkkelen til en bærekraftig framtid	2
1.3 Biomasse som fornybar energikilde	3
1.3.1 Ulike typer biomasse råstoff	4
1.3.2 Cellulose	5
1.3.3 Hemicellulose	6
1.3.4 Lignin	7
1.4 Bark som fornybar kilde til biodrivstoff og biomaterialer	8
1.4.1 Kjemisk sammensetning av bark	9
1.5 Termisk omdanning av bark	10
1.5.1 Forbrenning	11
1.5.2 Pyrolyse	11
1.5.3 Gassifisering	12
1.5.4 Hydrotermisk oppgradering (HTU)	13
1.6 LtL-omdanning	13
1.7 Definisjoner av begreper	16
2. Mål for oppgaven	17
3. Metoder	18
3.1 Ekstraksjon	18
3.2 Forsøksplanlegging for LtL-omdanning	18
3.3 GC-MS	19
3.3.1 Silylering	20
3.4 FT-IR spektroskopi	21
3.5 Elementanalyse	21
4. Eksperimentelt	23
4.1 Materialer	23
4.2 Ekstraksjon	23
4.3 LtL-omdanning	24
4.4 GC-MS	24
4.4.2 Tillaging av vanlige prøver	25
4.4.3 Tillaging av silylerte prøver	25
4.5 FT-IR	25
4.5 Elementanalyse	25

5. Resultat.....	26
5.1 Ekstraksjon av granbark	26
5.2 LtL-omdanning av granbark.....	27
5.2.1 Analyser av resultatene i Sirius	29
5.2.2 IR-analyse.....	33
5.2.3 GC-MS-analyse.....	34
5.2.4 Elementanalyse.....	36
5.3 Ekstraksjon av bjørkebark	39
5.4 LtL-omdanning av bjørkebark.....	40
5.4.1 Analyse av resultatene i Sirius	41
5.4.2 IR-analyse.....	43
5.4.3 GC-MS-analyse.....	44
5.4.4 Elementanalyse.....	46
5.5 Bilder av produktene fra pilotseriene til granbark og bjørkebark	50
6. Diskusjon.....	51
6.1 Ekstraksjon av granbark	51
6.2 LtL-omdanning av granbark.....	51
6.2.1 Analyse av resultatene i Sirius	52
6.2.2 GC-MS-analyse.....	53
6.2.3 IR-analyse.....	54
6.2.4 Elementanalyse.....	55
6.3 Ekstraksjon av bjørkebark	56
6.4 LtL-omdanning av bjørkebark.....	56
6.4.1 Analyse av resultatene i Sirius	57
6.4.2 GC-MS-analyse.....	58
6.4.3 IR-analyse.....	59
6.4.4 Elementanalyse.....	59
7. Konklusjon	61
8. Videre arbeid	63
Referanser	64
Appendix A: Frekvenstabell for IR-analyser.....	69
Appendix B.1: IR-spektre for LtL-oljene fra granbark	70
Appendix B.2: IR spektre for LtL-oljene fra bjørkebark	72
Appendix C.1: GC-kromatogram for LtL-oljene og løsemiddel fra granbark pilotserien	73
Appendix C.2: GC-kromatogram for LtL-oljene og løsemiddel fra bjørkebark pilotserien	79

1. Innledning

1.1 Dannelsen av fossilt drivstoff og dets påvirkning på jorden

Den globale karbonsyklusen gir en oversikt over hvordan karbon omdannes gjennom ulike naturlige prosesser. Figur 1.1 viser en forenklet versjon av denne syklusen. En del av den globale karbonsyklusen inkluderer aerobisk nedbrytning av organisk materiale til CO_2 , som slippes ut i atmosfæren. Denne nedbrytningsprosessen er ikke 100 % effektiv, og omtrent 1 % av det organiske materialet vil ikke brytes ned, men bevares i jorden. Over millioner av år vil dette oppsamlede organiske materialet bli omdannet til fossile energikilder gjennom ulike biokjemiske og geokjemiske prosesser.^[1]

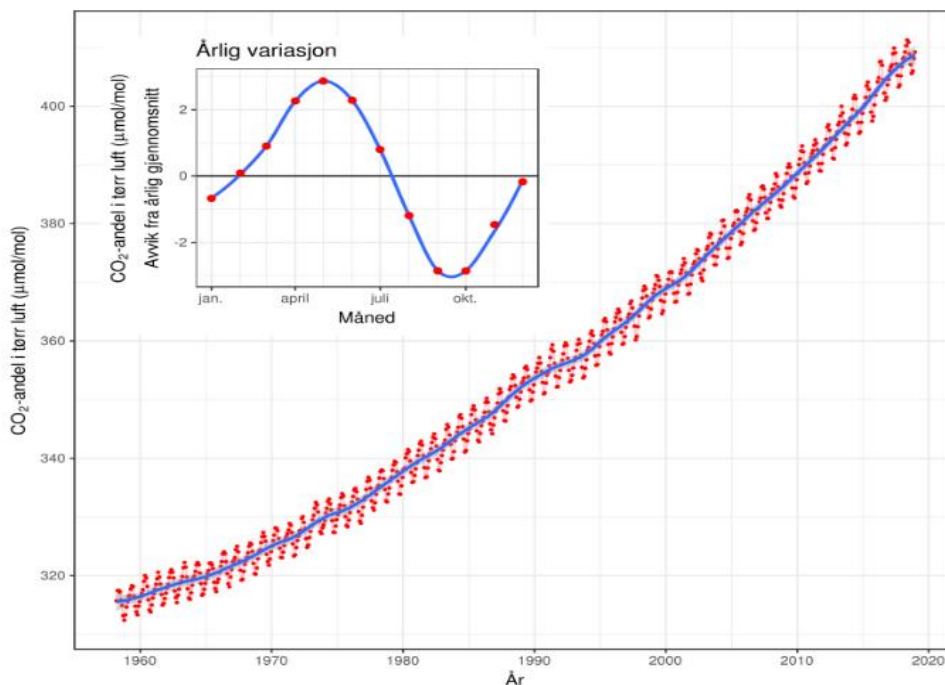


Figur 1.1: Forenklet skisse av karbonsyklusen^[1] (laget i ChemDraw)

Fossile energikilder utgjorde 85 % av det globale energiforbruket i 2018, der olje alene stod for 34 %.^[2] Da det tar såpass lang tid for fossilt drivstoff å dannes, regnes disse som ikke-fornybar kilder, noe som vil si at disse kildene etterhvert vil tømmes. Det er i senere tid blitt diskutert hvorvidt vi har nådd toppen av hvor mye olje som kan produseres globalt og at produksjonsmengden ikke vil kunne opprettholdes i framtiden.^[3] Over de siste 25 årene har energietterspørselen økt med mer enn 60 %, og den er forventet å ha en lignende økning de neste 25 årene i tråd med økonomisk vekst og populasjonsvekst. Fossile drivstoff alene vil ikke kunne tilfredsstille dette økende energibehovet. For at det skal kunne tilfredsstilles er det behov for energieffektivisering, samt bruk av mer bærekraftige og fornybare energikilder.^[4]

Dannelse av fossilt drivstoff blir ofte ansett som en omvei i karbon syklusen da det i seg selv ikke tilføyer noe CO_2 til atmosfæren. Fossile drivstoff må forbrennes for å slippe ut CO_2 og fullfører syklusen (figur 1.1). For at den globale karbonsyklusen skal være i likevekt, må det være likevekt mellom mengden CO_2 som fjernes og tilsettes atmosfæren. Det er mange målinger som viser til at CO_2 konsentrasjonen i atmosfæren har økt det siste århundret, blant annet den berømte Keeling kurven (figur 1.2). Det har og i de siste tiårene blitt gjort observasjoner som viser til at jorden er under oppvarming. Disse observasjonene inkluderer smelting av polarisen, ørken-spredning, krymping av isbreer, mer ekstremvær og rekorder for høye temperaturer rundt om i verden.^[1]

IPCC hevder at det er drivhusgassene som er hovedårsaken til denne globale oppvarmingen. Disse drivhusgassene inkluderer CO₂, vanndamp, metan og NO_x-gasser. Av disse er CO₂ en relativt svak drivhusgass, men den settes mest i søkelyset da det er den som har hatt størst økning i atmosfæren.^[1, 5]



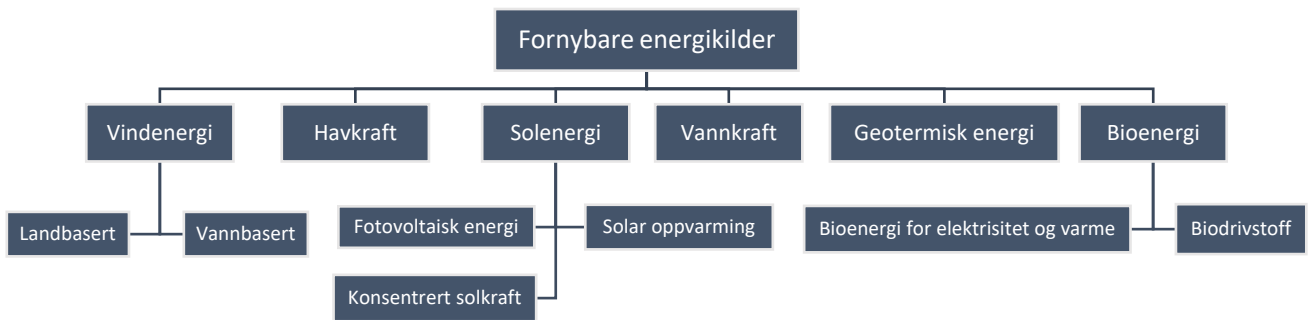
Figur 1.2: Gjennomsnittlig månedlig CO₂ konsentrasjon målt ved Mauna Loa fra 1958 – 2018.^[6]

Både temperatur og CO₂ konsentrasjonen har variert syklisk gjennom jordens historie, men den siste økningen av CO₂ begynte rundt den industrielle revolusjonen, da fossilt drivstoff ble tatt i bruk på storskala, noe som er en sterk indikasjon på at fossile drivstoff er en av årsakene til den globale oppvarmingen som skjer nå.^[1] IPCC hevder at de globale utslippene må reduseres med 40 – 70 % innen 2050, og at det må være nullutslipp innen 2100 for at temperaturen på jorden ikke skal øke med 2 °C.^[5] Dette innebærer blant annet energieffektivisering, reduisering av CO₂ fra transportsektoren, erstatning av kullkraftverk med moderne, effektive naturgass kraftverk og kraftig økning i null- eller lavkarbon energikilder som fornybar energi, kjernekraft, samt fossil energi og bioenergi med CCS.^[7]

1.2 Fornybare energikilder er nøkkelen til en bærekraftig framtid

I nyere tid er viktigheten av å finne energikilder som er fornybare, tilgjengelige globalt og som ikke bidrar til global oppvarming generelt akseptert.^[8] Spesifikke løsninger er fremdeles under utvikling og valgene er fremdeles mange og ekspanderende.

Fornybar energi er definert som en energikilde som kontinuerlig fylles opp gjennom naturen. Den kan enten komme direkte fra solen, indirekte fra solen eller fra naturlige bevegelser i omgivelsene og inkluderer sol-, vind-, hydro-, geotermisk- og bioenergi. Disse energikildene kan ved hjelp av ulike teknologier bli omgjort til både elektrisitet, varme og drivstoff.^[9]



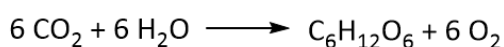
Figur 1.3: Oversikt over de ulike fornybare energikildene.^[9]

I 2017 utgjorde fornybar energi 18.1 % av det totale energiforbruket, der moderne fornybare energikilder utgjorde 10.6 %.^[10] Kapasiteten til fornybar energi er forventet å øke med 50 % mellom 2019 og 2024, der solenergi er den som bidrar mest, etterfulgt av landbasert vindkraft.^[11] Fornybare energikilder vil få en stadig større rolle i framtiden, da de har et enormt potensiale og kan, i prinsippet, eksponentielt overskride verdens energietterspørsel.^[9] Bruken av fornybare energikilder vil og kunne hjelpe med å redusere utslipp av drivhusgasser, noe som vil motarbeide den globale oppvarmingen.

1.3 Biomasse som fornybar energikilde

Biomasse defineres som ethvert organisk materiale som er tilgjengelig på en fornybar basis. Dette inkluderer trevirke, avlinger og avfall, der sistnevnte kan være industrielt, animalsk eller menneskeskapt.^[12] Selv om fossil drivstoff er laget av gammelt organisk materiale, går det ikke innunder denne kategorien, da de ikke er fornybare og ikke er en aktiv del av den atmosfæriske karbonsyklusen.^[13] Biomasse er en naturlig del av denne syklusen, da det tar opp CO₂ fra luften når det vokser og gir CO₂ fra seg igjen når det brytes ned.

På mange måter kan det sies at biomasse er lagret solenergi, da den tar energi fra solen og bruker det til å omgjøre CO₂ til glukose (se reaksjonsligningen under), som brukes som en energikilde i planten, samt startmaterial for biosyntese av mange forbindelser som er sentral for livsprosessene i planten.^[1]

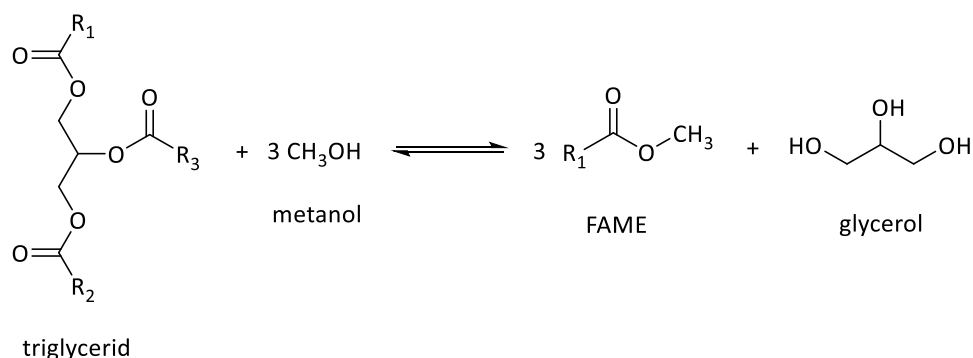


Biomassen tilgjengelig på jorden utgjør et enormt lager av energi, og det er estimert at 1/8 av all biomassen som produseres ville vært nok til å dekke menneskets energibehov.^[14] I tillegg til å produsere energi kan biomasse, i motsetning til de andre fornybare kildene, brukes til produksjon av kjemikalier og materialer. I dag brukes omtrent 10 % av all oljen som utvinnes til å produsere organiske kjemikalier og materialer, i tillegg til at ytterligere 10 % brukes som energi til å drive disse mekanismene. Utnyttelse av biomasse vil kunne ha stort potensiale her, med tanke på at det motvirker den globale oppvarmingen, minsker forurensninger og fordi de fossile ressursene ikke er fornybare.^[12]

Biomasse kan også brukes til å lage biodrivstoff som er sammenlignbart med fossilt drivstoff og som kan brukes av dagens forbrenningsmotorer. Dette biodrivstoffet vil i teorien være CO₂-nøytralt, da CO₂ som slippes ut under brenning av biodrivstoffet blir absorbert av neste års avlinger. For at biomassen skal kunne brukes til biodrivstoff, trengs det, i motsetning til om petroleum brukes som råstoff, gode omdannings- og behandlingsmetoder. Dette er fordi biomasse har et høyere innhold av oksygen og andre funksjonaliserte forbindelser, noe som gjør at det er lite egnet til drivstoff i seg selv.^{[1], [12]}

1.3.1 Ulike typer biomasse råstoff

Biodrivstoff laget fra biomasse deles generelt inn i to grupper; førstegenerasjons og andregenerasjons biodrivstoff. Førstegenerasjons biodrivstoff lages fra spiselige planter, og inkluderer sukker- og stivelsesrike planter og vegetabilske/animalske oljer. Sukkeravlinger lagrer energi som mono- og disakkarider, som enkelt kan ekstraheres og fermenteres til bioetanol og biobaserte kjemikalier. Stivelsesrike avlinger lagrer energi i form av stivelse, et polysakkarid som ved hjelp av enzymer kan hydrolyseres til enklere sukker, som så kan fermenteres til biodrivstoff og biobaserte kjemikalier. Vegetabilske oljer, som består av triglycider, kan bli omdannet til biodiesel (FAME) ved hjelp av transesterifisering med alkohol. Oljene kan enten være rene oljer eller avfallsoljer.^[14]

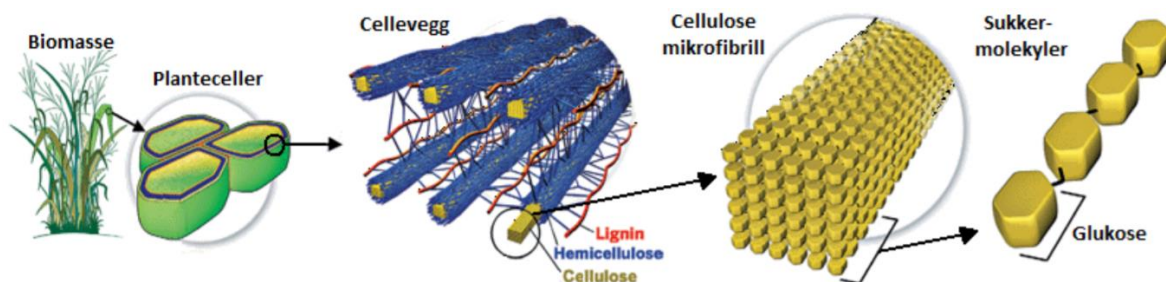


Figur 1.4: Dannelse av FAME gjennom transesterifisering av triglycider med metanol.^[15]

Et dilemma som oppstår ved bruk av førstegenerasjons biodrivstoff er at det bruker landarealer eller avlinger som kunne blitt brukt til matproduksjon, noe som gir opphav til etiske diskusjoner med tanke på at det fremdeles er millioner av mennesker som sulter i verden. Dette blir ofte referert som «food versus fuel» debatten. Økt etterspørsel etter biodrivstoff har ført til mer spenning innenfor jordbruket med tanke på hvorvidt bønder skal produsere avlinger for mat eller biodrivstoff. Det er en tendens med at produksjon av biodrivstoff er mer lønnsom, men presset og den påfølgende avledningen fra matproduksjonen gir potensiale for økte matpriser. Dette kan føre til et kompromiss for tilstrekkelig mattilførsel i utviklingsland, spesielt for de som ikke er knyttet til biodrivstoff produksjon. Dyrking av disse avlingene krever og mer gjødsel, noe som begrenser hvor mye utslippene av drivhusgasser kan reduseres.^[16, 17]

Grunnet denne debatten har det i nyere tid vært mer fokus på andregenerasjons biodrivstoff, som lages fra ikke-spiselige planter eller rester av spiselige planter.^[14] Disse vil ikke konkurrere med matproduksjon da plantene kan dyrkes på arealer som ikke er egnet til matproduksjon. De krever heller ikke store landarealer eller mye gjødsel. Avlinger som ofte brukes til andregenerasjons biodrivstoff inkluderer *Jatropha* og andre frøavlinger, hurtiggress, silkekinagress og andre gressavlinger, og kornsorter som ikke bærer mye korn på seg.^[17] Rester fra jordbruk og skogsbruk, samt avfallsoljer kan også brukes til å lage andregenerasjons biodrivstoff. Da disse råstoffene kan variere såpass mye, kreves det ulike teknologier for å omdanne dem til biodrivstoff og andre energikilder. Disse teknologiene blir beskrevet i mer detalj i delkapittel 1.5.

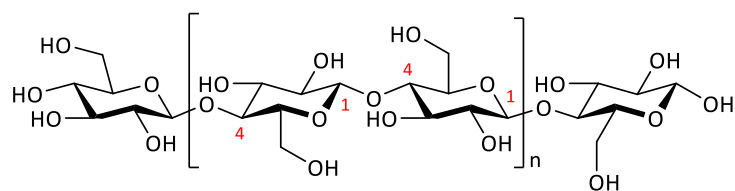
En fellesbetegnelse som ofte brukes på andregenerasjons råstoff er lignocellulosisk biomasse. Denne type biomasse utgjør størsteparten av uspiselige plantematerialer, og består i hovedsak av cellulose, hemicellulose, lignin, aske og ekstraktiver. Typisk består lignocellulosisk biomasse av 40-60 % cellulose, 20-40 % hemicellulose og 10-25 % lignin, der forholdene mellom disse varierer avhengig av planteart og fra hvilke del av treet biomassen kommer fra. Sammen utgjør lignin, hemicellulose og cellulose en kompleks, tredimensjonal polymerisk struktur kalt lignocellulose.^[14, 18]



Figur 1.5: Skematisk presentasjon av lignocellulosiske biomasse og hvordan strukturen til lignocellulose ser ut.^[19]

1.3.2 Cellulose

Cellulose er den forbindelsen det finnes mest av i naturen, og gir styrke til treet. Den er en lineær polymer som består av D-anhydroglukopyranose enheter som er bundet sammen av β -1-4-glykosidbindinger.^[14] Den kjemiske formelen er $(C_6H_{10}O_6)_n$, og et cellulosemolekyl kan bestå av opptil 1000 anhydroglukopyranose enheter. Bindingene mellom alle anhydroglukopyranose enhetene er ekvatoriale, noe som gjør cellulose lineært. På grunn av dette kan det dannes intermolekylære hydrogenbindinger i molekylet, noe som gir den en krystallinsk struktur.^[12] Denne strukturen gjør at cellulose er motstandsdyktig mot nedbrytning, og temperaturer mellom 240-350 °C er nødvendig for å få nedbrytning av molekylet, noe som danner anhydrocellulose og levoglukosan.^[20]

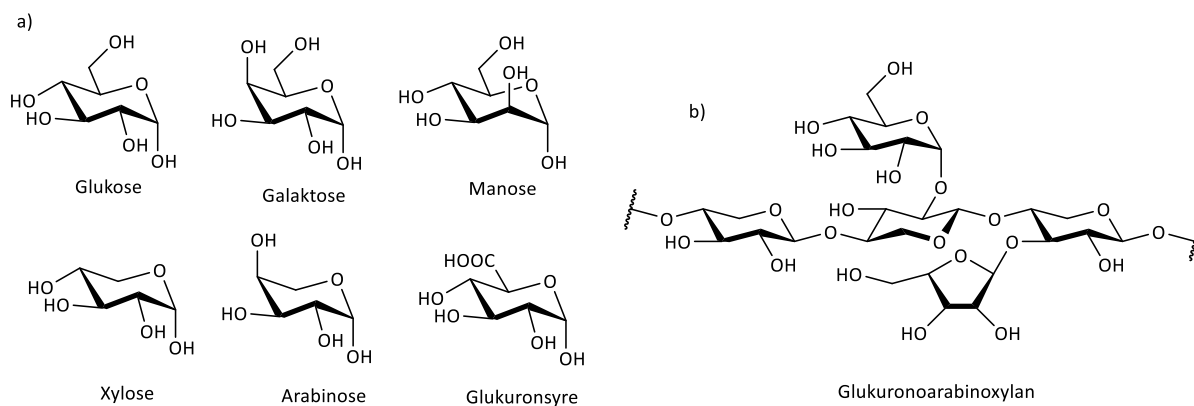


Figur 1.6: Strukturen til cellulose, med ekvatoriale glykosidbindinger på C1 og C4, hens navnet β -1-4-glykosidbindinger.^[21]

Mesteparten av cellulose som blir utnyttet i dag brukes i papirproduksjon fra trevirke og til produksjon av viskose. Ren cellulose kan brukes innenfor farmasi og i hydrogelers og stasjonære faser for kromatografi. Den kan og modifiseres via esterifisering og eterifisering til en rekke ulike biopolymerer med ulike egenskaper.^[12] Cellulose kan også brukes til å danne etanol gjennom biokjemisk omdanning. Denne prosessen deles generelt inn i 4 trinn:^[14] (1) Forbehandling av biomassen for å separere cellulose, hemicellulose og lignin fra hverandre, (2) hydrolyse, for å depolymerisere cellulosen til løselige sukker, (3) fermentering, for å omdanne sukkeret til etanol, (4) isolering av produktet gjennom destillering og dehydrering.

1.3.3 Hemicellulose

Hemicellulose er en blanding av ulike polymeriserte monosakkarider, blant annet xylose, arabinose, glukose, galaktose, mannose og 4-metyl glukuronsyre. I motsetning til cellulose er hemicellulose forgreinet, med en ryggrad av β -1-4-D-pyranosyl enheter. Den har og lavere molekylvekt enn cellulose, og består typisk av 150 repeterende enheter. Hemicellulose bindes tett til overflaten av cellulose og til hverandre via hydrogenbindinger og gir derfor ekstra styrke til celleveggene i planten.^[14, 20]



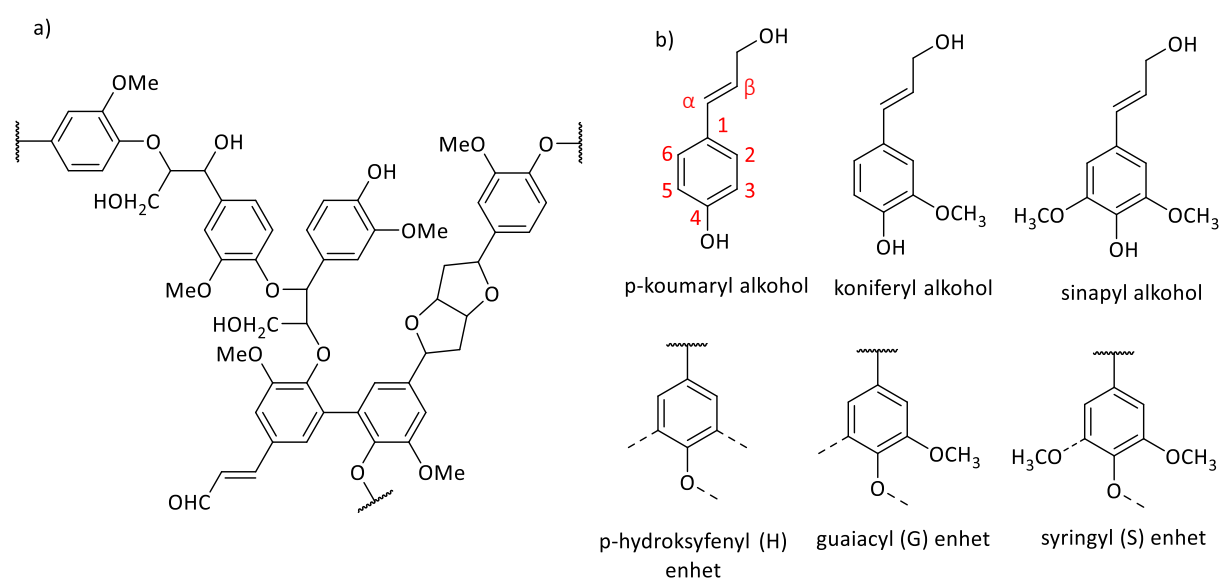
Figur 1.7: a) De vanligste monosakkaridene i hemicellulose.^[14, 20]
b) Et eksempel på en hemicellulose struktur.^[21]

Hemicellulose har ikke den samme krystallinske strukturen til cellulose, og brytes derfor lettere ned ved temperaturer mellom 200-260 °C. Når den brytes ned, gir den mer volatile forbindelser, mindre tjære og mindre kull enn cellulose.^[20] Monosakkaridene fra hemicellulose kan brukes til blant annet produksjon av alkoholer, organiske syrer, aceton, metan og hydrogengass. Furfural, et vanlig løsemiddel for harpiks og voks, og et plattformkjemikalie for andre aromatiske forbindelser, kan dannes fra pentose molekyler i hemicellulose.^[12]

1.3.4 Lignin

Lignin er et samlebegrep for en stor gruppe komplekse, aromatiske polymerer som dannes fra oksidativ kombinatorisk kobling av 4-hydroksyfenylpropanoider.^[22] Den finnes i alle vaskulære planter, er den nest mest rikelige biopolymeren på jorden og den eneste naturlige polymeren som har et aromatisk skjellet.^[14, 23] Lignin er og den nest mest rikelige kilden til fornybar og bærekraftig karbon etter cellulose, og har derfor stor potensiale som ressurs for produksjon av fornybare drivstoff og andre kjemikalier.^[24] Hovedoppgaven til lignin i en plante er å gi rigiditet og ugjennomtrengelighet til celleveggene, noe som tillater transport av vann og næringsstoffer gjennom det vaskulære systemet og beskytter mot mikrobielle angrep.^[25]

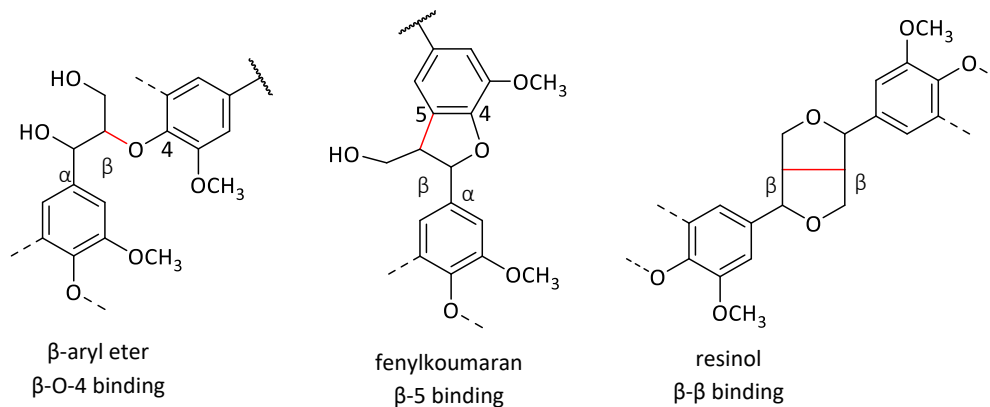
De vanligste monomerne til lignin er de tre *p*-hydroksycinnamyl alkoholene koniferyl, sinapyl og *p*-koumaryl.^[22] Når disse inkorporeres i lignin polymeren, brukes ofte navnene guaiacyl (G), syringyl (S) og *p*-hydroksyfenyl (H), henholdsvis.^[14] Hvor mye av hver enhet som er tilstede avhenger blant annet av arten til plantematerialet. Lignin fra bartrær består for det meste av koniferyl alkohol, mens lignin fra løvtrær og inneholder sinapyl alkohol.^[26, 27]



Figur 1.8: a) Den kjemiske strukturen til lignin.^[21]

b) De vanligste monomerene i lignin som de er (øverst) og bundet i en lignin polymer (nederst).^[22]

De ulike lignin monomerene kan fritt bindes sammen med hverandre.^[28] Hvordan de bindes sammen avhenger av ringsubstitueringsmønsteret og plasseringen og resulterer i ulike koplingsmønstre, der de vanligste er β -O-4, β -5 og β - β .^[14] På grunn av den komplekse strukturen til lignin, er den veldig motstandsdyktig mot nedbrytning.^[29]



Figur 1.9: De vanligste koplingsmønstrene for lignin.^[22]

Mesteparten av ligninet som framstilles i dag er et biprodukt fra papirindustrien. Den dannes som et resultat av delignifisering av papiret, da lignin får en gul farge i kontakt med luft og svekker papiret om det er til stede, noe som gjør at den ikke er ønskelig å ha i papiret. Lignin utgjør omtrent 1/3 av lignocellulose, som er startmaterialet for papir. Det produseres derfor store mengder lignin fra denne industrien.^[30] Dette ligninet blir som oftest brent som et lavverdi drivstoff eller brukt til produksjon av produkter med lav verdi. Lignin har derimot stort potensiale for bærekraftig produksjon av kjemikalier. Den unike strukturen og de kjemiske egenskapene til lignin gjør at den kan brukes som en kilde til bulk og finkjemikalier, blant annet aromatiske forbindelser, som videre kan brukes i produksjon av andre kjemikalier.^[31] Om lignin blir brukt effektivt kan dette føre til en 10-ganger økning i verdien som fås om den brennes for energi.^[32]

Lignin har og et stort potensiale for produksjon av biodrivstoff, og det har blitt gjort forskning på en rekke ulike omdanningsmetoder som bruker oppvarming i ulike reaksjonsmedium til å danne biooljer av høyere kvalitet. Hydroprosessering er en slik omdanningsmetode, der vann eller damp brukes som reaksjonsmedium og til dels hydrogen donor. Det har og blitt utviklet andre prosesser som omdanner lignin basert på hydrodeoksygenering (HDO) der hydrogen og ulike katalysatorer brukes for å fjerne kovalent bundet oksygen som vann. Noen teknikker involverer to- eller tretrinns prosedyrer der det først skjer en depolymerisering av de naturlige polymerene ved hjelp av en sterk base. Det dannes da mono- eller oligomerer, som så blir hydrobehandlet i tilstedeværelse av tungmetall eller innskuddsmetall og deres oksider.^[24]

1.4 Bark som fornybar kilde til biodrivstoff og biomaterialer

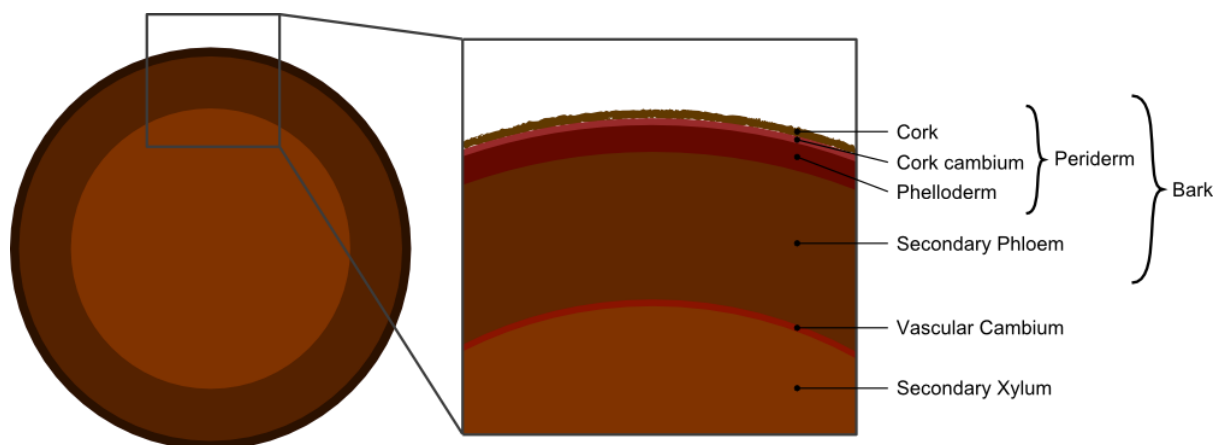
Restmaterialer fra skogbruk og trevirke er en kilde til biodrivstoff og biomaterialer som det finnes store mengder av og som har et lavt miljøfotavtrykk.^[33] Blant disse restmaterialene er bark. I Europa er det estimert at ca. 38 Mm³ bark er tilgjengelig fra treinnhøstning.^[34] I Norge øker skogsvolumet på grunn av økt temperatur og CO₂ i atmosfæren, samt nitrogenrikt regn og det er det blitt estimert at innenfor sagbruksdelen av skogsindustrien dannes det 470 000 fm³ bark per år. Omtrent 80 % av dette blir brukt til biobrensel for skogsindustrien.^[18, 35] Direkte forbrenning av bark er ikke så økonomisk gunstig, noe som blir forklart hvorfor i

underkapittel 1.4.1. Bark inneholder derimot mange ekstraktiver som kan isoleres og som det finnes godt etablerte bruksområder for. Disse inkluderer blant annet flavonoider, tanniner, voks, fett, karbohydrater, terpenoider, estere, lignaner og komplekse fenoler.^[36] Bark inneholder og opptil 50 % lignin på tørr basis, som kan brukes som en fornybare kilde til kjemikalier og produksjon av bioolje.^[37]

1.4.1 Kjemisk sammensetning av bark

Bark er definert som alle vevene som ligger på utsiden av kambiet til et tre.^[36] Barken kan deles inn i to deler; en indre, levende del kalt phloem, og en ytre, død del kalt rhytidome.^[38] Den indre barken består i hovedsak av sekundær silvev (phloem), mens den ytre delen består av gammel silvev og periderm. Sistnevnte kan deles inn i kork, korkkambium og felloderm.^[39, 40] Siden bark består av to ulike lag hadde det vært ideelt å bestemme den kjemiske sammensetningen for hver del separat. Dette har derimot vist seg å være både tidkrevende og vanskelig. Hele barken blir derfor benyttet for kjemiske analyser.^[41]

Bark utgjør typisk 9 – 15 % av en trestamme volummessig og 13 – 21 % på tørrvekt basis.^[36] De fleste barktyper har en kompleks anatomi eller kjemisk sammensetning for å kunne utføre tre hovedfunksjoner; beskytte det sensitive indre kambiet fra uttørking, transportere næringsstoffer fra bladene til resten av treet og beskytte treet mot skogbranner, mekaniske skader forårsaket av kraftig vind og angrip av ulike sopper, insekter og dyr.^[41]



Figur 1.10: Oversikt over de ulike lagene i en trestamme.^[42]

Generelt består bark av polysakkarider (hemicellulose, cellulose og pektiske forbindelser), fenoliske polymerer (lignin og høy molekylvekt tanniner) og «cross-linked» polyestere (suberin og cutin).^[41] Den kjemiske sammensetningen til barken vil variere fra bark til bark, basert på hvilke art det er, hvilke del av treet barken kommer fra, trestress, geografisk plassering, klima og jordtilstander.^[37, 43, 44]

Bark inneholder noen av de samme komponentene som selve treet, blant annet cellulose, hemicellulose, pektiner, lignin og diverse ekstraktiver, men mengden av disse varierer mellom barken og treet.^[45] Dette illustreres i tabell 1.1. Fra tabellen kommer det fram at bark generelt har høyere lignin innhold, mer ekstraktiver og mer aske enn selve treet. Bark inneholder og noen unike forbindelser som ikke er til stede i selve treet, blant annet suberin og kondenserte tanniner.^[45]

Tabell 1.1: Omtrentlig sammensetning av aske-fri tre og bark (prosent)^[36]

	Bartrær		Løvtrær	
	Tre	Bark	Tre	Bark
Lignin*	25-30	40-55	18-25	40-50
Polysakkarider*	66-72	30-48	74-80	32-45
Ekstraktiver	2-9	2-25	2-5	5-10
Aske*	0.2-0.6	opptil 20	0.2-0.6	opptil 20

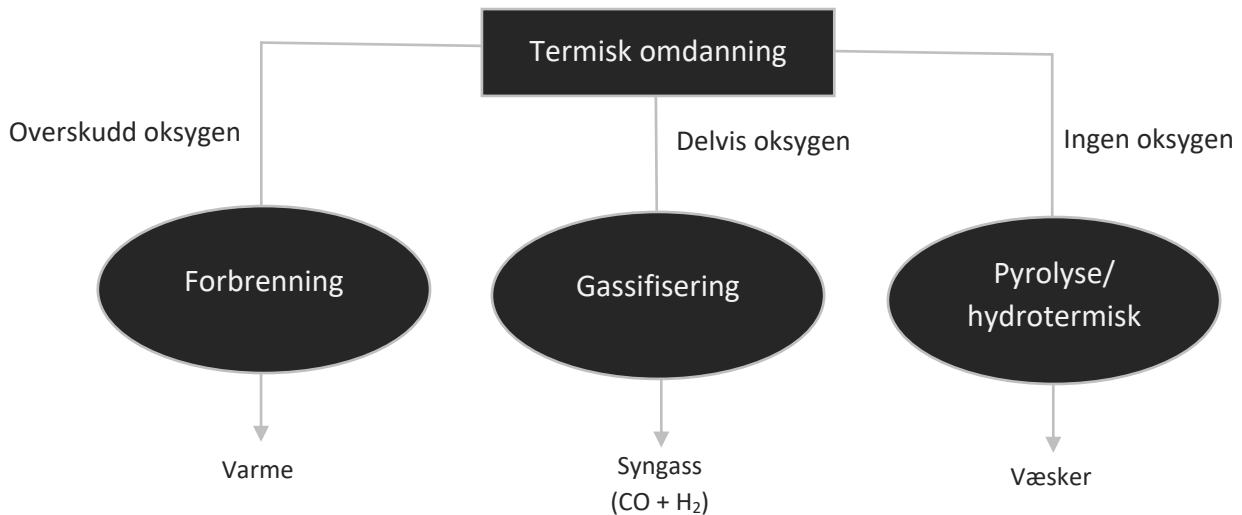
*Basert på ekstraktiv-frie materialer

Ekstraktivene til stede i barken kan deles inn i lipofile og hydrofile forbindelser. Hydrofile forbindelser er som oftest tre til fem ganger mer rikelig enn lipofile forbindelser.^[36] Lipofile forbindelser ekstraheres ved hjelp av upolare løsemiddel og består i hovedsak av voks, fett, terpenoider og høyere alifatiske alkoholer. Hydrofile forbindelser ekstraheres ved hjelp av polare forbindelser og inneholder store mengder aromater.^[38] Om total mengde ekstraktiver skal bestemmes, brukes ofte metanol som løsemiddel, etterfulgt av vann, der sammensetningen av ekstraktet avhenger av polariteten til løsemidlene som brukes.^[46]

I denne oppgaven ble det utført ekstraksjon med et upolart løsemiddel. Det har blitt gjort forskning tidligere med ekstraksjon av både gran- og bjørkebark med upolare løsemiddel. Krogell et al. (2012) utførte akselerert løsemiddel ekstraksjon på granbark og fikk for det meste harpiks syrer (isopimarisk, dehydroabietisk og abietisk syre), steryl estere, triglycider og diterpenoider (tunbergol og *cis*-abienol).^[45] Salem et al. (2015) undersøkte innholdet av ekstraktiver i flere ulike typer bartrær med bruk av n-heksan og fant blant annet at de forbindelsene det var mest av i ekstrakter fra granbark var di(2-etylheksyl)ftalat (30.91%), sykloheksan (12.89%), caryofyllene oksid (8.90%), α -pinen (4.59%), geranyl-linalool (3.66 %), tunbergol (3.52 %), metylheksan (2.85 %) og dehydroabietisk syre (2.67 %).^[47]

1.5 Termisk omdanning av bark

Det finnes flere ulike termiske omdanningsmetoder for å lage biooljer og andre produkter fra biomasse. Målet med den termokjemiske plattformen er å effektivt danne biodrivstoff og kjemikalier gjennom prosesser som bruker varme og kjemiske reaksjoner.^[14] Hovedrutene for termokjemisk omdanning er vist i figur 1.11.



Figur 1.11: Hovedrutene for termokjemisk omdanning.^[14, 48]

1.5.1 Forbrenning

Forbrenning er en omdanningsmetode som bruker et oksidasjonsmiddel (vanligvis oksygen) for å omdanne biomasse til hovedsakelig CO₂ og H₂O. Reaksjonen skjer som en fullstendig oksidasjon, da oksidanten er i støkiometrisk overskudd. Energien som dannes fra forbrenningen er i hovedsak varmeenergi som kan brukes til elektrisitetsproduksjon og oppvarming.^[14] Det er flere ulike egenskaper som bestemmer hvor godt biomasse egner seg til forbrenning.^[49] De viktigste er fukt, aske og volatilt innhold, element sammensetning, volumetrisk tetthet og forbrenningsvarme.^[14]

Mesteparten av barken tilgjengelig i dag blir brent i møller og utgjør omtrent 12 millioner m³ biodrivstoff i Europa.^[34] Når bark forbrennes, vil det slippe ut mindre forurensninger ved forbrenning enn kull, da den har lavere svovelinhold,^[50] men bark har og en lavere varmeverdi enn fossilt brensel,^[51, 52] høyre askeinnhold og lavere sintringspunkt enn tre, noe som kan føre til oppsamling av rester og forurensninger som kan skade ovnen.^[37]

1.5.2 Pyrolyse

Pyrolyse er definert som nedbrytning av organisk materiale i fravær av oksygen.^[20] Når det gjelder biomasse, betyr dette at polymerer til stede i biomassen blir brutt ned til mindre enheter som kan være enten væske (bioolje) eller gass ved standard temperatur og trykk.^[53] Det dannes og faste stoffer (kull) under prosessen.^[54, 55] Generelt er det biooljen som er det ønskede produktet.^[20]

Omfanget av behandlingen når det gjelder temperatur og lengde bestemmer mengden av nedbrytning, så hvilke produkt som oppnås fra prosessen avhenger av pyrolyse betingelsene.^[53] Generelt kan pyrolyse skje enten som rask pyrolyse eller sakte pyrolyse, der rask pyrolyse har som mål å omdanne biomasse til størst mulig mengde olje, mens sakte pyrolyse har fokus på å produsere kull.^[56] Hovedforskjellene mellom rask og sakte pyrolyse er beskrevet i tabell 1.2 under.

Tabell 1.2: Hovedtypene av pyrolyse^[20, 57, 58]

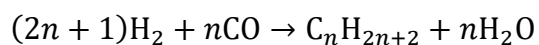
Pyrolyse type	Tid	Oppvarmings- hastighet	Temperatur (°C)	Hovedprodukt
Sakte	5-30 min	lav	400-500	olje, gass, kull,
Rask	0.5 – 5 sek	veldig høy	450 -650	bioolje

Det har blitt vist i litteraturen at pyrolyse av bark er en effektiv måte å omdanne barken til bioolje, gas og kull, som videre kan brukes som biodrivstoff eller som kilder til andre kjemikalier.^[59, 60] Både rask og sakte pyrolyse av bark har blitt utført med en rekke ulike reaktorer. Mourant et al. (2013) utførte rask pyrolyse av mallee bark ved forskjellige temperaturer og fant at det høyeste oljeutbytte ikke overskred 45 wt%, noe som er lavere enn pyrolyse av mallee trevirke, som kan ha oljeutbytte på over 60 wt%.^[61] Pan et al. (2013) brukte Douglas Fir og Loblolly furubark i en sylindrerformet reaktor og fikk oljeutbytter på 48.2 og 45.2 wt%.^[62] García-Pérez et al. (2007) utførte vakuum pyrolyse av bark der 15 kg bark ble matet inn per time, og fikk oljeutbytte på 25 wt%.^[63] Pidtasang et al. (2016) brukte eukalyptus bark i en fritt fall rask pyrolyse reaktor og fikk oljeutbytte på 60 %.^[64]

1.5.3 Gassifisering

Gassifisering bruker høye temperaturer (600 - 1000 °C) til å bryte ned komplekse komponenter av biomassen til enkle gassmolekyler. Prosessen skjer i to trinn; I første trinn vil de volatile forbindelse fordampes i fravær av oksygen ved temperaturer mellom 450 – 600 °C og danne CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O og volatil tjære. I andre trinn vil kullrestene fra det første trinnet reagere med oksygen ved temperaturer mellom 700 – 1200 °C og danne CO.^[14]

H₂ og CO, som sammen utgjør syngass, er de ønskede produktene fra denne prosessen, da disse kan brukes direkte i en gassturbin for strømgenerering eller som utgangspunkt for syntese av en rekke ulike kjemikalier. En av de mer vanlige reaksjonene som brukes for å omdanne syngass til flytende hydrokarboner er Fischer-Tropsch prosessen, som er beskrevet i reaksjonen under.^[14]



Der n er et positivt tall som kan endres basert på tilstandene til reaksjonen.^[65]

Biobasert råstoff som brukes til gassifisering inkluderer tre, trerester og jordbruksrester. Da alle disse råstoffene har ulike kjemiske, fysiske og morfologiske egenskaper, kreves det at de behandles med ulike gassifiseringsmetoder og da ulike reaktorer.^[66] De tre vanligste metodene som brukes er direct blown, indirect dual fluidized bed (DFB) og entrained flow gassifisering.^[67] Bark har blitt testet som råstoff ved flere fasiliteter, blant annet i en DFB reaktor i Güssing, Østerrike,^[68] i en pressurized entrained flow reaktor i Piteå, Sverige^[69] og i en eksperimentell direct blown DFB reaktor,^[70] som alle fant at bark er godt egnet til gassifisering. Det var og en fasilitet i Halland, Sverige som kjørte på blant annet bark som råstoff diskontinuerlig fra 1987 til 2014.^[71]

1.5.4 Hydrotermisk oppgradering (HTU)

HTU er en omdanningsprosess som omdanner biomasse til flytende drivstoff og kjemikalier, der vann brukes som reaksjonsmedium ved høye temperaturer (300-350 °C) og trykk (120-180 bar).^[14, 56] Ved disse betingelsene vil vann være i superkritisk tilstand. Dette vil endre egenskapene til vannet drastisk, slik at det kan frambringe raske, homogene og effektive reaksjoner. Disse betingelsene øker og ioneaktiviteten i systemet, noe som hjelper å stabilisere visse organiske forbindelser slik at de kan reagere og danne nye produkter.^[56]

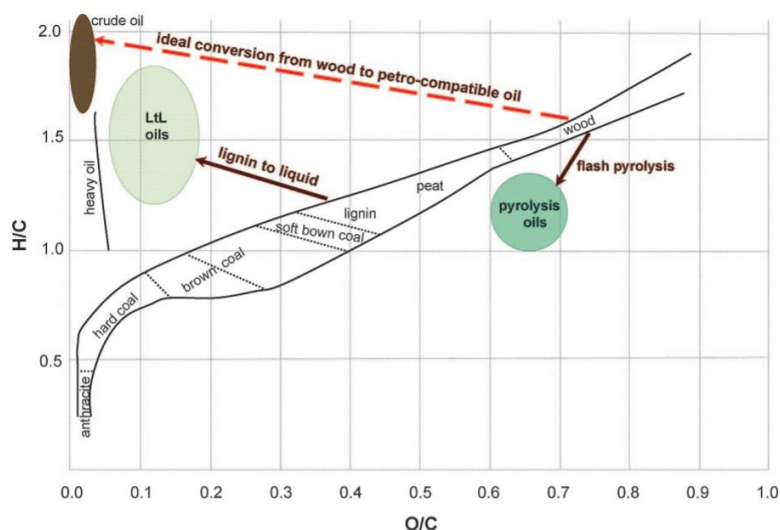
På grunn av at vann har en viktig rolle som varmeoverfører og ekstraksjonsmedium, er HTU relativt uavhengig av størrelsen til biomasse partiklene eller oppvarmingshastigheten.^[72] Kjemien bak prosessen involverer deoksygenering ved dannelse av CO₂ og produktet som dannes vil være en blanding av ulike type molekyler med bred molekylvekt fordeling.^[14] HTU kan brukes på alle typer biomasse, men er spesielt nyttig for våt biomasse, som alger, mat- og landbruksavfall, da det sparer kostnader og energi relatert til tørking.

1.6 LtL-omdanning

LtL-omdanning er en termokjemisk solvolyseprosess som omdanner lignin til et væskeprodukt med lavere O/C-forhold og høyere H/C-forhold enn råstoffet, slik at væsken som dannes kan bli sammenlignbar med petroleumsvæsker.^[24] Dette blir illustrert i Van Krevelen diagrammet i figur 1.12, som viser oversikt over H/C- vs. O/C-forholdet til ulike typer biomasse og fossile energikilder.

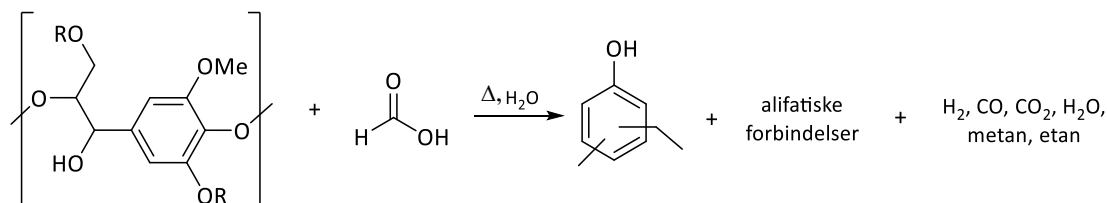
Beltet som strekker seg over diagrammet viser hvordan elementkomposisjonen endrer seg under den naturlige omdanningen fra tre til kull. De andre områdene viser plasseringen av biooljer fra ulike omdanningsmetoder.^[53] Den stiplede linjen indikerer den «ideelle» omdanningsveien som trengs for å omdanne oksygenrike råmaterialer til hydrokarbonlignende produkter. En slik omdanningsprosess finnes ikke enda.^[24]

Rask pyrolyse, som er den mest undersøkte pyrolyseprosessen opptil nå, danner biooljer med høyt oksygeninnhold og inneholder vann og vannløselige komponenter, slik at oljen ikke blir blandbar med petroleumsbaserte væsker. Biooljene fra denne prosessen har lav pH, er etsende, og blir ofte kjemisk ustabil over lengre tid.^[24] HTU vil gi biooljer med lavere O/C-forhold, men H/C-forholdet øker ikke mye. Her kommer LtL-omdanning inn som en lovende metode da den lager biooljer som er mindre polare og som ligger nærmere råoljen fra petroleum i Van Krevelen diagrammet.^[53] Det lave oksygeninnholdet i LtL-oljene gjør at de har en høyere forbrenningsvarme som kan i beste tilfelle være på lik linje med den for hydrokarbonbaserte produkter som diesel og lett drivstoffoljer.^[24] Alle disse kjemiske egenskapene gjør at LtL-oljer kan brukes som blandingskomponenter i drivstoff.^[73]



Figur 1.12: Van Krevelen diagram som viser oversikt over naturlig konvertering av biomasse til kull, samt plassering av ulike biooljer i forhold til råolje.^[24]

Da lignin har høyt oksygeninnhold og mange aromatiske forbindelser, kreves det en høy grad av kjemisk omdanning, samt ekstra hydrogen for å gi stabile, upolare, petroleumsoppløselige væsker. I motsetning til pyrolyse, bruker LtL-omdanning lavere temperaturer og lengre reaksjonstid, i tillegg til at det er en hydrogen donor tilstede.^[74] Omdanningen innebærer at lignin blir utsatt for varme over en viss tid i en høytrykksreaktor, der reaksjonen skjer med maursyre som hydrogen donor. Med et slikt oppsett vil det bli dannet mye olje i forhold til koks fra ligninet.^[24] Den generelle reaksjonen for prosessen er gitt i figur 1.13 under.



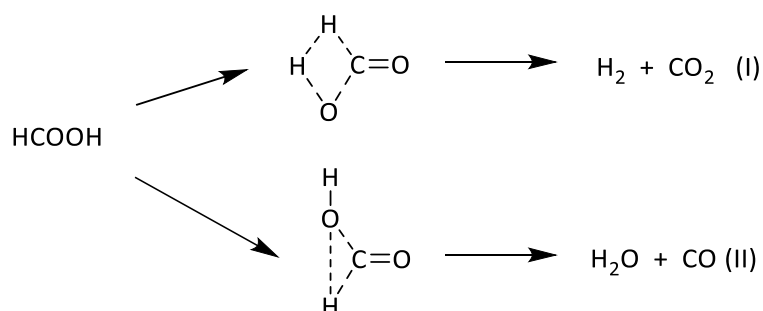
Figur 1.13: Generell reaksjon for LtL prosessen^[73, 75]

Reaksjonen kan foregå i både alkoholbaserte løsemiddel og i vann, der vann er det som brukes i denne oppgaven, da det er et grønnere løsemiddel som lettere kan samles opp etter reaksjonen er ferdig. En mulig negativ effekt med bruk av vann er at det kan hemme katalysatorer som bidrar til hydrogenering, deoksygenering og depolymerisering av ligninet.^[31] Dette er derimot ikke et stort problem i denne oppgaven, da ingen katalysatorer ble brukt.

Reaksjonssekvensen for omdanningen er veldig kompleks, og kombinerer depolymerisering av ligninstrukturen med HDO av produkt og alkylering av de aromatiske ringene. Depolymeriseringen bryter ned lignin til fenolenheter med ulike substitueringsmønstre og alifatiske forbindelser mens HDO simultant fjerner oksygen, tilfører hydrogen og danner vann

som et biprodukt. På grunn av tapet av oksygen kan ikke utbytte til LtL-oljer bli 100 % om det baseres på mengde lignin brukt.^[73, 76]

Det er forskning som tyder på at maursyre, i tillegg til å være *in situ* hydrogendonor, øker løseligheten til ligninet og framhever depolymerisering.^[75] Under reaksjonen vil maursyre kunne dekomponere og forsyne reaksjonsblandingen med hydrogen over en viss tidsperiode, noe som gir bedre resultater enn å bare tilføre hydrogengass direkte som en av reaktantene.^[13, 75] Etterhvert vil maursyre dekomponere fullstendig, noe som gjør at den ikke bidrar til å senke pH i produktet.^[13] Maursyre kan dekomponeres på to ulike måter; (I) dekarboksylering, som produserer H₂ og CO₂ og (II) dehydrering, som produserer H₂O og CO.^[75] Dette illustreres i figur 1.14.



Figur 1.14: Dekomponering av maursyre^[77]

Det er dekarboksylering som er den dominerende reaksjonen, og hydrogenet som blir dannet spiller en viktig rolle i lignin depolymeriseringsprosessen. Det er indikasjoner på at hydrogenet reagerer rett etter dannelse (*in statu nascendi*) med intermedieproduserte fenoksyradikaler, noe som hindrer rekombinasjon av de aromatiske ligninfragmentene.^[74]

Vannet som dannes under LtL-omdanningen kommer fra kombinerende av hydrogen fra maursyren med oksygen fra metoksygrupper i ligninet. Det er dette som gjør at det blir lavere oksygeninnhold i de fenoliske fraksjonene i produktblandingen.^[73]

Tidligere forskning på LtL-omdanning av lignin med vann som løsemiddel har generelt gitt høye oljeutbytter. Løhre et al. (2017) utførte forsøk med 0.5 g lignin og 4 mL vann og fikk oljeutbytter mellom 69.2 % og 94.7 %.^[18] Løhre et al. (2016) utførte en serie LtL-omdanninger med lignin fra gran og bjørk og fikk oljeutbytter mellom 47.9-75.5 % for gran og 60.9-69.3 % for bjørk.^[76] Kleinert et al. (2008) utførte en rekke ulike LtL-omdanninger med lignin fra ulike tresorter, blant annet gran og bjørk. Omdanningene av lignin fra gran gav gjennomsnittlig oljeutbytter på 90 %, mens omdanningene av lignin fra bjørk gav oljeutbytter på 85 % og 99%.^[24] Holmelid et al. (2016) utførte LtL-omdanninger ved ulike reaksjonsbetingelser og fikk oljeutbytter mellom 40-50 %.^[74]

1.7 Definisjoner av begreper

Koks – den faste fasen som er igjen etter reaksjonen er fullført. Denne fasen inneholder koks, ikke-omdannet lignin og en viss andel aske. Koks er typisk rikt på karbon og fattig på oksygen og hydrogen, men ettersom det er rester av lignin til stede vil oksygen og hydrogeninnholdet bli noe høyere enn om det bare hadde vært ren koks, da lignin inneholder polyfenoliske strukturer.^[13]

Koksutbytte – mengden fast materiale som er blitt samlet opp og veid etter hvert forsøk. Oppgis som prosentandel av mengde bark tilsatt.

Oljeutbytte – hvor stor andel av barken som blir omdannet til olje under reaksjonen. Oppgis som prosentandel av mengde bark tilsatt.

Massegjenvinning – hvor mye av barken som blir gjenvunnet i form av olje og koks. Oppgis som prosentandel olje og koks sammenlagt i forhold til tilsatt mengde bark.

Gassdannelse – hvor stor andel av reaktantene som blir omgjort til gass under reaksjonen. Oppgis som prosentandel av den totale mengden tilsatte reaktanter.

Massebalanse – hvor stor andel av reaktantene som gjenvinnes i form av produkter. Oppgis som den totale mengden produkter (olje, koks og gass) som prosentandel av den totale mengden reaktanter (bark, vann og maursyre).

2. Mål for oppgaven

Som beskrevet tidligere er det blitt gjort forskning innenfor både gassifisering og pyrolyse av bark, men det er derimot ikke blitt gjort noe forskning på LtL-omdanning med bruk av bark som råstoff. Da bark har høyere innhold av lignin enn trevirke, vil den være et startmaterialet som kan egne seg godt til denne prosessen. Denne oppgaven vil jobbe med å optimalisere LtL-omdanningen av bark ved å se på hvordan variablene tid, temperatur og volum av vann og maursyre påvirker oljeutbytte, og hvilke kombinasjon av disse som gir høyest utbytte. Det vil jobbes med to ulike typer bark; granbark og bjørkebark, for å se hvordan oljeutbytte varierer mellom disse to. Begge barktypene vil og ekstraheres med heksan for å se hvilke forbindelser som er til stede i ekstraktene og om det er stor variasjon i den kjemiske sammensetningen mellom disse.

3. Metoder

3.1 Ekstraksjon

Ekstraksjon er en separasjonsmetode der et eller flere stoffer blir separert fra en matriks. Det finnes flere ulike typer ekstraksjon, blant annet væske-væske, syre-base, fast fase-væske, superkritisk væske og ultralyd ekstraksjon.^[78] I denne oppgaven er det fast fase-væske ekstraksjon som brukes.

3.2 Forsøksplanlegging for LtL-omdanning

Optimalisering av LtL-prosessen er utfordrende og tidkrevende, da det er en sannsynlighet for at det kan være interaksjoner mellom de ulike eksperimentelle tilstandene. For eksempel kan mengden maursyre som kreves være korrelert med reaksjonstemperaturen, da nedbrytningen av maursyre er termisk drevet. Det brukes derfor faktorforsøk med multivariabelt design for å planlegge pilotseriene.^[73] Et slikt design går ut på at man velger et sett med variabler, i dette tilfellet tid, temperatur og volum av reaksjonsmedium, og setter et høyt punkt og et lavt punkt for disse variablene, designert + og - henholdsvis. Disse verdiene vil utgjøre ytterpunktet i det eksperimentelle designet. I disse forsøkene var ytterpunktene:

- 8 timer (+) og 2 timer (-)
- 360 °C (+) og 300 °C (-)
- 5 mL (+) og 2 mL (-) reaksjonsmedium

Det ble og utført forsøk i senterpunktet av designet (0,0,0) på 4 timer, 330 °C og 3.5 mL reaksjonsmedium. Det ble satt opp 10 forsøk i serien som er vist i tabell 3.1. Etter disse forsøkene var utført ble det laget en modell som kvantitativt beskriver effekten av hver variabel og hvordan de kan justeres for å øke responsen. I tillegg til de 10 opprinnelige forsøkene ble det utført tre ytterlige forsøk med høyere volum og reaksjonsmedium.

Tabell 3.1: Forsøksdesign for pilotserien til gran- og bjørkebark

Forsøk	Temp.	Tid	Volum
1	0	0	0
2	-	-	-
3	+	-	-
4	-	+	-
5	+	+	-
6	-	-	+
7	+	-	+
8	-	+	+
9	+	+	+
10	0	0	0

Målet med et slikt forsøksdesign er å finne betingelser som gir høye oljeutbytter mens det samtidig brukes så lite hydrogendonor som mulig på teknologisk aksepterte temperaturer og trykk. Grunnen til at temperatur, tid og volum reaksjonsmedium blir brukt som parametere er fordi tidligere forskning har vist at disse er de viktigste faktorene for oljeutbytte i LtL-omdanningen.^[73]

3.3 GC-MS

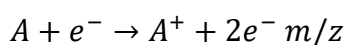
GC-MS er en analysemetode som kombinerer gasskromatografi og massespektroskopi. Separasjonen i gasskromatografi delen av analysen baserer seg på at analyttene fordeler seg ulikt mellom to faser, en stasjonær og en mobil fase, grunnet ulike kjemiske og fysiske interaksjoner med de to fasene. Grunnen til at gasskromatografi og massespektroskopi kombineres er fordi kromatografi alene ikke er ideelt for kvalitative analyser. For slike analyser trengs det spektrale metoder for å kunne identifisere de ukjente forbindelsene, og massespektroskopi er den mest brukte av disse.^[79]

De viktigste delene av en gasskromatograf er injeksjonsport, bærer-gass, regulator for strømning og trykk, kolonne og detektor. Bærer-gassen utgjør den mobile fasen. I denne oppgaven ble helium brukt som bærer-gass. Denne gassen brukes fordi det er en ren, inert gass, noe som gjør at den ikke interagerer med analyttene eller den stasjonære fasen når den frakter analyttene gjennom kolonnen.^[79]

Injeksjon av prøven skjer ved hjelp av en mikrosprøyte gjennom et gummiseptum. Injeksjonen kan enten være split eller splitless. I denne oppgaven er det splitless injektor som brukes for alle forsøkene. I en slik injeksjon blir prøven injisert inn i en varm injektor, prøven fordampes og bæres sakte inn i en kald kolonne. Etter 45 sekunder vil en splitventil åpnes og slippe ut fordampningsrester fra injeksjonsporten. Et temperaturprogram blir så startet og separasjonen begynner å skje.^[79]

Det finnes flere ulike kolonnetyper som kan brukes for gasskromatografi. I denne oppgaven brukes det kapillære kolonner. Disse kolonnene er hul med en indre diameter på mellom 0.1 – 0.5 mm. Det finnes ulike måter å pakke disse kolonnene på. Den enkleste formen og den som brukes i denne oppgaven består av en tynn film av den stasjonære fasen langs innsiden av veggene, og kalles ofte for «wall coated capillary columns».^[79]

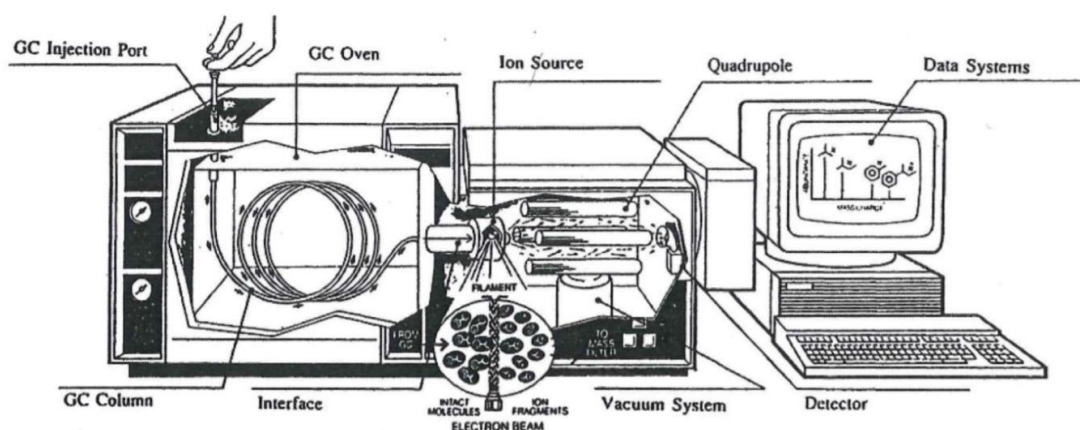
Detektoren i GC-MS er massespektrometeret. Separasjonen i denne delen av analysen baserer seg på masse/ladning forholdet (m/z). Det første som skjer er at forbindelsene i prøven ioniseres. Det finnes to metoder for ionisering i GC; Electron impact (EI) og kjemisk ionisering (CI). EI er den vanligste metoden, der forbindelsene bombarderes av høyenergi elektroner og ioniseres;



A tilsvarer analytten, mens A^{+} er et molekylært ion, da den har samme m/z -forhold som den opprinnelige forbindelsen. Molekylærionet kan enten gå til analysatoren slik den er eller bli fragmentert til fragmenter som enten er ioniske eller radikale.^[79]

Andre del av massespekteret består av en masseanalysator, som har som mål å separere ionene. Den vanligste av analysatorene er en kvadropol, som består av fire parallelle sylindere som danner et oscillerende elektrostatiske felt mellom hverandre. Egenskapene til feltet kan justeres ved å endre spenningen og frekvensen mellom stavene. På den måten kan det bestemmes hvilke ioner som går gjennom massespekteret.^[79]

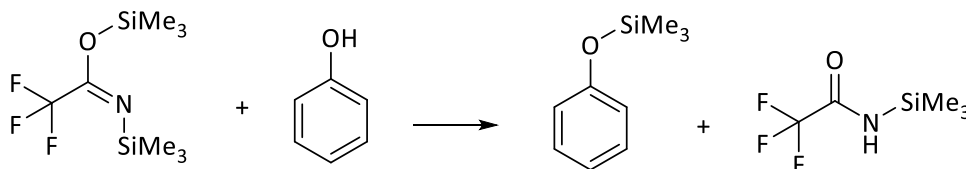
Det er svært få ioner som vil nå fram til detektoren til slutt, da bare en promille av forbindelsene som går inn i massespekteret ioniseres, og en enda mindre del av dette går gjennom kvadropolene. Derfor er det nødvendig å forsterke signalet fra ionene. En måte å gjøre dette på er via en elektronforsterker, som danner en strøm når ionet treffer detektoren. Dette kan forsterke signalet mellom 10^5 og 10^6 ganger i forhold til utgangspunktet.^[80]



Figur 3.1: Oppsettet til en GC-MS instrument^[79]

3.3.1 Silylering

Mesteparten av komponentene i LtL-oljer er polare fenoliske forbindelser med dårlige GC-egenskaper.^[18] Silylering kan fikse dette problemet ved å blokkere protiske områder i molekylet, noe som reduserer dipol-dipol interaksjonene og øker flyktigheten til molekylet. Fjerningen av de protiske områdene skjer via en derivatiseringsreaksjon, der et aktivt proton i en OH, NH eller SH gruppe blir substituert med en silyl gruppe (R_3Si).^[81] Et eksempel på en silylering er vist i reaksjonen under.



Figur 3.2: Et eksempel på en silylering, der BSTFA reagerer med fenol og danner trimetylfenoksylan og 2,2,2-trifluor-N-(trimetylsilyl)acetamid.^[82]

Fordelene til silylering kommer av at det er en reaksjon som lett kan skje med de vanligste protiske funksjonelle gruppene i organiske forbindelser. Reagensen som ble brukt for silyleringen i denne oppgaven er BSTFA. Denne reagensen er en av de mest brukte for trimetyl silylering og ble først laget av Stalling et al. i 1968. Pyridin ble brukt sammen med BSTFA som katalysator.^[81, 83]

3.4 FT-IR spektroskopi

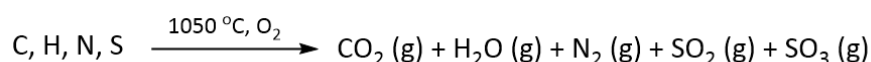
IR-spektroskopi baserer seg på at alle molekyler som har kovalente bindinger vil absorbere ulike frekvenser av infrarød stråling i et elektromagnetisk spektrum.⁴ Infrarød stråling ligger mellom synlig lys og mikrobølger og har bølgelengder som strekker seg mellom 0.78 – 1000 μm .⁸ Det er bare en liten del av dette området som er relevant for IR spektroskopi, nemlig det vibrasjonelle området, som er mellom 2.5 og 25 μm . En annen, mer vanlig, måte å uttrykke dette området på er å bruke bølgetall (cm^{-1}) framfor bølgelengde (μm), da bølgetall er direkte proporsjonel med energi. Bølgetall kalkuleres ved å ta den inverse til bølgelengden og man finner da at det vibrasjonelle båndet ligger mellom 400 – 4000 cm^{-1} .^[80]

De vibrasjonelle frekvensene kan absorberes av molekyler og forsterker de naturlige vibrasjonene til bindingene i molekylet. Disse vibrasjonene skjer enten i form av utstrekning, bøyning eller sammentrekning. Forsterking av vibrasjonen skjer fordi de ulike vibrasjonstilstandene vil eksiteres fra grunnivå til en tilstand med høyere energi. Det er derimot ikke alle bindinger som kan absorbere infrarød stråling. Bare de bindingene som har et dipolmoment som endrer seg ved samme frekvens som den innkommende strålingen vil ta imot energien til strålingen. Ulike bindinger vil ha ulike dipolmoment, og vil absorbere infrarød stråling ved ulike frekvenser. Dette gir basis for å kunne identifisere ulike typer bindinger og funksjonelle grupper til stede i en prøve. Se Appendix A for en oversikt over ulike bindinger og tilhørende bølgetall.^[80]

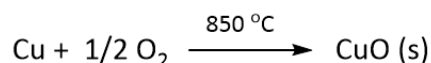
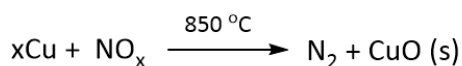
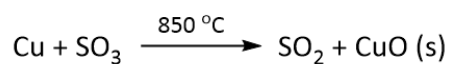
Instrumentet som bestemmer absorpsjonsspekteret for en forbindelse kalles et spektrofotometer. Det finner to typer; dispersiv og Fourier Transform (FT). Sistnevnte er den som er den vanligste typen. Slike spektrofotometere danner et interferogram, som er et plot over intensitet mot tid og inneholder alle frekvensene i den infrarøde regionen. Dette interferometeret kan omdannes til et intensitet mot frekvens plot ved bruk av en matematisk operasjon kalt Fourier transformasjonen.^[80]

3.5 Elementanalyse

Elementanalyse er en analysemetode som kan identifisere og kvantifisere ulike atomtyper i en prøve, samt bestemme elementsammensetningen.^[84] Det instrumentet som brukes i disse eksperimentene er ett som måler både C, N, H og S innholdet i en prøve. Analysen baserer seg på forbrenning. Prøven blir pakket inn i en tinnkapsel og sluppet ned i en forvarmet keramisk digel med CO_2 -atmosfære, der tinnkapselen smelter og prøven oksideres ved hjelp av tilførsel av oksygen til systemet.^[85]



Produktene over passerer så gjennom varm WO_3 som brukes som oksidasjonskatalysator for å få fullstendig forbrenning av C til CO_2 . Metallisk kobber blir så brukt til å redusere SO_3 , NO_x og fjerne overskudd av O_2 .^[13, 85]



Prøven, som nå inneholder CO_2 , H_2O , N_2 og SO_2 blir fraktet videre til spesifikke adsorpsjonskolonner for hver av gassene og separert der. Helium blir brukt som bærer-gass. N_2 vil passere gjennom kolonnene først og nå først fram til detektoren. De andre gassene vil holdes igjen og slippes fri når temperaturen i den spesifikke kolonnen senkes til under desorpsjonspunktet. En og en gass vil desorberes av gangen og analyseres rett etter hverandre.^[13, 85]

Detektoren som brukes er en varmeledningsdetektor. Denne baserer seg på termisk konduktivitet, som måler evnen en forbindelse har til å overføre varme fra et varmt område til et kaldt område. Detektoren består av to kamre, et målekammer hvor prøven strømmer igjennom og et referansekammer der bare bærer-gassen strømmer igjennom. Hvert av disse kamrene består av et tungsten-rhenium-filament. Helium blir brukt som bærer-gass, da den har nest høyest varmeledningsevne etter hydrogen, noe som gjør at alle analytter som fraktes av helium vil kunne senke konduktiviteten i gassblandingen. Helium vil og være mer effektiv til å kjøle ned filamentet på grunn av den høye varmeledningsevnen.^[85, 86]

Når analytten kommer gjennom målekammeret, vil konduktiviteten til gassblandingen minke, noe som gjør at temperaturen over filamentet vil øke i forhold til filamentet i referansekammeret. Denne temperaturøkningen vil føre til en økning i elektrisk resistans, som igjen fører til en økning i spenning. Det er denne forskjellen i spenning mellom de to filamentene som måles.^[85, 86] Vektprosenten av hvert element i prøven beregnes basert på prøvevekten og signalet fra detektoren.^[13]

4. Eksperimentelt

4.1 Materialer

Granbarken som ble brukt ble hentet fra pelletsfabrikken til Arbaflame på Østlandet, mens bjørkebarken ble hentet fra nedhogde trær på Malkenes som faren min hadde kuttet ned for vedproduksjon. Ingen ekstra tørking eller forbehandling, utenom kverning, ble gjort før barken ble brukt.



Figur 4.1: Granbarken (høyre) og bjørkebarken (venstre) kom i slike biter da det ble hentet

4.2 Ekstraksjon

Barken ble kvernet i små biter ved hjelp av en blender (se figur 4.2). Den kvernete barken ble veid inn i en 500 mL Erlenmeyerkolbe. Det ble så tilsatt 300 mL heksan. Løsningen ble satt på røring i 24 timer og filtrert to ganger. Første gangen under vakuum på en Büchner trakt med et filterpapir, andre gangen med et Munktell 42 mm glassfilterpapir. Prøven ble analysert på GC-MS for å finne ut av hvilke ekstraktiver som var til stede i barken.



Figur 4.2: Barken ble kvernet før den ble brukt til ekstraksjon og LtL-omdanningen.
Barken til venstre er bjørkebark mens barken til høyre er granbark

4.3 LtL-omdanning

Alle eksperimentene ble utført med en 4742-reaktor fra Parr Instrument Company med indre volum på 25 mL (figur 4.1). Før reaktoren ble lukket måtte sporet hvor pakningen skulle være smøres med smøreolje. Deretter ble overdelen plassert nøyaktig i sporet på bunnen med grafittpakningen mellom, før topplokket ble montert og skrudd fast. Ventileringshullet i overdelen ble tettet med en plugg.



Figur 4.3: Til venstre er et bilde av alle delene til reaktoren, mens bildet til høyre viser en sammensatt reaktor.^[13]

Det ble laget til en løsning med vann og maursyre (100:40 mL) som ble brukt i alle eksperimentene. For hvert forsøk ble det brukt 1 g kvernet bark, som ble veid inn og tilsatt i reaktoren. Deretter ble vann/maursyre blandingen tilsatt og veid inn. Reaktoren ble så lukket og satt i en forvarmet Carbolite LHT ovn. Etter reaksjonen var ferdig ble reaktoren tatt ut av ovnen og satt på en steinplate for nedkjøling over natten. Reaktoren ble så veid inn for å se at det ikke hadde vært gasslekkasje, før gassen ble ventilerert ut i et avtrekkskap. Reaktoren ble veid på nytt for å bestemme mengden produsert gass.

Det ble utført filtrering under vakuum og med et 42 mm glassfilterpapir for å separere oljen og koksen med EtOAc/THF i et 90:10 forhold som løsemiddel. Alt utstyr brukt ble veid på forhånd for å kunne få en kvantitativ bestemmelse av mengden koks fra reaksjonen. Koksen ble stående til tørking over natten før den ble veid inn og overført i et forhåndsveid prøveglass. Den ble så satt til ytterligere tørking i et varmeskap før koksen igjen ble veid. Oljeløsningen ble tørket med natrium sulfat og mesteparten av løsemiddelet ble dampet av ved hjelp av en rotavapor (40 °C, 220 ppm). Oljen ble overført til et forhåndsveid prøveglass og resten av løsemiddelet ble dampet av ved hjelp av nitrogen, før oljen ble veid og satt til lagring i kjøleskap

4.4 GC-MS

Alle oljeprøvene ble kjørt på et 7090A GC system med et 5977A MSD massespektrometer fra Agilent Technologies. Injektoren som ble brukt var en splitless injektor med en 3 mL/min septum purge flow. Injektoren holdt en temperatur på 280 °C og et trykk på 0.5 bar. Bæregassen var helium. Starttemperaturen i kolonnen var 50 °C i 2 min, før den økte med 10 °C/min til 200 °C. Temperaturen økte så med 20 °C/min fram til 300 °C, der den ble holdt i 5 min. Metanol og isooktan ble brukt som vaskeløsning. Bearbeiding av kromatogrammene ble gjort i programmet Data Analysis av Agilent MSD Productivity ChemStation for GC and GC/MS Systems.

4.4.2 Tillaging av vanlige prøver

Det ble laget til en stamløsning med den indre standarden heksadekan og løsemiddelet 90:10 EtOAc/THF, der konsentrasjonen til heksadekan var 4 µg/L. Denne løsningen ble fortynnet ytterligere til 1 µg/L og ble brukt til å lage oljeprøver med konsentrasjon 1 mg olje/mL løsemiddel.^[13] Disse prøvene gav ikke sterkt nok signal under GC-MS-analysen, og ble derfor ikke tatt med i resultatene.

4.4.3 Tillaging av silylerte prøver

Det ble klargjort 200 mL EtOAc/THF løsemiddel (90:10 forhold). I en 100 mL målekolbe ble det tilsatt heksadekan (40 µL) som var veid på forhånd og fylt til merket med EtOAc/THF. Løsningen (3.5 mL) ble overført til en ny målekolbe og fortynnet til 100 mL. Denne fortynnede løsningen ble referert som «løsemiddel» i resten av prosedyren.

I et 20 mL prøveglass ble det tilsatt olje (0.01 g) og løsemiddel (3 mL). Blandingen ble ristet godt slik at oljen fikk løst seg opp i løsemiddelet. Oljeløsningen (1 mL) ble overført til et GC-glass som tåler trykkøkning under oppvarming. Pyridin (150 µL) og BSTFA (150 µL) ble tilsatt. Korken ble lukket og løsningen ble satt i varmeskap på 70 °C i 30 min før prøven ble kjølt ned til romtemperatur. Til et nytt GC-glass ble det tilsatt løsningen over (700 µL) og pentan (700 µL). Løsningen ble satt i kjøleskap over natten, filtrert gjennom et 0.5 µL sprøytefilter og analysert på GC-MS instrumentet.

4.5 FT-IR

Instrumentet som ble brukt var Nicolet iS50R med dataprogrammet OMNIC versjon 9 for å analysere spektrene. Det ble tatt opp et bakgrunnsspekter som ble kontrollert i forhold til en referanse før spektrene av oljeprøvene ble kjørt. Under selve analysen ble oljene plassert rett på linsen uten noe forbehandling.

4.5 Elementanalyse

Det ble veid inn mellom 5 – 10 mg olje og koks i hver sine tinnkapsler. Instrumentet måler bare innhold av karbon, nitrogen, hydrogen og svovel, så det ble antatt at den resterende vektprosenten tilhørte oksygen. Instrumentet brukt var en Elemental Vario EL III med tilhørende dataprogramvare.

Oksidasjonsrøret hadde en temperatur på 1150 °C, mens reduksjonsrøret holdt 850 °C. Systemet hold et trykk på 1.24 bar med strømningshastighet på 193 mL/min. Desorpsjonstemperaturene for CO₂, SO₂ og H₂O-kolonnene hold temperaturene 110 °C, 210 °C og 150 °C, henholdsvis. Katalysatorene brukt for oksidering og reduksjon var WO₃ og kobber, henholdsvis. WO₃ vil ha mulighet til å binde forurensninger som jordalkali og alkalier. I reduksjonsrøret vil en sølvtråd på enden av røret kunne fjerne halogener.

Acetanilid ble brukt som standard for å bestemme en faktor som så bruktes til å beregne elementsammensetningen i prøven. Den teoretiske prosentkomposisjonen til acetanilid ble målt til å være 10.36 % N, 71.09 % C, 0.04 % S og 6.71 % H.

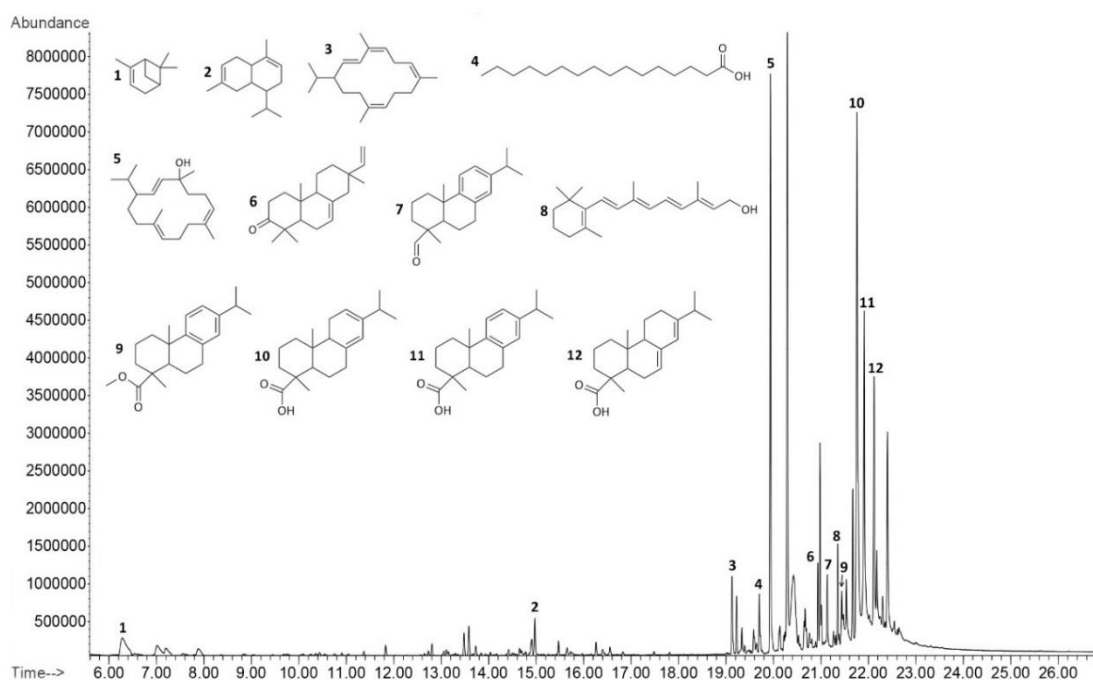
5. Resultat

5.1 Ekstraksjon av granbark

I tabellen under er det tatt utgangspunkt i de største toppene i spektrene som gav høy %-korrespondanse med standardspektret. De toppene som ikke er tatt med tilhører enten forbindelser som allerede er identifisert eller som hadde for lav %-korrespondanse med standardspektrene. Areal kolonnen viser % areal av hver topp i forhold til det sammenlagte arealet til alle toppene, M^+ viser molekylvekten til det molekylære ionet fra MS-spekteret, mens % kolonnen viser prosent korrespondanse mellom MS-spekteret til forbindelsene og et standardspekter i NIST.

Tabell 5.1: Mulige strukturer funnet i ekstrakt av bark med heksan

Ret. tid	Navn	Areal	M^+	%
6.287	(1) D- α -Pinene	1.986	136	81.0
14.975	(2) δ -Cadinene	0.695	204	51.4
19.129	(3) Thunbergene	1.403	272	66.5
19.703	(4) Palmitinsyre	1.088	328	92.6
19.936	(5) Thunbergol	10.943	290	50.8
20.937	(6) Pimara-7,15-dien-3-on	1.313	286	47.0
21.136	(7) Dehydroabietal	1.411	284	97.3
21.355	(8) Retinol	1.530	286	47.5
21.441	(9) Metyldehydroabietat	1.060	314	90.1
21.761	(10) β -Pimarinsyre	15.817	302	65.6
21.914	(11) Dehydroabietisk syre	9.523	300	82.0
22.122	(12) Abietisk syre	6.157	302	73.9



Figur 5.1: GC-kromatogram for bark ekstraktet med heksan som løsemiddel

5.2 LtL-omdanning av granbark

Resultatene fra pilotserien er vist i tabell 5.2 og 5.3 under. For betingelseskolonnen er det første tallet i rekken temperatur, det andre tid og det siste volum reaksjonsmedium. G står for granbark. Forsøk 7 og 9 ble utført to paralleller av, da disse var forsøkene som gav høyest oljeutbytte. Forsøk G.11-G.13 ble utført for å se om enda høyere temperaturer og volum ville gi enda høyere oljeutbytter enn det som allerede var blitt oppnådd i forsøk G.1-G.10. For beskrivelse av begrepene brukt i tabell 5.3, se «Definisjon av begreper» under kapittel 1.7.

Tabell 5.2: Vekter for reaktanter og produkter fra pilotserien

Forsøk	Betingelser	Bark (g)	Vann/maursyre (g)	Olje (g)	Koks (g)	Gass (g)
G.1	330-4-3.5	1.00	3.70	0.3009	0.1617	1.10
G.2	300-2-2	1.00	2.81	0.1402	0.4139	0.94
G.3	360-2-2	1.01	2.51	0.1449	0.2725*	0.91
G.4	300-8-2	0.99	2.66	0.0890	0.3714*	0.22
G.5	360-8-2	0.99	2.95	0.2649	0.0781*	1.07
G.6	300-2-5	0.98	6.20	0.2755	0.4054	1.49
G.7	360-2-5	1.00	6.02	0.4572	0.1059	1.94
G.7.1	360-2-5	1.00	6.19	0.4662	0.0932	1.99
G.7.2	360-2-5	1.00	6.00	0.4684	0.0928	1.99
G.8	300-8-5	1.00	5.84	0.3223	0.2735	1.90
G.9	360-8-5	1.00	4.64	0.4374	0.0901	1.62
G.9.1	360-8-5	0.99	6.16	0.3753	0.1006	2.10
G.9.2	360-8-5	1.01	6.29	0.4389	0.0728	2.13
G.10	330-4-3.5	1.00	4.19	0.3900	0.1851	1.42
G.11	390-2-5	0.99	6.22	0.4499	0.0837	2.1
G.12	360-2-6.5	1.00	9.09	0.4657	0.0931	2.86
G.13	360-2-7	0.99	9.47	0.5519	0.0812	3.07

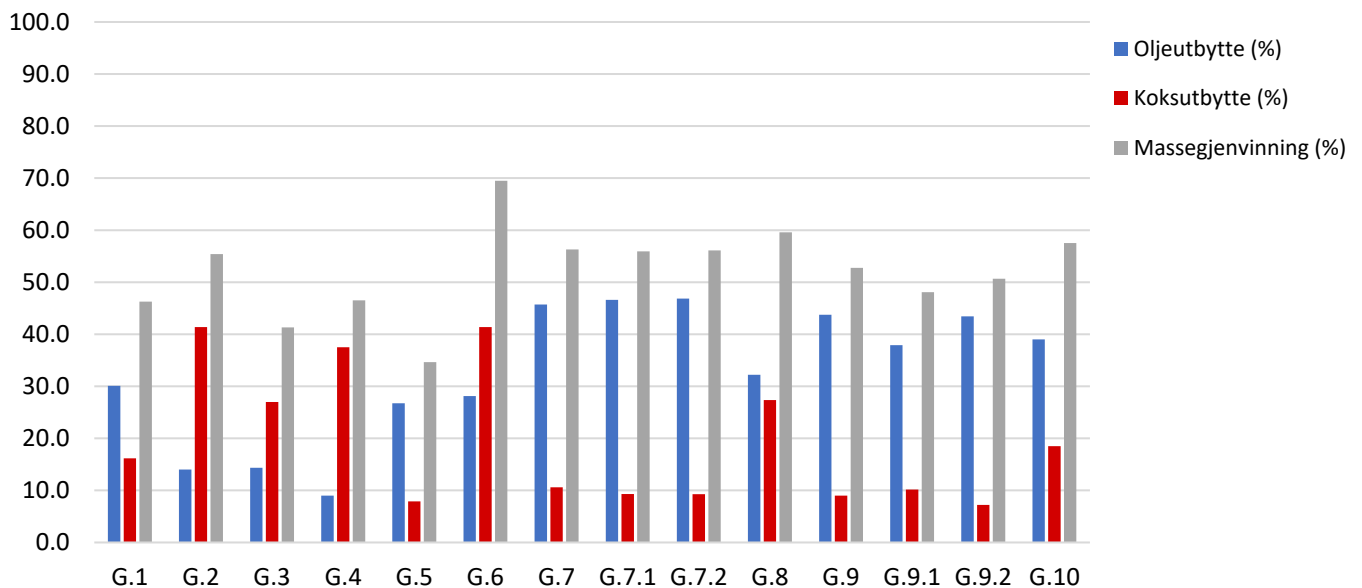
*den totale mengden koks fra disse forsøkene ble ikke veid opp, så vekten som er oppgitt er den vekten koks som ble overført til glassene

Tabell 5.3: Oversikt over utbyttene fra pilotserien*

Forsøk	Betingelser	% olje- utbytte	% koks- utbytte	% gass- dannelse	% masse- gjenvinnelse	% masse- balanse
G.1	330-4-3.5	30.1	16.2	23.4	46.3	33.2
G.2	300-2-2	14.0	41.4	24.7	55.4	39.2
G.3	360-2-2	14.3	27.0	25.9	41.3	37.7
G.4	300-8-2	9.0	37.5	6.0	46.5	18.6
G.5	360-8-2	26.8	7.9	27.2	34.6	35.9
G.6	300-2-5	28.1	41.4	20.8	69.5	30.2
G.7	360-2-5	45.7	10.6	27.6	56.3	35.7
G.7.1	360-2-5	46.6	9.3	27.7	55.9	35.5
G.7.2	360-2-5	46.8	9.3	28.4	56.1	36.4
G.8	300-8-5	32.2	27.4	27.8	59.6	36.5
G.9	360-8-5	43.7	9.0	28.7	52.8	38.1
G.9.1	360-8-5	37.9	10.2	29.2	48.1	35.9
G.9.2	360-8-5	43.5	7.2	29.2	50.7	36.2
G.10	330-4-3.5	39.0	18.5	27.4	57.5	38.4
G.11	390-2-5	45.4	8.5	29.1	53.9	36.5
G.12	360-2-6.5	46.6	9.3	28.3	55.9	33.9
G.13	360-2-7	55.7	8.2	29.3	63.9	35.4

* Utbyttene er beregnet basert på verdiene i tabell 5.2

Utbyttene av olje, koks og massegjenvinning er representert grafisk i figur 5.2 under. For forsøk 3 – 5 vil koksutbytte og det totale utbyttet bare være et estimat, da den totale mengden koks ikke ble veid opp. Disse verdiene skulle i realiteten ha vært høyere.



Figur 5.2: Visuell oversikt over utbyttene fra hvert forsøk

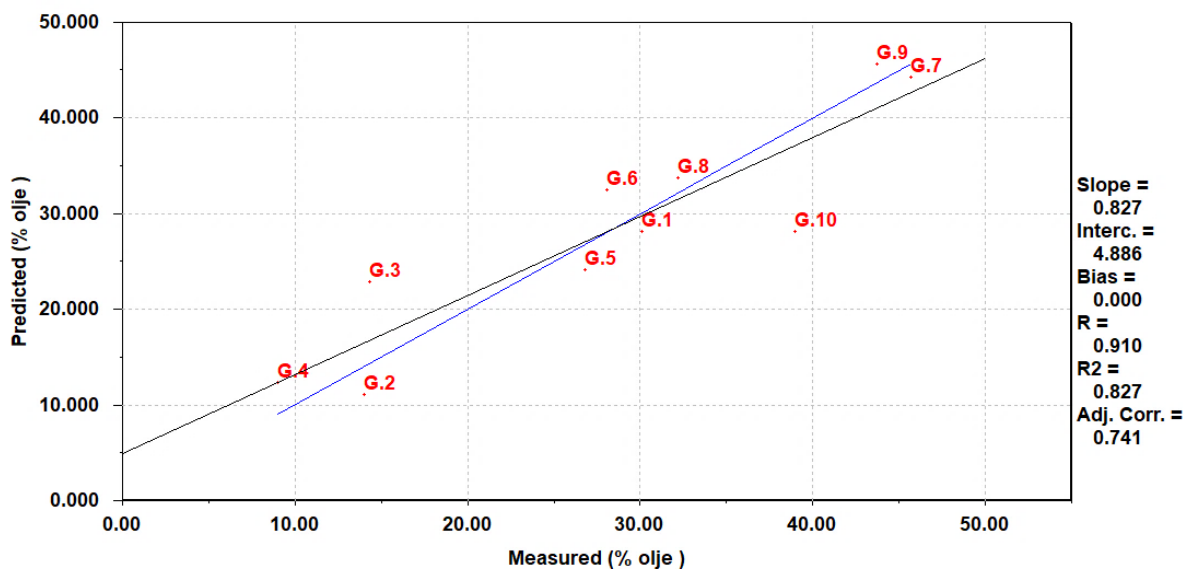
5.2.1 Analyser av resultatene i Sirius

Resultatene fra pilotserien ble analysert i Sirius for å se etter eventuelle sammenhenger mellom variablene og utbyttene av olje og koks.

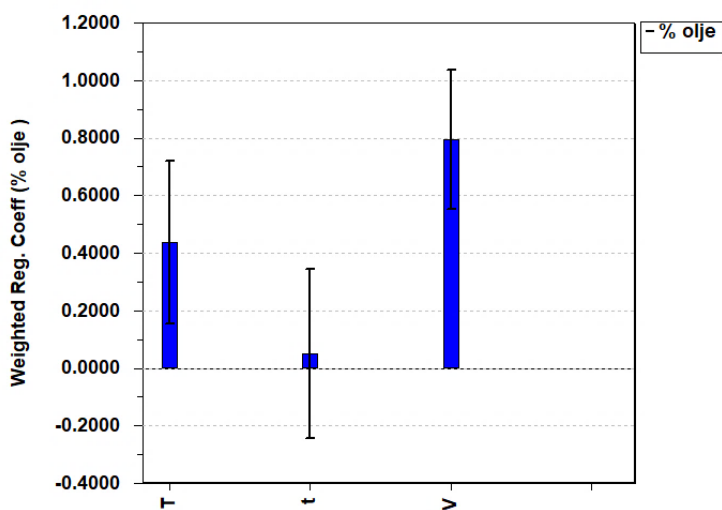
Ved hjelp av regresjonsanalyse med oljeutbytte som avhengig variabel ble det laget to figurer; et predikert vs. målt plot for oljeutbytte (figur 5.3), som sammenligner det observerte utbyttet med predikerte verdier for utbyttet, og et veid regresjonskoeffisient plott (figur 5.4), som viser viktigheten til de ulike variablene. Ut ifra regresjonsanalysen ble følgende ligning for oljeutbytte laget:

$$\% \text{ olje} = -4.94 + 0.44 \cdot T + 0.05 \cdot t + 0.80 \cdot V$$

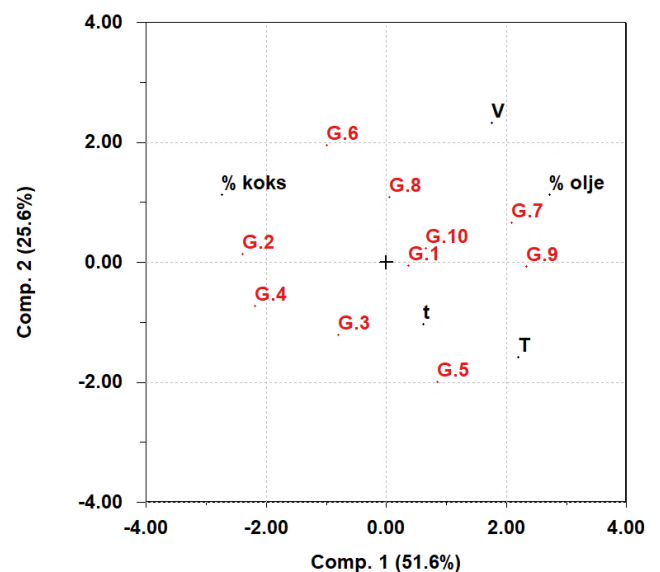
Ved hjelp av en classification/discrimination analyse med koks- og oljeutbytte som avhengige variabler ble det laget et biplott, som er vist i figur 5.5. Variabler som er plottet i nærheten av hverandre er positivt korrelert, mens variabler som er plottet motsatt av hverandre gjennom origo er negativt korrelert.



Figur 5.3: Predikert vs. målt plot for oljeutbytte med tilhørende korrelasjonskoeffisient.



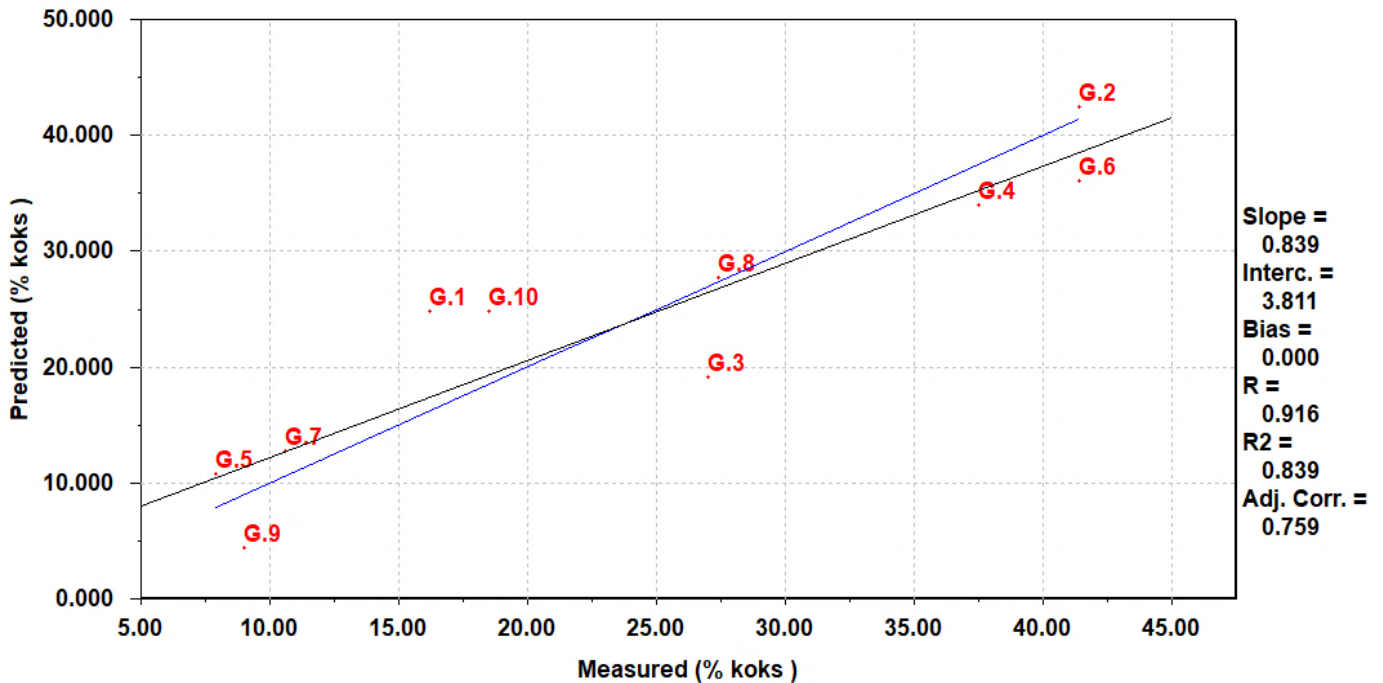
Figur 5.4: Veid regresjonskoeffisient plott med oljeutbytte som avhengig variabel.



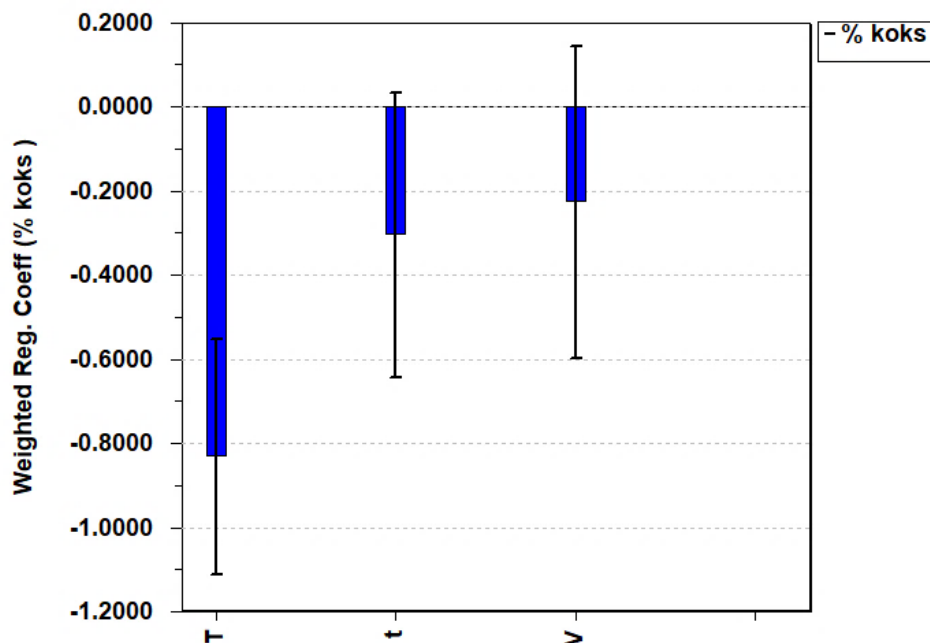
Figur 5.5: Biplot for alle variablene.

Figur 5.6 og 5.7 viser predikert vs. målt plott og veid regresjonskoeffisient plott for regresjonsanalysen med koksutbytte som den avhengige variabelen. Ut ifra regresjonsanalysen ble følgende ligning for koksutbyttet laget:

$$\%koks = 12.6 - 0.83 \cdot T - 0.30 \cdot t - 0.23 \cdot V$$



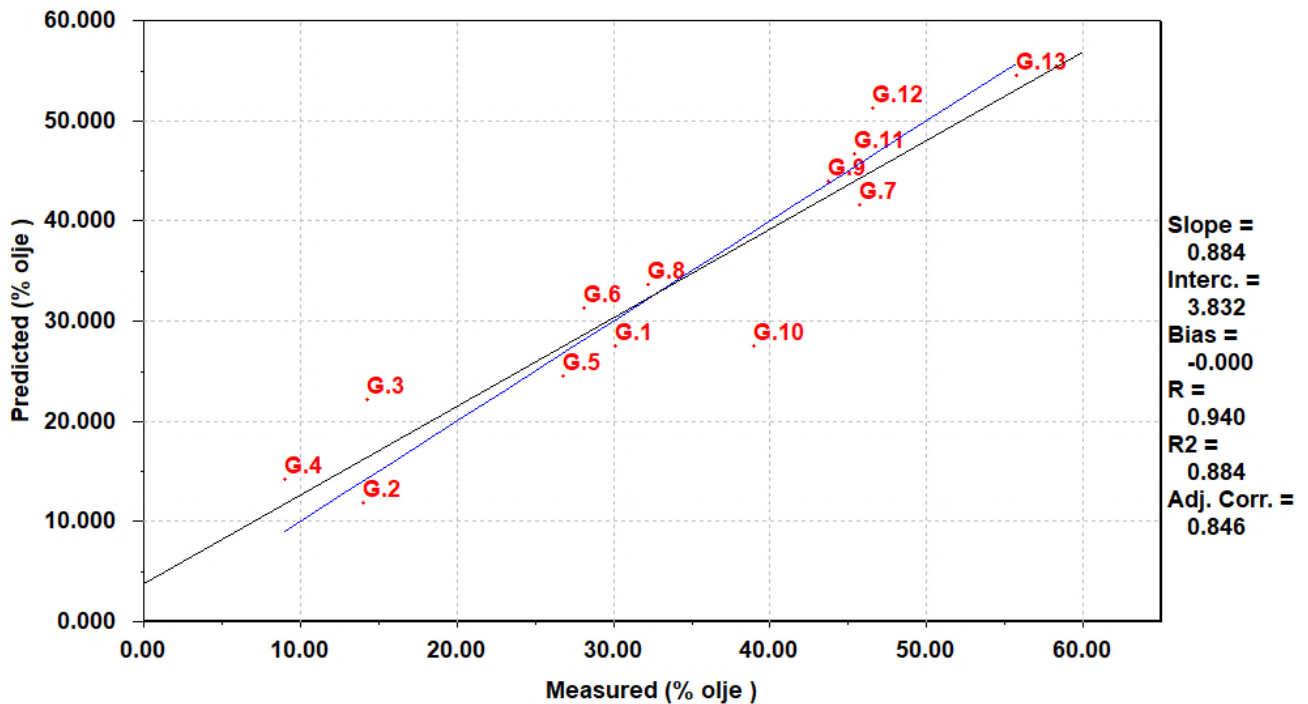
Figur 5.6: Predikert vs. målt plot for koksutbyttet med tilhørende korrelasjonskoeffisient.



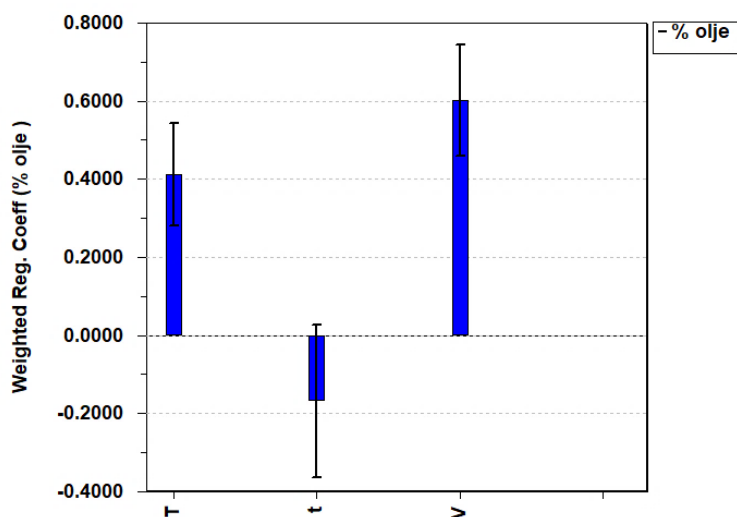
Figur 5.7: Veid regresjonskoeffisient plott med koksutbytte som avhengig variabel.

Figur 5.8-5.10 viser regresjonsanalyse med oljeutbytte som den avhengige variabelen og classification/ discrimination analyse med alle variablene, der forsøkene utført på høyere temperatur og volum (G.11-G.13) er tatt med. Ut ifra regresjonsanalysen ble det kommet fram til følgende ligning for oljeutbytte:

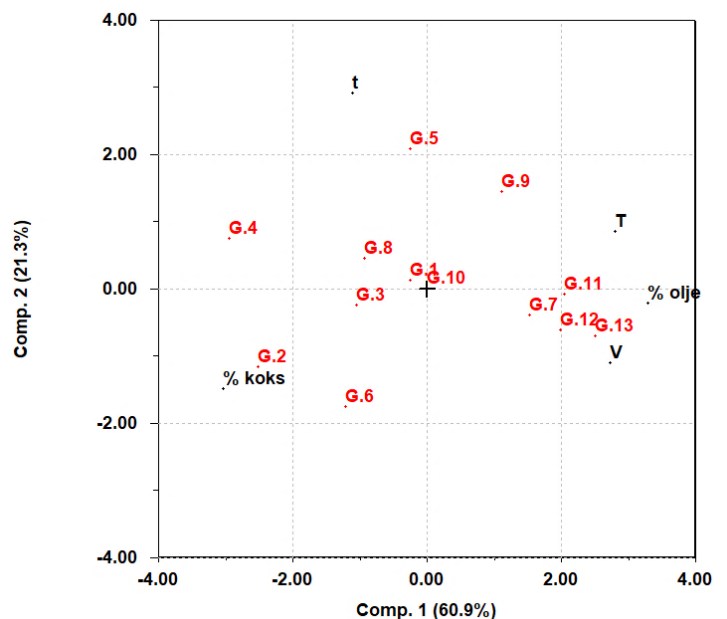
$$\%olje = -3.68 + 0.37 \cdot T + 0.08 \cdot t + 0.78 \cdot V$$



Figur 5.8: Prediket vs. målt plot for oljeutbytte med tilhørende korrelasjonskoeffisient



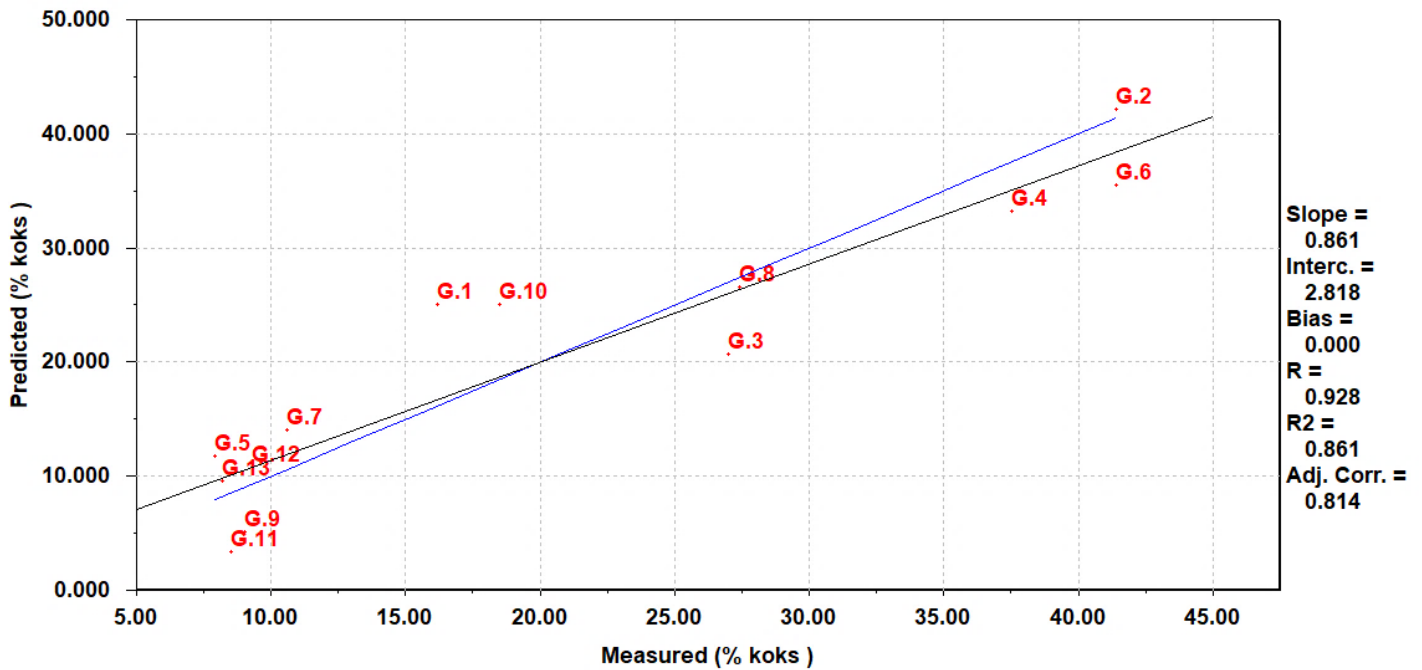
Figur 5.9: Veid regresjonskoeffisient plott med oljeutbytte som avhengig variabel.



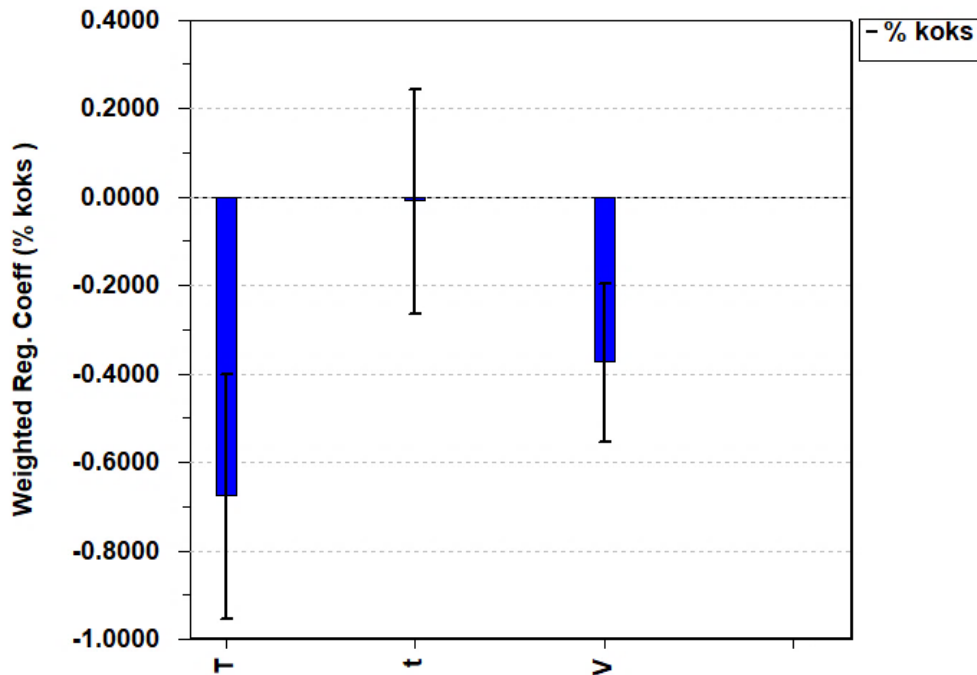
Figur 5.10: Biplot for alle variablene.

Figur 5.11 og 5.12 viser predikert vs. målt plott og veid regresjonskoeffisient for regresjonsanalysen med koksutbytte som den avhengige variabelen, der forsøkene utført på høyere temperatur og volum er tatt med. Ut ifra regresjonsanalysen over ble det kommet fram til følgende ligning for oljeutbytte:

$$\%koks = 9.85 - 0.68 \cdot T - 0.01 \cdot t - 0.37 \cdot V$$

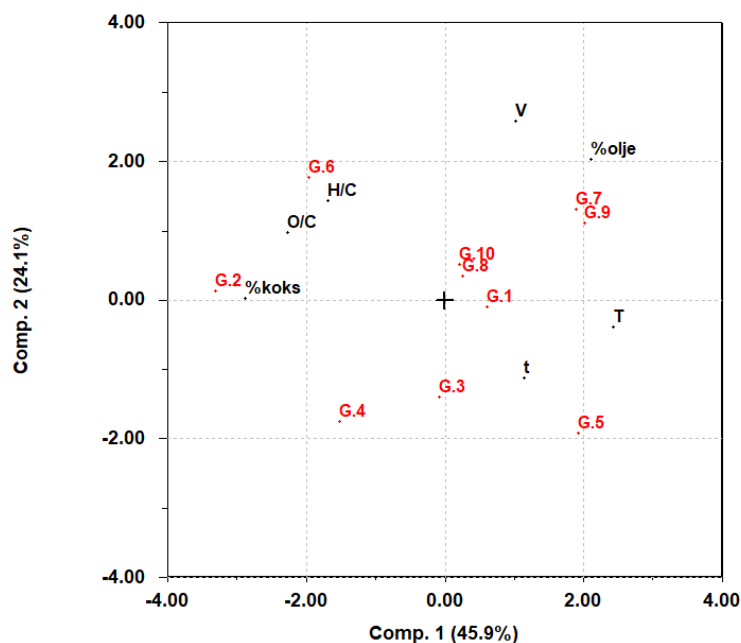


Figur 5.11: Predikert vs. målt plott for koksutbytte med tilhørende korrelasjonskoeffisient



Figur 5.12: Veid regresjonskoeffisient plott med koksutbytte som avhengig variabel

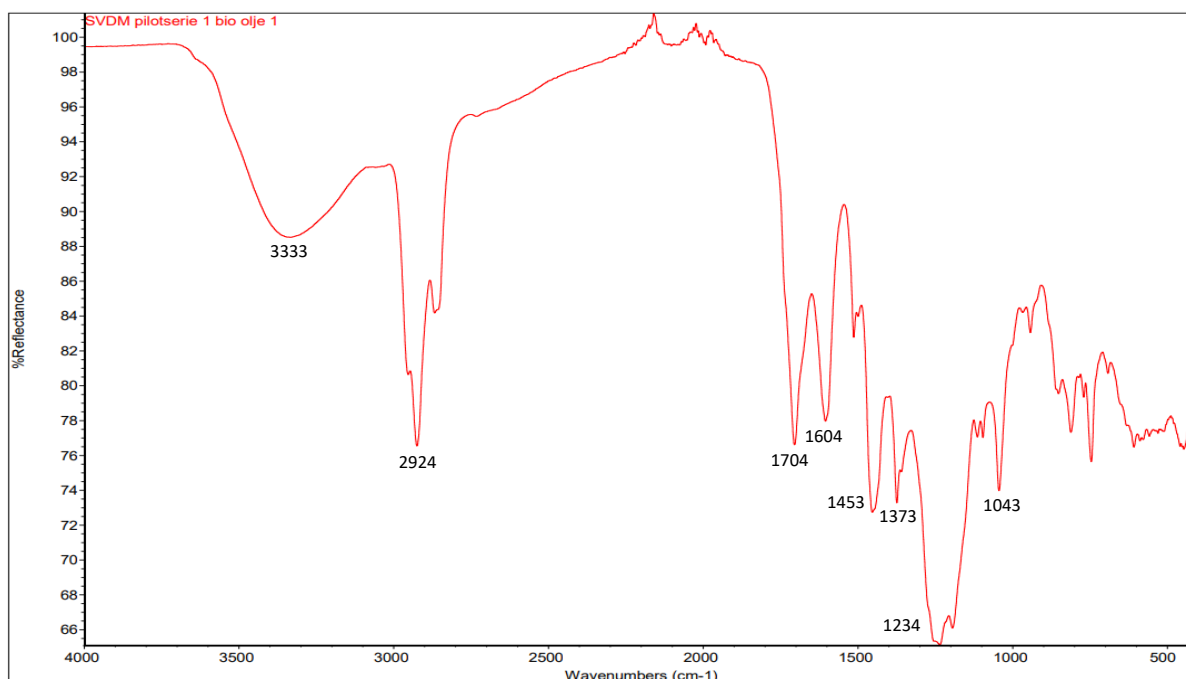
Figur 5.13 viser et biplott som ble laget ved hjelp av en classification/discrimination analyse der alle variablene, pluss H/C- og O/C-forholdene er tatt med.



Figur 5.13: Biplott for granbark forsøkene der alle variablene, inkludert H/C- og O/C-forhold, er tatt med.

5.2.2 IR-analyse

IR-spekter for oljen fra forsøk G.1 er vist i figur 5.14, som et representativt spekter for alle oljene. Spekteret viser bånd på 1704 cm^{-1} som er typisk for C = O strekk. Det er og et bredt O – H bånd på 3333 cm^{-1} . Ved 2924 cm^{-1} er det bånd som er typisk for $\text{sp}^3\text{ C} - \text{H}$ strekk. C = C aromatisk strekk bånd kan finnes på 1604 og 1453 cm^{-1} . Det mest dominerende båndet er C – O båndet på 1234 cm^{-1} , som har et tilhørende bånd på 1043 cm^{-1} .



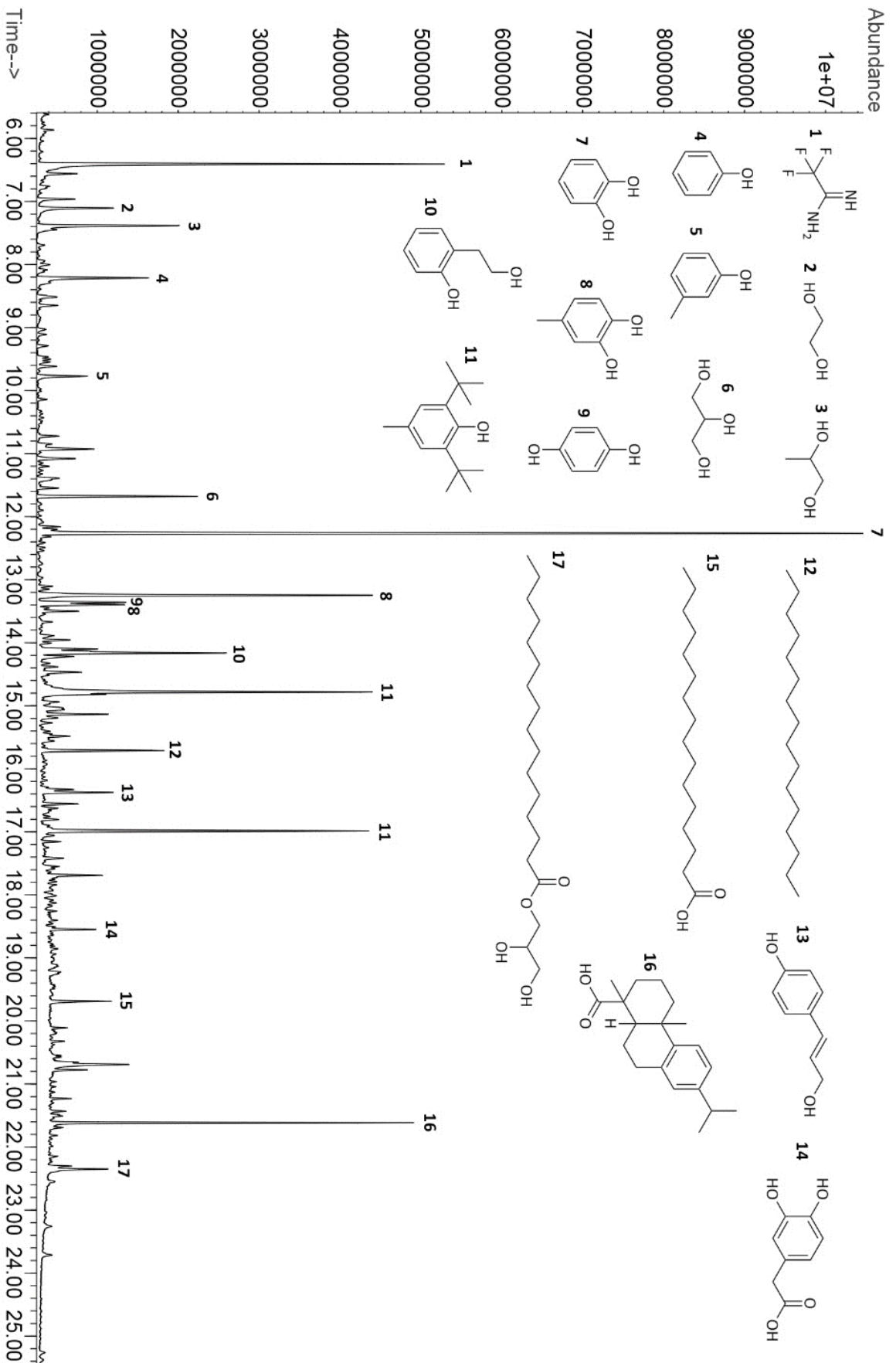
Figur 5.14: IR-spekter av bio-oljen fra forsøk G.1

5.2.3 GC-MS-analyse

Tabell 5.4 viser oversikt over forbindelser identifisert fra GC-MS-analysen av de silylerte oljene. I tabellen er det tatt utgangspunkt i spekteret for oljen fra forsøk G.1 (se Appendix C for kromatogrammer til alle oljene). Areal kolonnen viser % areal av hver topp i forhold til det sammenlagte arealet til alle toppene, M⁺ viser molekylvekten til det molekylære ionet fra MS-spekteret, mens % kolonnen viser prosent korrespondanse mellom MS-spekteret til forbindelsene og et standarsspekter i NIST.

Tabell 5.4: Strukturer funnet i GC-MS-spekteret til de silylerte bio-oljene

Ret. tid		Navn	Areal	M ⁺	%
6.409	(1)	Trifluoroacetamidin	10.062	256	77.0
7.107	(2)	Etyleneglykol	1.933	207	76.4
7.385	(3)	Propylenglykol	2.691	219	88.3
8.215	(4)	Fenol	2.487	166	90.1
9.773	(5)	3-metylfenol	1.362	180	71.4
11.681	(6)	Glyserol	3.314	308	82.1
12.267	(7)	Pyrokatekol	17.877	254	98.4
13.249	(8)	4-Metylkatekol	8.080	268	58.1
13.360	(9)	Hydroquinon	1.772	254	65.8
14.166	(10)	2-Hydroksyfenetyl alkohol	4.803	282	51.6
14.784	(11)	Butylert hydroksytoluene	9.439	220	78.8
15.714	(12)	Heksadekan (IS)	2.698	226	29.1
16.375	(13)	(E)-4-(3-hydroksyprop-1-en-1-yl)fenol	1.560	294	84.7
18.550	(14)	3,4-Dihydroksyfenyleddiksyre	0.839	384	55.9
19.690	(15)	Heksadekanoisk syre	1.250	328	78.1
21.616	(16)	Dehydroabietisk syre	5.530	372	87.9
22.351	(17)	1-Monopalmitin	1.551	474	75.8



Figur 5.15: GC-kromatogram for oljen fra forsøk G.1 med tilhørende strukturer.

5.2.4 Elementanalyse

Tabell 5.5 og 5.6 viser resultatene fra elementanalysen. Verdier for oksygen ble beregnet på antagelsen at det utgjorde resten av vektprosenten. Verdiene i tabell 5.6 er beregnede basert på verdiene i tabell 5.5.

Tabell 5.5: Resultatene fra elementanalysen av LtL-oljer

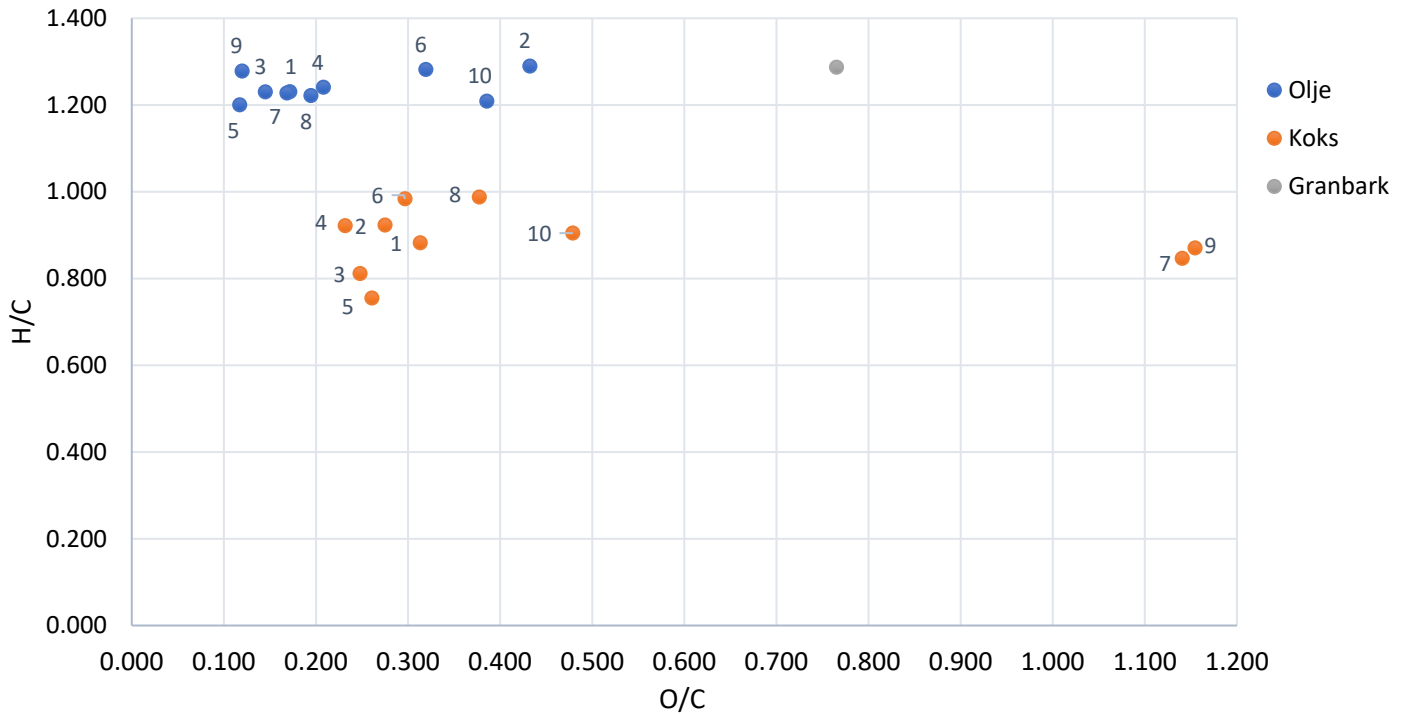
Forsøk*	Betingelser	Vekt	N (w%)	C (w%)	H (w%)	S (w%)	O (w%)
G.O.1	330-4-3.5	5.797	1.369	74.029	7.644	0.029	16.929
G.O.2	300-2-2	5.275	1.097	58.705	6.353	0.034	33.812
G.O.3	360-2-2	7.062	1.332	76.086	7.853	0.024	14.705
G.O.4	300-8-2	7.328	1.085	71.574	7.452	0.035	19.854
G.O.5	360-8-2	6.704	1.306	78.491	7.906	0.028	12.269
G.O.6	300-2-5	7.366	0.967	64.578	6.946	0.028	27.481
G.O.7	360-2-5	8.622	1.057	74.503	7.674	0.036	16.730
G.O.8	300-8-5	6.160	1.067	72.619	7.443	0.043	18.828
G.O.9	360-8-5	7.508	1.290	77.893	8.355	0.031	12.430
G.O.10	330-4-3.5	6.325	1.157	61.177	6.205	0.037	31.424
G.K.1	330-4-3.5	5.162	0.773	66.478	4.925	0.051	27.773
G.K.2	300-2-2	6.098	0.776	68.672	5.324	0.039	25.190
G.K.3	360-2-2	7.144	0.751	70.930	4.834	0.032	23.454
G.K.4	300-8-2	5.704	0.810	71.506	5.535	0.056	22.092
G.K.5	360-8-2	5.853	0.762	70.291	4.455	0.042	24.449
G.K.6	300-2-5	7.637	0.714	67.122	5.545	0.055	26.564
G.K.7	360-2-5	8.599	0.367	38.432	2.731	0.023	58.447
G.K.8	300-8-5	7.443	0.577	62.647	5.197	0.052	31.526
G.K.9	360-8-5	9.299	0.359	38.137	2.788	0.001	58.715
G.K.10	330-4-3.5	7.570	0.650	57.896	4.400	0.083	36.971
Granbark		7.297	0.466	46.739	5.047	0.098	47.650

*O står for olje, K står for koks

Tabell 5.6: Beregning av H/C- og O/C-forholdene for oljene og koksen fra granbark

Forsøk	Betingelser	H (mol)	C (mol)	O (mol)	H/C- forhold	O/C- forhold
G.O.1	330-4-3.5	0.440	0.358	0.061	1.229	0.172
G.O.2	300-2-2	0.332	0.258	0.111	1.288	0.432
G.O.3	360-2-2	0.550	0.448	0.065	1.229	0.145
G.O.4	300-8-2	0.542	0.437	0.091	1.239	0.208
G.O.5	360-8-2	0.526	0.439	0.051	1.199	0.117
G.O.6	300-2-5	0.508	0.396	0.127	1.280	0.319
G.O.7	360-2-5	0.656	0.535	0.090	1.226	0.168
G.O.8	300-8-5	0.455	0.373	0.072	1.220	0.194
G.O.9	360-8-5	0.622	0.487	0.058	1.277	0.120
G.O.10	330-4-3.5	0.389	0.322	0.124	1.208	0.385
G.K.1	330-4-3.5	0.252	0.286	0.090	0.882	0.313
G.K.2	300-2-2	0.322	0.349	0.096	0.923	0.275
G.K.3	360-2-2	0.343	0.422	0.105	0.811	0.248
G.K.4	300-8-2	0.313	0.340	0.079	0.922	0.232
G.K.5	360-8-2	0.259	0.343	0.089	0.755	0.261
G.K.6	300-2-5	0.420	0.427	0.127	0.984	0.297
G.K.7	360-2-5	0.233	0.275	0.314	0.846	1.141
G.K.8	300-8-5	0.384	0.389	0.147	0.987	0.377
G.K.9	360-8-5	0.154	0.116	0.228	0.870	1.155
G.K.10	330-4-3.5	0.257	0.296	0.314	0.905	0.479
Granbark		0.365	0.284	0.217	1.286	0.765

I figur 5.16 under er det laget Van-Krevelen plot fra verdiene i tabell 5.6. Plottet viser mengden hydrogen og oksygen i forhold til karbon i olje- og koksprøvene, samt i granbark. Elementforholdene er beregnet fra molmengdene til de respektive elementene. Tallene ved siden av hvert punkt representerer hvilke forsøk det var.



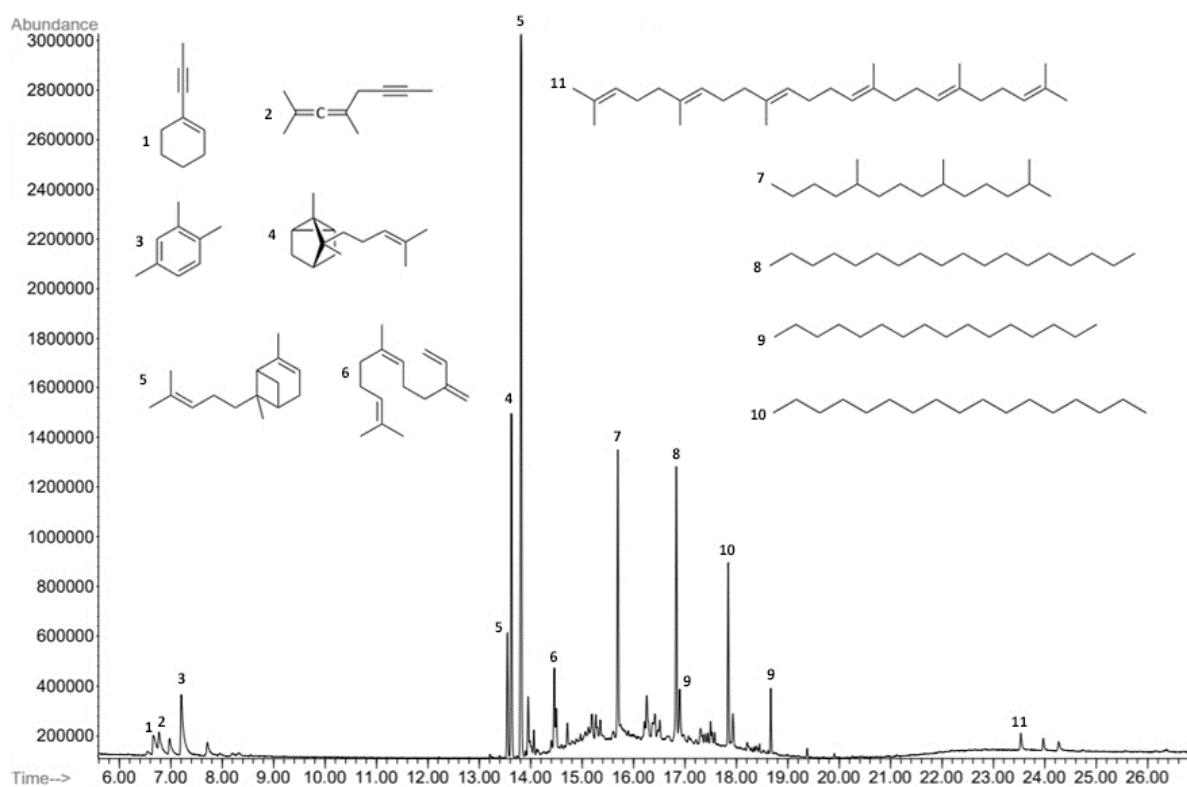
Figur 5.16: Van-Krevelen plot for resultatene fra granbark pilotserien

5.3 Ekstraksjon av bjørkebark

Tabellen 5.7 viser forbindelsene som ble identifisert i GC-MS-spekteret til bjørkebark ekstraktet. De toppene som ikke er tatt med tilhører enten et av forbindelsene allerede identifisert eller hadde for lav %-korrespondanse med standardspektrene fra NIST. Areal kolonnen viser % areal av hver topp i forhold til det sammenlagte arealet til alle toppene, % kolonnen viser %-korrespondanse med standarsspektrumet, mens M^+ viser molekylærionet til forbindelsen.

Tabell 5.7: Mulige strukturer funnet i ekstrakt av bjørkebark med heksan

Ret. tid	Navn	Areal	M^+	%
6.661	(1) 1-(1-propynyl)-1-sykloheksen	1.699	120	55.8
6.771	(2) 2,4-dimethyl-2,3-heptadien-5-yn	2.068	120	59.9
7.206	(3) 1,2,4-trimethylbenzene	4.844	120	45.5
13.626	(4) α -Santalen	11.259	204	60.3
13.813	(5) α -Bergamoten	24.077	204	60.4
14.460	(6) cis- β -Farnesen	2.855	204	31.6
15.696	(7) Heksadekan	8.619	226	29.7
16.833	(8) Heptadekan	9.491	240	31.4
16.899	(9) 2,6,10-trimetyltetradekan	2.550	240	44.7
17.843	(10) Oktadekan	5.297	254	28.4
23.534	(11) Squalen	0.752	410	54.5



Figur 5.17: GC-kromatogram for bjørkebark ekstraktet med heksan som løsemiddel, der tilhørende strukturer er tatt med

5.4 Ltl-omdanning av bjørkebark

Resultatene fra pilotserien med bjørkebark er vist i tabell 5.8 og 5.9 under. For betingelseskolonnen er det første tallet i rekken temperatur, det andre tid og det siste volum reaksjonsmedium. B står for bjørkebark. Forsøk B.6 ble utført to ganger, da det første forsøket gav et unormalt lavt utbytte. Forsøk B.7 hadde en massegjennvinning på over 100 %, så det ble derfor utført to paralleller til av dette forsøket, som begge gav lavere utbytter. For beskrivelse av begrepene brukt i tabell 5.9, se «Definisjon av begreper» under kapittel 1.7.

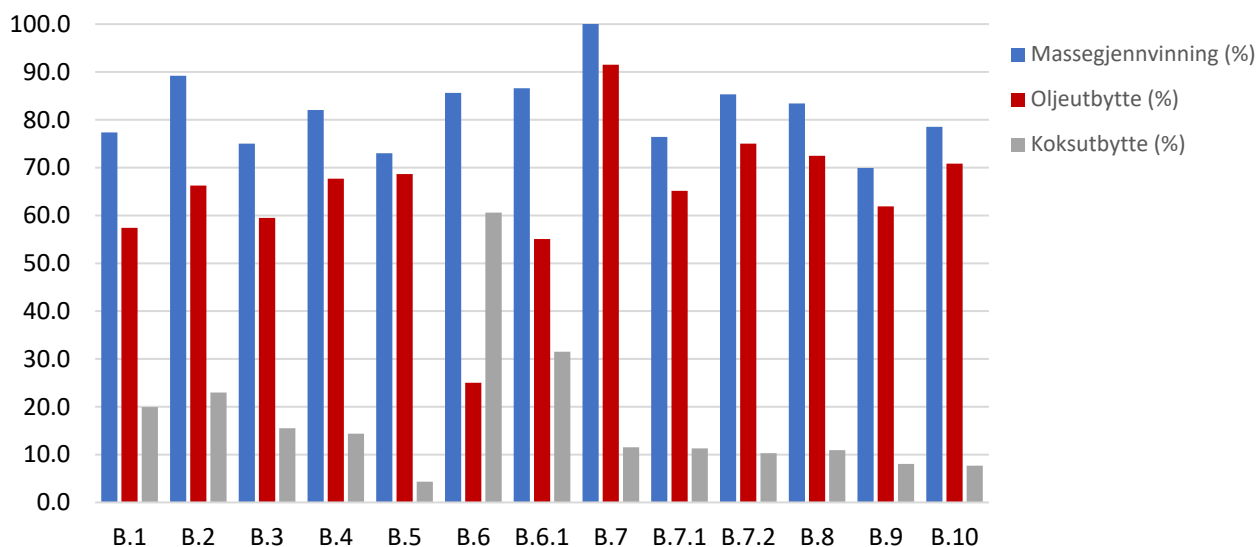
Tabell 5.8: Vekter for reaktanter og produkter fra pilotserien

Forsøk	Bark (g)	Vann/maursyre (g)	Olje (g)	Koks (g)	Gass (g)
B.1	1.00	4.58	0.5742	0.1995	1.40
B.2	0.99	2.16	0.6557	0.2274	0.60
B.3	1.00	2.13	0.5949	0.1552	0.69
B.4	0.99	3.13	0.6701	0.1422	0.98
B.5	1.00	3.15	0.6867	0.0433	1.03
B.6	1.02	6.25	0.2552	0.6181	1.77
B.6.1	0.98	6.20	0.5562	0.3184	1.47
B.7	1.00	5.86	0.9152	0.1153	1.79
B.7.1	1.00	5.39	0.6513	0.1130	1.67
B.7.2	1.00	5.40	0.7503	0.1029	1.71
B.8	1.00	5.20	0.7247	0.1094	1.50
B.9	0.99	5.37	0.6128	0.0796	1.63
B.10	1.01	3.67	0.7155	0.0777	0.83

Tabell 5.9: Oversikt over resultater fra pilotserien

Forsøk	Betingelser	% olje- utbytte	% koks- utbytte	% gass- dannelse	% masse- gjennvinning	% masse- balanse
B.1	330-4-3.5	57.4	20.0	25.1	77.4	39.0
B.2	300-2-2	66.2	23.0	19.0	89.2	47.1
B.3	360-2-2	59.5	15.5	22.0	75.0	46.0
B.4	300-8-2	67.7	14.4	23.8	82.1	43.5
B.5	360-8-2	68.7	4.3	24.8	73.0	42.4
B.6	300-2-5	25.0	60.6	24.3	85.6	36.4
B.6.1	300-2-5	54.5	31.2	23.0	85.7	36.7
B.7	360-2-5	91.5	11.5	26.1	103.1	41.1
B.7.1	360-2-5	65.1	11.3	23.5	76.4	36.5
B.7.2	360-2-5	75.0	10.3	25.5	85.3	36.3
B.8	300-8-5	72.5	10.9	24.2	83.4	37.6
B.9	360-8-5	61.9	8.0	25.6	69.9	36.5
B.10	330-4-3.5	70.8	7.7	17.7	78.5	34.7

Utbyttene av olje, koks og massegjenvinning er representert grafisk i figur 5.18 under:



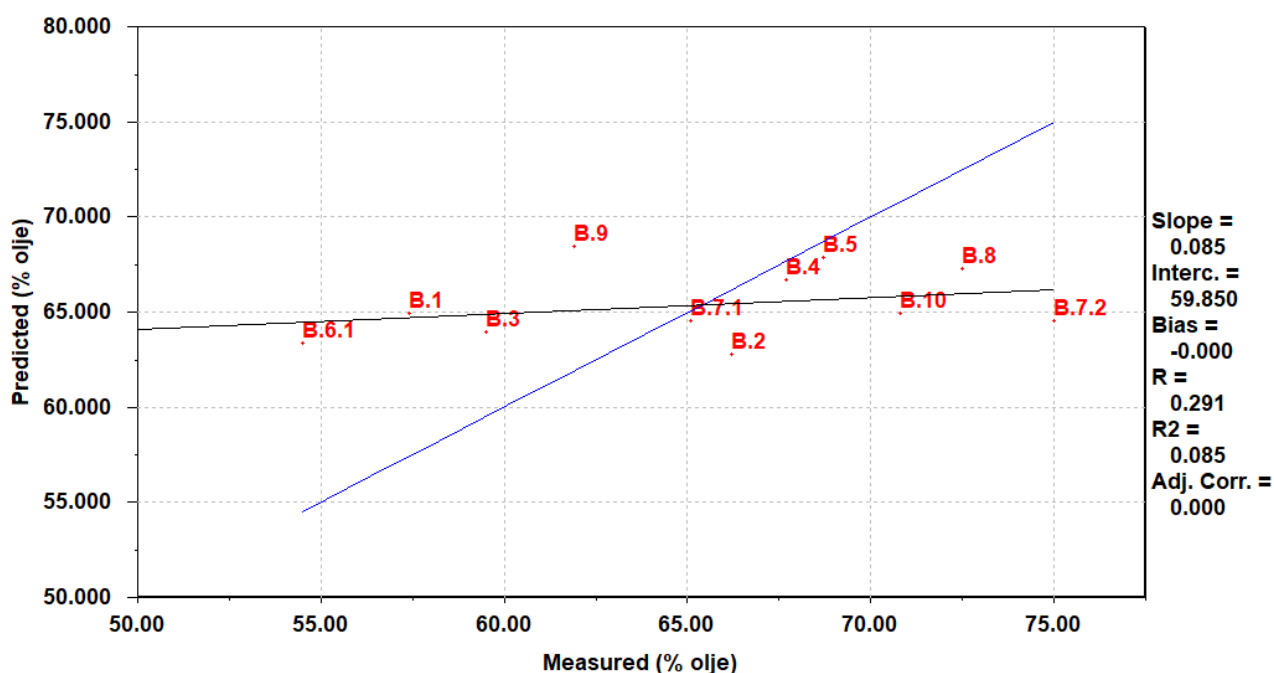
Figur 5.18: Oversikt over utbyttene fra hvert forsøk

5.4.1 Analyse av resultatene i Sirius

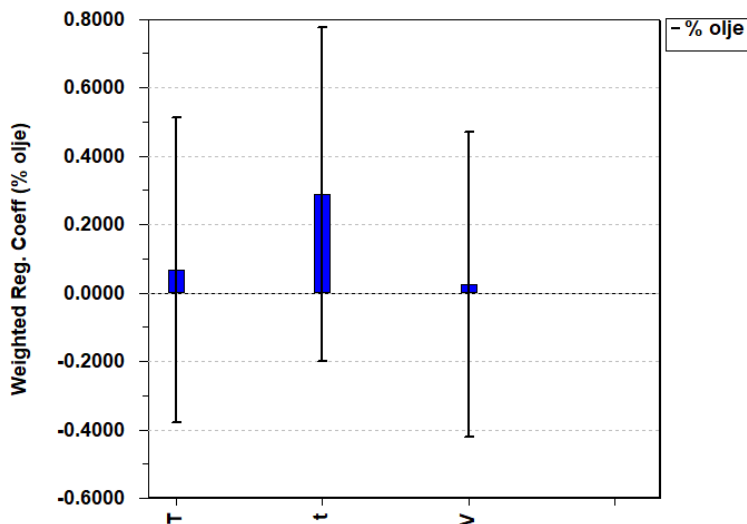
Fra regresjonsanalysen ble det laget et predikert vs. målt plott for oljeutbytte i figur 5.19 og et veid regresjonskoeffisient plott i figur 5.20. Ut ifra regresjonsanalysen ble følgende ligning for oljeutbytte laget:

$$\% \text{ olje} = 8.52 + 0.09 \cdot T + 0.29 \cdot t + 0.04 \cdot V$$

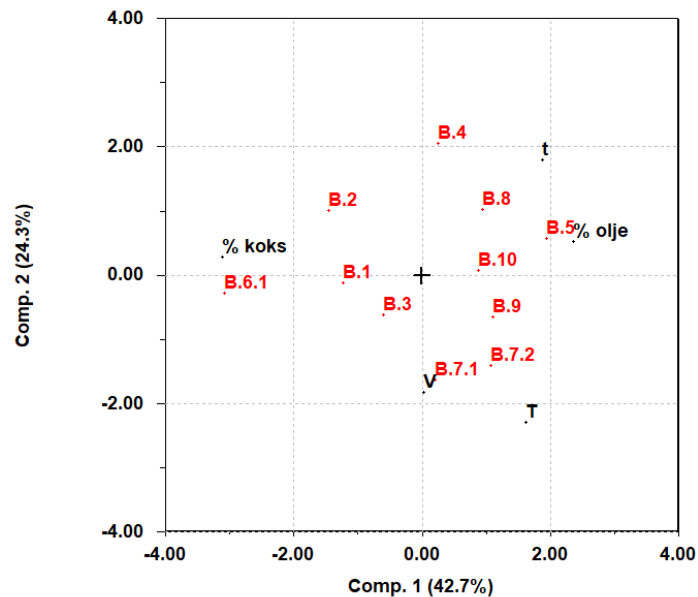
Ved hjelp av en classification/discrimination analyse med koks- og oljeutbytte som avhengige variabler ble det laget et biplott, som er vist i figur 5.21.



Figur 5.19: Prediket vs. målt plot for oljeutbytte med tilhørende korrelasjonskoeffisient.



Figur 5.20: Veid regresjonskoeffisient plott med oljeutbytte som avhengig variabel.

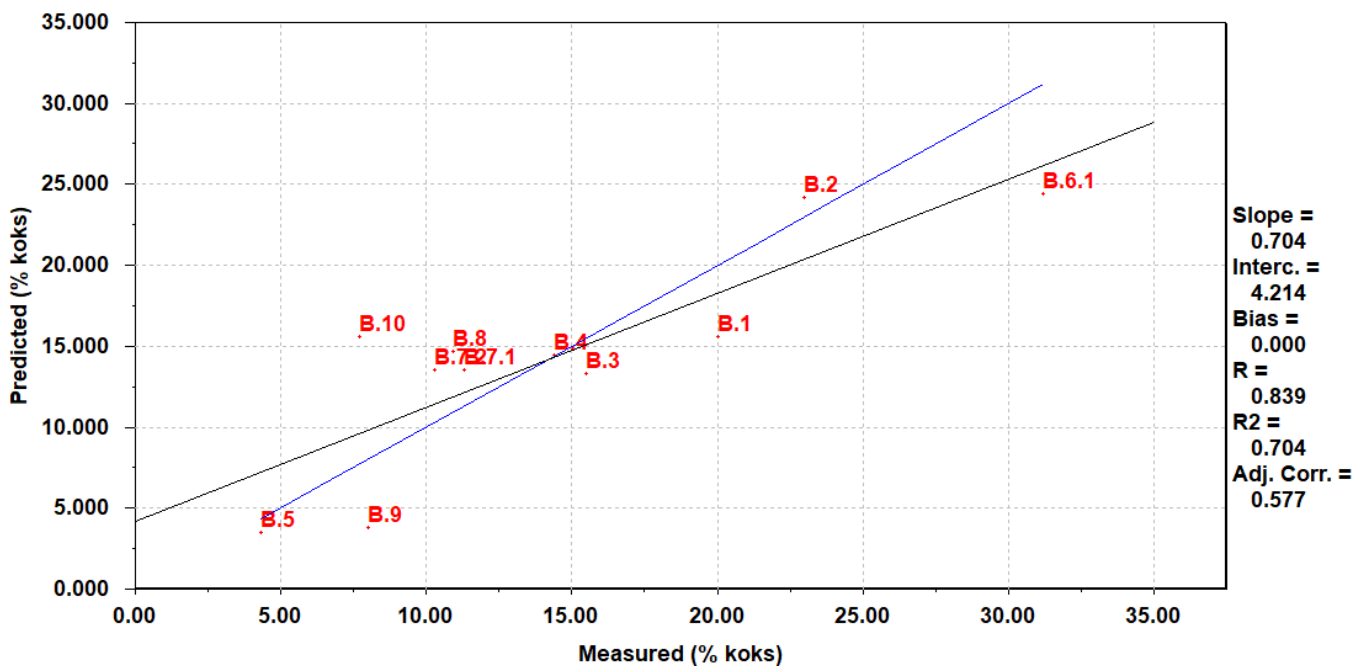


Figur 5.21: Biplot for alle variablene.

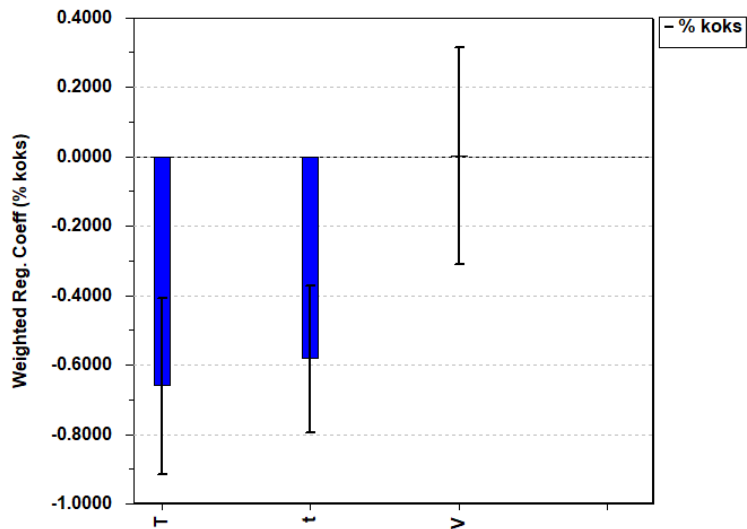
Figur 5.22 og 5.23 viser predikert vs. målt plott og veid regresjonskoeffisient plott fra en regresjonsanalyse med koksutbytte som den avhengige variabelen. Ut ifra regresjonsanalysen over ble det kommet fram til følgende ligning for koksutbytte:

$$\%koks = 10.5 - 0.66 \cdot T - 0.58 \cdot t + 0.00 \cdot V$$

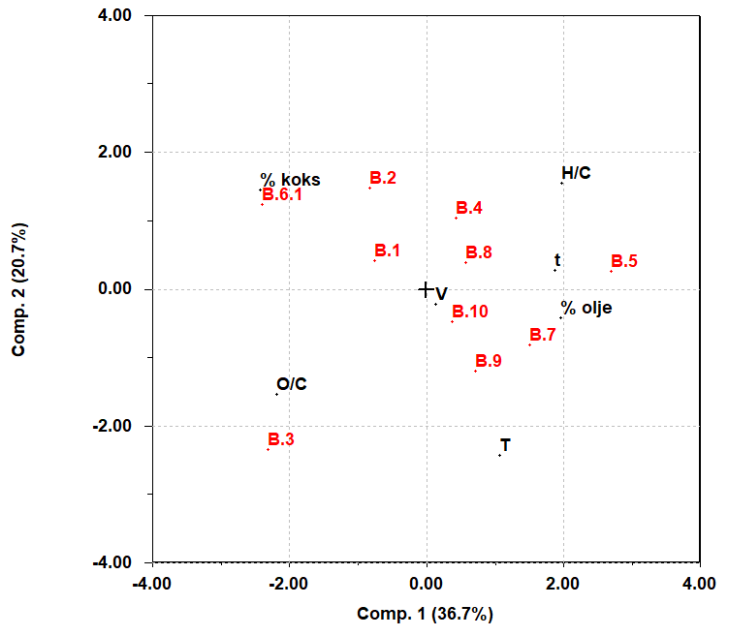
Figur 5.24 viser et biplot som ble laget ved hjelp av en classification/discrimination analyse der alle variablene pluss H/C- og O/C-forholdene er tatt med.



Figur 5.22: Predikert vs. målt plott for koksutbytte med tilhørende korrelasjonskoeffisient.



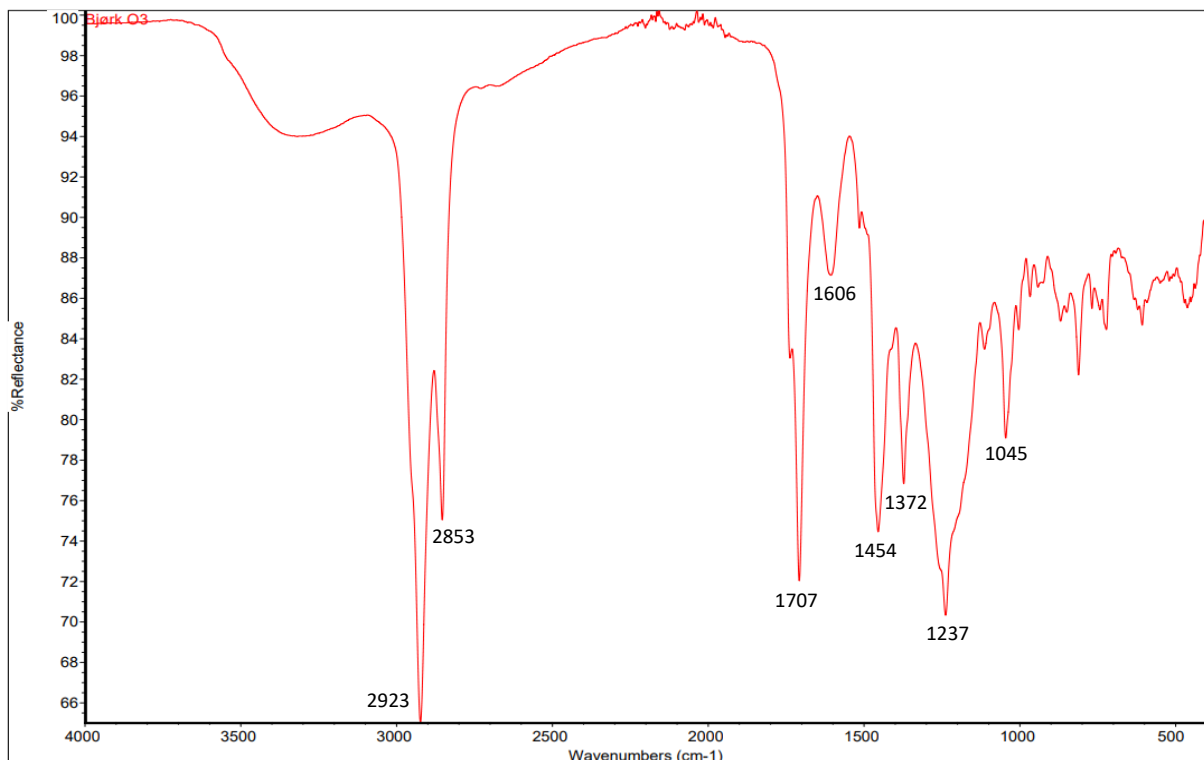
Figur 5.23: Veid regresjonskoeffisient plott med koksutbytte som avhengig variabel.



Figur 5.24: Biplot for bjørkebark forsøkene der alle variablene, inkludert H/C- og O/C-forhold, er tatt med

5.4.2 IR-analyse

IR-spekter for oljen fra forsøk B.3 er vist i figur 5.25, som et representativt spekter for alle oljene. Den mest dominerende toppen i spekteret er den ved 2923 og 2853 cm^{-1} som er typisk for sp^3 C – H strekk. Ved 1707 cm^{-1} er det en topp som er typisk for C = O, mens en topp for C – O kan finnes på 1237 cm^{-1} , med en tilhørende topp på 1045 cm^{-1} . C = C aromatisk strekk kan finnes på 1606 og 1454 cm^{-1} . Ved 3300 cm^{-1} er det et bånd som er typisk for O – H.



Figur 5.25: IR-spekter av bio-oljen fra forsøk B.3

5.4.3 GC-MS-analyse

Tabell 5.10 under viser oversikt over mulige forbindelser fra GC-MS-analysen av de silylerte oljene. I tabellen er det tatt utgangspunkt i spekteret for oljen fra B.2 (se Appendix C for kromatogrammer til alle oljene). Forbindelsene som er tatt med er de som har høyest %-korrespondanse med standardspektrum og tilhører de største toppene, med unntak av forbindelse 17 som ble tatt med til tross for å ha lav %-korrespondanse da den er den nest største toppen i alle GC-MS-spektrene.

Tabell 5.10: Strukturer funnet i GC-MS-spekteret til de silylerte bio-oljene

Ret. tid		Navn	Areal	M ⁺	%
6.420	(1)	Trifluoroacetamidin	0.588	256	78.5
10.915	(2)	Guaiacol	0.752	196	93.4
11.660	(3)	Glyserol	1.210	308	83.2
12.242	(4)	Pyrokatekol	2.061	254	97.9
13.262	(5)	Vanillin	1.921	224	46.1
14.144	(6)	2-hydroksyfenetyl alkohol	2.256	282	45.2
15.725	(7)	Heksadekan (IS)	15.392	226	53.8
18.736	(8)	Dihydroferulinsyre	0.665	340	93.9
19.118	(9)	Hydrokaffeinsyre	1.190	398	98.6
21.593	(10)	Oleamid	2.528	353	92.9
22.189	(11)	Linolsyre	3.418	352	43.3
22.334	(12)	1-monopalmitin	1.480	474	92.5
23.147	(13)	Eicosa-5,8,11-trienoisk syre	8.267	414	30.2
23.242	(14)	Glyserol monostearat	1.223	502	93.9
23.609	(15)	2-hydroksysebasinsyre	8.519	434	76.4
24.520	(16)	A-Neoooleana-3(5),12-dien	1.429	408	64.2
26.413	(17)	1,10-bis(9-borabisyklonon-9-yl)-dekan	32.644	382	33.5
26.944	(18)	Betulin	1.667	442	44.5

5.4.4 Elementanalyse

Tabell 5.11 og 5.12 viser resultatene fra elementanalysen. Verdier for oksygen ble beregnet på antagelsen at det utgjorde resten av vektprosenten. Verdiene i tabell 5.12 er beregnet basert på verdiene i tabell 5.11.

Tabell 5.11: Resultatene fra elementanalysen av LtL-oljer fra bjørkebark

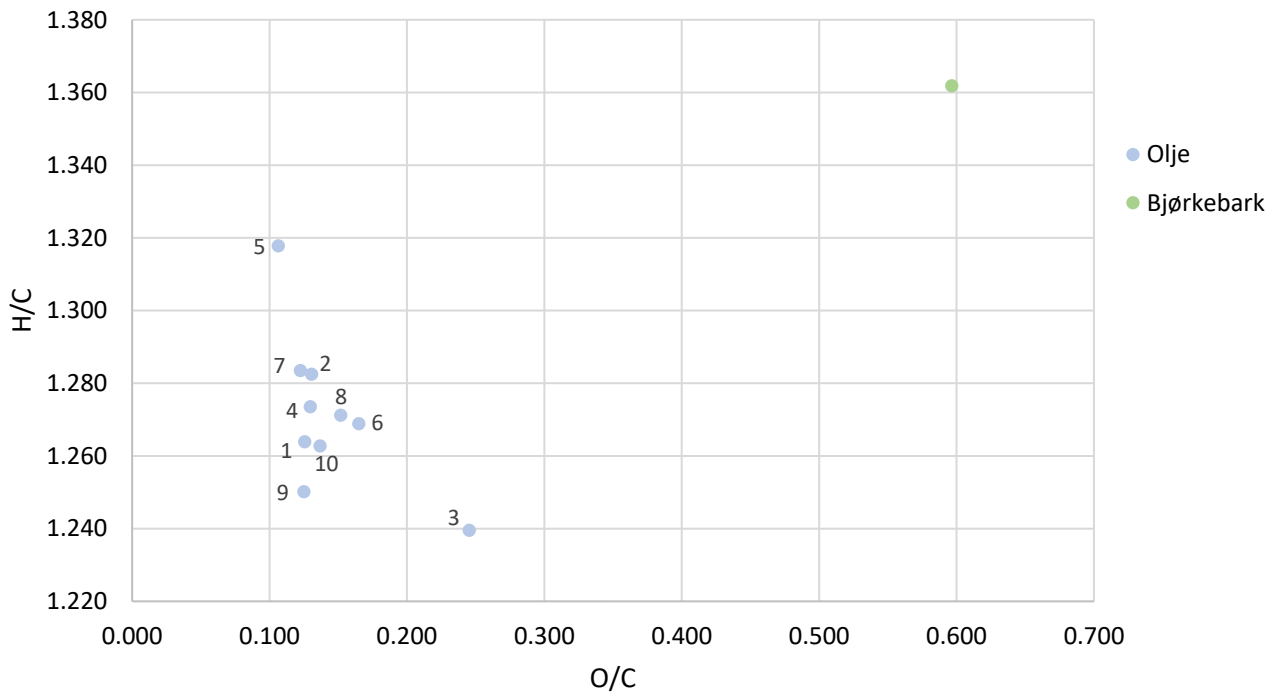
Forsøk*	Betingelser	Vekt	N (w%)	C (w%)	H (w%)	S (w%)	O (w%)
B.O.1	330-4-3.5	6.500	0.967	77.633	8.234	0.169	12.997
B.O.2	300-2-2	5.014	1.090	77.055	8.293	0.144	13.418
B.O.3	360-2-2	7.603	0.887	69.211	7.200	0.079	22.624
B.O.4	300-8-2	8.639	0.770	77.485	8.281	0.069	13.395
B.O.5	360-8-2	8.345	0.610	79.296	8.769	0.075	11.250
B.O.6	300-2-5	6.109	0.965	74.606	7.944	0.079	16.406
B.O.7	360-2-5	4.835	1.103	77.724	8.372	0.116	12.685
B.O.8	300-8-5	7.363	0.810	75.727	8.079	0.070	15.315
B.O.9	360-8-5	5.941	0.956	77.806	8.163	0.106	12.970
B.O.10	330-4-3.5	7.064	0.698	77.013	8.161	0.092	14.036
B.K.1	330-4-3.5	5.457	0.300	57.150	6.116	0.115	36.319
B.K.2	300-2-2	6.632	0.432	69.327	6.982	0.110	23.148
B.K.3	360-2-2	7.764	0.656	61.061	4.941	0.070	33.272
B.K.4	300-8-2	6.035	0.222	69.364	7.724	0.128	22.562
B.K.5	360-8-2	3.288	0.301	26.575	7.923	-0.004	65.205
B.K.6	300-2-5	7.455	0.406	55.369	5.094	0.133	38.999
B.K.7	360-2-5	6.509	0.266	45.177	5.257	0.113	49.188
B.K.8	300-8-5	5.738	0.333	59.701	6.975	0.138	32.852
B.K.9	360-8-5	6.658	0.239	42.379	4.214	0.025	53.142
B.K.10	330-4-3.5	8.640	0.322	51.579	5.696	0.108	42.295
Bjørkebark		7.420	0.535	52.053	5.949	0.096	41.367

*O står for olje, K står for koks

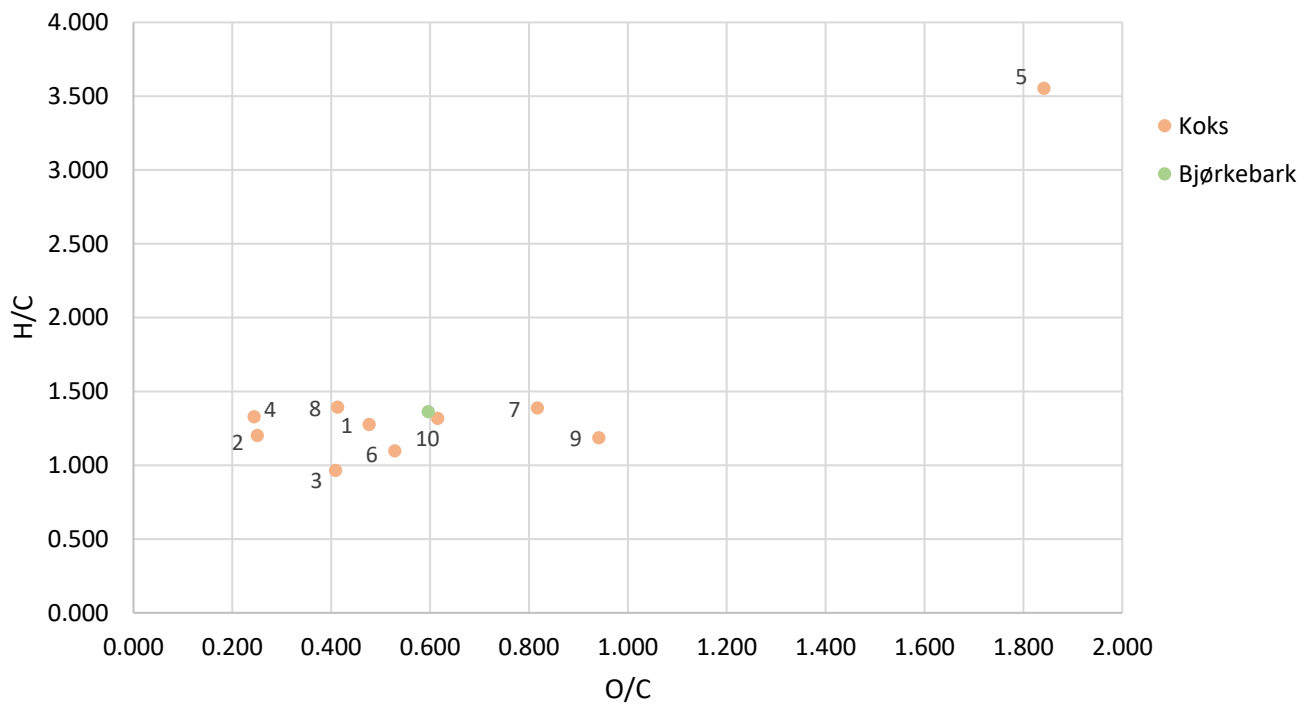
Tabell 5.12: Beregning av H/C- og O/C-forholdene for oljene og koksen fra bjørkebark

Forsøk	Betingelser	H (mol)	C (mol)	O (mol)	H/C- forhold	O/C- forhold
B.O.1	330-4-3.5	0.531	0.420	0.0528	1.264	0.126
B.O.2	300-2-2	0.413	0.322	0.0420	1.282	0.131
B.O.3	360-2-2	0.543	0.438	0.1075	1.240	0.245
B.O.4	300-8-2	0.710	0.557	0.0723	1.274	0.130
B.O.5	360-8-2	0.726	0.551	0.0587	1.318	0.107
B.O.6	300-2-5	0.481	0.379	0.0626	1.269	0.165
B.O.7	360-2-5	0.402	0.313	0.0383	1.283	0.123
B.O.8	300-8-5	0.590	0.464	0.0705	1.271	0.152
B.O.9	360-8-5	0.481	0.385	0.0482	1.250	0.125
B.O.10	330-4-3.5	0.572	0.453	0.0620	1.263	0.137
B.K.1	330-4-3.5	0.331	0.260	0.1239	1.275	0.477
B.K.2	300-2-2	0.459	0.383	0.0960	1.200	0.251
B.K.3	360-2-2	0.381	0.395	0.1615	0.964	0.409
B.K.4	300-8-2	0.462	0.349	0.0851	1.327	0.244
B.K.5	360-8-2	0.258	0.073	0.1340	3.553	1.842
B.K.6	300-2-5	0.377	0.344	0.1817	1.096	0.529
B.K.7	360-2-5	0.339	0.245	0.2001	1.387	0.817
B.K.8	300-8-5	0.397	0.285	0.1178	1.392	0.413
B.K.9	360-8-5	0.278	0.235	0.2211	1.185	0.941
B.K.10	330-4-3.5	0.488	0.371	0.2284	1.316	0.616
Bjørkebark		0.438	0.322	0.1918	1.362	0.597

I figur 5.27 og 5.28 under er det laget Van-Krevelen plot fra resultatene i elementanalysen som viser mengden hydrogen og oksygen i forhold til karbon i olje- og koksprøvene, samt i bjørkebark. Elementforholdene er beregnet fra molmengdene til de ulike respektive elementene. Tallene ved siden av hvert punkt representerer hvilke forsøk det var.

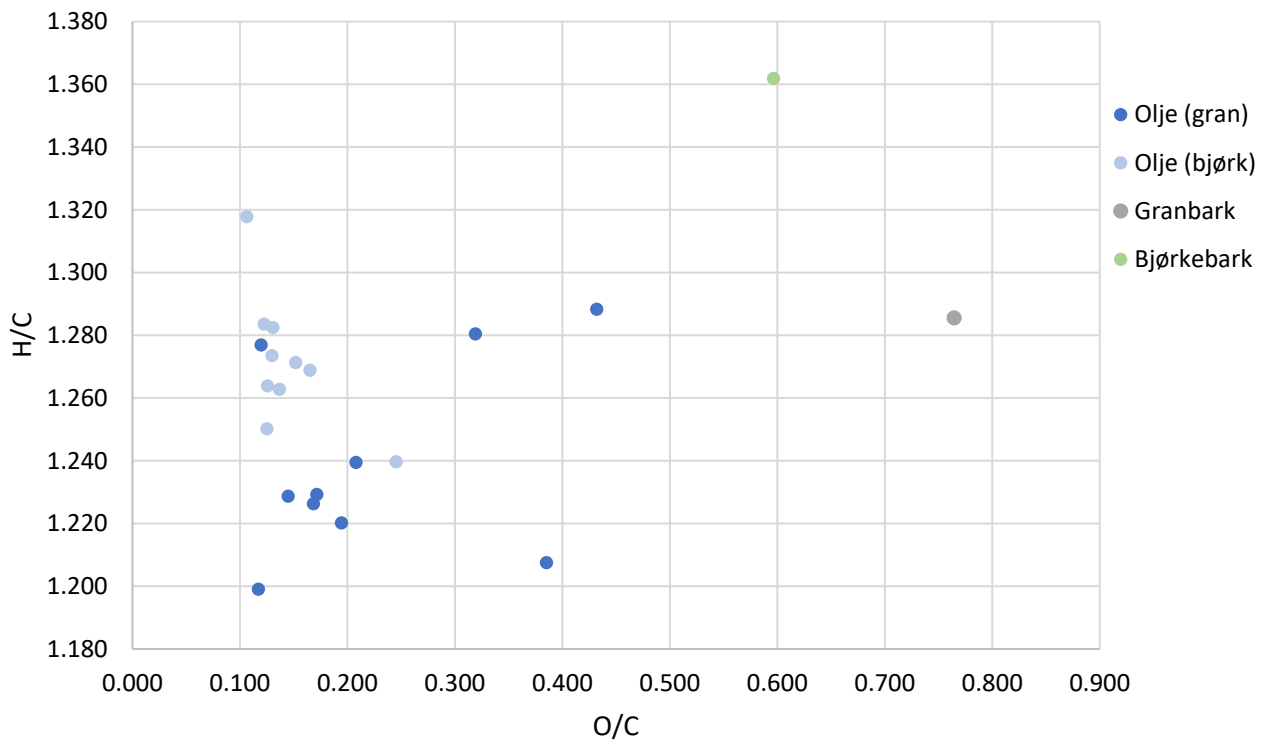


Figur 5.27: Van-Krevelen plot for oljeprøvene og bjørkebark

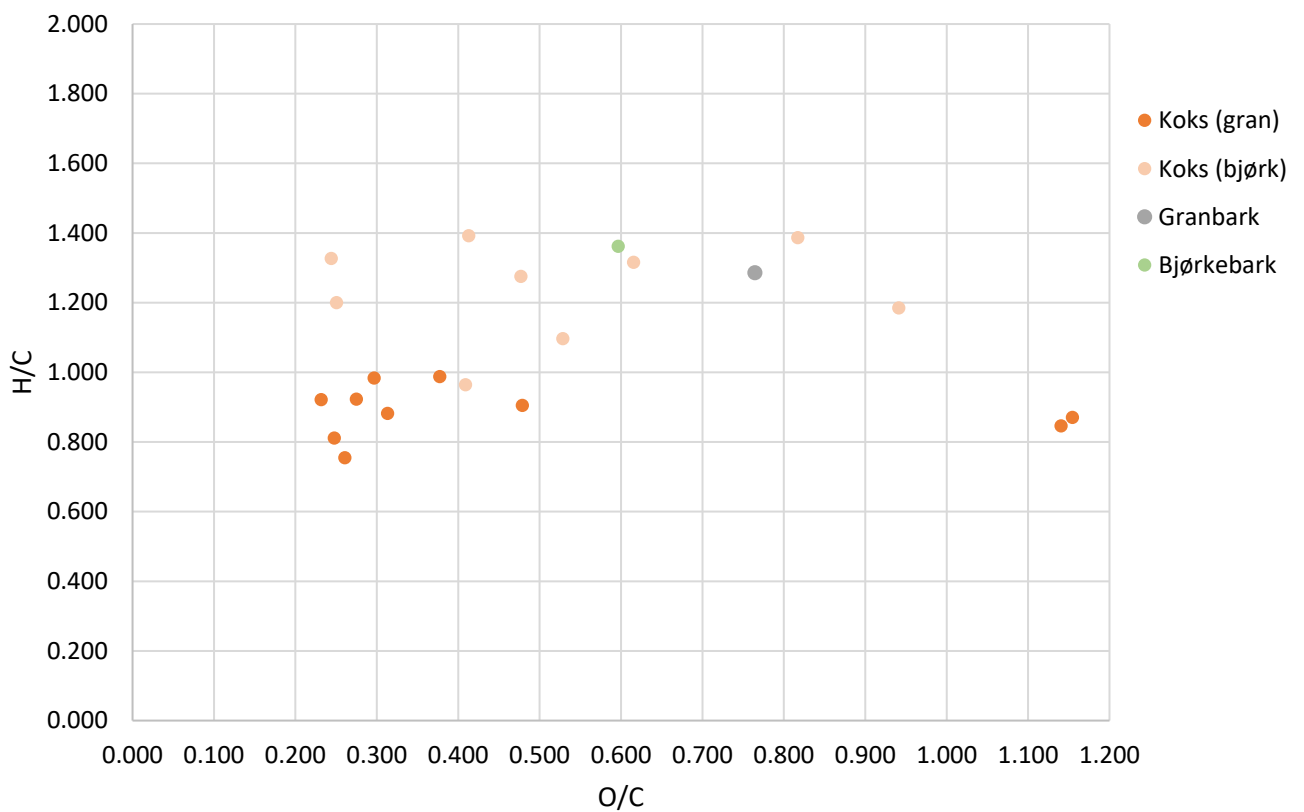


Figur 5.28: Van-Krevelen plot for koksprøvene og bjørkebark

Van-Krevelen plottet i figur 5.29 og 5.30 viser alle oljeprøvene og koksprøvene fra de to pilotforsøkene, samt begge råstoffene, slik at sammenligning blir lettere.



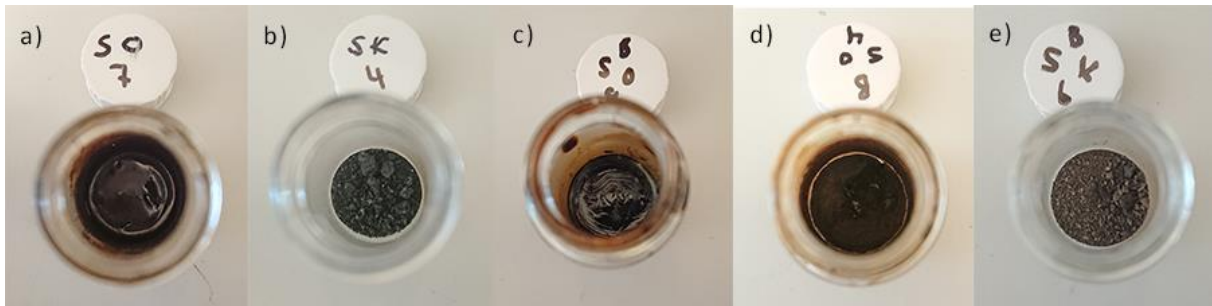
Figur 5.29: Van-Krevelen plot for alle oljeprøvene og råstoffene



Figur 5.30: Van-Krevelen plot for alle koksprøvene og råstoffene

5.5 Bilder av produktene fra pilotseriene til granbark og bjørkebark

Figur 5.31 under viser et visuelt bilde a hvordan oljen og koksen fra omdanningene så ut. a) og b) viser olje og koks fra granbark, mens c) til e) viser olje og koks fra bjørkebark. Fra bilde b) og e) kan det observeres at koksen fra granbark og bjørkebark hadde forskjellige farger. Oljene fra granbark hadde generelt lavere viskositet, mens de fleste oljene fra bjørkebark hadde mye høyere viskositet, med unntak av noen oljer (bilde c) som hadde lignende viskositet til granbark oljene.



Figur 5.31: Bilder av oljene og koksen fra begge pilotseriene

6. Diskusjon

6.1 Ekstraksjon av granbark

GC-MS-analyse av ekstraktet fra granbark viste at det inneholdt en rekke ulike forbindelser. Blant annet ble det identifisert en rekke ulike terpener og terpenoider (modifiserte terpener med flere funksjonelle grupper), inkludert både mono-, sesqui- og diterpenoider. Palmitinsyre (heksadekansyre), som er en voks og den vanligste mettede fettsyren i dyr og planter, ble identifisert. Denne voksen brukes blant annet i produksjon av prosessert mat, såper og kosmetikk.^[87] En form av vitamin A (retinol) ble identifisert. Slike forbindelser kan brukes som legemidler, da de har en rekke ulike effekter på blant annet immunsystemet, fosterutvikling, celledeling og celledødning.^[88] De tre forbindelsene som gav størst toppen i GC-spekteret og som det indikeres at er mest av i ekstraktet er:

1. β -Pimarinsyre, [1R-(1a,4ab,4ba,10aa)]-1,2,3,4,4a,4b,5,9,10,10a-dekahydro-1,4a-dimetyl-7-(1-metyletyl)-1-fenantrenkarboksylsyre
2. Tunbergol, (2E,7E,11E)-1,7,11-trimetyl-4-propan-2-ylcyclootetradeca-2,7,11-trien-1-ol
3. Dehydroabietisk syre, (1R)-1,4abeta-dimetyl-7-isopropyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydrofenantren-1-alfakarboksylsyre

Alle disse forbindelsene er diterpenoider. β -Pimarinsyre er en abietan diterpen harpiks syre. Generelt har abietan harpiks syrer ulike biologiske egenskaper, blant annet antibakteriell, kardiovaskulær og antioksidant egenskaper.^[89] β -Pimarinsyre er og et viktig industrielt intermediat, da dens Diels-Alder reaksjonsprodukter kan brukes som printer blekk, lim, overflatebehandling og mykner.^[90] Tunbergol er en makrosyklisk diterpenoid alkohol, som er cytotoxisk og hemmer nitrogenmonoksid produksjon.^[91] Dehydroabietisk syre er og en abietan harpiks syre som har en viktig rolle som metabolitt og allergen.^[92] Den har blitt vist å ha hemningsegenskaper og antibakterielle egenskaper.^[93]

6.2 LtL-omdanning av granbark

Fra resultatene i tabell 5.3 og figur 5.2 er en trend med at forsøkene gjort ved høyere volum reaksjonsmedium gir større oljeutbytter. De forsøkene som gav størst utbytte var G.7 (45.7 %) og G.9 (43.7 %). Begge disse var utført med høyere temperaturer, noe som indikerer at ikke bare høyt volum, men og høy temperatur gir høyere utbytte av oljen. Fra både tabell 5.3 og figur 5.2 kommer det fram at olje- og koksutbyttet er negativt korrelert, da forsøk som gav høye oljeutbytter gav lave koksutbytter og omvendt.

Eksperimentene utført med høyere temperatur og volum gav et nytt maksimum oljeutbytte ved forsøk G.13 (63.9 %). Dette bygger opp under det som ble funnet i den opprinnelige pilotserien med at høyere volum og temperatur gir høyere oljeutbytter og indikerer at de optimale tilstandene for omdanning av granbark i en 25 mL reaktor ligger omkring 360 °C og 7 mL reaksjonsmedium.

Om resultatene fra tabell 5.3 sammenlignes med verdier for oljeutbytter fra tidligere LtL-omdanninger utført av Løhre et al. (2017, 2016) og Kleinert et al. (2008) med isolert lignin som råstoff, gir granbark generelt mye lavere utbytter enn isolert lignin. Dette har blant annet å gjøre med renheten til ligninet brukt, da renere lignin gir høye utbytter.^[18, 76] Lignin innesluttet i bark vil naturligvis være mindre ren enn isolert lignin, så dette er en grunn til at utbyttet er lavere for bark som råstoff. Bark har også en kompleks kjemisk sammensetning sammenlignet med isolert lignin, samt at ligninet vil være bundet sammen med cellulose og hemicellulose, noe som vil gjøre at det vil være vanskeligere å bryte ned og omdanne ligninet til olje.

Det ble gjort flere paralleller av G.7 og G.9 for å se om prosedyren kunne reproduseres. To av parallellene fra disse forsøkene gav oljeutbytter som var innenfor 0.5 % av hverandre for både G.7 og G.9, så disse ble derfor reprodusert. Standardavvik mellom parallellene ble 0.60 for G.7 og 4.36 for G.9. Grunnen til at standardavviket for parallellene til forsøk G.9 var så høy var fordi G.9.1 gav et lavere utbytte enn G.9 og G.9.2. Det mistenkes at ikke all oljen ble hentet ut under opparbeidingen av dette forsøket, og at dette utbyttet i realiteten skulle vært høyere og da nærmere de andre utbyttene.

6.2.1 Analyse av resultatene i Sirius

Fra det predikerte vs. målte plottet for oljeutbytte i figur 5.3 kommer det fram at forsøkene gjort ved høyere volum er plassert høyere oppe og da er predikert å gi høyere utbytter. Dette indikerer at volum er den viktigste variabelen for oljeutbytte. Dette kan også sees fra ligningen fra regresjonsanalysen, der volum har den høyeste faktoren på 0.80, etterfulgt av temperatur som har en faktor på 0.44. Faktoren foran tid er helt nede på 0.05, noe som viser at tid ikke har stor signifikans i det hele tatt for oljeutbytte. Dette vises og visuelt i det veide regresjonskoeffisient plottet i figur 5.4.

Fra det predikerte vs. målte plottet for koksutbyttet i figur 5.6 kommer det fram at det er lavere temperaturer som gir de høyeste koksutbyttene. Dette er forventet, siden koksen vil inneholde ureagert bark, noe det vil være mer av i forsøkene utført med lavere temperatur, da reaksjonshastigheten er proporsjonal med temperaturen.

Følgende korrelasjoner kommer fram fra biplottet gjort med alle variablene i figur 5.5: Oljeutbytte er positivt korrelert med volumet, mens koksutbyttet er negativt korrelert med volumet. Dette indikerer at høyere volum reaksjonsmedium gir høyere oljeutbytte og lavere koksutbytter. Oljeutbytte og koksutbyttet er negativt korrelert, noe som illustrerer hvordan høyt oljeutbytte reduserer kapasiteten for produksjon, og da utbytte, av koks og andre ureagerte forbindelser som eventuelt er til stede i koksen.

Ut ifra det som kom fram i figurene diskutert over, ble det utført tre forsøk til med høyere temperaturer og volum for å se om dette ville gi enda høyere oljeutbytter. Bare ett av de tre forsøkene utført gav oljeutbytte som var høyere enn det som allerede var oppnådd. Dette var forsøk G.13, som var utført på det høyeste volum, noe som igjen understreker viktigheten til volum for oljeutbytte. Det ble laget en ny modell for pilotserien der disse forsøkene ble

inkludert. Det predikerte vs. målte plottet for denne modellen (figur 5.8) viser en høyere korrelasjonskoeffisient, noe som indikerer at modellen har blitt forbedret ved at det er en sterkere korrelasjon mellom variablene og oljeutbytte. Det observeres og en positiv korrelasjon mellom oljeutbytte og temperatur i denne modellen (figur 5.10). Det predikerte vs. målte plottet for koksutbytte i figur 5.11 har og en høyere korrelasjonskoeffisient i denne modellen, noe som er forventet da alle tre forsøkene gav lave koksutbytter og bidrar positivt til modellen med disse dataene.

Fra biplottet i figur 5.13 kommer det fram at det er en positiv korrelasjon mellom H/C- og O/C-forholdene, noe som uforventet, da HDO prosesser gir negativ korrelasjon mellom disse. Det observeres en negativ korrelasjon mellom H/C- og O/C-forholdene med oljeutbytte, noe som indikerer at høye oljeutbytter gir lavere H/C- og O/C-forhold.

6.2.2 GC-MS-analyse

Når GC-kromatogrammene ble studert, ble alle forbindelsene identifisert basert på et søk i NIST. Et slikt søk baserer seg på treffsikkerhet for de ulike forbindelsene i forhold til databasen, og kan lett bli preget av støy. Underveis er det derfor gjort raske vurderinger på om MS-spekteret til den ukjente forbindelsen har høy nok treffsikkerhet og stemmer overens med spekteret fra NIST. Ved flere topper hadde ikke den foreslåtte forbindelsen høy nok treffsikkerhet til at den kunne bli identifisert med sikkerhet, så forbindelsene til disse toppene er derfor ikke tatt med i tabell 5.4. Det kan også hende at forbindelsene er blitt identifisert feil under den personlige vurderingen eller av NIST, men de oppgitte forbindelsene vil fremdeles gi en indikasjon på hvilke strukturer disse forbindelsene kan ligne på, da fragmenteringsmønsteret for mange av forbindelsene var veldig lik de fra databasen.

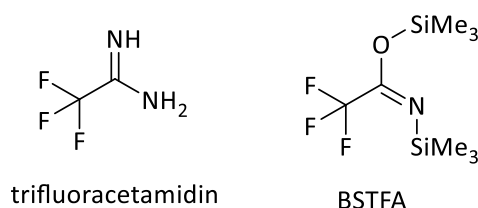
GC-MS-spekteret for løsemiddelet viser at det er noen få forurensninger til stede i spekteret da det er noen småtopper til stede. Den største toppen tilhører butylert hydroksytoluen (BHT), som er forventet å finne. Dette er fordi løsemiddelet som ble brukt under laging av oljene inneholder 10 % THF, som igjen inneholder en liten mengde BHT som stabilisator. Denne forbindelsen dukker og opp i spekteret til LtL-oljene, noe som ikke er overaskende. BHT har nemlig et høyere kokepunkt enn THF og EtOAc og vil derfor ikke fordampe vekk under rotavaportrippet i opparbeidingen.

Fra GC-MS-spekteret i figur 5.15 kommer det fram at LtL-oljen inneholder en rekke ulike forbindelser, inkludert fenoler, alkoholer, syrer, alifatiske forbindelser og amidiner, der alifatiske forbindelser og fenoler utgjør størsteparten av de identifiserte forbindelsene. Disse resultatene stemmer godt overens med hva som har blitt funnet i tidligere LtL-rapporter, der alifatiske forbindelser og fenoler gjentakende er de forbindelsene det finnes mest av i LtL-oljen. ^[24, 73, 76] Resultatene stemmer og overens med figur 1.13, som viser at fenoler og alifatiske forbindelsene er de forventede produktene fra LtL-prosessen generelt.

Fenolene er et resultat av dekomponering av ligninpolymerene, samt ulike substitusjons- og radikalreaksjoner. Substitueringen på fenolene består for det meste av mindre alkylgrupper og hydroksylgrupper. Det er ingen metoksygrupper til stede i fenolene, til tross for at disse er

til stede i lignin. Dette fører til lavere oksygeninnhold i LtL-oljene og demonstrerer hvor effektiv HDO er.^[24] Både fenoler og alkylfenoler er stoffer som har flere bruksområder. Alkylfenoler kan brukes som antioksidanter i diesel, mens fenoler kan ha en positiv effekt på kvaliteten til drivstoff da disse forbindelsene kan øke oktantallet i drivstoffet.^[24, 76]

Den største toppen i stort sett alle kromatogrammene (Appendix C) tilhører pyrokatekol (17.8 %), etterfulgt av 4-metylkatekol (8.1 %) og dehydroabietisk syre (5.5 %). De nest største toppene tilhørte egentlig trifluoracetamidin og BHT, men disse er forbindelser som ikke kommer fra LtL-omdanningen. Trifluoracetamidin er mest sannsynligvis er derivat fra BSTFA og ble dannet under silyleringen av biooljene, da disse to forbindelsene har lignende strukturer (figur 6.1), mens BHT stammer fra løsemiddelet, som nevnt tidligere.



Figur 6.1: Strukturene til trifluoracetamidin og BSTFA

6.2.3 IR-analyse

LtL-oljene som dannes vil ha en kompleks sammensetning av forbindelser bestående av ulike funksjonelle grupper. Disse funksjonelle gruppene vil gi opphav til ulike absorpsjonsmønstre og vil derfor kunne gi et generelt bilde på hvilke funksjonelle grupper som er til stede i oljene.

Det mest dominerende båndet i IR-spektre generelt er som oftest C = O båndet, som ligger mellom 1680-1740 cm^{-1} . Dette båndet kan finnes igjen i spektrene til alle LtL-oljene, og ligger på rundt 1700 cm^{-1} . Denne verdien er vanlig for karboksylsyrer og ketoner. Aldehyder, estere og anhydrider har typisk høyere bølgetall, mens amider har lavere bølgetall på mellom 1680-1630 cm^{-1} .

Selv om C = O båndet er til stede i alle spektrene, er det ikke det mest dominerende båndet. Det mest dominerende båndet i stort sett alle spektrene er å finne rundt 1200 cm^{-1} , som er typisk for C – O. Dette båndet kan tilhøre både alkoholer, syrer, etere og estere. Ut av disse er det alkoholer, estere og karboksylsyrer som har blitt påvist i GC-MS-analysen. Fenoler har og et bånd ved 1220 cm^{-1} og kan derfor også tilhøre dette båndet. Dette bekreftes av GC-MS-analysen, da den viste at LtL-oljene inneholdt flere ulike typer fenoler. Det faktum at LtL-oljene inneholder så mange ulike typer fenoler kan forklare hvorfor C – O båndet er det sterkeste.

Det brede båndet rundt 3300 cm^{-1} er typisk for O – H grupper. Slike bånd kan ligge fra 3600 cm^{-1} og helt ned til 2400 cm^{-1} , basert på om O – H gruppen er fri eller bundet, enten via H-bindinger eller i en karboksylsyrergruppe. Et bånd mot den lavere delen av intervallet er typisk for en O – H gruppe som er bundet i en karboksylsyre. Slike bånd er veldig brede, og overlapper med C – H båndene rundt 3000 cm^{-1} og flater ikke ut før 2400 cm^{-1} . Dette er tilfellet

for alle O – H båndene i spektrene til LtL-oljene. Denne observasjonen, sammen med C = O båndet på 1704 cm⁻¹ gir en sterk indikasjon på at det er karboksylsyrer til stede i oljene. Det faktum at det er karboksylsyrer til stede kan bety at det er rester av maursyre igjen i produktet, men det kan ikke sies noe sikkert om dette da LtL-oljene inneholdt flere forbindelser med karboksylsyregrupper.

Et bånd for C = C strekk kan observeres rundt 1600 cm⁻¹. Et slikt bånd kan tilhøre både aromatiske og alifatiske forbindelser. Aromatiske forbindelser har i tillegg et C = C bånd rundt 1450 cm⁻¹, noe som kan finnes i alle spektrene. Det er derimot ikke noe bånd for C – H aromatisk strekk, men dette er mest sannsynligvis fordi disse båndene ikke er så sterke og blir overskygget av O – H båndet og sp³ C – H strekk båndet, som er å finne rundt 2900 cm⁻¹.

Ved 1373 cm⁻¹ er det et bånd som kan gi indikasjoner til C – N strekk, noe som stemmer overens med at det er blitt funnet et amidin i GC-MS-analysen. Det er derimot ikke noe N–H strekk til stede i spektrene, men det er mest sannsynligvis fordi O – H båndet overskygger dette.

IR-spektrene for alle LtL-oljene var for det meste helt lik, med intensitet av noen bånd som eneste variasjon. Spesielt sp³ C – H strekk viser tydelige variasjoner, og det kan observeres en trend med at dette båndet har større intensitet for forsøkene utført ved høyere temperaturer (G.3, G.5, G.7, G.9). Dette kan indikere at de ulike reaksjonsbetingelsene påvirker sammensetningen til LtL-oljene.

6.2.4 Elementanalyse

Van Krevelen plottet i figur 5.16 viser en tydelig reduksjon i oksygeninnhold for LtL-oljene sammenlignet med granbark. Dette er et tydelig tegn på at deoksygenering har foregått for alle oljene. Mesteparten av oksygenet frigjøres sannsynligvis som gass (CO og CO₂) og vann, mens noe blir igjen i koksen. Det observeres ikke en stor økning i hydrogeninnholdet, men H/C-forholdet er innenfor det som er forventet for LtL-oljene. Dette kan være fordi bark har høyere innhold av hydrogen enn ren lignin, noe som gjør at forskjellen mellom H/C-forholdet fra bark til LtL-oljene vil bli mindre enn den hadde blitt for ren lignin.

Mange av LtL-oljene har O/C-forhold mellom 0.1 og 0.2, noe som stemmer godt overens med typiske verdier for LtL-oljer i figur 1.12, da LtL-oljer generelt gir lavere O/C-forhold enn for eksempel pyrolyseoljer, som har O/C-forhold mellom 0.6 og 0.7. Noen av LtL-oljene som ble laget ved lavere temperaturer og tid (G.2, G.6 og G.10) har derimot O/C-forhold som er høyere enn det som er forventet for LtL-oljer. Dette kan indikere at HDO krever høyere temperaturer over lengre tid for å skje effektivt. Fra tabell 5.3 kan det også observeres at forsøk G.2 og G.6 har lavere gassutbytte enn de andre forsøkene. Lavere gassutbytte vil føre til mindre utslipp av oksygen i form av CO₂, noe som kan forklare hvorfor oksygeninnholdet i disse prøvene er høye. Det er en generell trend med at LtL-oljene laget ved lavere temperaturer har høyere O/C-forhold enn de laget ved høyere temperaturer, noe som understreker at HDO ikke er like effektiv på lave temperaturer.

Det kan skje at ligninet i barken ikke blir fullstendig omdannet. Dette vil kunne sees på koksmengden, da rester av ureagert lignin vil legge seg i den faste fasen og øke koksutbytte. Dette øker oksygen- og hydrogeninnholdet i koksen og gir høyere O/C- og H/C-forhold. Det er større sannsynlighet for å finne ligninrester i koksen fra forsøk G.2 og G.6, da begge disse gav høye koksutbytter. O/C-forholdene til disse to prøvene kan derfor være høyere enn de i realiteten er.

Koksprøvene fra forsøk G.7 og G.9 gav unormalt høye verdier for O/C- og H/C-forholdene, noe som kan tyde på at noe kan ha gått galt under analysering av prøvene eller at det kan ha vært noen urenheter til stede som påvirket resultatet. Generelt gav koksprøvene lavere H/C-forhold og høyere O/C-forhold enn oljene. Dette bygger opp under det som ble nevnt tidligere om at oksygenet som ikke blir frigjort som gass blir sittende igjen i koksen.

6.3 Ekstraksjon av bjørkebark

GC-MS-analyse av ekstraktet fra bjørkebark med heksan som løsemiddel viste at det inneholdt for det meste bare alifatiske forbindelser, med en aromatisk forbindelse. Forbindelsene som tilhørte de tre største toppene var:

1. α -Bergamoten, IUPAC navn: 2,6-dimetyl-6-(4-metylpent-3-enyl)bisyklohept-2-ene
2. α -Santalen, IUPAC navn: 1,7-dimetyl-7-(4-metylpent-3-enyl)trisykloheptan
3. Heptadekan

α -Bergamoten er en sesquiterpen som har rolle som en plante metabolitt og utgjør en volatil oljekomponent i planter.^[94] For bruksområdet har den blitt brukt i folkemedisin mot kronisk inflammatoriske tilsander i innvollene, samt mot diare og vevforstyrrelser.^[95] α -Santalen er også en sesquiterpen som brukes som smakstilsetning, surfraktant, emulgator, og startmateriale til santalol, som er en viktig ingrediens i parfymier.^[96, 97] I likhet med mange sesquiterpener er det økonomiske vanskeligheter ved å produsere α -Santalen fra plante-ekstrakter og utbyttene er ofte lave, noe som gjør at ekstraksjon av planter gjerne ikke er den ideelle metoden for å produsere α -Santalen.^[98] Heptadekan er en rettkjedet alkan og har en rolle som plantemetabolitt og volatil oljekomponent.^[99] Forskning har vist at den kan blokkere *de novo* syntesen av fettsyrer *in vitro* og at den demper en rekke oksidativ-stress relaterte sykdommer.^[100, 101]

Forbindelsene funnet i denne ekstraksjonen stemmer overens med forskning som har blitt utført tidligere av Westson og Smith (2012), der det ble funnet at α -Bergamoten og α -Santalen var hovedforbindelsene i den indre delen av bjørkebark.^[102]

6.4 LtL-omdanning av bjørkebark

Sammenlignet med granbark, gir LtL-oljene fra bjørkebark generelt høyere oljeutbytter på over 50 % i hvert forsøk, mens koksutbyttene forblir lave på opptil 20 %. Det lave koksutbytte er forventet, da olje- og koksutbyttene er motsatt korrelert. Forsøket som gav høyest oljeutbytte var B.7, på 91.5 %, noe som var unormalt høyere enn hva de andre forsøkene gav. I tillegg hadde dette forsøket massegjennvinning på over 100 %. Dette kan skyldes at ikke alt løsemiddelet ble dampet vekk fra oljen eller at det var forurensninger til stede i koksen som

gav et for høyt tall for koksutbytte da koksen ble veid. Det ble utført to paralleller til av forsøk B.7, som begge gav mye lavere utbytter på 65.1 og 75.0 %. Dette understreker at noe var galt med den første utførelsen av forsøk B.7.

Det faktum at det er så stor variasjon mellom parallellene til B.7 betyr at resultatene fra pilotserien ikke ble reproduisert. Det er fremdeles forsøk B.7.2 som har det høyeste utbyttet. B.7.1 har derimot et utbytte som er lavere enn både B.2, B.4, B.5, B.8 og B.10, så det er usikkerhet rundt hvorvidt reaksjonstilstandene til forsøk B.7 faktisk er de som gir høyest oljeutbytte.

Om forsøk B.1 og B.10 sammenlignes, sees det at disse to også har ulike oljebytter, til tross for at de skulle ha blitt gjort ved like reaksjonsbetingelser. En forklaring på dette kan være at det under forsøk B.1 ble tilsatt litt for mye vann/maursyre blanding, da stempelet til finpipetten ble presset helt ned under tilsetningen, noe den ikke skal. Dette kan påvirke oljeutbytte.

Forsøk B.6 gav et unormalt lavt oljeutbytte på 25 %. Det var mistenkt at det var noe forurensninger til stede da forsøket ble utført, da en annen reaktor enn den som vanligvis brukes ble brukt og vannfasen var lilla, noe den ikke har vært i de andre forsøkene. Det var også blitt tilsatt litt for mye reaksjonsmedium. Dette forsøket ble derfor gjort på nytt, og gav da oljeutbytte på 54 %, noe som understreker at det var noe galt med forsøket første gangen det ble utført. Begge forsøket gav relativt høyt koksutbytte sammenlignet med de andre forsøkene, noe som kan sees i figur 5.18.

I motsetning til LtL-oljene fra granbark, observeres det ikke noe tydelig sammenheng mellom reaksjonsbetingelsene og oljeutbyttene basert på figur 5.18, noe som indikerer at bjørkebark ikke er like avhengig av reaksjonsbetingelsene som granbark.

6.4.1 Analyse av resultatene i Sirius

Den første utførelsen av forsøk B.6 og B.7 er ikke tatt med i denne analysen, da de hadde unormalt lave og høye oljeutbytter og blir sett på som en uteliggere.

Fra det predikerte vs. målte plottet for oljeutbytte i figur 5.19 kommer det fram at det ikke er sterk korrelasjon mellom reaksjonsbetingelsene og oljeutbytte. Dette kan sees ut ifra korrelasjonskoeffisienten, som ideelt skal være nærmest mulig 1, men som i dette tilfellet ligger på 0.291. Det er heller ikke noe synlige trender fra figuren i forhold til om noen reaksjonsbetingelser gir høyere utbytte, da de ulike reaksjonsbetingelsene er spedt jevnt utover.

Fra det veide regresjonskoeffisient plottet i figur 5.20 kommer det fram at det er tid som er den viktigste faktoren for oljeutbytte, mens temperatur og volum er lite signifikant. Dette kan og sees fra ligningen til regresjonsanalysen, der tid har den høyeste faktoren på 0.26, mens temperatur og volum har faktorer på 0.03 og 0.07 og er derfor ikke signifikante i det hele tatt. Faktoren for tid er derimot liten sammenlignet med faktoren som ble funnet for volum under regresjonsanalysen av granbark, noe som indikerer at tid og reaksjonsbetingelsene generelt er mindre signifikant for bjørkebark enn granbark.

Fra classification-discrimination plottet i figur 5.21 kommer det fram at olje- og koksbytter er negativt korrelert, noe som er forventet. Det er og en positiv korrelasjon mellom oljeutbytte og tid variabelen, noe som stemmer overens med regresjonsanalysen.

Fra det predikert vs. målte plottet for koksutbyttet i figur 5.22 kommer det fram at det er en sterkere korrelasjon mellom variablene og koksutbyttet, da korrelasjonskoeffisienten til dette plottet (0.850) er mye høyere enn til plottet for oljeutbytte. Dette plottet viser og at det er lave temperaturer som gir høye koksutbytter, noe som er forventet. Det veide regresjonskoeffisient plottet i figur 5.23 viser at det er temperatur som er den viktigste faktoren for koksutbytte, noe som også ble funnet for koksutbyttet fra granbark forsøkene. Dette viser at mengden koks dannet generelt er avhengig av reaksjonstemperatur.

Fra biplottet i figur 5.24 kommer det fram at det er en negativ korrelasjon mellom O/C- og H/C-forholdet, noe som er forventet fra HDO-prosesser og bekrefter at HDO har skjedd. Det er en svak positiv korrelasjon mellom oljeutbytte og H/C-forholdet, noe som indikerer at høyere oljeutbytter gir høyere H/C-forhold.

6.4.2 GC-MS-analyse

Under vurderingen av GC-MS-spektrene var det noen av toppene som gav for lav treffsikkerhet i NIST til at de kunne bli identifisert med sikkerhet. Disse forbindelsene er derfor ikke tatt med i tabell 5.10.

LtL-oljene fra bjørkebark inneholder en rekke ulike forbindelser, inkludert fenoler, syrer, alifatiske forbindelser og nitrogeninnholdige forbindelser. Alle spektrene inneholder stort sett de samme forbindelsene, men mengden av disse varierer ut ifra hvilke reaksjonsbetingelser som ble brukt, noe som indikerer at reaksjonsbetingelsene har noe å si for sammensetningen til LtL-oljene. Noen av fenolene til stede er substituert med metoksygrupper (guaiacol, vanillin, dihydroferulinsyre). Dette kan indikere at HDO ikke er like effektiv på bjørkebark lignin. Guaiacol er et av de enkleste dekomponeringsproduktene til lignin, så tilstedeværelse av denne kan tyde på effektiv depolymerisering av ligninpolymeren.

Ut av nitrogenholdige forbindelser observeres oleamid, som er kjent for være en vanlig forurensning ved bruk av plastsprøyter.^[13] Det ble brukt plastsprøyter til filtrering under silylering av LtL-oljene, så det er derfor sannsynlig av oleamid kom inn i oljene etter dette trinnet. Den største toppen i stort sett alle spektrene, utenom den indre standarden heksadekan, er 1,10-bis(9-borabisyklonon-9-yl)-dekan. Dette er ikke en forbindelse som er forventer å få fra LtL-omdanninger, så det kan være en sannsynlighet av dette er en forurensning som har kommet inn i LtL-oljene under et av stegene i opparbeidingen eller under GC-MS-analysen. Ellers tilhører de største toppene i stort sett alle spektrene eicosa-5,8,11-trienoisk syre (8.3 %) og linolsyre (3.4 %).

GC-MS-analysen til løsemiddelet viser noen småtopper utenom BHT, blant annet betulin, som ble funnet i LtL-oljene. Dette kan indikere at noen av LtL-oljen kan ha forurenset løsemiddelet under kjøringen av analysen, da løsemiddelet ble kjørt mellom hver oljeprøve.

Om forbindelsene funnet i LtL-oljene fra bjørkebark og granbark sammenlignes, sees det at de inneholder noen av de samme forbindelsene (glyserol, pyrokatekol, 2-hydroksyfenetyl alkohol, 1-monopalmitin). Ellers er sammensetningen forskjellig, og de største toppene tilhører ulike forbindelser. Dette er ulikt hva som er funnet i tidligere forskning fra Løhre et al. (2016) som fant at LtL-oljer fra gran og bjørk ikke hadde stor variasjon i sammensetningen.^[76] Det ble derimot brukt lignin isolert fra treet og ikke bark som råstoff i denne forskningen, noe som kan indikere at det er større variasjon i den kjemiske sammensetningen til ulike typer bark enn det er for isolert lignin.

6.4.3 IR-analyse

LtL-oljene fra granbark og bjørkebark inneholder mye de samme funksjonelle gruppene, men det er ulik intensitet på disse gruppene, da den kjemiske sammensetningen av oljene er forskjellig.

Det dominerende C = O båndet er å finne på rundt 1700 cm^{-1} i alle spektrene, noe som indikerer karboksylsyrer og ketoner. Flere ulike forbindelser med både keton og karboksylsyre grupper har blitt identifisert via GC-MS, flere enn det ble identifisert i LtL-oljene til granbark, noe som forklarer hvorfor intensiteten til denne toppen er større i disse spektrene enn i spektrene for granbark.

Det mest dominerende båndet er $\text{sp}^3\text{ C} - \text{H}$ strekk på 2923 cm^{-1} med et tilhørende bånd på 2853 cm^{-1} , noe som stemmer overens med GC-MS-analysen, da den viser at LtL-oljene inneholder en rekke ulike voksforbindelser, som alle har lange hydrokarbonkjeder. Rundt 1230 cm^{-1} er det et C – O bånd til stede som kan tilhøre både fenoler, alkoholer, syrer, etere og estere. Alle disse forbindelsene, utenom etere, har blitt påvist under GC-MS-analysen. Det er et lite bånd rundt 1600 cm^{-1} som er typisk for C = C strekk. Det kan og observeres et bånd rundt 1450 cm^{-1} som gir indiksjoner på at C = C strekket er aromatisk. Det er derimot ikke noe C – H aromatisk strekk bånd til stede over 3000 cm^{-1} da dette mest sannsynligvis blir overskygget av det brede O – H båndet observeres rundt 3300 cm^{-1} . O – H båndet overlapper med $\text{sp}^3\text{ C} - \text{H}$ båndene, noe som indikerer O – H i karboksylsyrer. Det er et bånd på 1372 cm^{-1} som kan tilhøre C – N. Det observeres derimot ikke noe C = O amid strekk eller N – H strekk, da disse to mest sannsynlig blir overskygget av C = O keton/karboksylsyre og det brede O – H båndet, henholdsvis. Ifølge IR-analysen er det derfor ikke noen indikasjoner på at det er amider eller aminer til stede i LtL-oljene, selv om det ble identifisert et amid under GC-MS-analysen.

6.4.4 Elementanalyse

Van Krevelen plottet i figur 5.27 viser en tydelig reduksjon i hydrogen- og oksygeninnhold i alle oljeprøvene i forhold til bjørkebark. Selv om hydrogeninnholdet er redusert i forhold til råstoffet, er det innenfor det som er forventet fra LtL-omdanninger (figur 1.13). Dette, sammen med reduksjonen av oksygeninnholdet, indikerer at HDO har skjedd. Grunnen til at hydrogeninnholdet ikke har økt er mest sannsynligvis fordi bjørkebark har et mye høyere innhold av hydrogen en isolert lignin.

I likhet med granbark pilotserien, observeres en trend med at oljeprøvene laget ved lavere temperaturer har høyere oksygeninnhold enn de laget ved høyere temperaturer, noe som understreker at HDO ikke er like effektiv på lavere temperaturer. Et unntak i denne trenden er oljen fra forsøk 3 som ble utført på høy temperatur, og har høyere O/C-forhold enn de andre oljene. Alle oljene har O/C-forhold på mellom 0.1 og 0.2, noe som stemmer overens med typiske verdier for LtL-oljene i figur 1.12.

Koksprøvene har generelt høyere oksygeninnhold enn oljeprøvene. Som nevnt tidligere, kan dette komme av at oksygenet som ikke slippes ut som gass blir sittende igjen i koksen. Koksprøven fra forsøk B.5 har et unormalt høyt O/C- og H/C-forhold. Det er en sannsynlighet for at noe kan ha gått galt under dette forsøket, da oljeprøven fra dette forsøket også skilte seg ut fra de andre oljeprøvene ved å ha mye høyere H/C-forhold.

Van Krevelen plottene i figur 5.29 og 5.30 sammenligner oljeprøvene og koksprøvene fra de to pilotseriene, henholdsvis. Fra Van Krevelen plottet til oljeprøvene kommer det fram at mange av oljeprøvene fra gran og bjørk har lignende O/C-forhold, mens H/C-forholdet generelt er høyere for bjørkebark. Dette kan indikere at hydrogenering foregår mer effektivt i bjørkebark mens deoksygenering foregår relativt likt i begge råstoffene. Om råstoffene sammenlignes, sees det at granbark har høyere oksygeninnhold, mens bjørkebark har høyere hydrogeninnhold. Det faktum at granbark har høyere oksygeninnhold gjør at det skjer en større reduksjon i oksygeninnholdet fra granbark til de tilhørende oljene, noe som kan indikere at deoksygenering foregår til en større grad i granbark enn i bjørkebark.

Koksprøvene fra bjørkebark pilotserien har generelt høyere oksygen- og hydrogeninnhold enn koksprøvene fra granbark pilotserien, noe som kan indikere at det er høyere innhold av polyfenoliske forbindelser til stede. Disse forbindelsene kan komme fra ufullstendig depolymerisering av lignin.

7. Konklusjon

GC-MS-analyse av ekstraktet fra granbark med heksan som løsemiddel viste at det inneholdt både alifatiske og aromatiske forbindelser, der terpenene og terpenoider utgjorde mesteparten av forbindelsene. De forbindelsene som hadde de største toppene i GC-spekteret var β -pimarinsyre (15.8 %), tunbergol (10.9 %) og dehydroabietisk syre (9.5 %). Alle disse forbindelsene hadde ulike bioaktive egenskaper. Ekstraktet fra bjørkebark inneholdt for det meste bare alifatiske forbindelser, med en aromatisk forbindelse. Forbindelsene som tilhørte de tre største toppene i GC-spekteret var α -Bergamoten (24.1 %), α -Santalen (11.3 %) og heptadekan (9.5 %). Av disse har α -Bergamoten og heptadekan bioaktive egenskaper, men alle forbindelsene har flere ulike bruksområder.

Pilotserien til granbark viste at temperatur og volum var de viktigste faktorene, og at høye temperaturer og volum gav høye oljeutbytter. Det høyeste utbyttet oppnådd i den opprinnelige pilotserien var 45.7 % (G.9) ved reaksjonsbetingelsene 360 °C og 5 mL reaksjonsmedium. De optimale betingelsene var derimot omkring 360 °C og 7 mL reaksjonsmedium, da dette gav det høyeste oljeutbytte på 63.9 %. Forsøkene fra pilotserien ble reproduisert.

GC-MS-analyse av LtL-oljene fra granbark viste at de inneholdt en rekke ulike forbindelser, der fenoler og alifatiske forbindelser utgjorde størsteparten av disse. Dette stemte godt overens med hva som var blitt funnet i tidligere LtL-rapporter og hva som er forventet å få fra LtL-omdanningen (figur 1.13). Det var ingen metoksygrupper til stede i fenolene, noe som demonstrerer effektiviteten til HDO av ligninet. Den største toppen i stort sett alle kromatogrammene tilhørte pyrokatekol (17.9 %), 4-metylkatekol (8.1 %) og dehydroabietisk syre (5.5 %). IR-analysen bekreftet alle de funksjonelle gruppene som ble funnet i GC-MS-analyse.

Elementanalysen viste at det hadde vært en tydelig reduksjon i oksygeninnholdet i alle LtL-oljene i forhold til granbark, noe som viste at effektiv HDO hadde skjedd under LtL-omdanningen. Det ble også observert en generell trend med at LtL-oljer laget ved lavere temperatur hadde høyere oksygeninnhold, noe som indikerer at HDO ikke er like effektiv ved lave temperaturer.

Pilotserien til bjørkebark viste at det ikke var noe tydelig sammenheng mellom de ulike variablene og oljeutbytte, da det ikke var noen trender til stede. Dette ble tydelig under Sirius-analysen, da modellen som ble laget hadde en lav korrelasjonskoeffisient, noe som indikerer lav korrelasjon mellom reaksjonsbetingelsene og oljeutbyttene. Av de tre reaksjonsbetingelsene var det tid som ble bestemt til å være den mest signifikante ut ifra regresjonsanalysen. Faktoren for tid fra regresjonsligningen var derimot liten sammenlignet med faktorene for volum fra regresjonsligningen til granbark, noe som viste at tid og reaksjonsbetingelsene generelt er mye mindre signifikant for bjørkebark enn for granbark. En viktig observasjon var at bjørkebark generelt gav høyere oljeutbytter enn granbark. Det høyeste oljeutbytte var på 75 % (B.7 parallell 2). Det var stor variasjon mellom utbyttene fra

de to parallellene til forsøk B.7, noe som svekker troverdigheten til resultatene. Ideelt burde flere paralleller ha blitt kjørt for å se om reproduserbarhet kunne oppnås.

GC-MS-analysen til LtL-oljene fra bjørkebark viste at de inneholdt en rekke ulike forbindelser, inkludert fenoler, syrer og alifatiske forbindelser. Noen av fenolene til stede i LtL-oljene inneholdt metoksygrupper, noe som indikerer mindre effektiv HDO på bjørkebark lignin. De største toppene i stort sett alle spektrene tilhørte 1,10-bis(9-borabisyklonon-9-yl)-dekan. Det ble mistenkt at dette var en forurensning, da en slik forbindelse ikke er forventet å få fra LtL-omdanninger. Utenom denne var det eicosa-5,8,11-trienoisk syre (8.3 %) og linolsyre (3.4 %) som hadde de største toppene i stort sett alle spektrene. IR-analysen stemte overens med de funksjonelle gruppene som ble identifisert under GC-MS-analysen. Elementanalysen viste at det hadde skjedd en tydelig reduksjon i oksygeninnholdet til LtL-oljene i forhold til råstoffet, noe som indikerte at effektiv HDO hadde skjedd. I likhet med LtL-oljene fra granbark, ble det observert en trend med at oljeprøvene laget ved lavere temperaturer hadde høyere oksygeninnhold enn de laget ved høyere temperaturer.

8. Videre arbeid

Det er mye som kan jobbes videre på ut ifra disse to pilotseriene. For pilotserien til bjørkebark burde det kjøres flere parallelle forsøk, da forsøkene i denne pilotserien ikke ble vellykket reproduisert. Om forsøkene ikke kan bli reproduisert, bør det vurderes å endre på metoden som ble brukt, eller bruke bjørkebark fra et annet område i Norge, da den kjemiske sammensetningen til bark kan variere innad i de samme artene. For granbark pilotserien kan det gjøres enda flere forsøk ved høyere temperaturer og volum for å prøve å mer nøyaktig finne de optimale reaksjonsbetingelsene. Det kan og vurderes bruk av ulike katalysatorer for å optimalisere oljeutbytte. Da det ble observert at granbark og bjørkebark hadde stor variasjon i oljeutbytte, kan det være interessant å bruke enda flere typer bark for å undersøke hvilke barktype som gir det høyeste utbytte.

I denne oppgaven ble det bare utført ekstraksjoner med heksan. Til framtidig arbeid kan det utføres ekstraksjoner med flere ulike typer løsemiddel, inkludert alkohol og varmt vann, og ulike ekstraksjonsmetoder kan også vurderes, basert på hvilke type forbindelser som ønskes å ekstraheres. Det kan også være interessant å prøve å isolere de ulike ekstraktene dersom de har relevante eller viktige bruksområder.

Referanser

1. Schobert, H., *Chemistry of fossil fuels and biofuels*. Cambridge Series in Chemical Engineering. 2013, Cambridge: Cambridge University Press.
2. BP, *Statistical Review of World Energy* 2019.
3. Grubb, A. *A Peak Oil Primer* 2011 [cited 2020 08/03]; Available from: <https://www.resilience.org/primer/>.
4. Council, N.P., *Hard Truths: Facing the Hard Truth about Energy* 2007: Washington, DC.
5. IPCC, *Climate Change 2014: Synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* P. The Core Writing Team, R. K, Meyer, L., Editor. 2015: Geneva, Switzerland.
6. Delorme, *Atmospheric carbon dioxide (CO₂) concentrations from 1958 to 2019*, in *Scripps CO₂ program* M.L.C.m.m. concentration.svg, Editor. 2019, Wikipedia: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mauna_Loa_CO2_monthly_mean_concentration.svg.
7. IPCC, *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* O. Edenhofer, et al., Editors. 2014, Cambridge University Press Cambridge.
8. Goldemberg, J., *Ethanol for a sustainable energy future.(PERSPECTIVE)*. *Science*, 2007. **315**(5813): p. 808.
9. Ellabban, O., H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, *Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. **39**: p. 748-764.
10. REN21, *Renewables 2019: Global Status Report* 2019.
11. IEA, *Renewables 2019*. 2019: Paris.
12. Clark, J.H., F.E.I. Deswarte, and M. Arshadi, *Introduction to chemicals from biomass*. 2015, Wiley: Chichester, England.
13. Simonsen, S.F., *Kartlegging av katalysatorer og enkle studier av reaksjonsmekanismen i Ltl-prosessen*. 2015, The University of Bergen.
14. Wertz, J.-L. and O. Bédué, *Lignocellulosic Biorefineries*. 1 ed. 2013.
15. Farobie, O., *A comparative study on biodiesel production in supercritical alcohol and MTBE using spiral reactor*, in *2nd Asian Conference on Biomass Science*. 2015: Tsukuba, Japan.
16. Pandey, E.G.A., *Life-Cycle Assessment of Biorefineries* 2017: Elsevier B.V.
17. *Second-generation biofuels* 2020 [cited 2020 12.05]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Second-generation_biofuels.
18. Løhre, C., H.V. Halleraker, and T. Barth, *Composition of Lignin-to-Liquid Solvolysis Oils from Lignin Extracted in a Semi-Continuous Organosolv Process*. 2017. **18**(1).
19. Ritter, S.K., *Lignocellulose: A Complex Biomaterial*. *Chemical & Engineering News Archive*, 2008. **86**(49): p. 4.
20. Mohan, D., C.U. Pittman, and P. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review*. *Energy Fuels*, 2006. **20**(3): p. 848-889.
21. Kobayashi, H., H. Ohta, and A. Fukuoka, *Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis*. *Catal. Sci. Technol.*, 2012. **2**(5): p. 869-883.
22. Ralph, J., et al., *Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids*. *Phytochemistry Reviews*, 2004. **3**(1): p. 29-60.
23. Dashtban, M., et al., *Fungal biodegradation and enzymatic modification of lignin*. *International journal of biochemistry and molecular biology*, 2010. **1**(1): p. 36.
24. Kleinert, M. and T. Barth, *Towards a lignocellulosic biorefinery: Direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel*. *Energy Fuels*, 2008. **22**(2): p. 1371-1379.
25. Van Parijs, F., et al., *Modeling lignin polymerization, I: simulation model of dehydrogenation polymers*. *PLANT PHYSIOLOGY*, 2010. **153**(3): p. 110.154468.

26. Bunzel, M. and J. Ralph, *NMR characterization of lignins isolated from fruit and vegetable insoluble dietary fiber*. Journal of agricultural and food chemistry, 2006. **54**(21): p. 8352.
27. Schuler, J., et al., *Lignin from bark as a resource for aromatics production by hydrothermal liquefaction*. GCB Bioenergy, 2019. **11**(1): p. 218.
28. Bonawitz, N.D. and C. Chapple, *The genetics of lignin biosynthesis: connecting genotype to phenotype*. Annual review of genetics, 2010. **44**(1): p. 337.
29. Wong, D., *Structure and Action Mechanism of Ligninolytic Enzymes*. Part A: Enzyme Engineering and Biotechnology, 2009. **157**(2): p. 174-209.
30. *Lignin*. 2020; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Lignin#cite_note-19.
31. Zakzeski, J., et al., *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals.(Report)*. Chemical Reviews, 2010. **110**(6): p. 3552-3599.
32. Wu, W., F. Liu, and S. Singh, *Toward engineering E.coli with an autoregulatory system for lignin valorization*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018. **115**(12): p. 2970.
33. Oleson, K. and D. Schwartz, *Extractives in Douglas-fir forestry residue and considerations for biofuel production*. Fundamentals and Perspectives of Natural Products Research, 2016. **15**(5): p. 985-1008.
34. Miranda, I., et al., *Chemical characterization of barks from Picea abies and Pinus sylvestris after fractioning into different particle sizes*. Industrial Crops & Products, 2012. **36**(1): p. 395-400.
35. Gry Alfredsen, K.M.S., Simen Gjølsjø, Lone Ross Gobakken, Even Bergseng, *Sekundærråstoff fra trebaserte verdikjeder i Norge*. NIBIO RAPPORT, 2018. **4**(93).
36. Forest Products Lab Madison, W., *BARK AND ITS POSSIBLE USES*. 1961.
37. Feng, S., et al., *Valorization of bark for chemicals and materials: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **26**: p. 560-578.
38. Sjöström, E., *Wood chemistry : fundamentals and applications*. 2nd ed. ed. Puukemia. 1993, New York: Academic Press.
39. Bowyer, J.L., R. Shmulsky, and J.G. Haygreen, *Forest products and wood science : an introduction*. 4th ed. ed. 2003, Ames, Iowa: Iowa State Press.
40. Vaucher, H. and J.E. Eckenwalder, *Tree bark : a color guide*. 2003, Portland: Timber Press.
41. Hon, D.N.S. and N. Shirashi, *Wood and cellulosic chemistry* 2nd ed. 2001, New York: Marcel Dekker, Inc. .
42. Lappin, B., *Tree Cross section diagram* 2010.
43. Usta, M. and Z. Kara, *The chemical composition of wood and bark of Cedrus libani A Rich*. Holz Als Roh-und Werkst., 1997. **55**(4): p. 268-268.
44. Chow, P., et al., *Chemical constituents and physical properties of guayule wood and bark*. Industrial Crops & Products, 2008. **28**(3): p. 303-308.
45. Krogell, J., et al., *Extraction and chemical characterization of Norway spruce inner and outer bark*. Nordic Pulp and Paper Research Journal 2012. **27**(1): p. 6-17.
46. Walker, J.C.F., *Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure*. 2006, Dordrecht: Dordrecht: Springer Netherlands. 23-67.
47. Salem, M.Z.M., et al., *GC/MS Analysis of Oil Extractives from Wood and Bark of Pinus sylvestris, Abies alba, Picea abies, and Larix decidua*. BioResources, 2015. **10**(4): p. 7725-7737.
48. Brian, R.L. *An Introduction to Biomass Thermochemical Conversion*. 2004.
49. Quaak, P. and H.S. Knoef, H., *Energy from Biomass, A Review from Combustion and Gasification Technologies*. World Bank Technical Paper 199. **422**.
50. Corder, S.E., *Properties and uses of bark as an energy source*. 1976, Forest Research Laboratory Oregon State University p. 97331.
51. Deppe, H.J. and H. A., *Particle board experiments: utilize softwood bark waste*. World Wood, 1972. **3**(7): p. 8-10.

52. Klasnja, B., S. Kopitovic, and O. S., *Wood and bark of some poplar and willow clones as fuelwood* Fuel and Energy Abstracts, 2003. **44**(2): p. 89-89.
53. Barth, T., M. Kleinert, and O. Machhammer, *Motor Fuels From Biomass Pyrolysis*. Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(5): p. 773-781.
54. Babu, B.V., *Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2008. **2**(5): p. 393-414.
55. San Miguel, G., J. Makibar, and A.R. Fernandez-Akarregi, *New Advances in the Fast Pyrolysis of Biomass* Journal of Biobased MAterials and Bioenergy, 2012. **6**(2): p. 1-11.
56. Brown, R.C. and C.V. Stevens, *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. Vol. 9781118714485. 2011, Chichester, UK: Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
57. *Pyrolysis*. Available from: <https://www.eubia.org/cms/wiki-biomass/pyrolysis-and-gasification/pyrolysis/>.
58. Overend, R.P., *Thermochemical conversion of biomass*. Renewable Energy Sources Charged with Energy from the Sun and Originated from Earth-Moon Interaction. **1**.
59. Şensöz, S., *Slow pyrolysis of wood barks from Pinus brutia Ten. and product compositions*. Bioresource Technology, 2003. **89**(3): p. 307-311.
60. Torres, A., et al., *Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained*. Fuel, 2000. **79**(8): p. 897-902.
61. Mourant, D., et al., *Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark*. Fuel, 2013. **108**: p. 400-408.
62. Pan, S., et al., *Compositional Characterization and Pyrolysis of Loblolly Pine and Douglas-fir Bark*. BioEnergy Research, 2013. **6**(1): p. 24-34.
63. Garcia-Pèrez, M., et al., *Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2007. **78**: p. 104-116.
64. Pidasang, B., S. Sukkasi, and A. Pattiya, *Effect of in-situ addition of alcohol on yields and properties of bio-oil derived from fast pyrolysis of eucalyptus bark*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. **120**: p. 82-93.
65. Bowen, B.H. and M.W. Irwin, *Coal-To-Gas & Coal-To-Liquids*, I.C.f.C.T. Research, Editor. 2007: Purdue university
66. FAO, *Wood gas as engine fuel* 1986, FAO Forestry Department.
67. Ahlström, J., *Cost-Effective Pathways for Gasification-Based Production of Biofuels in Department of Space, Earth and Environment*. 2018, Chalmers University of Technology Gothenburg, Sweden
68. Wilk, V., et al., *Gasification of waste wood and bark in a dual fluidized bed steam gasifier*. Processing of Biogenic Material for Energy and Chemistry, 2011. **1**(2): p. 91-97.
69. Ma, C., et al., *Ash formation in pilot-scale pressurized entrained-flow gasification of bark and a bark/peat mixture*. Energy & Fuels, 2016. **30**: p. 10543-10554.
70. Kurkela, E., M. Kurkela, and I. Hiltunen, *Steam-oxygen gasification of forest residues and bark followed by hot gas filtration and catalytic reforming of tars: Results of an extended time test*. Fuel Processing Technology, 2016. **141**: p. 148-158.
71. Wadsborn, R., N. Berglin, and T. Richards, *Konvertering av mesaugnar från olje-till biobränsleeldning–drifterfarenheter och modellering*. Värmforsk, Stockholm 2007.
72. Zhang, Y. and W.-T. Chen, *Hydrothermal liquefaction of protein-containing feedstocks*, in *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, L. Rosendahl, Editor. 2018. p. 127-168.
73. Kleinert, M., J.R. Gasson, and T. Barth, *Optimizing solvolysis conditions for integrated depolymerisation and hydrodeoxygenation of lignin to produce liquid biofuel*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**(1): p. 108-117.
74. Holmelid, B., et al., *Production of monomeric phenols by formic acid assisted hydrous liquefaction of lignin*. Biomass and Bioenergy, 2017. **105**: p. 298-309.

75. Holmelid, B., M. Kleinert, and T. Barth, *Reactivity and reaction pathways in thermochemical treatment of selected lignin-like model compounds under hydrogen rich conditions*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **98**: p. 37-44.
76. Løhre, C., T. Barth, and M. Kleinert, *The effect of solvent and input material pretreatment on product yield and composition of bio-oils from lignin solvolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. **119**: p. 208-216.
77. Yu, J. and P. Savage, *Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**(1): p. 2-10.
78. *Extraction* 2020; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Extraction_%28chemistry%29#Types_of_extraction.
79. Miller, J.M., *Chromatography : concepts and contrasts*. 2nd ed. ed. 2005, Hoboken, N.J: Wiley.
80. Lampman, G.M., et al., *Spectroscopy*. 4 ed. 2009, USA: Mary Finch.
81. Blau, K. and J.M. Halket, *Handbook of derivatives for chromatography*. 1993: John Wiley and sons
82. Orata, F., *Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis*, in *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, M.A. Mohd, Editor. 2012, InTech. p. 92.
83. Stalling, D.L., C.W. Gehrke, and R.W. Zumwalt, *A new silylation reagent for amino acids bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA)*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1968. **31**(4): p. 616-622.
84. Intertek. *Elemental Analysis* 29/01/2020]; Available from: <https://www.intertek.com/chemicals/testing-and-analysis/elemental-trace/>.
85. Harris, D.C. and C.A. Lucy, *Quantitative chemical analysis*. 9th ed. ed. 2016, New York: Freeman.
86. Kennedy, J.H., *Analytical chemistry : principles*. 1984, San Diego, Calif: Harcourt Brace Jovanovich.
87. *Palmitic acid*. 2020 [cited 2020 05/05]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic_acid.
88. Hauge, J.G. *Retinoider*. 2019 [cited 2020 05/05]; Available from: <https://snl.no/retinoider>.
89. *Levopimaric acid* 2019 [cited 2020 18/05]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Levopimaric_acid#cite_note-1.
90. Liu, T., C. Zhang, and W. Lu, *Heterologous production of levopimaric acid in Saccharomyces cerevisiae.(Report)*. Microbial Cell Factories, 2018. **17**(1).
91. Jablonsky, M., et al., *Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. A review*. Biotechnology Advances, 2017. **35**(6): p. 726-750.
92. *Dehydroabietate*. [cited 2020 18/05]; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dehydroabietate>.
93. Xue, J.J., et al., *Novel Antibacterial Diterpenoids from Larix chinensis B eissn*. Chemistry & Biodiversity, 2004. **1**(11): p. 1702-1707.
94. *α-Bergamotene*. 2016 [cited 2020 18/05]; Available from: <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:62755>.
95. Orf, M., et al., *Thermochemical properties of sesquiterpenes in natural products by correlation gas chromatography: Application to bergamotene oil*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2018. **126**: p. 128-136.
96. *alfa-santalene*. [cited 2020 18/05]; Available from: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0034939>.
97. Shan-Shan, G., et al., *Essential Oils from Clausena Species in China: Santalene Sesquiterpenes Resource and Toxicity against Liposcelis bostrychophila*. Journal of Chemistry, 2018. **2018**.

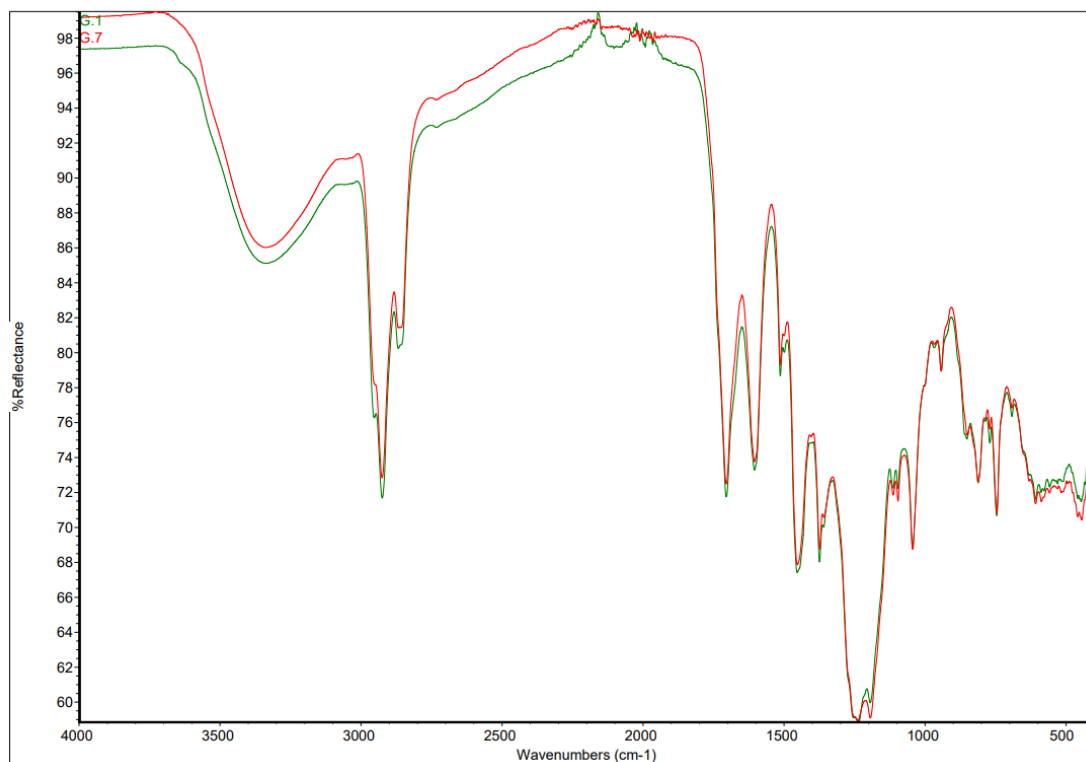
98. Scalcinati, G., et al., *Combined metabolic engineering of precursor and co-factor supply to increase [alpha]-santalene production by Saccharomyces cerevisiae*. *Microbial Cell Factories*, 2012. **11**(1): p. 117.
99. *heptadecane* 2015 [cited 2020 19/05]; Available from: <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:16148>.
100. Mishina M, Y.S., Tanaka A, Fukui S, *Effects of Chain-length of Alkane Substrate on Fatty Acid Composition and Biosynthetic Pathway in Some Candida Yeasts*. *Agric Biol Chem*, 1973. **37**: p. 863-870.
101. Kim, D., M. Park, and Y. Choi, *Molecular Study of Dietary Heptadecane for the Anti-Inflammatory Modulation of NF-kB in the Aged Kidney*. *PLoS One*, 2013. **8**(3): p. e59316.
102. Weston, R.J. and G.J. Smith, *Sesquiterpenes from the inner bark of the silver birch and the paper birch*. *Natural Product Communication* 2012. **7**(2): p. 145-148.

Appendix A: Frekvenstabell for IR-analyser

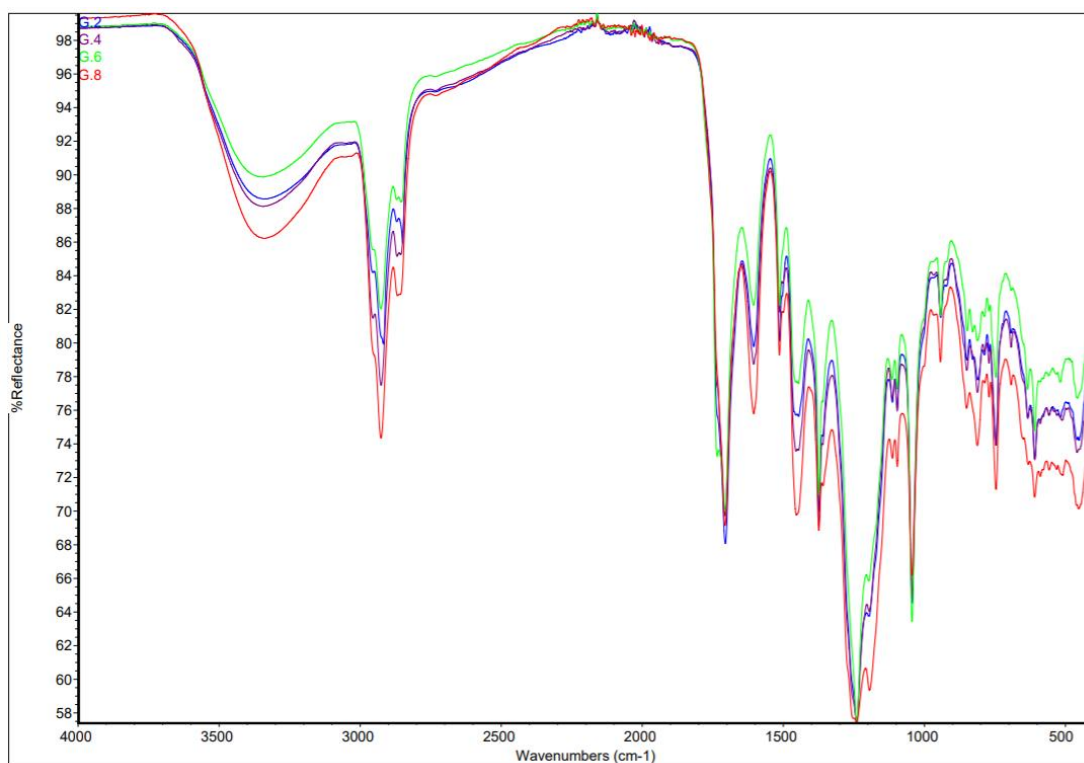
Tabell A.1: Oversikt over bølgetall for bindinger i ulike kjemiske grupper^[80]

	Type vibrasjon	Frekvens (cm ⁻¹)	Intensitet	
C-H	Alkan (strekk)	3000 - 2850	s	
	-CH ₃ (bøy)	1450, 1375	m	
	-CH ₂ - (bøy)	1465	m	
	Alken (strekk)		3100-3000	m
		(ut-av-planet bøy)	1000-650	s
	Aromatisk (strekk)		3150-3050	s
		(ut-av-planet bøy)	900-690	s
	Alkyn (strekk)	ca. 3300	s	
	Aldehyd		2900-2800	w
			2800-2700	w
C=C	Alken	1680-1600		
	Aromat	1600, 1475	m-w	
C≡C	Alkyn	2250-2100	m-w	
C=O	Aldehyd	1740-1720	m-w	
	Keton	1725-1705	s	
	Karboksytsyre	1725-1700	s	
	Ester	1750-1730	s	
	Amid	1680-1630	s	
	Anhydrid	1810, 1760	s	
	Syre klorid	1800	s	
	C-O	Alcohol, ester, eter, karboksytsyre, anhydrid	1300-1000	s
O-H	Alkohol, fenol	Fri	3650-3600	m
		H-bundet	3400-3200	m
		Karboksytsyre	3400-2400	m
N-H	Primær og sekundær amin eller amid (strekk)		3500-3100	m
		(bøy)	1640-1550	m-s
C-N	Amin	1350-1000	m-s	
C=N	Imin og oxim	1690-1640	w-s	
C≡N	Nitril	2260-2240	m	
X-C-Y	Allen, keten, isocyanat, isotiocyanat	2270.1940	m-s	
N-O	Nitro (R-NO ₂)	1550, 1350	s	
S-H	Mercaptan	2550	w	
S=O	Sulfoxid	1050	s	
	Sulfon, sulfonyl klorid, sulfat, sulfonamid	1375-1300 og 1350-1140	s	
C-X	Fluorid	1400-1000	s	
	Klorid	785-540	s	
	Bromid, jodid	<667	s	

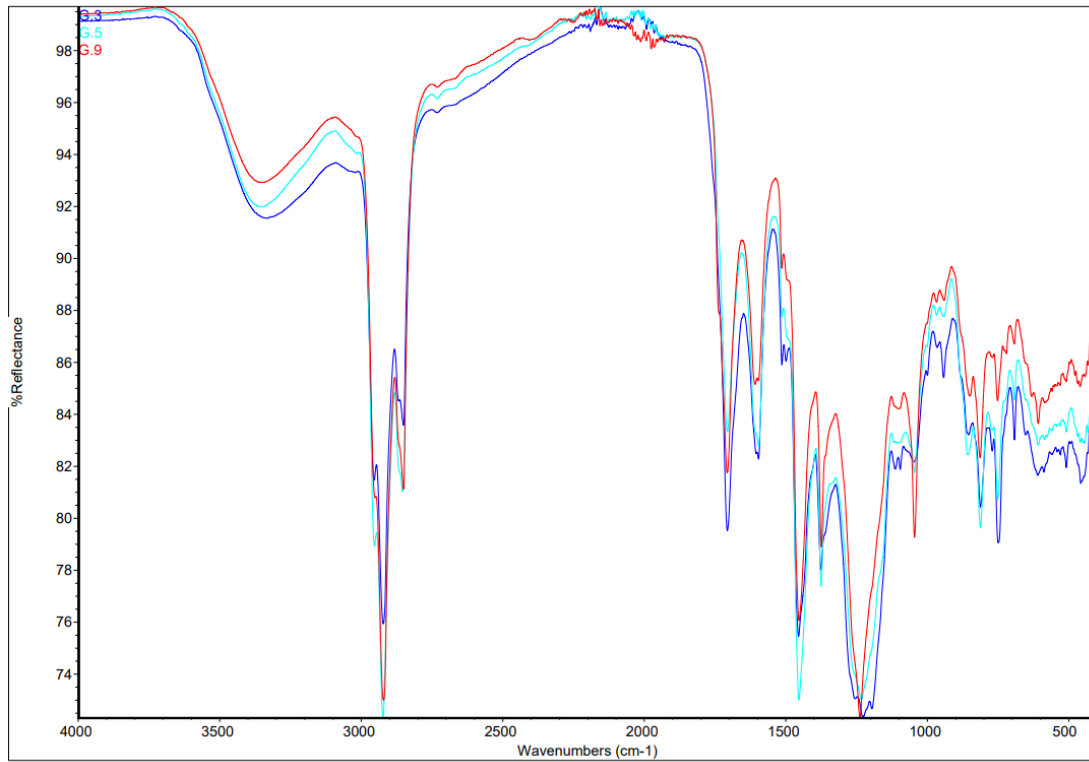
Appendix B.1: IR-spektre for LtL-oljene fra granbark



Figur B.1: IR-spekter for oljene fra forsøk G.1 og G.7

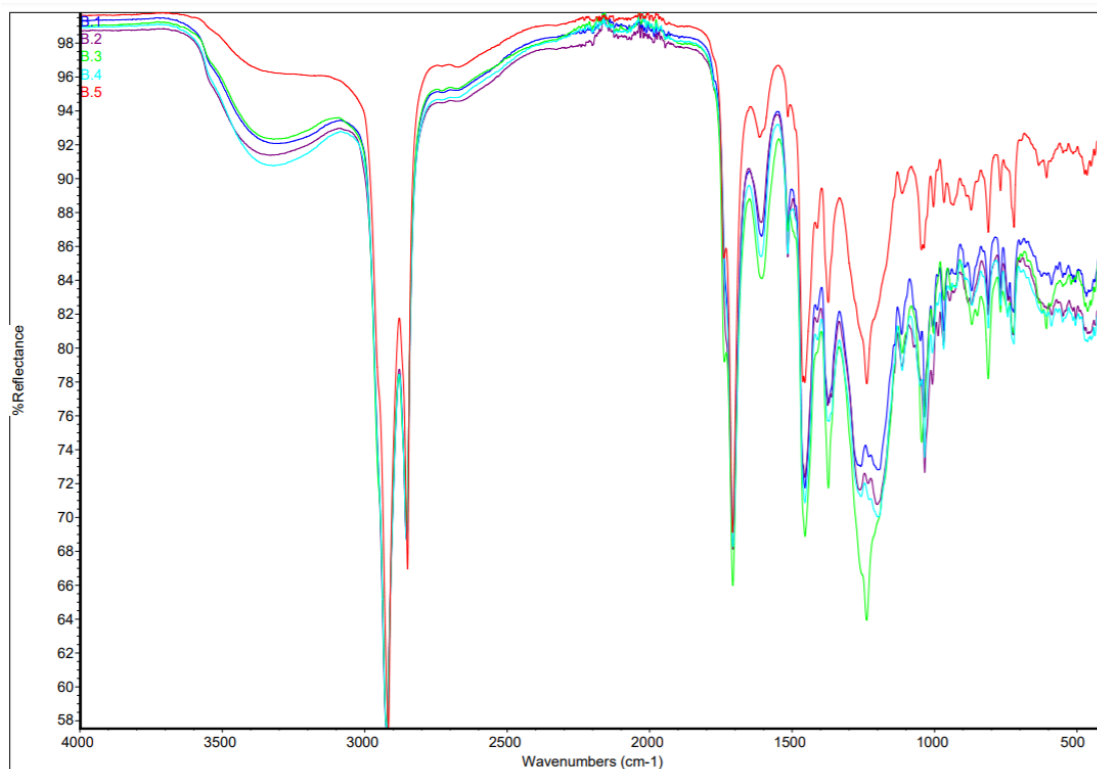


Figur B.2: IR-spekter for oljene fra forsøk G.2, G.4, G.6, og G.8

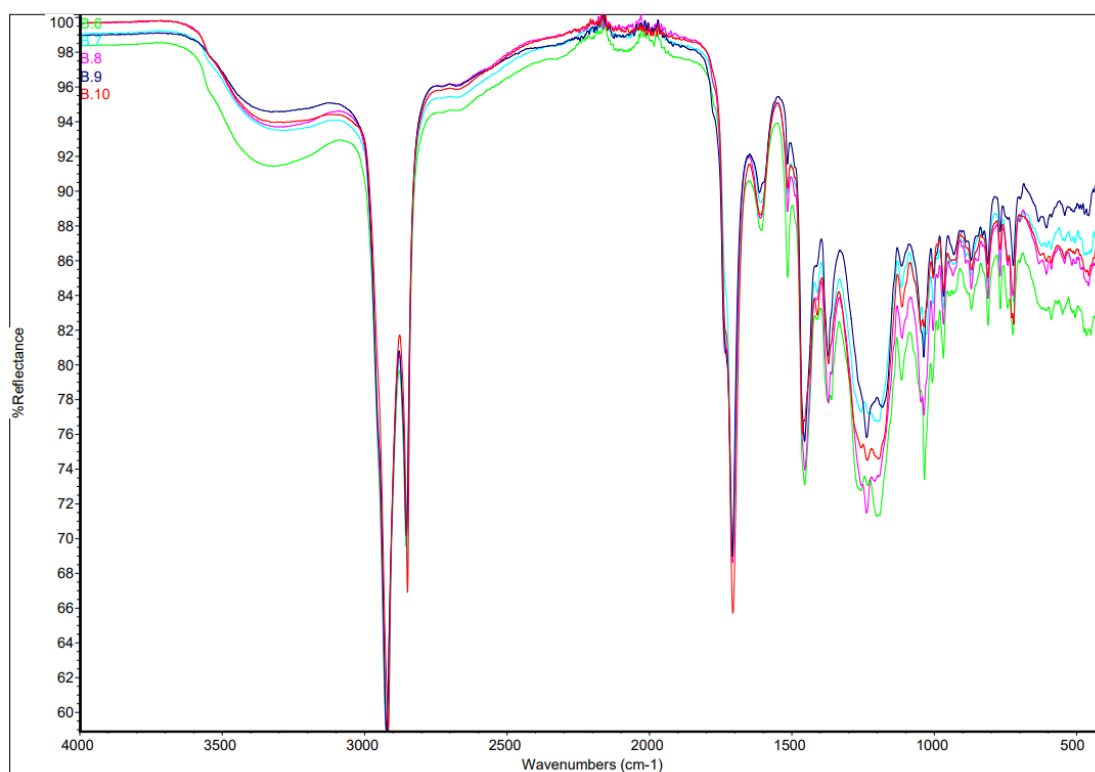


Figur B.3: IR-spekter for oljene fra forsøk G.3, G.5 og G.9

Appendix B.2: IR spektre for LtL-oljene fra bjørkebark

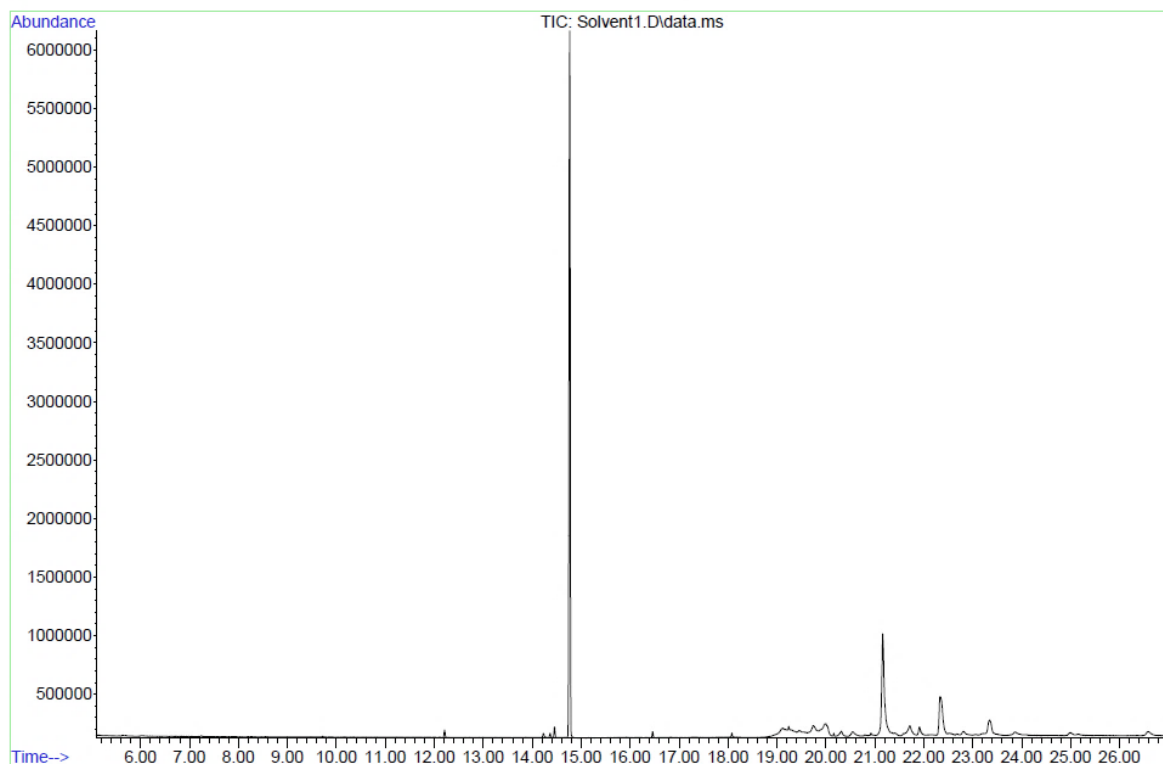


Figur B.4: IR-spekter for oljene fra forsøk B.1-B.5

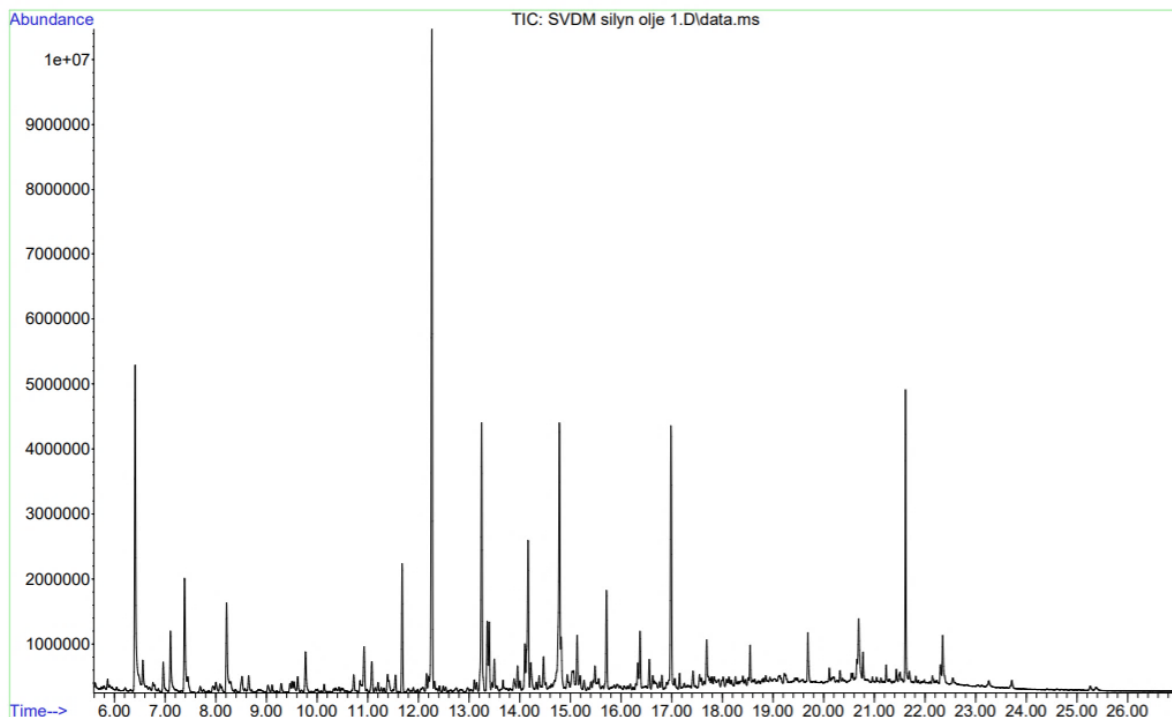


Figur B.5: IR-spekter for oljene fra forsøk B.6-B.10

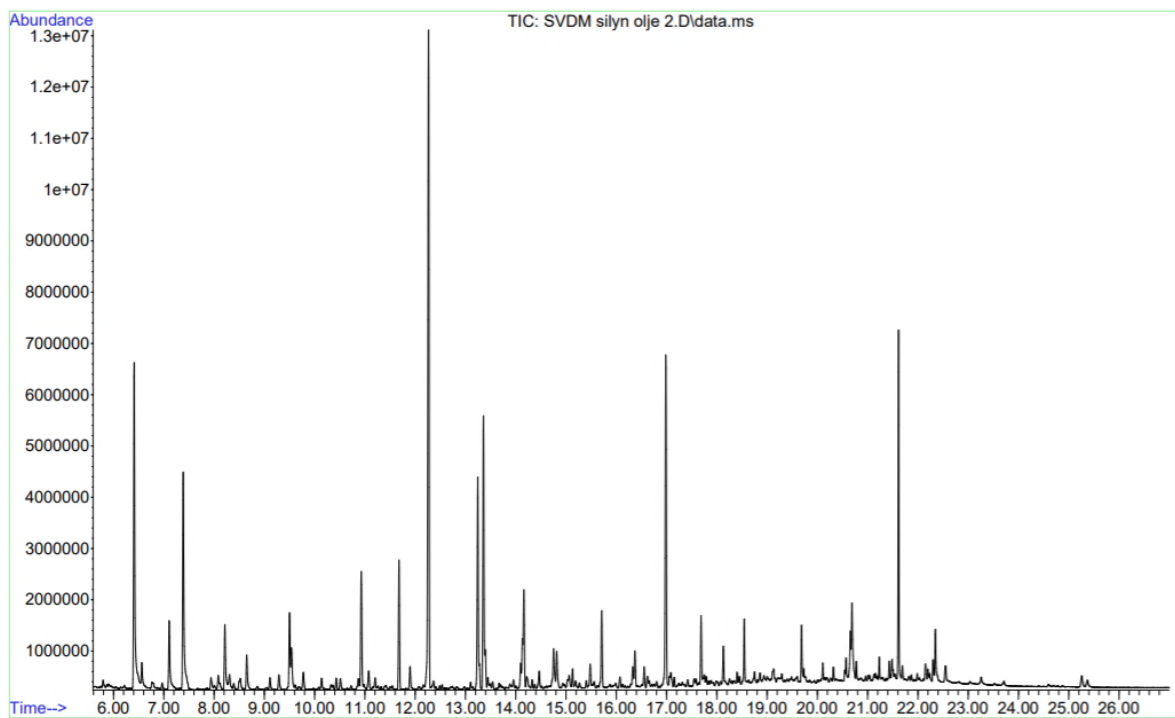
Appendix C.1: GC-kromatogram for LtL-oljene og løsemiddel fra granbark pilotserien



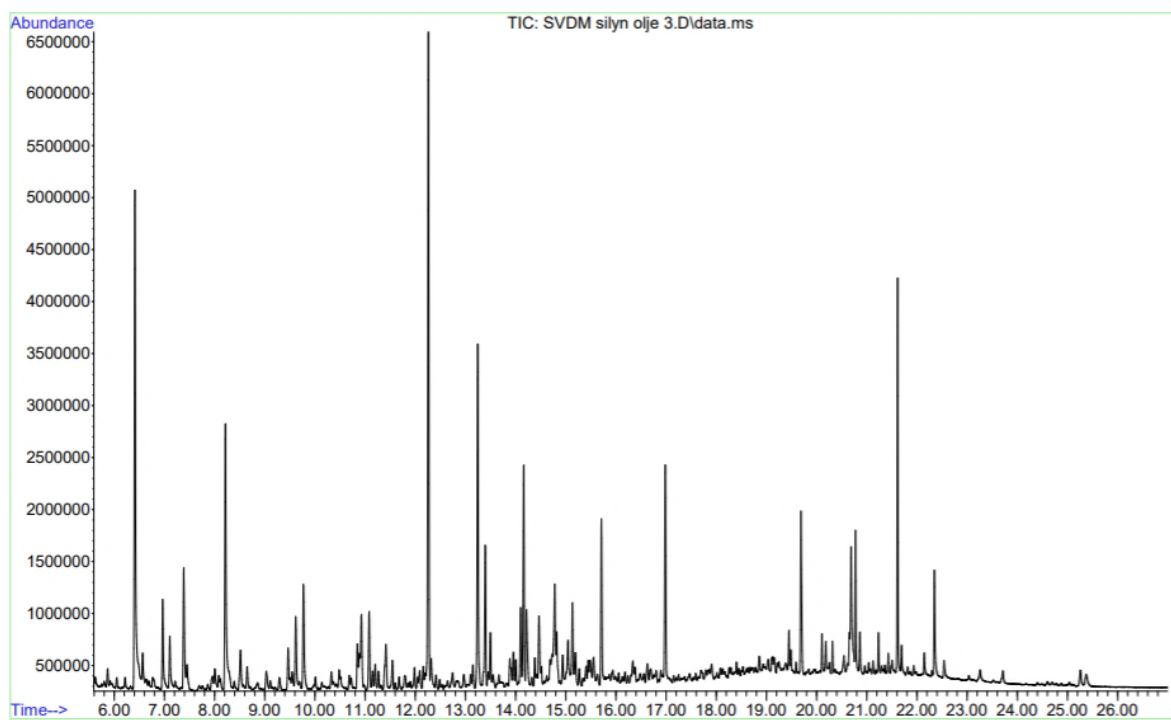
Figur C.1: GC-MS kromatogram for løsemiddelet brukt under pilotserien (EtOAc:THF)



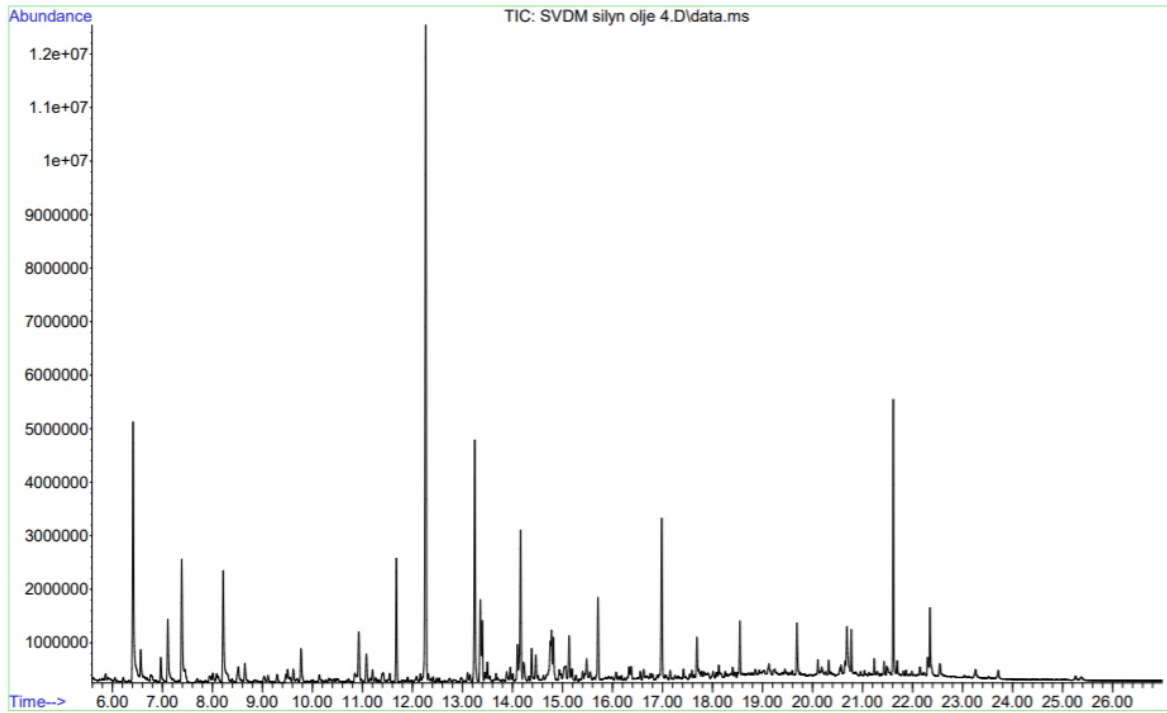
Figur C.2: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.1



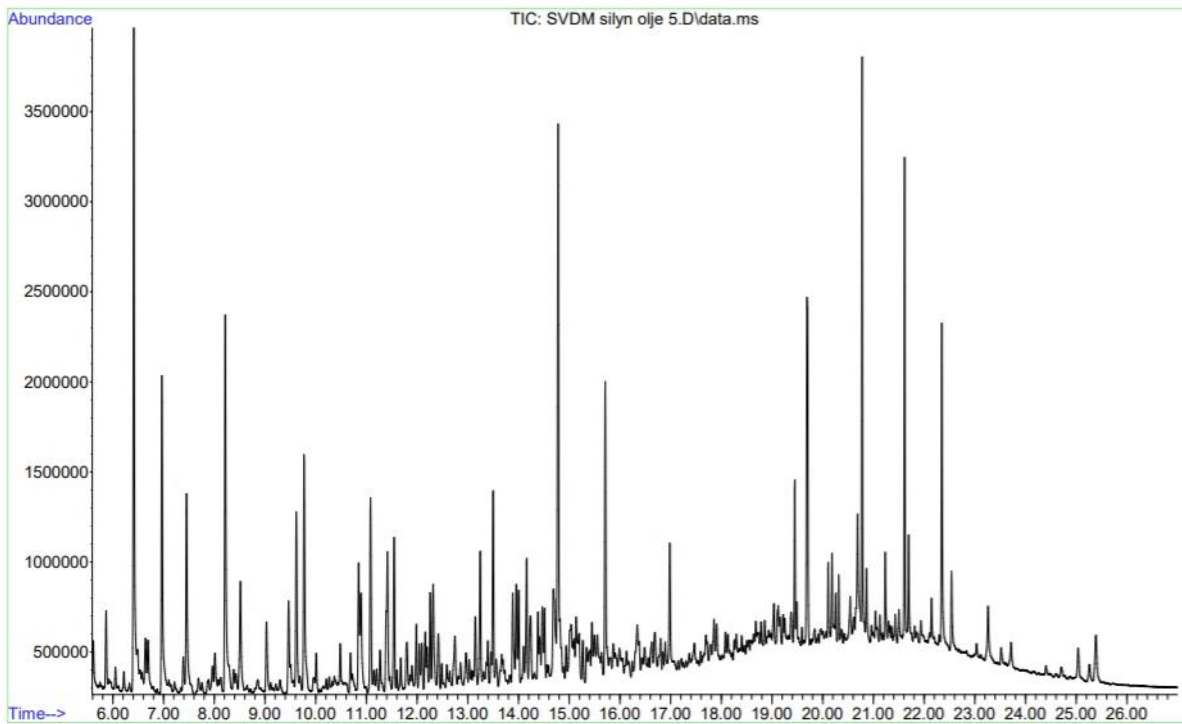
Figur C.3: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.2



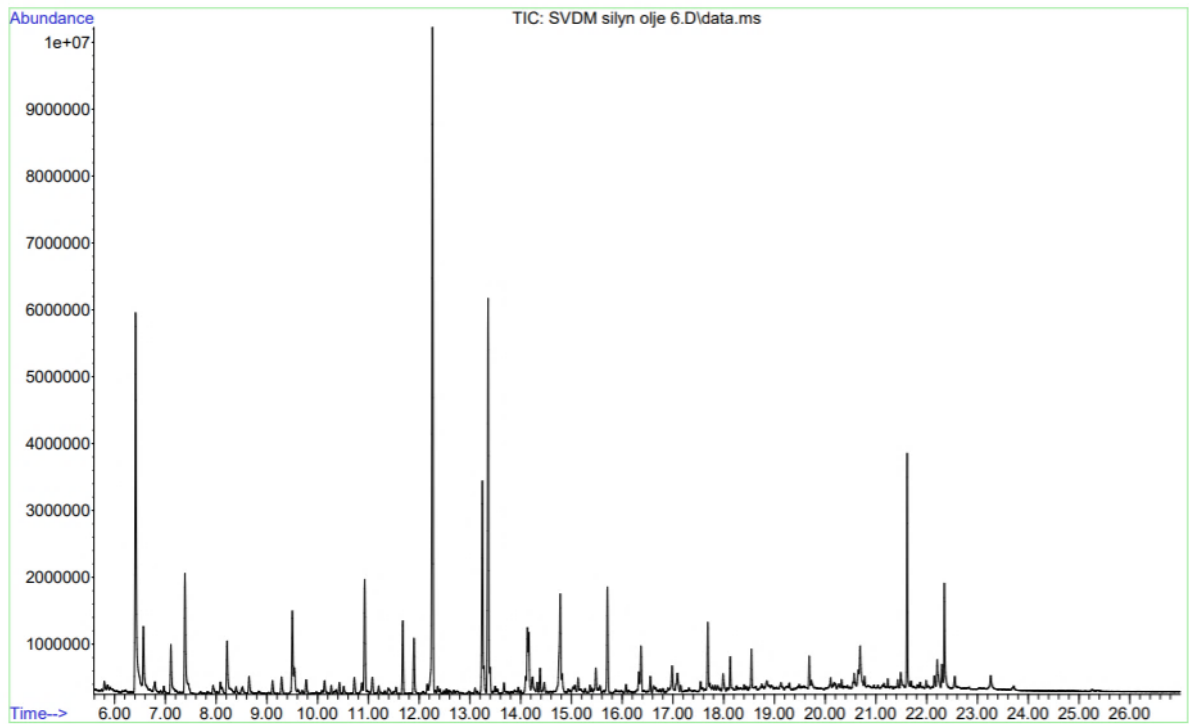
Figur C.4: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.3



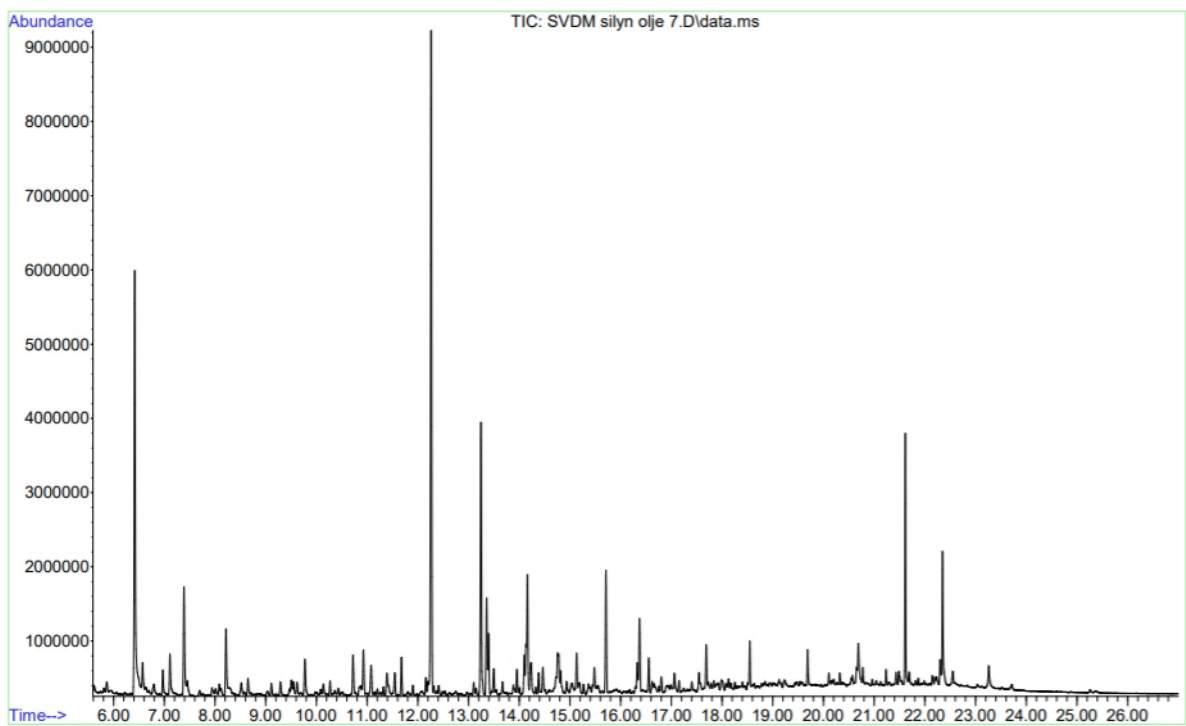
Figur C.5: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.4



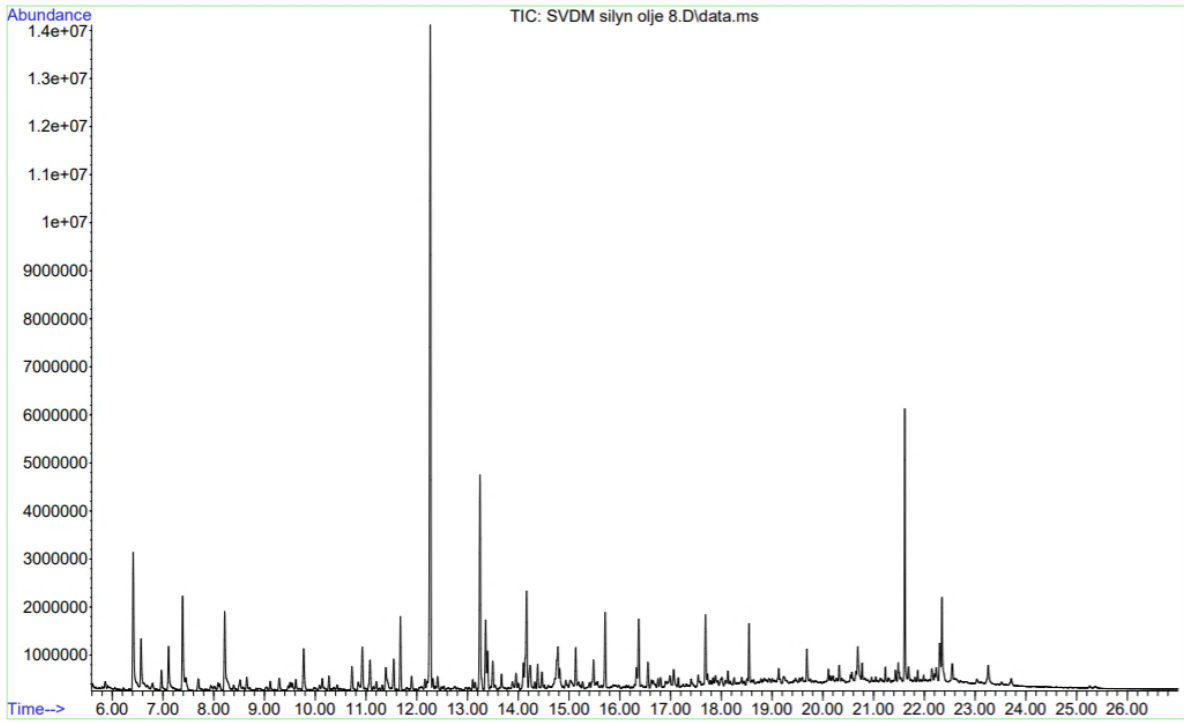
Figur C.6: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.5



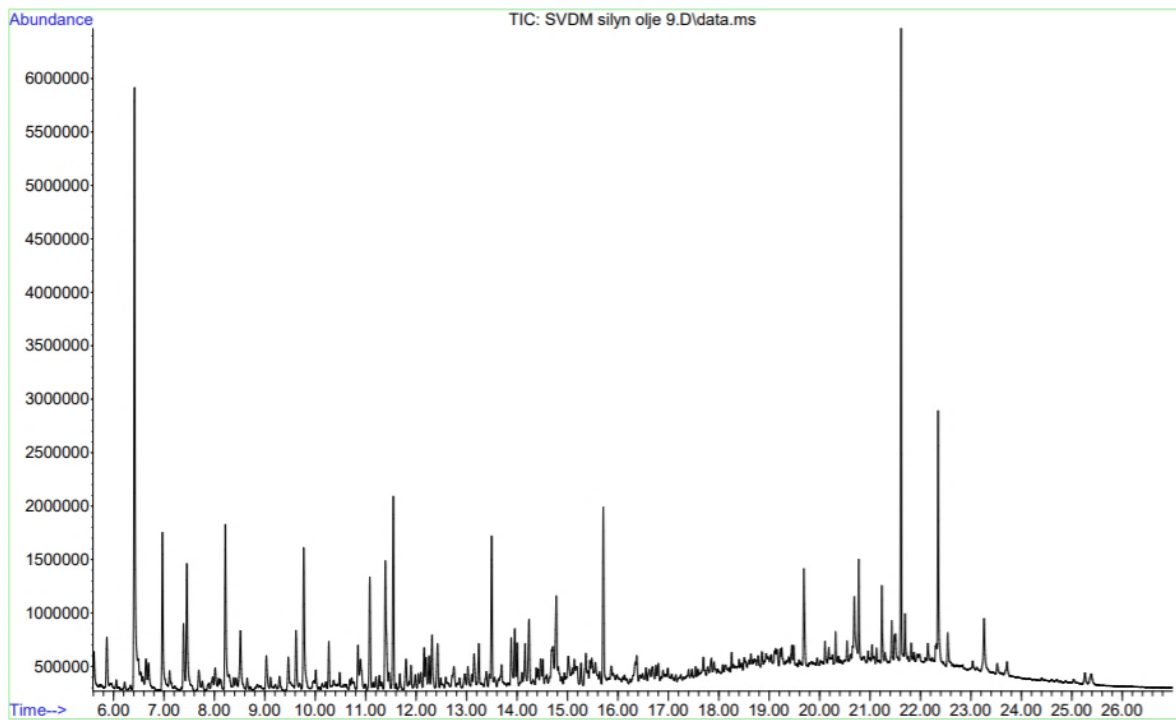
Figur C.7: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.6



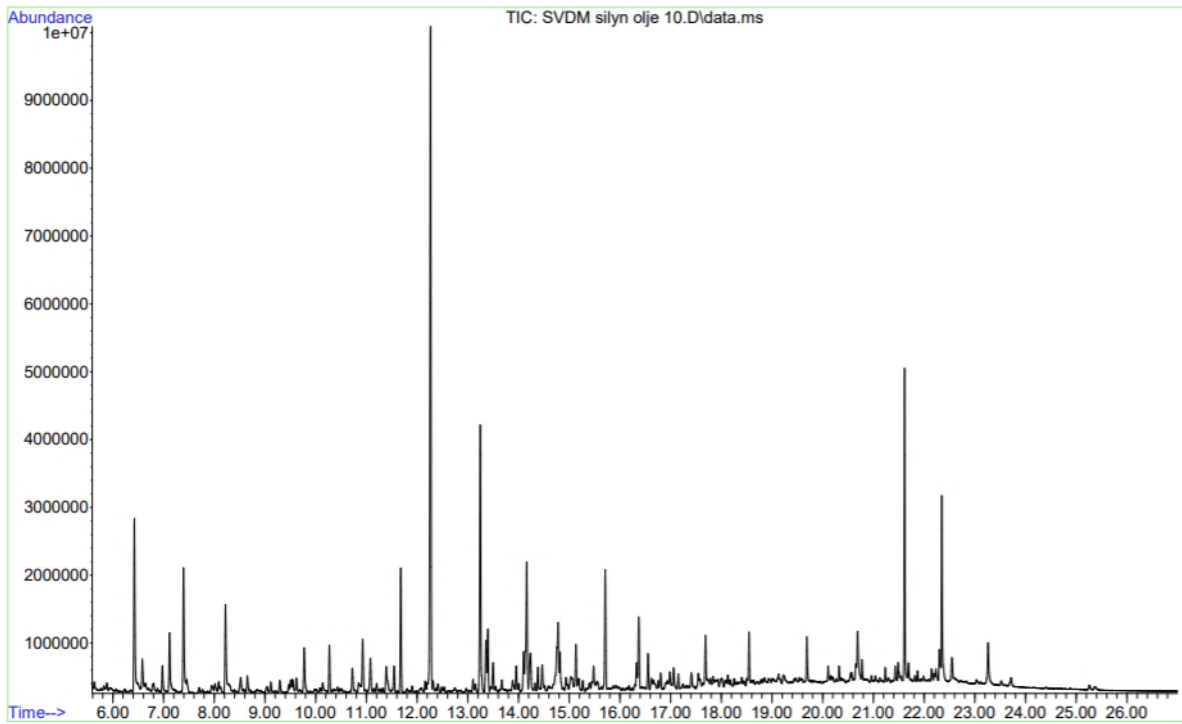
Figur C.8: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.7



Figur C.9: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.8

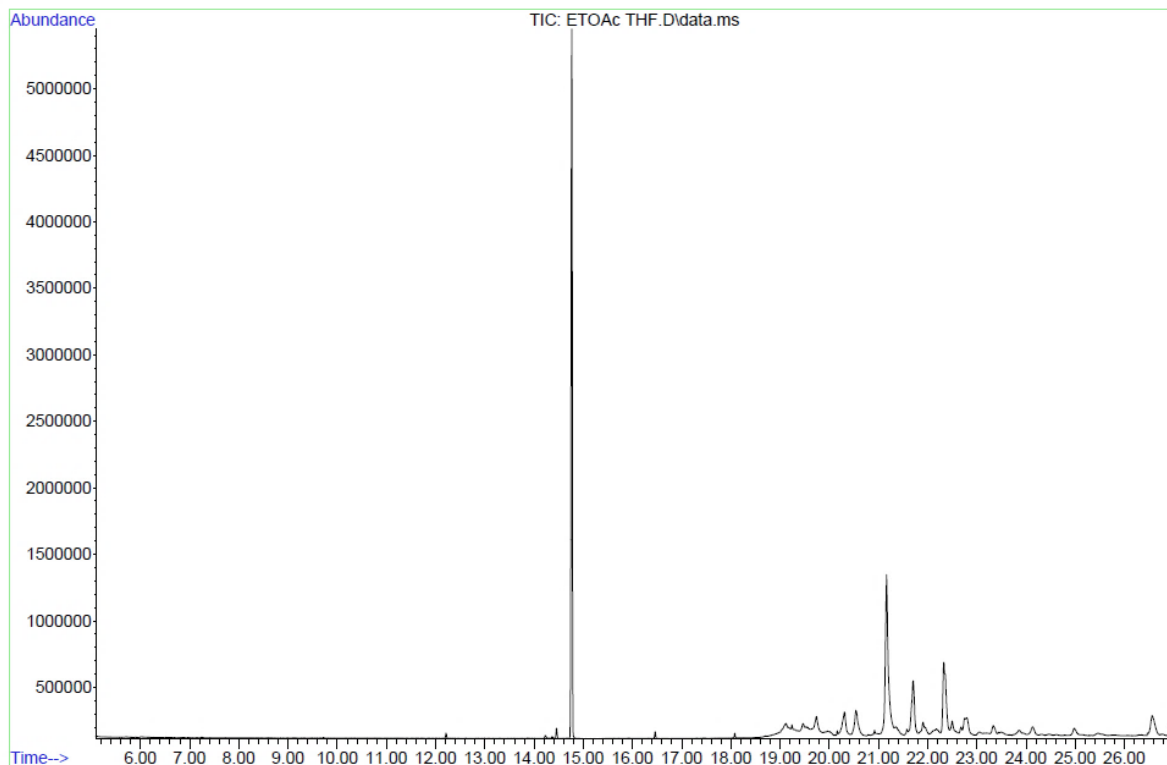


Figur C.10: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.9

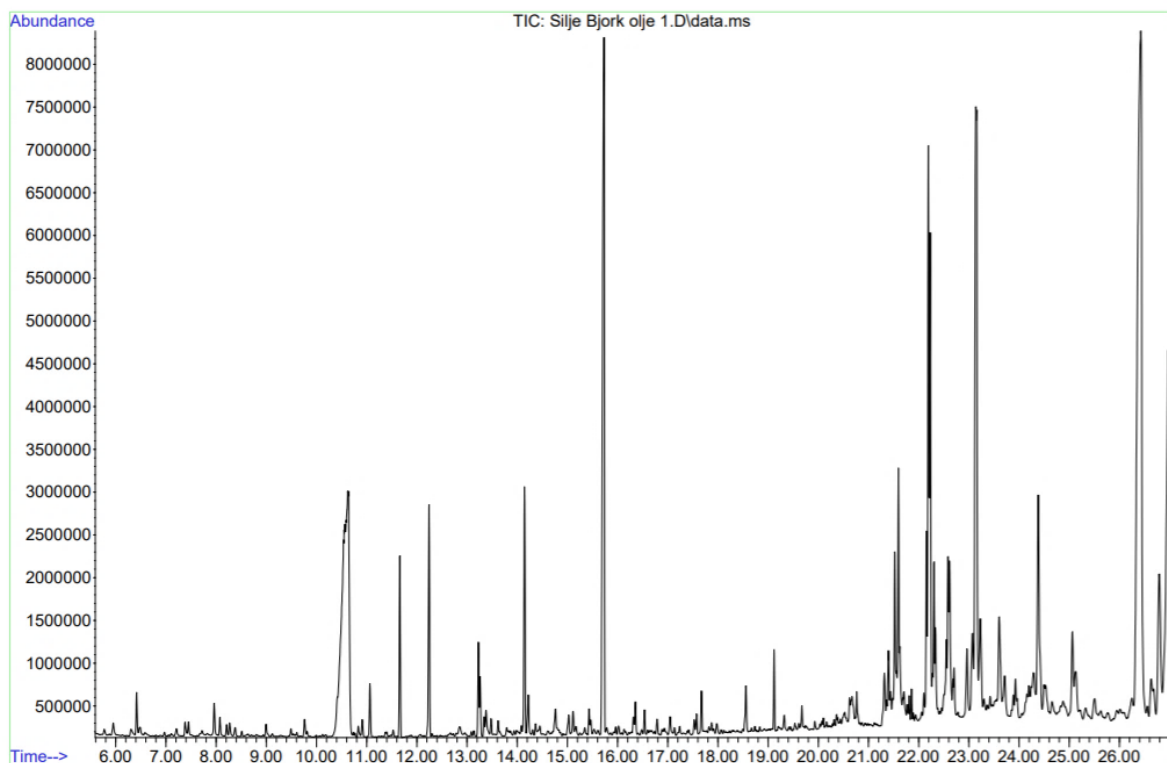


Figur C.11: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk G.10

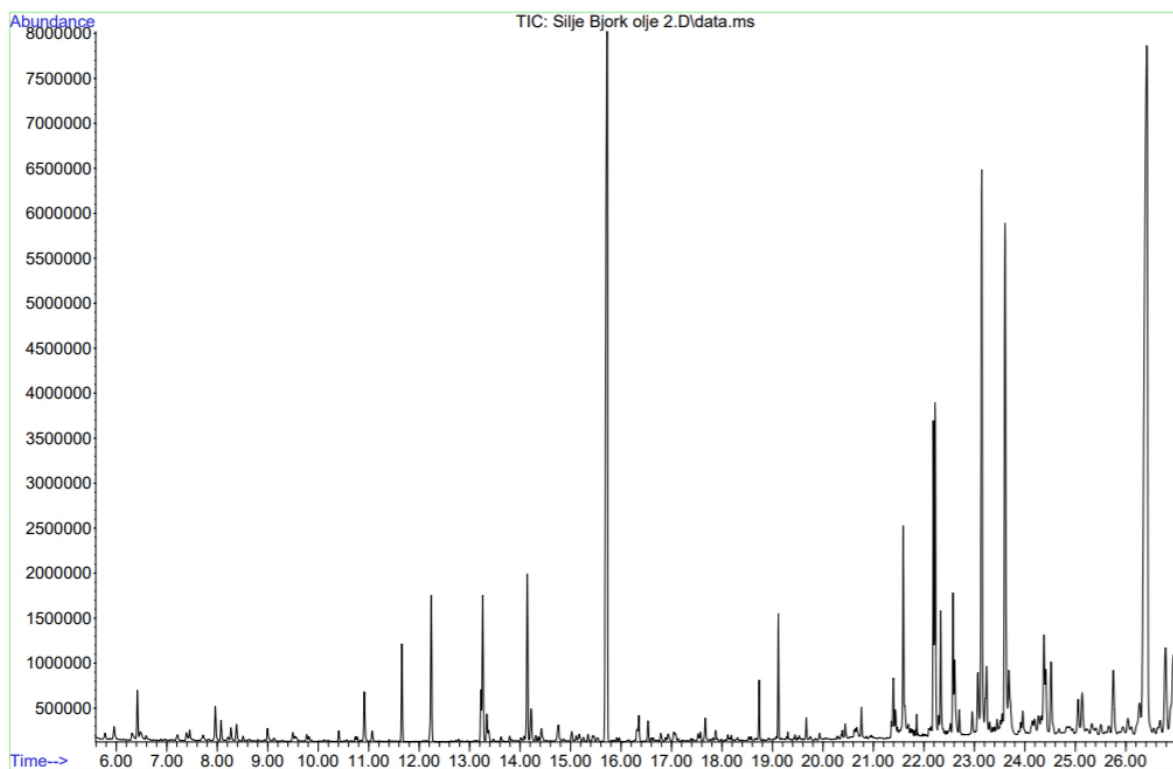
Appendix C.2: GC-kromatogram for LtL-oljene og løsemiddel fra bjørkebark pilotserien



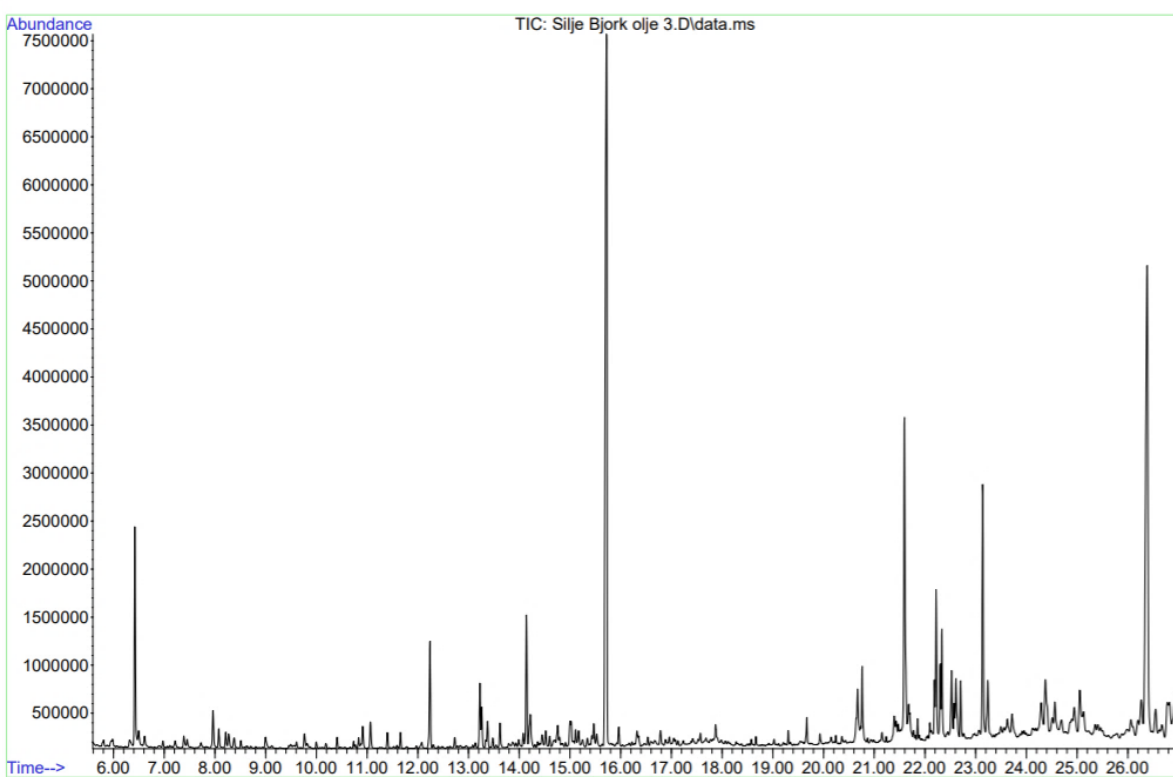
Figur C.12: GC-MS kromatogram for løsemiddelet (EtOAc:THF)



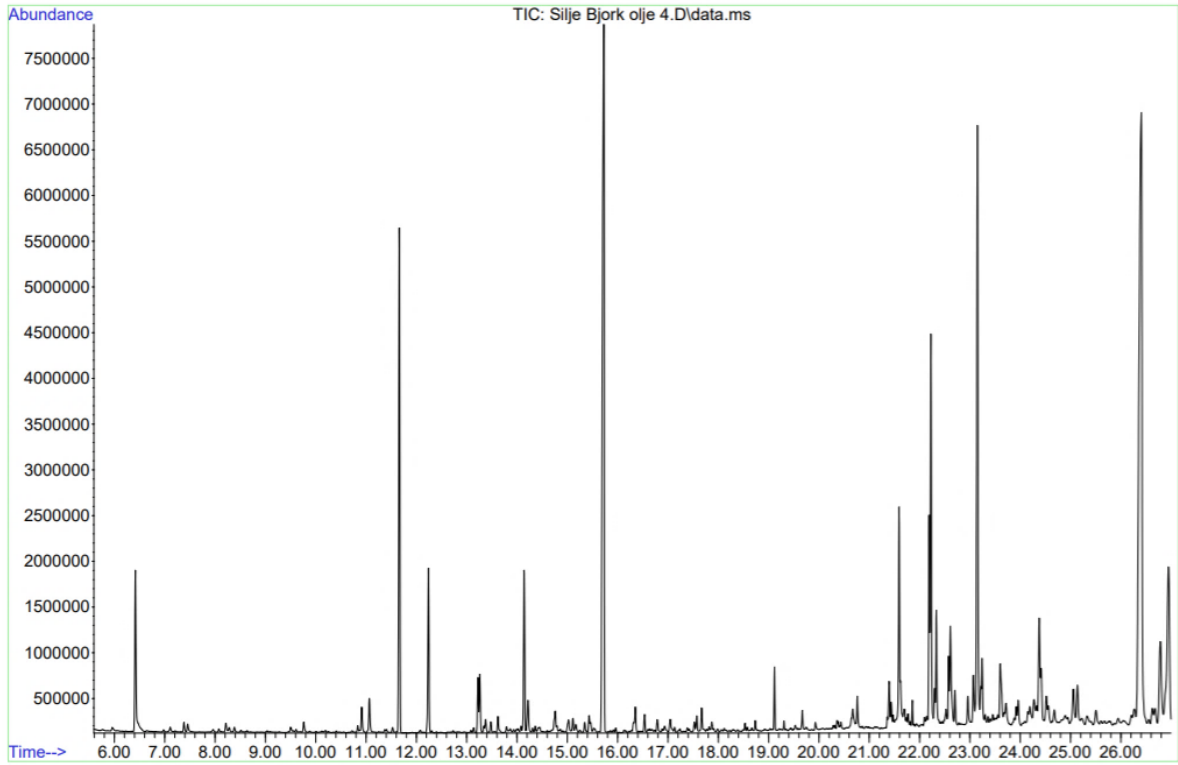
Figur C.13: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.1



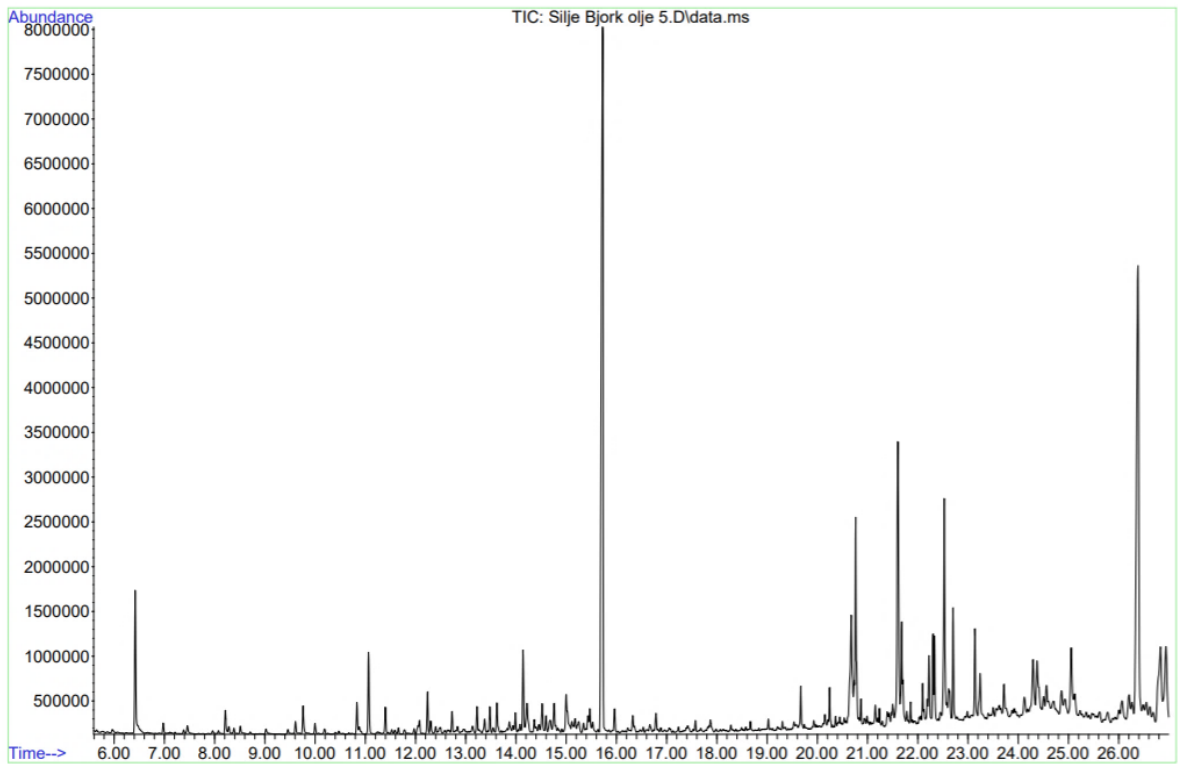
Figur C.14: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.2



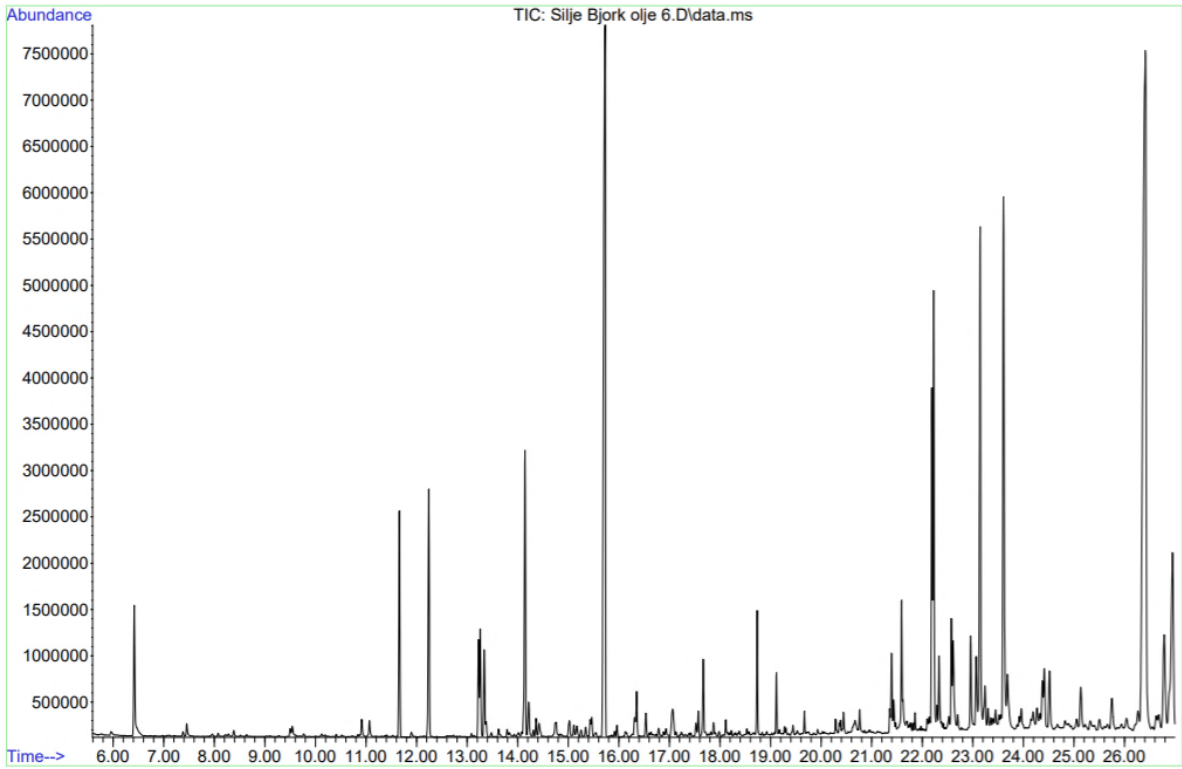
Figur C.15: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.3



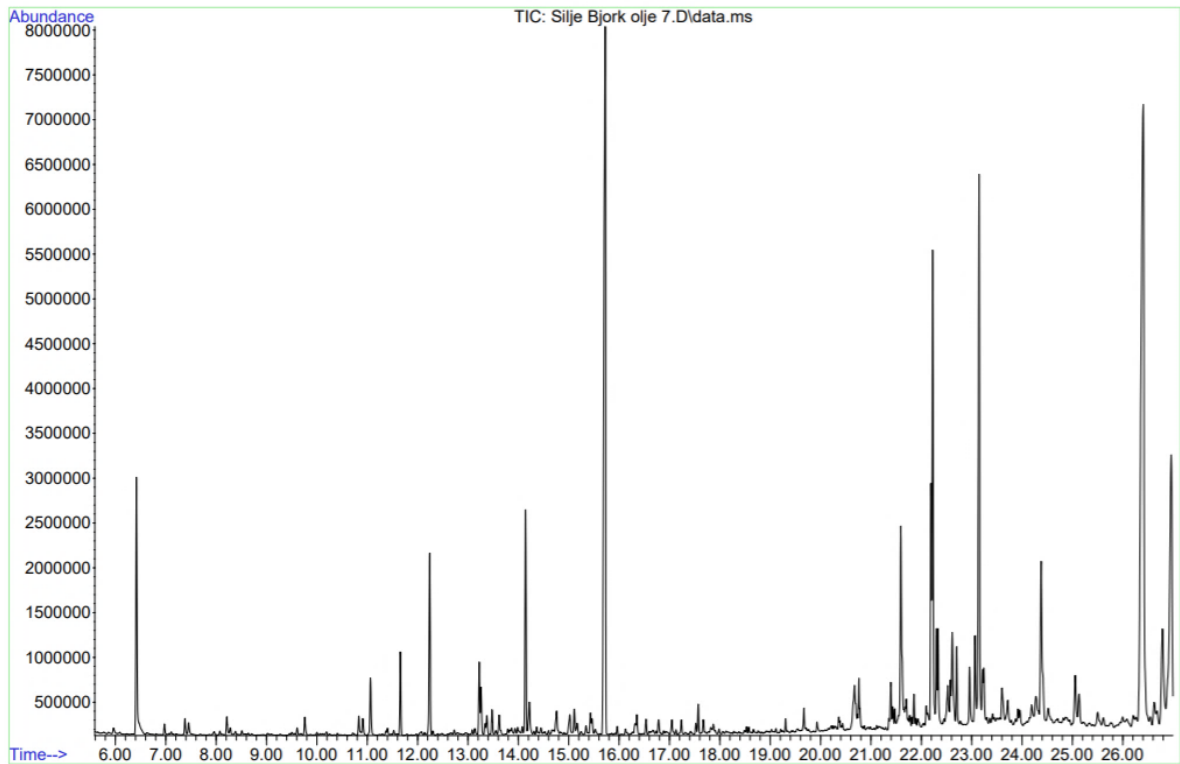
Figur C.16: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.4



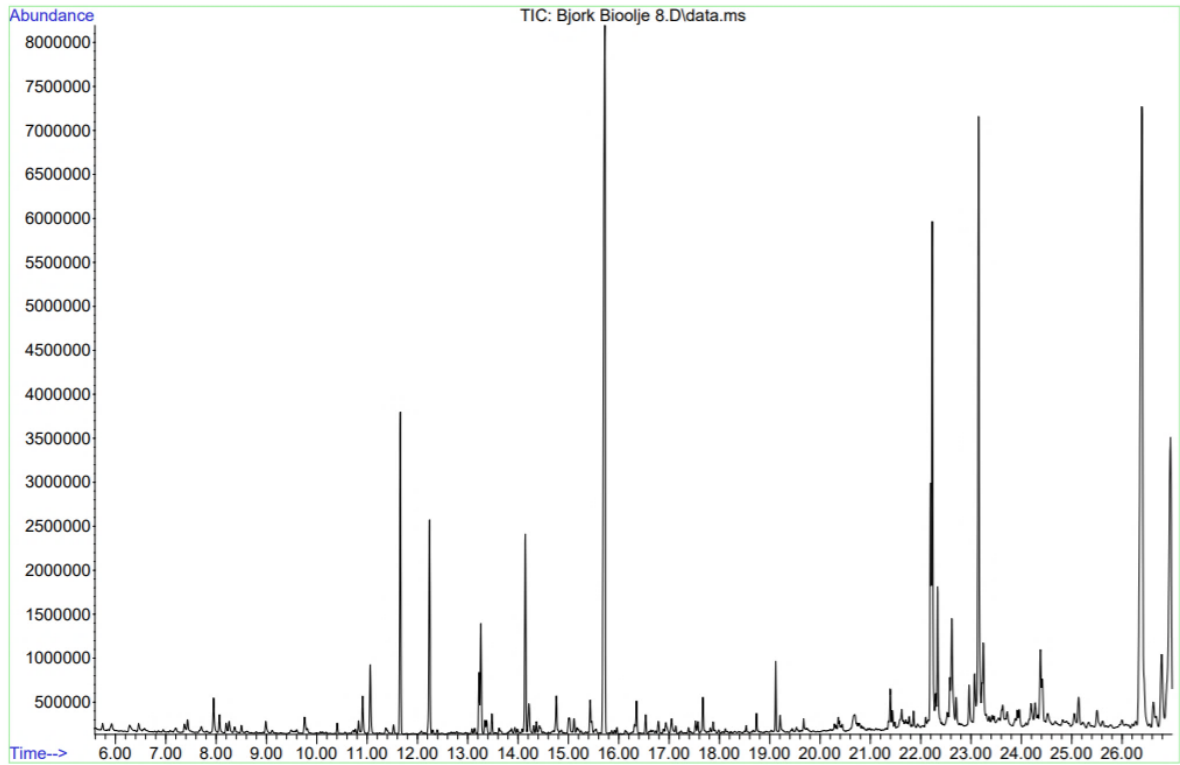
Figur C.17: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.5



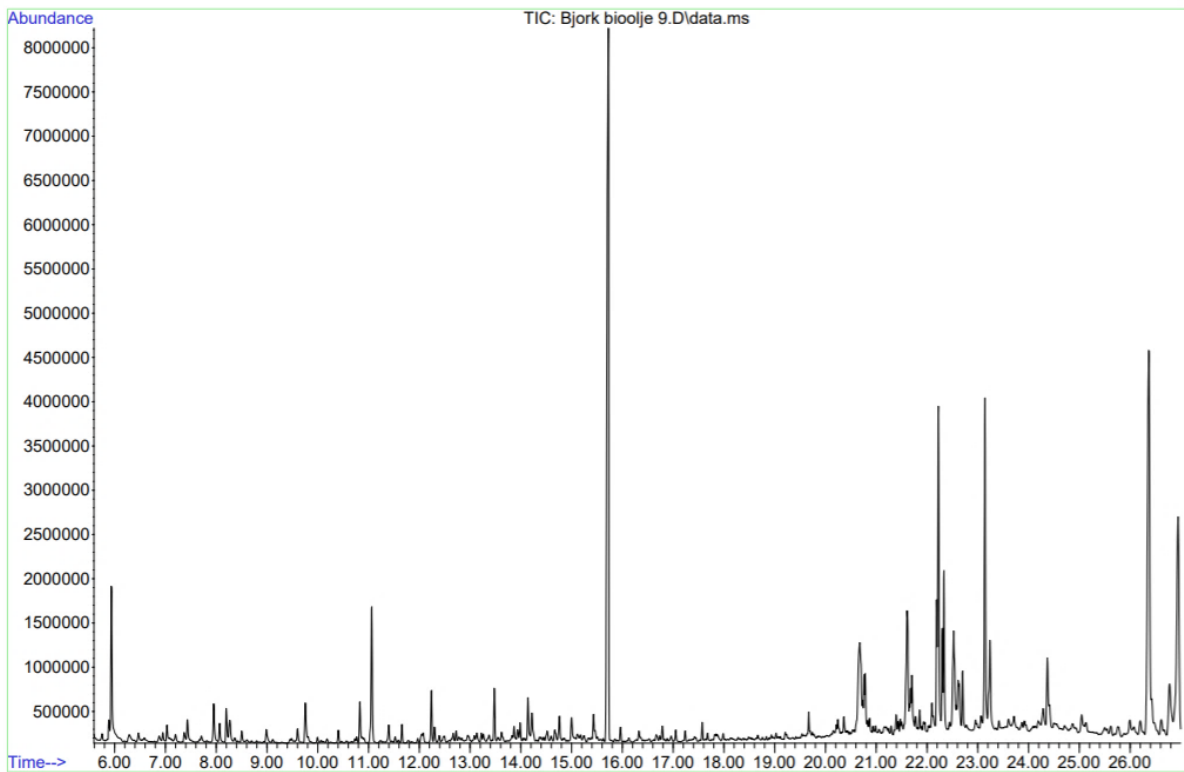
Figur C.18: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.6



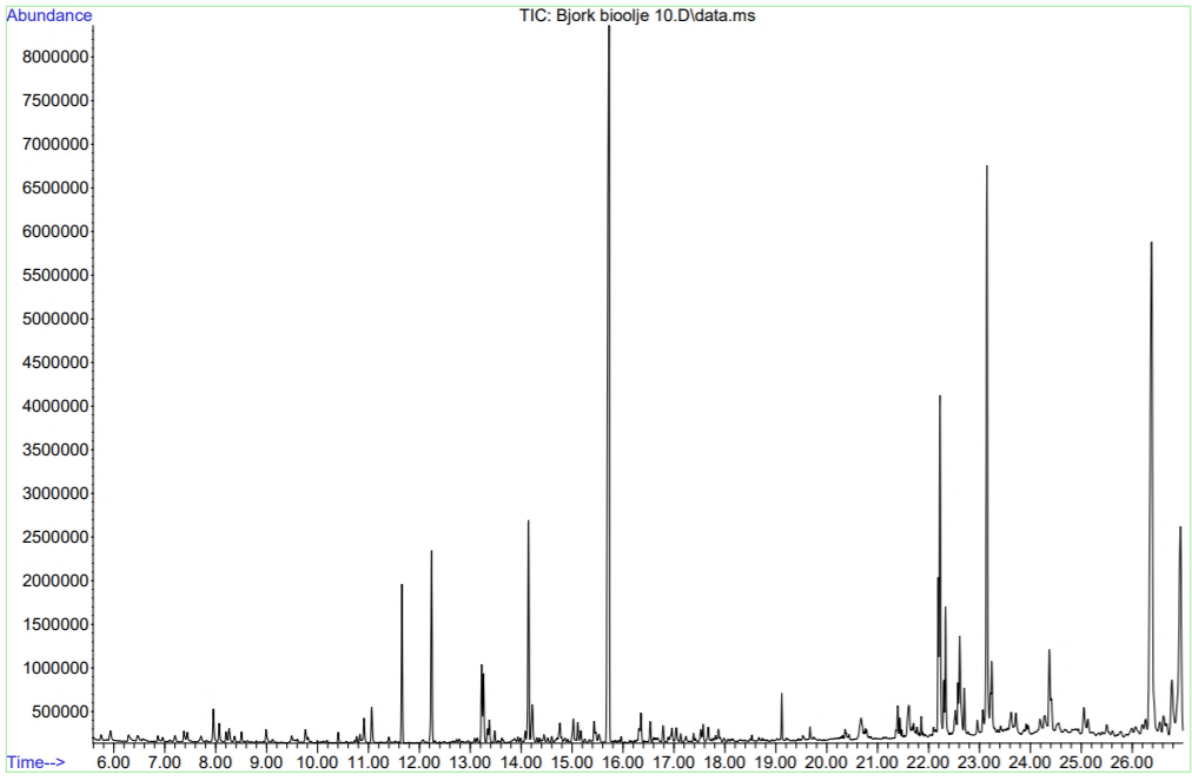
Figur C.19: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.7



Figur C.20: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.8



Figur C.21: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.9



Figur C.22: GC-MS kromatogram for oljen fra forsøk B.10