

Masteroppgåve i Miljøkjemi

**Undersøking av katalysatorar
ved solvolyse av lignin og analysering av
produktet ved GC-MS, IR og NMR**

Av

Hilde Vik Halleraker



Kjemisk institutt

Universitetet i Bergen

Forord

Denne masteroppgåva er utført ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Bergen, og utgjør den praktiske delen av masterstudiet i miljøkjemi.

Oppgåva markerer avslutninga på ei fagleg sett spennande periode for min del. Det er mange som har bidrege undervegs, både med oppmuntring, svar på dumme spørsmål og svar på gode spørsmål.

Først og fremst skal vegleiar Tanja Barth takkast for god fagleg vegleiiing. Deretter må det rettast ein takk til Bjarte Holmelid og Lucia Liguori Bjørsvik for god hjelp på laben og tålmodigheit.

Eg vil også takke Dagfinn Sleveland og Nils Åge Frøystein for god hjelp til utføring av NMR-analyse og tolking av spektra.

Dei som har kome med flest oppmuntrande tilrop, og såleis hjelpt meg gjennom desse to åra er Ingvild Nakken Follesø, Ingelin Østrem Sandve og Marit Schaathun. Takk for alle gode og lange kaffipauser.

Eg vil også rette ein takk til min gode mann, Jan Helge Halleraker, for oppmuntring og motivasjon til effektivt arbeid gjennom heile mastergraden.

Bergen, September 2011

Hilde Vik Halleraker

Samandrag

Med tanke på at petroleum er ein avgrensa ressurs og det moderne samfunnet er så avhengig av den, er det viktig å finne alternativ. Det er nødvendig med alternativ både til drivstoff og til kjemikalieproduksjon.

Solvolyse er ein prosess der lignin blir omdanna til bio-olje ved hjelp av maursyre og etanol (høvesvis som hydrogenonor og løysemiddel) under høge temperaturar og høgt trykk. Den bio-olja som blir produsert ved solvolyse skil seg frå vanleg pyrolyseolje ved at den inneheld mindre oksygen.

I denne oppgåva blei det sett på verknaden av ulike katalysatorar på systemet, i tillegg til temperatur og reaksjonstid. Det blei også sett på korleis endring av forholdet mellom mengde maursyre og mengde lignin påverka systemet.

Reaktorane som vert nytta i solvolyseforsøka består blant anna av rustfritt stål av typen ss316. Det blei sett på om det rustfrie stålet har ein katalytisk effekt ved å tilsetje spon av ss316 til reaksjonen. Det viste seg at rustfritt stål ikkje har nemneverdig katalytisk effekt.

Det blei også utført screeningforsøk med palladium på karbon (Pd/C) og nikkaluminium (Ni/R) katalysatorar. Det er ønskeleg med mest mogeleg væske og mindre gass og koks. Dei foreløpige konklusjonane frå desse forsøka er at begge desse katalysatorane har ein positiv effekt på danning av væske i forsøka. Det blei berre utført fem forsøk med Pd/C som katalysator og to forsøk med Ni/R. Dette er ikkje nok til å trekke sikre konklusjonar.

Jern(II)sulfat blei også forsøkt som katalysator. Desse forsøka viste ei auke i mengde oljeprodukt som blei produsert i dei katalyserte forsøka samanlikna med eit blankforsøk utan katalysator.

Då det blei gjort forsøk med ulike temperaturar (360° eller 380°) og ulik reaksjonstid (4t eller 8t) i tillegg til katalysator (med eller utan), viste det seg at det blei danna mest oljeprodukt ved 360°, 4t og med katalysator.

Forsøk med ulike mengder lignin og ulike mengder maursyre, viste at det fungerte godt med lite maursyre (1 ml) til ei medium mengd lignin (1,25 g). Det blei då danna både gass, væske, fast stoff som er løyseleg i diklorometan og koks. Bakgrunnen for å vurdere at 1 ml maursyre og 1,25 g lignin var det beste av desse forsøka, er at det er ønskeleg med mest mogeleg væskeprodukt og minst mogeleg av fast stoff og gass. I tillegg er det ønskjeleg å nytte minst mogeleg løysemiddel.

Forkortingar

DCM	Diklorometan
EtAc	Etylacetat
EtOH	Etanol
GC	Gasskromatografi
IR	Infraraud spektroskopi
MeOH	Metanol
MS	Massespektrometri
NMR	Kjernemagnetisk resonans
Ni/R	Katalysator: Nikkel-aluminium legering
Pd/C	Katalysator: palladium på karbon

Innhold

1. Innleiing.....	1
1.1. Bakgrunn.....	1
1.2. Biomasse som energikjelde	3
1.3. Hovudkomponentar i trevirke.....	3
Cellulose	4
Hemicellulose.....	4
Lignin	5
1.4. Omdanning av lignin til biodrivstoff.....	6
Pyrolyse/ solvolyse	6
Termokjemisk omdanning av Lignin	8
1.5. Produktkarakterisering.....	8
1.6. Føremålet med oppgåva.....	9
2. Forsøksplanlegging og eksperimentelle oppsett.....	11
2.1. Forsøksplanlegging.....	11
Fullstendig faktoriell design	11
Fraksjonell faktoriell design	12
2.2. Eksperimentelle oppsett.....	12
Forsøksserie 1: Samanhengen mellom mengde lignin og mengde maursyre.....	12
Forsøksserie 2: Dei katalytiske eigenskapane til Pd/C og Ni/R.....	13
Forsøksserie 3: Dei katalytiske eigenskapane til rustfritt stål (ss316)	14
Forsøksserie 4: Dei katalytiske eigenskapane til jern(II)sulfat.....	14
2.3. Multivariat dataanalyse	16
PCA: Prinsipal komponentanalyse.....	16
PLS: Delvis minste kvadratars metode	18
3. Metode og Eksperimentelt.....	19
3.1. Solvolyse	19
Reaktor.....	19
Råstoff.....	19
Eksperimentelt solvolyse.....	20
3.2. Kromatografi.....	26

GC-MS: Gasskromatografi – Massespektrometri	26
SPE: Fastfase ekstrahering (Solid phase extraction)	27
3.3. IR: Infraraud spektroskopi.....	29
3.4. NMR: kjernemagnetiskresonans spektroskopi.....	30
4. Resultat og diskusjon	35
4.1. Resultat SPE.....	35
System 1: Reversfasesystem.....	35
System 2: Normalfasesystem	36
4.2. Forsøksserie 1: Samanhengen mellom mengde lignin og mengde maursyre	39
Resultat solvolyse.....	39
Resultat GC-MS	47
4.3. Forsøksserie 2: Dei katalytiske eigenskapane til Pd/C og Ni/R	51
Resultat solvolyse.....	51
Resultat GC-MS	54
4.4. Forsøksserie 3: Dei katalytiske eigenskapane til rustfritt stål.....	57
Resultat solvolyse.....	57
Resultat GC-MS	60
4.5. Forsøksserie 4: Dei katalytiske eigenskapane til jern(II)sulfat	63
Resultat solvolyse.....	63
Resultat GC-MS	74
Resultat IR	76
Resultat NMR.....	77
5. Konklusjon	87
6. Vidare arbeid.....	89
7. Litteraturliste.....	91

1. Innleiing

1.1. Bakgrunn

Det moderne samfunnet har etter kvart gjort seg svært avhengig av fossile drivstoff som til dømes olje, gass og kol. Sidan desse ressursane ikkje er fornybare vil dei før eller sidan ta slutt [1]. Dette gjer at behovet for alternative energikjelder absolutt er til stades. Bruksområda til petroleum er mange og omfattar blant anna drivstoff i form av diesel, bensin og gass. I tillegg blir petroleum nytta til kjemikalieproduksjon, og plast blir i dag blant anna produsert frå fenolar frå petroleum. I jakta på fornybare energikjelder er biomasse spesielt interessant fordi det finst store mengder av dette alle stader og fordi det er fornybart. Omgrepet biomasse omfattar ikkje-fossilt og biodegraderbart organisk materiale frå plantar, dyr og mikroorganismar. I tillegg kan husholdningsavfall og noko avfall frå industrien medreknast i dette omgrepet [2].

Det er framleis noko usemje om effektane karbondioksid har på det globale klimaet, men fleire meiner denne drivhusgassen kan forårsake alvorlege miljøproblem. Forbrenninga av fossile drivstoff står for to tredjedelar av dei antropogene CO₂-utsleppa. Dersom det faktisk er eit poeng å redusere utsleppa våre av karbondioksid, er det mykje å hente på å bli mindre avhengig av dei fossile energikjeldene [3].

Det som gjer forskning på biodrivstoff interessant er blant anna dei aukande prisane på fossile drivstoff samt at petroleum er ein ikkje-fornybar ressurs som før eller seinare vil ta slutt. I tillegg er det mykje fokus på utslepp av drivhusgassar, og dersom råvarene til biodrivstoffet vert produsert på ein berekraftig måte vil bruk av biodrivstoff kunne bidra til minka utslepp av til dømes karbondioksid [2].

Vi klassifiserer biodrivstoff i generasjonar. Første generasjon kom først, og ein har i dag komme til fjerde generasjon, i følgje Ayhan Demirbas [2]. Døme på førstegenerasjons biodrivstoff er bioetanol, biodiesel og vegetabilsk olje. Det som karakteriserer førstegenerasjons biodrivstoff er at det er enkelt å produsere i tillegg til at det ofte blir nytta sukker frå ulike matplantar i produksjonen. Bioetanol er eit døme på produkt frå første generasjonsdrivstoff [2]. Det at det blir brukt både god jord og matplantar i produksjonen av bioetanol er problematisk, og ein har difor forsøkt å komme opp med andre alternativ [4]. Andregenerasjons biodrivstoff blir produsert frå plantar som ikkje kan etast og frå treverk og blir til blant anna bioetanol, bio-olje, biohydrogen og trediesel. Som utgangspunkt for tredjegenerasjons biodrivstoff tenker ein å bruke algar til produksjon av vegetabilsk olje og biodiesel. Det ein kallar fjerdegenerasjons biodrivstoff er biobensin produsert frå vegetabilsk olje og biodiesel [2]. Biobensin kan produserast gjennom pyrolyse av vegetabilsk olje eller ved oppgradering av olje frå Fischer-Tropsch syntese [5]. Bensinkvalitet blir målt i oktantal og kor flyktig væska er. Dersom biodrivstoffet som er produsert har liknande eigenskapar på desse områda som bensin frå petroleum, kan drivstoffet omtalast som biobensin [6].

I den vidare utviklinga av andregenerasjons biodrivstoff har ein separert cellulose og hemicellulose frå lignin i treverk og produsert bioetanol ved fermentering av desse. Då sit ein igjen med lignin som så langt i hovudsak har blitt brent for å produsere energi i form av varme. Varmeverdien til lignin er relativt liten, og difor vil ein prøve å foredle lignin til å gje drivstoff med høgare varmeverdi eller andre nyttige produkt. Dersom det let seg gjere å nyttiggjere seg ligninen, vil omdanning av lignocellulosisk materiale til biodrivstoff kunne konkurrere med petroleumsdrivstoff [4].

Biodrivstoff er det vi kallar CO₂-nøytrale, noko som gir ein klar fordel i forhold til fossile drivstoff. Dette føreset at biomassen blir produsert på ein berekraftig måte, og såleis tilfører atmosfæren meir karbondioksid enn det som alt

finst i omløp. Sjølv om enkelte studiar viser at energiforbruket ved produksjon av bioetanol har vist seg å vere like stort eller marginalt mindre enn energien ein kan få ut igjen av etanolen, har biodrivstoff likevel ein fordel samanlikna med petroleum: det blir produsert frå fornybare ressursar [7]. Biodrivstoff blir produsert med biomasse som råstoff, og biomasse finst i store mengder over heile verda.

1.2. Biomasse som energikjelde

Etter kvart som fornybare energikjelder har fått større merksemd, har også bruken av biomasse i den samanheng auka. I 2005 kom 66,1% av den fornybare energien i EU-landa frå biomasse og har dermed blitt viktigare enn vasskraft, vindkraft, kraft frå solceller og geotermisk energi til saman [8]. Dersom biomassen blir produsert og hausta på ein berekraftig måte, vil ikkje utnyttinga av den auke det totale utsleppet av klimagassar som til dømes karbondioksid. Biomasse er verdas fjerde største energikjelde, etter kol, olje og gass [2]. Biomasse stod for 10-14% av verdas energiforsyning og meir enn 30% i enkelte utviklingsland i 2007 [1].

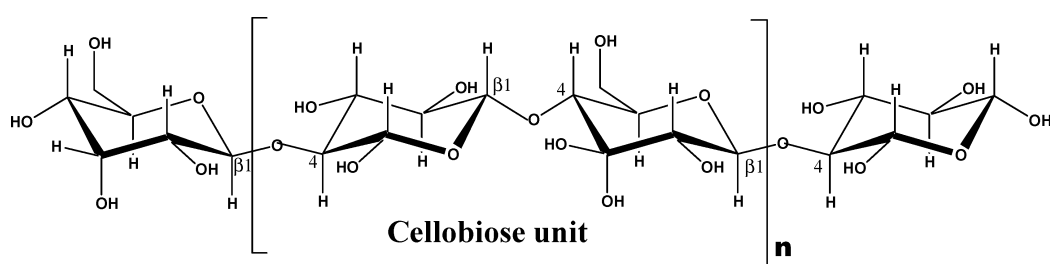
Det vil vidare berre fokuserast på biomasse frå trevirke, sidan oppgåva vil omhandle trevirke som råmateriale for produksjon av fenolar og drivstoff.

1.3. Hovudkomponentar i trevirke

Trevirke kan delast opp i tre hovuddeler: cellulose, hemicellulose og lignin. I tillegg er det nokre uorganiske mineralar og organiske ekstraktivar. I dag kan ein utnytte karbohydrata cellulose og hemicellulose frå trevirke, men lignin er noko vanskelegare å nyttiggjere seg.

Cellulose

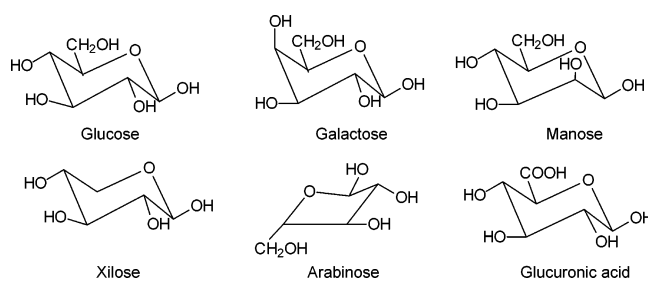
I naturen er cellulose med på å gjere plantar stive og sterke og utgjør om lag 40-50% av vekten til tørt trevirke [3]. Polysakkaridet cellulose er sett saman av fleire tusen D-glukose einingar som er bunde saman ved hjelp av 1,4'- β -glycosid bindingar. Den gjentakande eininga i cellulose er cellobiose, som vist i Figur 1.1. Cellobiose er sett saman av to anhydride glukoseeininger. Cellulose består av lange kjeder som er bunde til kvarandre med hydrogenbindingar [3, 9].



Figur 1.1 Cellulose[3]

Hemicellulose

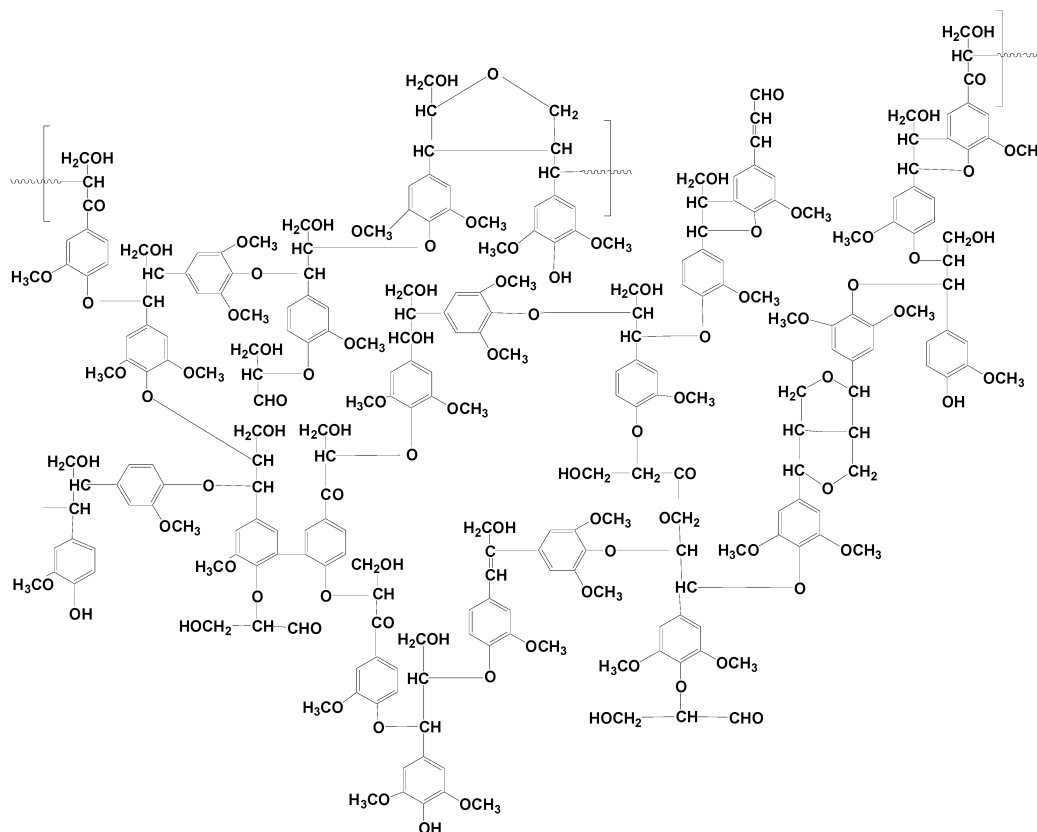
Hemicellulose utgjør vanlegvis 25-30% av massen til tørt trevirke. Glukose, mannose, galaktose, xylose, arabinose og glukuronsyre er hovudkomponentane som polymeriserer til å utgjere hemicellulosemolekyl. Strukturen til desse monosakkarida er vist i Figur 1.2 [3].



Figur 1.2: Hovudkomponentane i hemicellulose[3]

Lignin

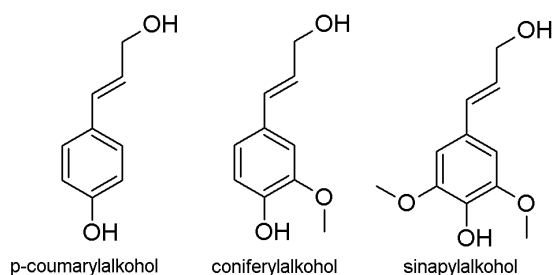
Det er lignin som held saman cellene i trevirke og sørger for den karakteristiske, harde framtoninga ein kan finne i trebitar [2]. Lignin er eit polyfenolisk stoff som består av eit uregelmessig, tredimensjonalt nettverk av hydrokso- og metoksy-substituerte fenypropen einingar (Figur 1.3). Desse einingane er i all hovudsak sett saman av coniferylalkohol, sinapylalkohol og coumarylalkohol (Figur 1.4)[3].



Figur 1.3: Lignin [3]

Denne polymeren er å finne i alle vaskulære plantar, sidan det er lignin som gjer plantene i stand til å danne rørsystemet til distribusjon av vatn rundt i planten. Lignin er ein viktig komponent i celleveggane saman med polysakkarid. Lignin er hydrofob, i motsetnad til polysakkarid. Kombinasjonen av den hydrofobe ligninen og dei hydrofile polysakkarida danner ei hindring for vatnet å trengje gjennom celleveggane og vatnet kan såleis transporterast ut i planten. Lignin er, etter cellulose, den nest mest vanlege polymeren i naturen [2, 10]. Den organiske

samansettinga i trevirke består av om lag 25-35% lignin. Så langt har utnyttinga av lignin i all hovudsak bestått i å brenne den og utvinne energi på den måten. Det er i hovudsak to grunnar til dette: den kjemiske strukturen til lignin er svært stabil og difor vanskeleg å omforme, og det skal tøffe reaksjonsvilkår til for å bryte ned polymeren [11].



Figur 1.4: Hovudkomponentane i lignin [3]

1.4. Omdanning av lignin til biodrivstoff

Ved termisk behandling av ligninen kan denne depolymeriserast og danne fenolar med ulike substitusjonsmønster [11]. Der er tre hovudgrupper av termokjemisk omdanning av biomasse til nyttigare energiformer: pyrolyse eller solvolyse, gassifisering og forbrenning [4, 12].

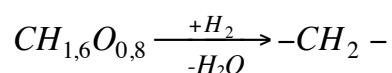
Pyrolyse/ solvolyse

Pyrolyse er termisk dekomponering utan oksygen tilstades. Ved låge temperaturar over lang tid favoriserast danning av koks, medan høge temperaturar over lang tid favoriserer danning av gass. For å få mest mogeleg væske i ein rein termisk prosess treng ein høge temperaturar over kort tid [12]. Eit vanleg problem med pyrolyse-olja har vore at oksygeninnhaldet er høgt og at olja inkluderer vatn og vassløselege produkt, noko som gjer at olja ikkje har vore blandbar med petroleumbaserte væsker. Dette er typisk eit problem med rask pyrolyse og flash-pyrolyse. I desse metodane blir små trebitar varma raskt opp til høge temperaturar for å danne mest mogeleg væskeprodukt. Desse oljene

er svært sure, oksygenrike og ofte kjemisk ustabile over tid. Sjølv om ein har forska på oppgradering av denne olja, har ein ikkje lykkast i å finne ein effektiv måte å lage drivstoff frå rask-pyrolyse-olje.

For å få eit betre pyrolyseprodukt, kan ein tilsette ein hydrogendonor. Maursyre kan til dømes fungere som hydrogendonor, og saman med eit løysemiddel vil ein få produkt med mindre oksygeninnhald. Ein slik prosess med tilsetning av maursyre saman med eit løysemiddel blir kalla solvolyse heller enn pyrolyse [13].

Det er ikkje naudsynt å fjerne alt oksygenet i bio-olja om han skal brukast til drivstoff. Det er nemlig positivt med ei viss mengde oksygen i drivstoffet. I dag blir det tilsett oksygenat som eter eller alkoholar til petroleumbaserte drivstoff for å sørge for betre forbrenningsegenskapar. Det ein siktar mot er difor å produsere bio-olje med akseptable mengder oksygen. Dersom det er for mykje oksygen i bio-olja, blir vassopptaket stort og energiinnhaldet bli mindre. I tillegg er det eit problem med korrosjon av motoren dersom mengda syre er for stor [14]. I utviklinga av solvolyseprosessen har ein fokusert meir på den kjemiske samansettinga av produktet, i motsetnad til fokuset på å få mest mogeleg væske. Det ideelle vil vere å produsere biodrivstoff som er både fysikalsk og kjemisk compatible med petroleumsdrivstoff. Støkiometrisk kan reaksjonen uttrykkast på denne måten, der ein har ein hydrogendonor tilstades [13]:

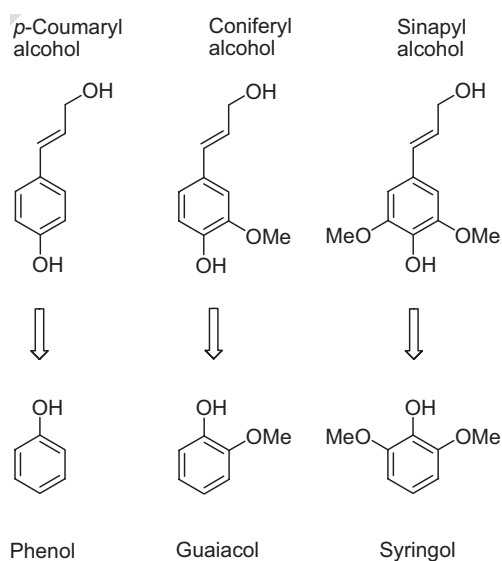


Denne likninga viser danning av alifatar frå lignin. Bruk av katalysator ved pyrolyse av lignin til biodrivstoff har vore utprøvd i ulike variantar. Det er ei hake ved bruk av katalysator i prosessen, nemleg auka danning av koks gjennom sidereaksjonar, noko som kan avgrense katalysatorkapasiteten [11]. For å auke danninga av væske, har det vore nytta alkaliske katalysatorar som KOH, LiOH, RbOH, NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ og CsOH med gode resultat [15-18]. Elles har også

Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ og FeSO₄ vore utprøvd med mål om å auke varmeverdiene til bioolja [18].

Termokjemisk omdanning av Lignin

Termisk depolymerisering av lignin kan gje produkta som er vist i Figur 1.5 og liknande sambindingar med ulik substituering med blant anna metoksysubstituentar og alkylsubstituentar [11].



Figur 1.5: produkt frå termisk nedbryting av lignin[11]

Pyrolytisk degradering av lignin startar ved 473 K (200°C). Ved høgare temperaturar får ein større produktutbytte, men degraderingskjemien blir også meir kompleks ved at det til dømes skjer sekundære reaksjonar [19].

1.5. Produktkarakterisering

Kjemisk sett er bio-olje ei svært kompleks blanding av syrer, alkoholar, aldehyd, esterar, keton, fenolar, guaiakolar, syringolar, sukker, furan, alken, aromatiske sambindingar, nitrogensambindingar og andre oksygenat [3]. Denne karakteristikken er særleg typisk for bio-olje frå rask-pyrolyse. Ei olje frå

solvolysereaksjonar vil skilje seg noko frå dette. I følgje arbeidet til Gellerstedt et al. [20], består bio-olje frå solvolyse av lignin med maursyre som hydrogendonor hovudsakleg av hydrokarbon med små mengder fenolar og karboksylgrupper.

Den eksakte kjemiske samansettinga til ei bio-olje er avhengig av kva for biomasse som blir brukt, i tillegg til pyrolysevariablane som til dømes tid og temperatur. Fullstendig kjemisk karakterisering av bio-olje er svært vanskeleg, for ikkje å seie umolgeleg. Det er berre ein liten del av sambindingane som kan detekterast ved hjelp av GC-MS, sidan olja også inneheld ikkje-flyktige sambindingar. Desse ikkje-flyktige stoffa kan eventuelt analyserast ved hjelp av HPLC/elektrospray MS. Analyse med IR gir informasjon om funksjonelle grupper og NMR kan vise kva for typer hydrogen eller karbon som er i prøva [3].

Samanlikna med petroleum, finst det ein del likskapar. Den kjemiske samansettinga til petroleum varierer også mykje. Petroleum er avhengig av alder og plassering av oljereservoaret, i tillegg til at djupna på reservoaret spelar inn på samansettinga. Petroleum inneheld ein ekstremt stor mengde sambindingar med ulike funksjonelle grupper og molekylstorleikar. Dette gjer arbeidet med å identifisere alle sambindingane i råolje så godt som umolgeleg [21].

1.6. Føremålet med oppgåva

Forsøka som blei utført i denne oppgåva tok føre seg solvolyse av lignin frå trevirke. Føremåla for forsøka var hovudsakleg å utforske variablar som kan forbetre utbyttet av olje, kvantitativt og kvalitativt. Dette overordna målet kan delast opp i fleire delar med mål om (1) å finne ut korleis mengda løysemiddel i høve til mengda lignin påverka utbytte av dei ulike produkta. (2) Sjå på katalyseeigenskapane til rustfritt stål av typen ss316 for dermed å kunne sei noko om den katalytiske effekten til reaktoren som er laga av nettopp rustfritt stål. (3) Sjå på dei katalytiske eigenskapane til jern(II)sulfat, palladium/karbon

og ei nikkel-aluminium legering, samt analysere væskeproduktene frå desse forsøka ved hjelp av GC-MS, NMR og IR for å kunne sei noko om samansettinga av olja. Det var også ønskeleg å finne eit system for å separere dei polare sambindingane i den produserte bio-olja frå dei upolare sambindingane ved hjelp av fastfase ekstrahering (SPE).

2. Forsøksplanlegging og eksperimentelle oppsett

2.1. Forsøksplanlegging

Når ein skal gjere forsøk er det viktig å planlegg desse godt, for tilfeldige forsøk vil også gje tilfeldige resultat. Ein multivariat forsøksdesign er i følgje Carlson (1992) [22] ein mykje betre innfallsvinkel enn "ein-variabel-om-gongen" metoden. Ein-variabel-om-gongen metoden føreset at variablane er uavhengige av kvarandre, noko dei sjeldan er. Variablane er ofte uavhengige ved at dei kan justerast kvar for seg, men kan likevel påverke kvarandre i systemet. Det første ein uansett må gjere er å identifisere variablane som har innverknad på systemet. Om ein ikkje gjer dette frå starten og må introdusere nye variablar undervegs, vil ein kunne ende opp med at forsøka blir meir tidkrevjande og dyrare [22, 23].

Det kan vere nyttig å gjere screeningforsøk i starten av eit prosjekt, når ein kjent prosedyre skal forbeholdt eller for å sjå på oppskalering av ein prosedyre. Spørsmål ein gjerne vil ha svar på gjennom screeningforsøk er kva for variablar som påverkar resultatet. I denne oppgåva blei det gjort screening av effekten ulike katalysatorar kan ha på solvolyse av lignin i maursyre og etanol.

I valet av forsøksdesign er det fleire ting ein må tenke på. Ein kan blant anna velje mellom fullstendig faktoriell design, fraksjonell faktoriell design eller ein-variabel-om-gongen-metoden.

Fullstendig faktoriell design

Poenget med ein fullstendig faktoriell design er å kunne gjere forsøka på ein slik måte at endringar i resultata kan koplant til endringane i variablane. Fullstendig faktoriell design er å føretrekke dersom det er fire eller færre variablar ein skal sjå på. Ein slik design vil innehalde alle mogelege kombinasjonar av dei

eksperimentelle variablane. Det betyr at dersom det er k faktorar som skal undersøkast ved r nivå vil det gi r^k forsøk. Det beste vil vere å randomisere forsøka for at ikkje forsøka skal bli utsett for ikkje-tilfeldige, tidsavhengige feilkjelder. På denne måten vil systematiske feil bli til tilfeldige feil [22].

Fraksjonell faktoriell design

Talet på forsøk i ein fullstendig faktoriell design aukar dramatisk i det talet på faktorar aukar. Dersom ein til dømes skal avgjere påverknaden til k variablar gjennom ein fullstendig faktoriell design med to nivå vil ein måtte utføre 2^k forsøk. Åtte variablar vil gje 2^8 forsøk, altså 256 forsøk. Difor kan det vere nyttig med ein fraksjonell faktoriell design [22, 23]. Ein slik design vil vere eit statistisk balansert utval av ein viss brøk av ein fullstendig design.

2.2. Eksperimentelle oppsett

Forsøksserie 1: Samanhengen mellom mengde lignin og mengde maursyre

I denne forsøksserien var det samanhengen mellom mengde lignin og mengde løysemiddel som skulle studerast. Variablane var følgeleg lignin og maursyre. Det blei gjort forsøk med to variablar på tre nivå og til saman blei det gjort ni forsøk. Dette utgjer alle kombinasjonar av parametera, og kan betraktast som ein fullstendig faktoriell design på to variablar med senterpunkt. Tabell 2.1 viser mengde lignin, maursyre og etanol som blei brukt i dei ulike forsøka. Alle forsøka blei gjort ved 380°C i 8 timar.

Tabell 2.1: Forsøksserie 1, mengde reaktantar

<i>Forsøk</i>	<i>Lignin, g</i>	<i>EtOH, ml</i>	<i>Maursyre, ml</i>
L1 (-+)	0,25	5,5	3
L2 (0+)	1,25	5,5	3
L3 (++)	2,50	5,5	3
FA4 (-0)	0,25	5,5	2
FA5 (--)	0,25	5,5	1
FA6 (00)	1,25	5,5	2
FA7 (0-)	1,25	5,5	1
FA8 (+0)	2,50	5,5	2
FA9 (+-)	2,50	5,5	1

Forsøksserie 2: Dei katalytiske eigenskapane til Pd/C og Ni/R

I denne forsøksserien blei det sett på dei katalytiske eigenskapane til palladium på karbon (Pd/C) og ein nikkelbasert katalysator (også kalla raney nikkel Ni/R) beståande av ein nikkel-alumium legering. Desse forsøka blei gjort som screening av Pd/C og Ni/R som katalysatorar utan å teste andre parameter. Tabell 2.2 viser mengde lignin, etanol, maursyre og katalysator i tillegg til andre reaksjonstilhøve som temperatur og tid. Namnet på forsøket fortel kva for katalysator som er brukt.

Tabell 2.2: Forsøksserie 2, mengde reaktantar og andre forsøksstilhøve

<i>Forsøk</i>	<i>Lignin g</i>	<i>Etanol ml</i>	<i>Maursyre ml</i>	<i>Katalysator mg</i>	<i>Tid timar</i>	<i>Temperatur °C</i>
Blank	1	5	1	0	4	380
Pd/C#1 (10% Pd/C)	1	5	1	20	4	380
Pd/C#2 (10% Pd/C)	1	5	1	30	4	380
Pd/C#3 ¹ (30% Pd/C)	1	5	1	100 + 30	4 + 4	380
Pd/C#4 (30% Pd/C)	1	5	1	100	8	380
Ni/R#1	1	5	1	50	4	380

¹Forsøk Pd/C#3 blei tatt ut av omnen etter 4 timar, det blei tatt ei prøve til GC-MS og tilsett 30 mg katalysator før reaktoren blei sett inn igjen i omnen i 4 nye timar.

I forsøk Pd/C#3 blei det tilsett meir katalysator for å sjå om det er mogeleg at katalysatoren blir brukt opp og om dette eventuelt kan gje eit større væskeutbytte.

Forsøksserie 3: Dei katalytiske eigenskapane til rustfritt stål (ss316)

I forsøksserie 3 var det den katalytiske effekten til rustfritt stål av typen ss316 som skulle testast. Rust fritt stål består av nikkell, krom, molybden, mangan og jern i tillegg til små mengder karbon, fosfor, svovel, silisium og nitrogen. Det var dei same spona med rustfritt stål som blei brukt i alle tre forsøka (a-c) for å sjå på aldringeffekten av stålet. For å kunne måle effekten av katalysatoren var det naudsynt med eit forsøk utan katalysator, ein blank. Det var naturleg å velje eit forsøk frå forsøksserie 1 som blank. Det er ønskjeleg å nytte minst mogeleg løysemiddel i høve til lignin. FA8, i dette tilfelle kalla *ss316blank*, blei difor vald til det føremålet. Også desse forsøka blei utført ved 380°C i 8 timar. Mengda lignin, katalysator, etanol og maursyre som er brukt i desse forsøka finst i Tabell 2.3.

Tabell 2.3: Forsøksserie 3, mengde reaktantar

<i>Forsøk</i>	<i>Lignin, g</i>	<i>ss316, g</i>	<i>Etanol, ml</i>	<i>Maurusyre, ml</i>
ss316blank	2,50	0	5,5	2
ss316#a	2,50	1,51	5,5	2
ss316#b	2,50	1,51	5,5	2
ss316#c	2,50	1,51	5,5	2

Forsøksserie 4: Dei katalytiske eigenskapane til jern(II)sulfat

Dei katalytiske eigenskapane til jern(II)sulfat blei testa ut. Denne serien er delt inn i to: 4A er screening av katalysatoren og 4B er ein fullstendig faktoriell design med jern(II)sulfat som katalysator.

4A: Screening av $FeSO_4$ som katalysator

I forsøksserie 4A blei det gjort tre parallellar, a-c, for å sikre reproduerbare resultat (Tabell 2.4). Til skilnad frå forsøksserie 3 har kvart forsøk her fått ein ny porsjon katalysator. Til desse forsøka er FA6, her kalla $FeSO_4$ -blank, frå forsøksserie 1 vald som blank. Dette blei gjort for å unngå så store mengder koks som i forsøksserie 3, slik at desse forsøka blei lettare å handtere. Forsøka blei utført ved $380^{\circ}C$ i 8 timar.

Tabell 2.4: Forsøksserie 4A – screening av $Fe(II)SO_4$ som katalysator, mengde reaktantar

Forsøk	Lignin, g	$Fe(II)SO_4$, g	Etanol, ml	Maursyre, ml
$FeSO_4$ blank	1,25	0	5,5	2
$FeSO_4$ #a	1,25	0,118	5,5	2
$FeSO_4$ #b	1,25	0,126	5,5	2
$FeSO_4$ #c	1,25	0,140	5,5	2

4B: Fullstendig faktoriell forsøksdesign med $FeSO_4$ som katalysator

Med screeningforsøka i forsøksserie 4A som bakgrunn blei det sett opp ein fullstendig faktoriell design med variablane temperatur, tid og katalysator for å sjå nærare på effektane til jern(II)sulfat som katalysator.

Dei konstante faktorane i forsøka var mengde lignin (1,25 g), mengde etanol (5,5 ml) og mengde maursyre (2 ml).

Desse forsøka blei randomisert og i Tabell 2.6 finn ein forsøka saman med om det blei nytta høgt eller lågt nivå av variablane. Kva som er det høge og låge nivået av kvar variabel er oppgitt i Tabell 2.5.

Tabell 2.5: Nivåa som er nytta i forsøksserie 4B

	-	+
X1: Temperatur, °C	360	380
X2: Tid, timar	4	8
X3: Katalysator, Fe(II)SO ₄ , g	0	0,100

Tabell 2.6: Forsøksserie 4B - fullstendig faktoriell design, variabelkoding sjå Tabell 2,5

<i>Forsøk</i>	<i>X1: Temperatur</i>	<i>X2: Tid</i>	<i>X3: Katalysator Fe(II)SO₄</i>
FeSO ₄ #1	-	-	-
FeSO ₄ #2	+	-	-
FeSO ₄ #3	-	+	-
FeSO ₄ #4	+	+	-
FeSO ₄ #5	-	-	+
FeSO ₄ #6	+	-	+
FeSO ₄ #7	-	+	+
FeSO ₄ #8	+	+	+

2.3. Multivariat dataanalyse

Multivariat dataanalyse er eit verktøy for å hente ut informasjon i større forsøksdesignar der det er meir enn ein variabel som blir endra om gongen.

PCA: Prinsipal komponentanalyse

Prinsipal komponentanalyse (PCA) er ein viktig matematisk metode og blir brukt til å komprimere store mengder data. Poenget med metoden er å redusere dimensjonaliteten til eit stort datasett med mange relaterte variablar, og samstundes behalde så mykje som mogeleg av variasjonane i datasettet [24]. Komprimering av datamengda er viktig blant anna fordi menneske berre kan

forholde seg til ei avgrensa mengde fenomen eller dimensjonar om gongen. Ved redusering av eit datasett ned til få variablar, blir tolkinga av resultata lettare, det blir lettare å finne strukturar og samanhengar. Variablane i kjemiske datasett er også ofte kolineære (stor korrelasjon mellom variablane), noko som gjer det vanskeleg å bruke data som dei er i andre samanhengar som til dømes regresjon [25].

Det er interessant å kunne framstille systematiske variasjonar i datasettet ved hjelp av så få latente variablar som mogeleg, og å vise dei grafisk i informative og lett tolkbare plot. Det er her PCA kjem inn. Dei latente variablane blir i PCA kalla for prinsipalkomponentar (PCar). Den første prinsipalkomponenten (PC1) er lineærkombinasjonen av dei opphavlege variablane som forklarar mest mogeleg av variansen i datamatriza. For å ekstrahere PC2, blir informasjonen som blir forklart ved hjelp av PC1 fjerna. PC2 forklarar mest mogeleg av variansen som PC1 ikkje kan forklare. PC3 forklarar den resterande variansen. Ein kan fortsette å ekstrahere fleire PCar, heilt til den øvre grensa som er lik rangen til den opphavlege matriza. Sidan poenget med PCA er å redusere talet av variablar, er det ikkje så interessant å ekstrahere alle PCane. Informasjonsinnhaldet i eit datasett er tett bunde til variansen. Jo større del av variansen i eit datasett som blir forklart ved hjelp av ein PC, jo viktigare er denne PCen [26].

I tolking av datasett kan det nyttast skårplot, ladningsplot og biplot. I skårplot er prinsipalkomponentane aksane og forsøka blir plotta i dette nye koordinatsystemet. Plotet viser korleis forsøka henger saman gjennom responsane som er målte. Om forsøka ligg nær kvarandre i eit slikt skårplot, er dette eit uttrykk for likskap mellom dei [22, 25]. Ladningane kan plottast på same måte som skårplotet. I eit ladningsplot er det variablane som blir tolka. Dei variablane som har lita innverknad på responsen, ligg nær origo i koordinatsystemet [22]. Biplotet gir ein todimensjonal framstilling av n observasjonar saman med relativ plassering av p variablar, og kan sjåast på som eit skårplot og eit ladningsplot som blir kombinert i det same koordinatsystemet [24]. Dette plotet fortel oss om variablar er korrelerte. Variablar som går frå

origo i koordinatsystemet og i same retning er positivt korrelerte, og dei som går frå origo i motsett retning er negativt korrelerte. Dersom to variablar ligg på kvar si side av origo er dei negativt korrelerte. To variablar som ligg i nærleiken av kvarandre på same side av origo, er positivt korrelerte. Variablar er uavhengige av kvarandre når dei går ut i frå origo med 90° mellom seg [27]. Ein kan måle dette ved å måle vinkelen mellom faktoren og responsen ein vil sjå samanhengen til, og deretter finne cosinus til denne vinkelen. Dersom ein får eit positivt tal nær 1, er dei sterkt positivt korrelerte. På same måte kan ein sjå at ein respons er negativt korrelert med ein faktor dersom cosinus av vinkelen mellom dei i plotet er negativ. Om cosinus er lik 0, er det ingen korrelasjon mellom dei.

PLS: Delvis minste kvadratars metode

I mange tilfelle er det ikkje føremålsteneleg å fokusere på maksimum varians som i PCA. Dersom det er samanhengen mellom to sett variable (x og y) ein vil sjå på, vil ein forsøke å trekke ut den informasjonen i x som samsvarer med informasjonen i y . Det er her delvis minste kvadratars metode (PLS) kjem inn [26]. I PLS kan kvantitative samanhengar mellom blokkar av variablar avgjerast. Til dømes mellom ein blokk med deskripsjonsdata for ein serie med reaksjonssystem, ein X-blokk, og ein Y-blokk med responsdata som er målte på desse systema. Frå den kvantitative relasjonen mellom blokkane, er det mogeleg å predikere forventta responsar for eit nytt system. Ein kan også nytte ein slik modell til å finne dei forholda (X) som gir ein spesifikk ønska Y -profil. Ein stor fordel med denne metoden er at resultatane kan evaluerast i ulike grafiske plot [22]. Ein kan sjå på korrelasjonskoeffisientane til PLS-plot og såleis kunne sjå om modellane er gode. Når korrelasjonskoeffisiente $R^2=1$, vil det sei at modellen skildrar systemet godt. Det er også her mogeleg å finne korrelasjonane mellom variablar og responsar.

I denne oppgåva blir både PCA og PLS brukt til å sjå på korrelasjonen mellom variablane og responsane. Variablane blei forbehandla ved at dei blei normaliserte, men det er ikkje nytta standardiserte variablar.

3. Metode og Eksperimentelt

3.1. Solvolyse

Reaktor

Det blei nytta ein 75 ml høgtrykks Parr reaktor frå 4740-serien utan røring til forsøka i forsøksserie 2, medan det var ein 25 ml reaktor som blei brukt i forsøksserie 1, 3 og 4. Innsida av reaktorane er av rustfritt stål (ss316). Etter kvart forsøk blei reaktoren vaska godt og skylt med aceton.

Råstoff

I alle forsøka blei det nytta lignin mottatt frå Statoil, produsert ved ETEK, Sverige. Denne ligninen er framstilt ved hjelp av svak syrehydrolyse av gran. Det mottatte materialet inneheldt om lag 30% cellulose. I Tabell 3.1 kan ein sjå elementsamansettinga av ligninen som vart brukt i forsøka. Ligninen blei malt i mortar slik at det var eit fint pulver av lignin som blei nytta.

Tabell 3.1: Elementanalyse av lignin

<i>Element</i>	<i>menge</i>
N (wt%)	0,069
C (wt%)	53,205
S (wt%)	0,182
H (wt%)	6,120
O (wt%)	40,424
N (mol%)	0,005
C (mol%)	4,430
S (mol%)	0,006
H (mol%)	6,072
O (mol%)	2,527
H/C	1,317
O/C	0,570

Eksperimentelt solvolyse

Komponentane lignin, maursyre, etanol og eventuelt katalysator blei blanda i angitt forhold i reaktoren, som skildra i kapittel 2.2. Lokket har ein grafittpakning og for å bevare denne lengst mogeleg blei den smurd med silicon før lokket blei sett på. Deretter blei alle skruane skrudd til ved hjelp av ei momentstang. For å ha kontroll på om reaktoren har vore tett, blei den vege både før og etter den blei plassert i omnen. Omnen som blei nytta var ein Carbolite omn som var forvarma til enten 380°C eller 360°C.

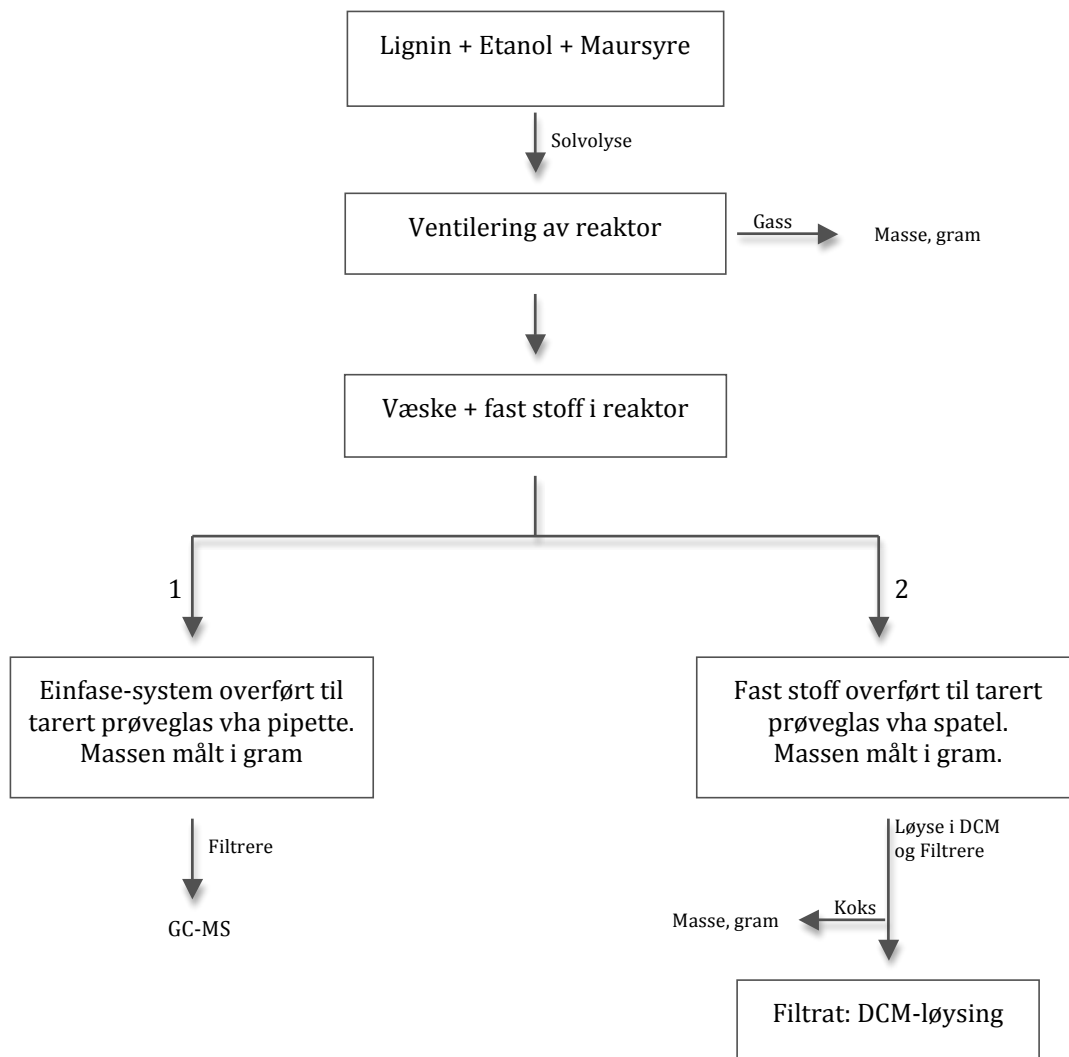
Etter den tilmålte reaksjonstida blei reaktoren sett til avkjøling over ein straum av luft til reaktoren hadde nådd romtemperatur. Før ventileringa blei reaktoren sett i kjøleskapet for å unngå at noko av væska skulle komme opp gjennom ventilen då gassen blei sloppe ut. Reaktoren blei vege før og etter ventilering for å fastslå kor mykje gass som hadde blitt danna i reaksjonen.

Opparbeidinga av solvolyseprodukta blei vidareutvikla undervegs, og framgangsmåten er difor forklart separat for dei ulike forsøksserieane.

Forsøksserie 1

Ved hjelp av ei pipette blei væska overført frå reaktoren til eit tarert prøveglas. Før det blei tatt GC-MS av olja frå reaktoren, blei den filtrert gjennom silica og bomull i ei pasteur pipette.

Det som eventuelt var av fast stoff blei vege ved å bli overført til eit tarert prøveglas med spatel. I det faste stoffet var det noko produkt i tillegg til koks. Det faste stoffet blei difor løyst i diklorometan og filtrert. Mengde koks blei fastslått. Alt dette er skjematisk vist i Figur 3.1.



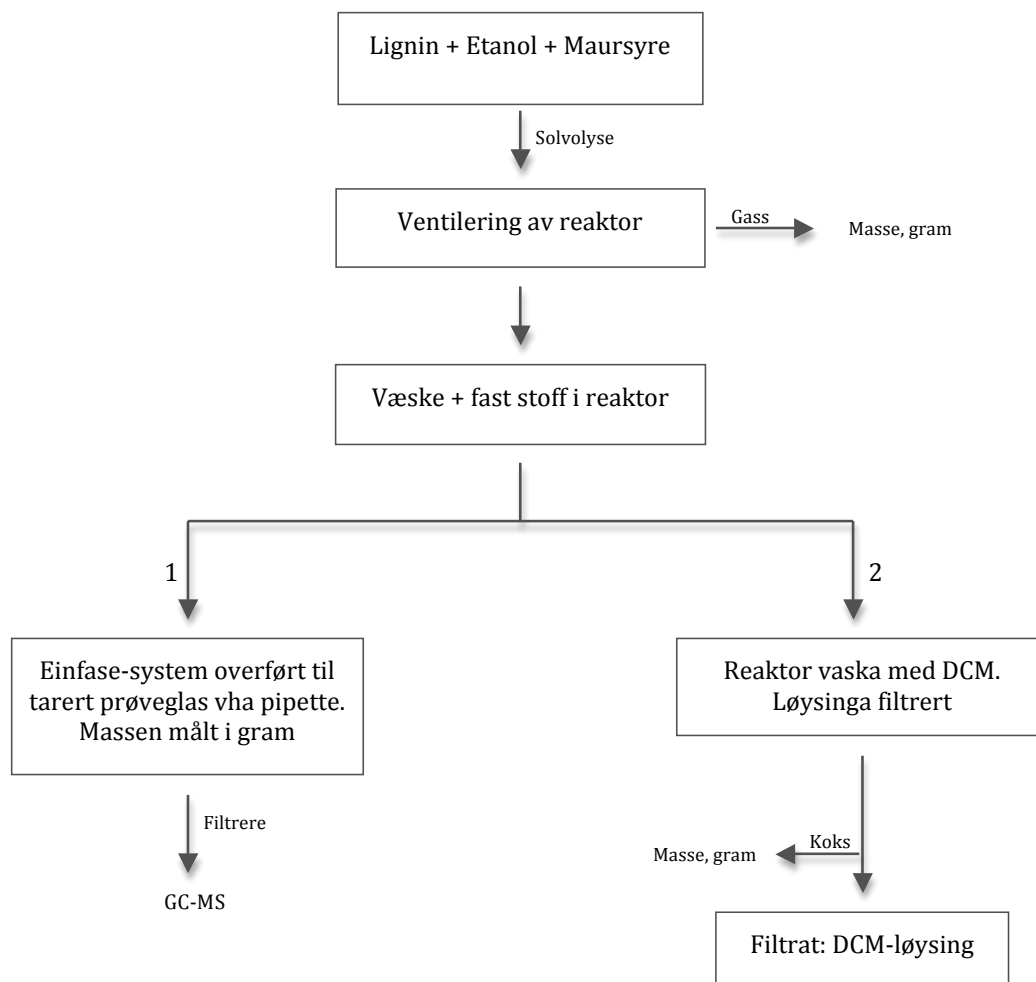
Figur 3.1: Flytdiagram over prøveoppbeiding, forsøksserie 1

I etterkant blei data analysert ved hjelp av prinsipalkomponentanalyse og delvis minste kvadratans metode i Sirius 7.0. Før informasjonen blei mata inn i programmet, blei faktorane normaliserte.

Forsøksserie 2

Væska blei overført frå reaktoren til eit tarert prøveglas med ei pipette. Før det blei tatt GC-MS av væska blei den filtrert gjennom silica og bomull i ei pasteur pipette. Reaktoren blei deretter vaska med diklorometan. Denne diklorometanløysinga blei filtrert med vakuum. Koksen frå reaksjonen låg då

igjen i filteret. Koksen blei tørka i varmeskap før den blei vege. Det faste stoffet som er løyseg i diklorometan blei ikkje kvantifisert. Dette er vist i Figur 3.2.



Figur 3.2: Flytdiagram over prøveopparbeiding, forsøksserie 2

Forsøksserie 3 og 4

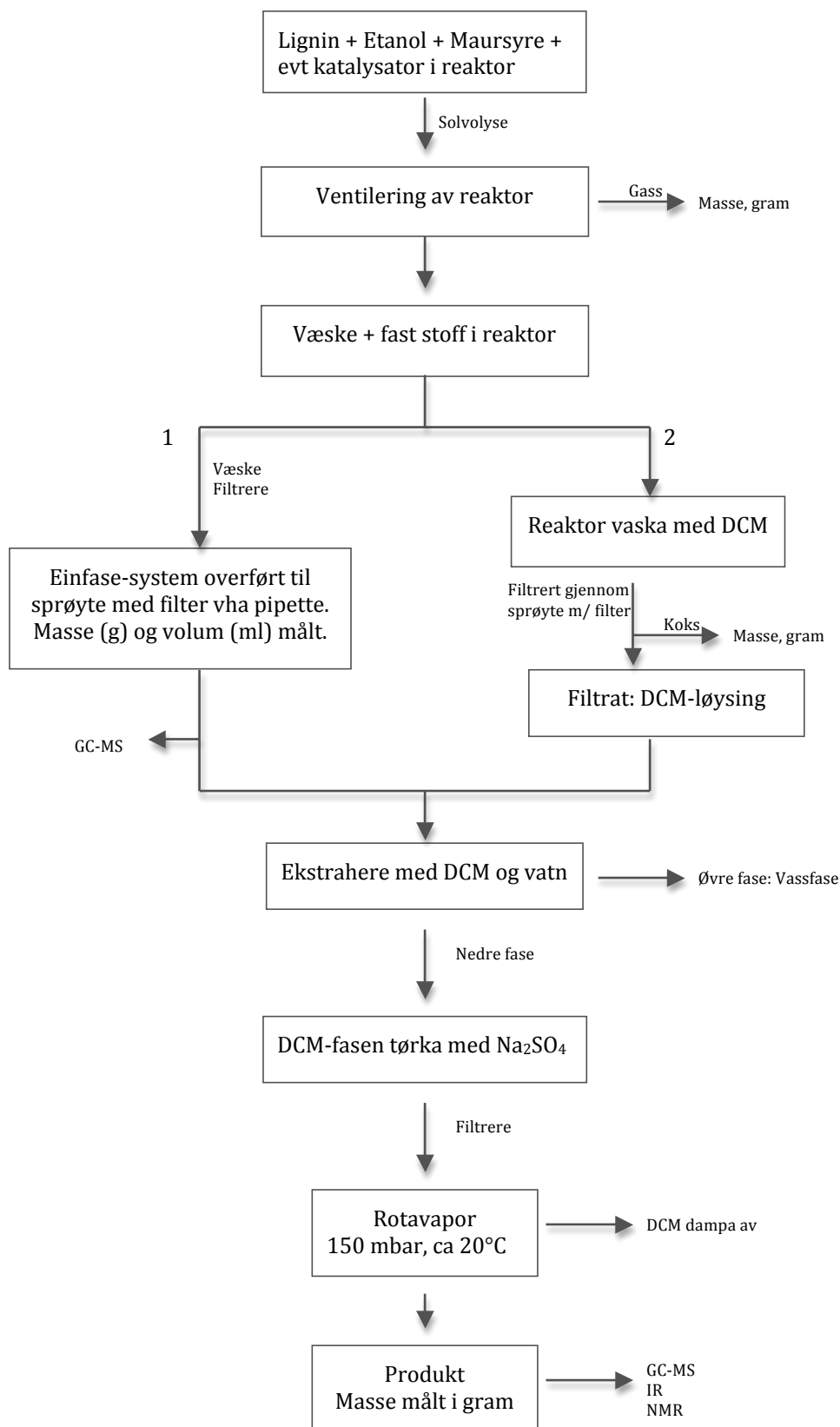
Opparbeidinga av produktet blei starta med å bruke ei pipette til å overføre væska til ei sprøyte. I enden av sprøyta var det plassert eit filter som på førehand var vege. Væska blei filtert gjennom dette oppsettet og ned i eit tarert prøveglas. Vekt og volum blei målt.

Før reaktoren blei vaska, blei den vege for å kunne fastslå mengde fast stoff løyseleg i diklorometan. Reaktoren blei vaska med diklorometan for å få med alt det faste stoffet. Ei pipette blei brukt for å overføre løysinga til ei sprøyte med filter. Dette blei gjentatt til det ikkje var meir fast stoff igjen i reaktoren. Løysinga blei filtrert gjennom filteret på sprøyta. I nokre tilfelle med mykje koks var det naudsynt å nytte fleire filter då dei gjekk tett. Filteret blei tørka før det blei vege.

Væskeproduktet og diklorometanløysinga frå vask av reaktoren blei kombinert og ekstrahert med vatn. Deretter blei dei to fasane skilt ved hjelp av ei skiljetrakt.

Oljefasen blei tørka med tørkesaltet natriumsulfat, Na_2SO_4 . Diklorometan blei dampa av ved hjelp av rotavapor ved 150 millibar i romtemperatur, altså utan bruk av vassbad, og massen av produktet fastslått.

Det blei tatt GC-MS av væskefasen frå reaktoren før den blei vidare behandla og av oljefasen etter ekstrahering og tørking. I Figur 3.3 er opparbeidinga vist skjematisk i flytdiagram.



Figur 3.3: Flytdiagram over prøveopparbeiding, forsøksserie 3 og 4

3.2. Kromatografi

Som skildra i til dømes Greibrokk et al. (2005) [28] er kromatografi ein metode for separering av sambindingar basert på prinsippet om at stoffa som skal separerast fordelar seg mellom to faser, ein mobil fase og ein stasjonær fase. Dersom den mobile fasen er ein gass, er det snakk om gasskromatografi, og er den mobile fasen ei væske er det væskrokromatografi.

GC-MS: Gasskromatografi – Massespektrometri

I gasskromatografi (GC) blir analyttane i gassfase transportert gjennom ei kolonne med gass, også kalla bæregass. Gassen må vere inert i høve til prøven og den stasjonære fasen. For ein oversikt over GC, sjå Greibrokk et al. (2005) og Harris (2007) [28, 29].

For at GC skal vere ein hensiktsmessig analysemetode må analytten vere flyktig og stabil ved dei temperaturane som skal nyttast i separasjonen. Den stasjonære fasen i gasskromatografi er ofte ein ikkje-flyktig væske som er bunde til innsida av kolonna. Separasjonen av sambindingane i prøva avhenger av kor løyselege dei er i den stasjonære fasen, kor flyktige dei er, samt temperaturprogrammet som vert nytta.

Det er vanleg å kople ein gasskromatograf til eit massespektrometer (MS) for deteksjon av analytten. Massespektrometri kan gi informasjon om molekylvekta og molekylformelen. Analytten blir ionisert ved at den blir bombardert med elektron. Analytten blir ofte også vidare fragmentert. Iona blir aksellerert ved hjelp av eit elektrisk felt for deretter å bli separert etter masse-til-ladningsforholdet, m/z . I spektra som er presenterte i denne oppgåva er ladningane +1, noko som gjer at m/z -verdien stemmer med molekylvekta slik at molekylærionet, M^+ , er lik den molekylære massen til analytten [29].

Eksperimentelt

GC-MS-systemet som vart nytta var av typen Thermo DSQ II med Trace GC ultra. Kolonna var ei upolar Ultra 2 kolonne frå Agilent med lengde på 25 meter og diameter på 0,20 millimeter. Den indre diameteren er 0,11 mikrometer. Helium blei brukt som bæregass. Programvaren som blei nytta var Xcalibur 2.0.7.

Temperaturprogrammet som blei nytta, var som følgjer: Starttemperaturen var 40°C. Deretter steig temperaturen med 6,0°C i minuttet til 200°C. Temperaturen steig så med 10,0°C/min til 300°C. Denne temperaturen blei heldt i 1 minutt. Injektortemperaturen var 250°C.

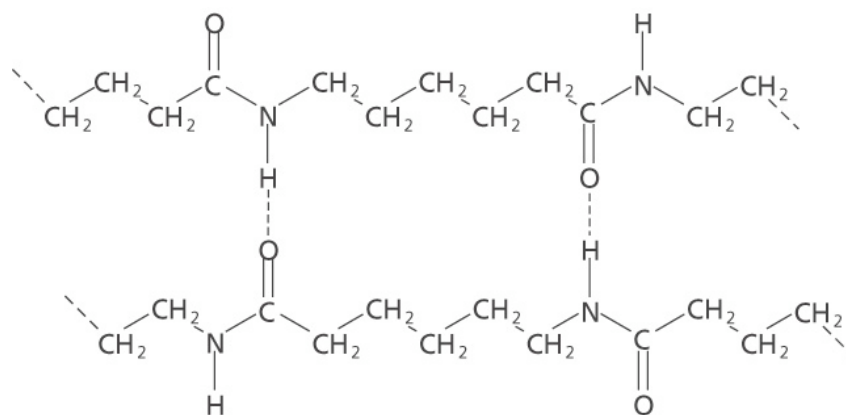
Identifiseringa av toppane blei gjort ved hjelp av biblioteksøk i Xcalibur, NIST 2.0.

SPE: Fastfase ekstrahering (Solid phase extraction)

SPE er ein variant av væskechromatografi og mange av dei same prinsippa har blitt brukt i utviklinga av metoden. Det blir nytta ei kolonne som er pakka med eit fast stoff, og eit eigna løysemiddel blir brukt for å separere stoffa i ei prøve. SPE blir brukt i prøveopparbeiding til å reinse, isolere og konsentrere stoff i ei væske. Ekstraheringa baserer seg på at ulike sambindingar har ulik evne til å binde seg til det faste stoffet i kolonna, også kalla sorbenten, og til å løyse seg i løysemiddelet. Dette er blant anna skildra i Greibrokk et al. (2005) og Miller (2005) [28, 30]. På denne måten kan ein blant anna separere sambindingar med ulik polaritet ved å velje ein sorbent som adsorberar dei polare sambindingane, vaske med eit upolart løysemiddel for å eluere upolare sambindingar, og deretter eluere polare sambindingar ved hjelp av eit polart løysemiddel.

Eksperimentelt

Det blei ekstrahert med SPE-kolonner for å separere dei polare fenolane frå resten av olja på kolonner av typen Discovery DPA-6S frå Sigma-Aldrich med polyamid (Figur 3.4) som stasjonærfase.



Figur 3.4: Polyamid sorbenten i Discovery DPA-6S [31]

Denne stasjonærfasen skal fungere godt til å adsorbere polare sambindingar som inneheld ei OH-gruppe. Ein ønska å finne eit løysemiddelsystem som kunne separere polare sambindingar frå mindre polare sambindingar. For å finne det beste løysemiddelsystemet, blei standardløysingar laga til og ekstrahert. I standardløysing 1 blei det vald ut seks ulike fenolar med ulik grad av polaritet (Tabell 3.2).

Tabell 3.2: Standardløysing 1

<i>Sambinding</i>	<i>Retensjonstid (GC)</i> <i>minutt</i>
2-etylphenol	9,60 ¹
2-isopropylphenol	10,74
Tymol	12,37
2-t-butyl-6-metylphenol	12,62
o-vanillin	12,71

¹⁾ Kolonna i gasskromatografen blei skifta ut, og dette endra retensjonstidene. Jmf. Tabell 3.3.

I standardløysing 2 blei det vald ut fem ulike stoff med ulik polaritet (Tabell 3.3). Desse blei vald for å i betre grad kunne teste om det kromatografiske systemet fungerte i og med at polariteten var meir varierende. I tillegg har desse sambindingane retensjonstider gjennom gasskromatografen som ligg litt lenger frå kvarandre enn det som var tilfelle for enkelte sambindingar i den første standardløysinga.

Tabell 3.3: Standardløysing 2

<i>Sambinding</i>	<i>Retensjonstid (GC)</i> <i>minutt</i>
Xylen	5,15
Fenol	7,65
Guaiacol	10,31
2-Etylfenol	11,44 ¹
Katekol	12,83

¹) Kolonna i gasskromatografen blei skifta ut, og dette endra retensjonstidene. Jmf. Tabell 3.2.

Det blei forsøkt med fleire ulike løysemiddelsystem, for å kunne ekstrahere dei polare sambindingane frå dei upolare sambindingane. Dette er vidare skildra i resultatdelen.

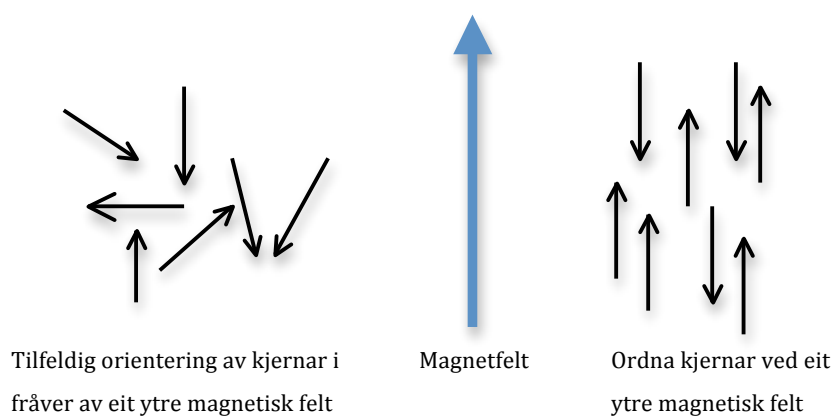
For å vurdere om løysemiddelsystema fungerer blei dei ulike fraksjonane, samt standardløysinga, analysert ved hjelp av GC-MS.

3.3. IR: Infraraud spektroskopi

Den infraraude delen av det elektromagnetiske spekteret strekker seg frå rett over den synlege delen ved 0,78 μm til om lag 100 μm . For kjemiske analyser er det den delen av den infraraude delen som gir vibrasjonar, det vil sei med bølglengder mellom 2,5 μm og 25 μm som er interessant. Så godt som alle sambindingar som har kovalente bindingar, absorberer ulike frekvensar i den infraraude delen av det elektromagnetiske spekteret [32]. Alle molekyl har ei viss mengede energi som blant anna får bindingane til å strekke seg og trekke seg saman, som får atoma til å bevege seg fram og tilbake. Mengda energi er ikkje ein kontinuerlig variabel, men er kvantifisert gjennom at eit molekyl berre kan vibrere ved spesifikke frekvensar som korresponderar med spesifikke energinivå. Når eit molekyl blir utsett for elektromagnetisk stråling, blir energi absorbert dersom frekvensen på strålinga er lik frekvensen på vibreringa. Resultatet av absorpsjonen er at molekylet strekker eller bøyer seg litt ekstra.

^1H -NMR spektroskopi blir mykje brukt til strukturanalyse av organiske sambindingar. Det er ein rask og relativt billig teknikk som kan måle fordelinga av hydrogen mellom aromatiske og alifatiske grupper. Proton-NMR kan skilje mellom hydrogen som er bunde til alifatiske karbon i α -posisjon til ein aromatisk ring og dei som er lenger borte frå ein slik ring. Det kan også skiljast mellom hydrogenatom i ei monoring- og polyringstruktur og olefinstrukturar [34].

Som skildra av blant anna McMurry og Simanek [9], bygger NMR på dei magnetiske eigenskapane til enkelte atomkjernar, blant anna ^1H . Protonkjerna spinner rundt sin eigen akse, og sidan kjerna er positivt lada oppfører den seg som ein magnet når den blir utsett for eit magnetfelt. Utan eit ytre magnetfelt vil kjernespinna til atomkjernar orientere seg tilfeldig. Dersom kjernen blir plassert mellom polane til ein sterk magnet vil kjernane orientere seg enten med eller mot det magnetiske feltet. Dette er vist i Figur 3.5.



Figur 3.5: Orienteringa til magnetiske kjernar utan/med påføring av eit ytre magnetfelt

Kjernar som legg seg same veg som det påførte ytre magnetfeltet, har noko lågare energi enn dei som legg seg mot dette feltet. Kjernemagnetisk resonans oppstår i det ein kjerne i den lågare spinnstillingen absorberer energi slik at den endrar spinnorientering i høve til det ytre magnetfeltet.

^1H -kjerner absorberer energi med ulike frekvensar alt etter omgjevnadene i molekylet. Elektronerna som spinner rundt kjerner skaper, i det eit ytre magnetfelt er påført, eit lokalt magnetfelt. Desse lokale magnetfelta motverkar det ytre magnetfeltet og skjermar såleis protonet slik at den effektive påverknaden frå magnetfeltet blir noko lågare enn det påførte feltet. Det er dette som gjer at ein kan sjå ulike toppar i eit ^1H -NMR-spekter og kan få nyttig informasjon om strukturen til molekyla.

Posisjonen i spekteret (langs x-aksen) blir kalla kjemisk skift (δ) og er avhengig av absorpsjonen til dei ulike typane proton i molekylet. For å avgjere det kjemiske skiftet, må ein først kalibrere spekteret. Dette blir vanlegvis gjort ved hjelp av tetrametylsilan (TMS), som er bestemt til $\delta=0$. I Tabell 3.5 er ein oversikt over tilordning av kjemiske skift i ^1H -NMR [9].

Tabell 3.5: Tilordning av signal i ^1H -NMR spekter [9].

<i>Hydrogentype</i>	<i>Kjemisk skift (δ), ppm</i>	<i>Symbol</i>
Aromatisk	6,5-8,0	H-ar
Benzylisk (α -posisjon til aromatisk ring)	2,3-2,7	H α
Alifatisk		
R- CH ₃	0,7-1,3	H γ
R- CH ₂ -R	1,2-1,4	H β
R ₃ - CH	1,4-1,7	H
Alkohol		
R- OH	0,5-5,0	-OH
- CH -OH	3,2-3,8	
Fenol	4,0-7,0 ¹	
Aldehyd, R- CHO	9,0-10,0	
Karboksytsyre, - COOH	11,0-12,0	
Karbonyl, R- CH -CO-R	2,1-2,4	
Eter, R-O- CH -R	3,2-3,8	

¹) Varierer med konsentrasjon, temperatur og løysemiddel

Spektera av bio-oljene blei integrert etter dei kjemiske skifta i Tabell 3.4 for aromatiske proton, alifatiske proton, benzyliske proton og proton knytt til

alkohol. Det kjemiske skiftet til fenol varierer gjerne frå prøve til prøve sidan det i stor grad er påverka av det kjemiske miljøet, men det er likevel integrert for det området også. Spektra blei fasejustert og TMS-toppen blei kalibrert til 0 ppm før dei blei integrert. TMS-toppen blei integrert først, og blei såleis tildelt integralverdien 1,000 i alle spektra.

Eksperimentelt

50 mg av oljeprøva blei løyst i 1 ml deutert kloroform som inneheldt 0,05% tetrametylsilan (TMS). Dette blei overført til eit NMR-prøveglass. Dei eksakte innmålte mengdene kan sjåast i Tabell 3.6.

Tabell 3.6: Prøver til NMR

<i>Forsøk</i>	<i>Innvege mengde olje, Mg</i>	<i>Kloroform, ml</i>	<i>Mengde TMS, volum%</i>
1	57,6	1	0,05%
2	58,8	1	0,05%
3	50,3	1	0,05%
4a	51,0	1	0,05%
4b	59,0	1	0,05%
5 ¹	50,2	2	0,025%
6	50,7	1	0,05%
7	52,3	1	0,05%
8	49,7	1	0,05%

¹) Det blei forsøkt med halvert konsentrasjon for å sjå om det kunne gjere baselinja i spekteret finare.

Det blei nytta eit spektrometer av typen Bruker-AVANCE-DMX400 med tilhøyrande programvare, Bruker TOPSPIN 1.3. Opptaksparametrane som blei brukt i opptak av ¹H-NMR er vist i Tabell 3.7.

Tabell 3.7: Opptaksparameter for NMR

	<i>Td</i>	<i>Sw,</i>	<i>O1p,</i>	<i>O1,</i>	<i>p1</i>	<i>pl1,</i>	<i>d1,</i>	<i>ns</i>	<i>aq,</i>
		<i>Ppm</i>	<i>Ppm</i>	<i>Hz</i>	<i>μs</i>	<i>dB</i>	<i>S</i>		<i>s</i>
¹ H	65536	29,9661	7,498	3000,00	7,00	-2,00	1,00	32	2,739011

4. Resultat og diskusjon

Dette kapitlet gir ei framstilling av resultatane frå metodeutviklinga og frå dei ulike forsøksseriane. Alle forsøka gav gass og eit einfasevæskeprodukt, i motsetnad til tidlegare publiserte resultat der væskeproduktet kom i to fasar [14]. I tillegg blei det i dei fleste tilfella produsert koks og noko fast stoff som var løyseleg i diklorometan. Resultata av dette blir framstilt grafisk gjennom stolpediagram saman med tabellar med mengda av produkta oppgitt i gram. Det har også blitt vald ut nokre representative gasskromatogram som blir vist i dette kapitlet. Resten av kromatogramma er å finne i vedlegg A. Ei liste over identifiserte sambindingar er også å finne i dette kapitlet.

4.1. Resultat SPE

Det skulle utviklast ei metode for separering av sambindingar i oljeprøva basert på polaritet. Denne metoden var meint å brukast som ein del av opparbeidinga av oljene før vidare analysering. Det blei forsøkt med ulike løysemiddelsystem og dei blir her lista opp i tabellar med tilhøyrande observasjonar og kommentarar.

System 1: Reversfasesystem

I følgje Sigma-Aldrich er kolonnene som blei nytta eigna for reversfase-eluering frå vassløysingar eller analyttar løyst i metanol [31]. Det inneber å starte med eit polart løysemiddel som til dømes metanol eller etylacetat. Det blei laga til ei standardløysing som inneheldt 2-etylphenol, 2-isopropylphenol, tymol, 2-*t*-butyl-6-metylphenol og *o*-vanillin løyst i metanol. Systemet blei også prøvd ut på oljeprøva frå forsøk Pd/C#4. Det blei tatt ut 1 ml av olja, og denne blei fortynna til 25 ml med metanol. Dette er skildra i Tabell 4.1.

Tabell 4.1: SPE-system 1.1

	1	2
Kondisjonering	20 ml MeOH	20 ml MeOH
	1 ml standardløysing	1 ml Pd/C#4-løysing
Eluent	20 ml MeOH	20 ml MeOH

Gjennom GC-MS-analyse av det eluerte løysemiddelet, kunne ein sjå retensjon av o-vanillin på kolonna. Kromatogrammet til oljeprøva var tilsynelatande identisk før og etter eluering.

System 2: Normalfasesystem

Det blei fortsett med eit normalfasesystem. I og med at dei polare sambindingane kan binde seg til den stasjonære fasen, vil ein kunne eluere dei upolare sambindingane først. Ein ville også sjå om det gjekk an å eluere dei polare sambindingane i to fraksjonar etter polaritet.

2.1: Standardar løyst i etanol

Standardsambindingane (xylen, fenol, guaiacol, etylfenol og katekol) blei løyst i etanol med konsentrasjon på om lag 0,01 M. 2 ml av standardløysinga blei påført kolonna. Det blei gjort to parallelle forsøk, eit med kondisjonering med pentan og eit der det blei nytta ei tørr kolonne (Tabell 4.2).

Tabell 4.2: SPE-system 2.1

	Løysemiddel		Observasjonar /innhald i fraksjonen
	1	2	
Kondisjonering	Tørr kolonne	10 ml pentan	
	2 ml standardløysing	2 ml standardløysing	
1. fraksjon	15 ml pentan	15 ml pentan	xylen, fenol, guaiacol, etylfenol
2. fraksjon	20 ml Pentan:EtAc 95:5	20 ml Pentan:EtAc 95:5	xylen, fenol, guaiacol, etylfenol
3. fraksjon	20 ml EtAc	20 ml EtAc	fenol, etylfenol, liten topp for guaiacol og ein liten topp for katekol

Kromatogramma viser ingen skilnad på om kolonna blei kondisjonert med pentan eller om ekstraheringa blei utført på ei tørr kolonne. I begge tilfella ser

det ut til at ekstraheringa fungerer dårleg, og modifikasjonar måtte gjerast. Det er sannsynleg at løysemiddelet som standardane er løyst i (etanol), er for polart og fører til at dei polare sambindingane ikkje bind seg til kolonnematerialet.

2.2: Standardar løyst i etanol og pentan

Det blei laga ny standardløysing med dei same fem sambindingane som i system 2.1, men desse blei løyst i 10 ml etanol og resten av den volumetriske flasken (100 ml) blei fylt opp med pentan. Konsentrasjonen var på om lag 0,01 M. Det blei forsøkt med kondisjonering med metanol og samanlikna med ekstrahering på tørr kolonne (Tabell 4.3). 3 ml av standardløysinga blei påført kolonnene.

Tabell 4.3: SPE-system 2.2

	Løsemiddel		Observasjonar/innhald i fraksjonen
	1	2	
Kondisjonering	Tørr kolonne	15 ml MeOH	
	3 ml standardløysing	3 ml standardløysing	
1. fraksjon	15 ml Pentan	15 ml Pentan	1) xylen, guaiacol og etylfenol 2) xylen
2. fraksjon	20 ml Pentan:EtAc 95:5	20 ml Pentan:EtAc 95:5	1) guaiacol og etylfenol 2) xylen, guaiacol og etylfenol
3. fraksjon	20 ml EtAc	20 ml EtAc	1) fenol og etylfenol 2) fenol, guaiacol og etylfenol

Det viste seg at kondisjonering med metanol fungerte positivt sidan alle dei polare sambindingane hadde retensjon på kolonna og berre xylen blei eluert i den første fraksjonen. Sidan noko xylen også blei eluert i fraksjon 2, blei pentan-fraksjonen i neste omgang auka til 20 ml. Det blei også forsøkt med diklorometan (DCM) i staden for etylacetat som eluent saman med pentan i fraksjon 2. Den tredje eluenten blei endra frå etylacetat til metanol (MeOH), sidan metanol er eit meir polart løysemiddel i håp om også å eluere katekol frå kolonna (Tabell 4.4).

Tabell 4.4: SPE-system 2.3

	Løsemiddel	Observasjonar/ innhald i fraksjonen
Kondisjonering	15 ml MeOH	
	3 ml standardløysing	
1. fraksjon	20 ml pentan	xylen
2. fraksjon	20 ml pentan:DCM 95:5	xylen og guaiacol
3. fraksjon	20 ml MeOH	fenol, etylfenol, guaiacol og ein liten topp for katekol

Det kunne sjå ut til at polariteteten til løsemiddelet i den andre fraksjonen ikkje var sterk nok, så i neste omgang blei polariteteten til eluent nummer to auka noko igjen ved at forholdet mellom pentan og diklorometan blei endra til 90:10. Mengda standardløysing overført til kolonna blei redusert til 1 ml. Desse endringane blei gjort i eit forsøk på å eluere all xylenen i den første fraksjonen og all guaiacolen i den andre fraksjonen (Tabell 4.5).

Tabell 4.5: SPE-system 2.4

	Løsemiddel	Observasjonar/ innhald i fraksjonen
Kondisjonering	15 ml MeOH	
	1 ml standardløysing	
1. fraksjon	20 ml pentan	xylen
2. fraksjon	20 ml pentan:DCM 90:10	xylen og guaiacol
3. fraksjon	20 ml MeOH	fenol og etylfenol

Tabell 4.5 viser at det framleis er noko xylen i 2. fraksjon. Det ser også ut til at all guaiacolen blir eluert i denne fraksjonen. Det er mogeleg at auking av pentanfraksjonen til 25 ml kan sørge for at all xylenen blir eluert i denne fraksjonen og dette blei difor prøvd ut i system 2.5. I tillegg blei det tilsett noko syre, for å få eluert katekol også. Syra blei tilsett for å forskyve katekol – quinon likevekta mot katekol. Det blei gjort to forsøk, eitt med sur standardløysing og eitt med sur metanolfraksjon (Tabell 4.6).

Tabell 4.6: SPE-system 2.5

	Løsemiddel		Observasjonar/innhald i fraksjonen
	1	2	
Kondisjonering	15 ml MeOH	15 ml MeOH	
	1 ml standardløyising	1 ml standardløyising tilsett FA ¹⁾	1) pH = 5 2) pH = 1
1. fraksjon	25 ml Pentan	25 ml Pentan	xylene
2. fraksjon	20 ml Pentan:DCM 90:10	20 ml Pentan:DCM 90:10	xylene og guaiakol
3. fraksjon	20 ml MeOH tilsett FA ¹⁾	20 ml MeOH	fenol og etylfenol

¹⁾ FA= maursyre (formic acid)

Desse to systema gav lik fraksjonering.

Fast fase ekstrahering av fenolløysingar med kolonnar av typen discovery DPA-6S ser ut til å fungere best med eit normalfase system der kolonnane blei kondisjonerte med metanol. Dei polare sambindingane kunne såleis binde seg til polyamiden i kolonna og det blei ei retensjon av desse stoffa. Eit problem er at diolar ser ut til å binde seg irreversibelt til kolonnematerialet. Separasjon i tre fraksjonar såg også ut til å vere vanskeleg å få skikkelig til. Det er mogeleg at det hadde vore betre å berre satse på separasjon til to fraksjonar, polare og upolare sambindingar. Så langt som metoden blei utvikla her, er den ikkje nyttig.

4.2. Forsøksserie 1: Samanhengen mellom mengde lignin og mengde maursyre

Resultat solvolyse

I denne forsøksserien blei det sett på samanhengen mellom mengde lignin og mengde maursyre, altså korleis forholdet mellom lignin og maursyre påverkar danninga av produkt. Det vart utført ni forsøk med varierende mengde lignin og maursyre (Tabell 2.1)

Det er nyttig å sjå kor mykje av produkta av reaksjonen ein får med i målingane. Sidan reaksjonen føregår i ein lukka reaktor, skal det ideelt sett vere mogeleg å ta ut like mykje i produkt som ein putta inn i form av lignin, maursyre og etanol. Dette vil ikkje vere praktisk mogeleg. Tabell 4.7 viser kor stor massegjenvinninga er i prosent. I denne tabellen ser ein også kor mykje lignin, etanol og maursyre som er putta inn i systemet.

Tabell 4.7: Massegjenvinning, forsøksserie 1 (Variabelkoding gitt i Tabell 2.1)

<i>Forsøk</i>	<i>Mengde utgangsstoff</i>			<i>Mengde produkt³, g</i>	<i>Massegjenvinning %</i>
	<i>Lignin, g</i>	<i>Maursyre¹, g</i>	<i>Etanol², g</i>		
L1 (-+)	0,31	3,66	4,34	8,02	96,5
FA4 (-0)	0,24	2,44	4,34	6,78	96,6
FA5 (--)	0,26	1,22	4,34	5,69	97,8
L2 (0+)	1,25	3,66	4,34	9,01	97,4
FA6 (00)	1,25	2,44	4,34	6,93	86,3
FA7 (0-)	1,29	1,22	4,34	5,50	80,3
L3 (++)	2,51	3,66	4,34	9,71	92,4
FA8 (+0)	2,51	2,44	4,34	8,46	91,1
FA9 (+-)	2,52	1,22	4,34	7,18	88,9

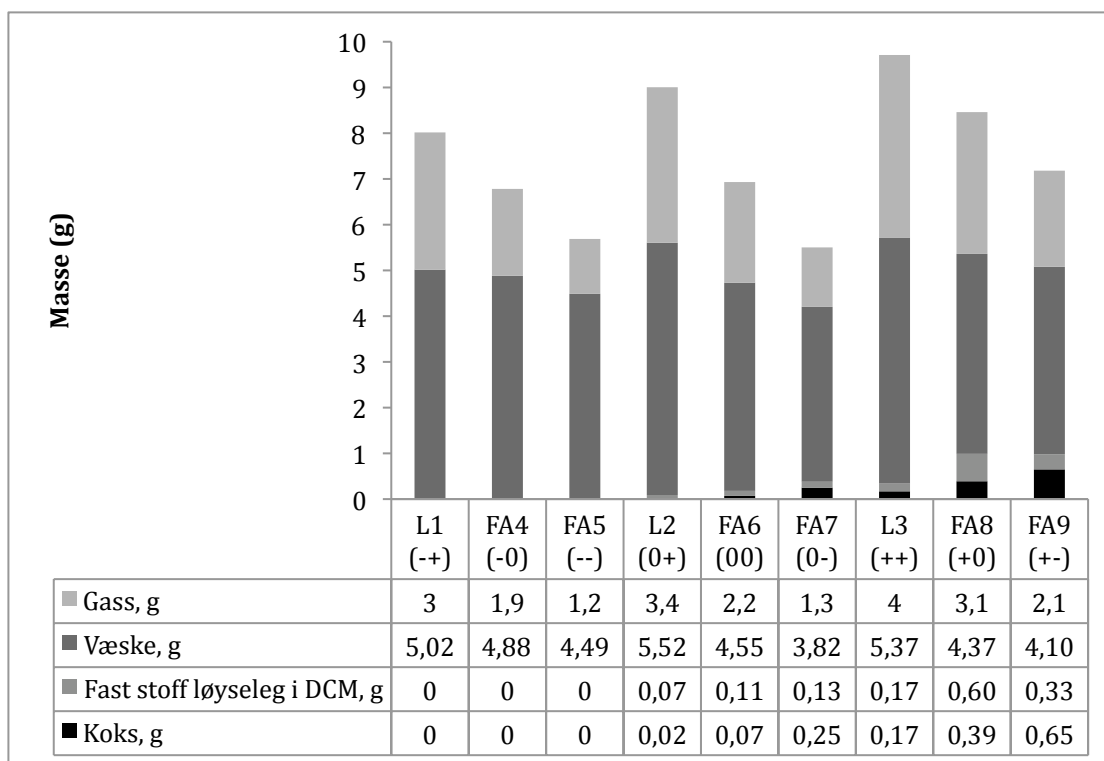
¹⁾ Målt opp i ml gjort om til gram. Tettleik maursyre: 1,22 g/ml

²⁾ Målt opp i ml gjort om til gram. Tettleik etanol: 0,789 g/ml

³⁾ Produkt = Gass+ Væske+ Fast stoff løyseleg i DCM+ koks

Ein kan sjå at massegjenvinninga fell når det også blir produsert fast stoff i reaksjonen. Det kan tyde på at overføring av det faste stoffet frå reaktor til prøveglas med spatel ikkje er ein optimal måte å gjere det på.

Figur 4.1 viser kva og kor mykje som blei danna i kvar reaksjon.



Figur 4.1: Resultat forsøksserie 1 (koding av prøvene gitt i Tabell 2.1)

I alle disse forsøka blei det danna eit einfase væskesystem der produkta frå dekomponeringa av lignin er løyst i etanol. Det kjem tydeleg fram av Figur 4.1 at mengda gass minkar dersom ein minkar mengde maursyre i forsøket (Tabell 4.7). Det er også ein klar samanheng mellom mengde fast stoff og mengde lignin brukt i forsøket. Ved auka mengde lignin i forhold til maursyre, ser ein auka mengde fast stoff etter reaksjonen.

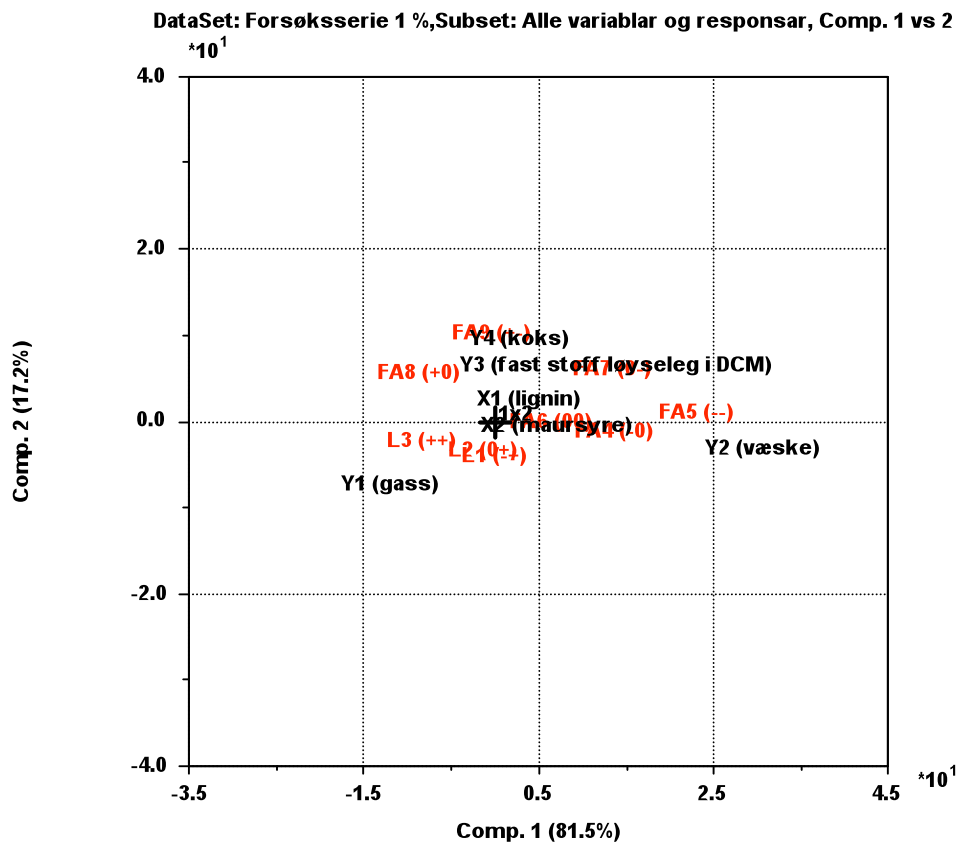
Det blei også observert ulikskapar i fargen på oljefasen. I dei forsøka der det ikkje blei danna koks, men all ligninen blei omdanna, var fargen på væska meir oransje enn brun. I forsøka der det blei danna koks derimot, var fargen på væskefasen tydeleg brun.

For å kunne vurdere resultatene i Figur 4.1 opp i mot kvarandre blei det prosentvise utbytte av gass, væske, fast stoff og koks rekna ut. Saman med forholdet mellom lignin og maursyre, er desse verdiane ført opp i Tabell 4.8.

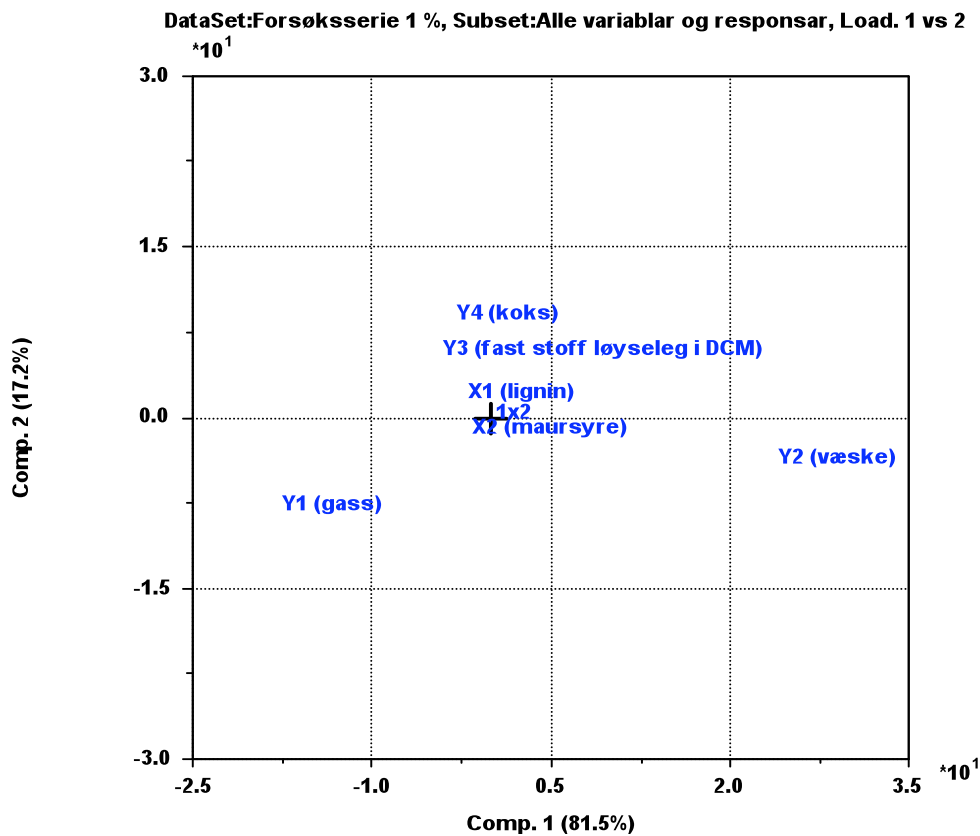
Tabell 4.8: Prosentvis mengde gass, væske, fast stoff og koks dannet i forhold til det totale målte utbyttet.

Forsøk	Lignin/maursyre	% gass	% væske	% fast stoff	% koks
	g/g	løseleg i DCM			
L1 (-+)	0,085	37,4	62,6	0	0
FA4 (-0)	0,098	28,0	72,0	0	0
FA5 (--)	0,213	21,1	78,9	0	0
L2 (0+)	0,342	37,7	61,3	0,8	0,2
FA6 (00)	0,512	31,8	65,6	1,6	1,0
FA7 (0-)	1,057	23,6	69,5	2,4	4,5
L3 (++)	0,686	41,2	55,3	1,8	1,8
FA8 (+0)	1,029	36,6	51,7	7,1	4,6
FA9 (+-)	2,066	29,3	57,1	4,6	9,1

Desse verdiane blei deretter importert i Sirius slik at ein kan sjå nærare på samanhengane. Biplotet i Figur 4.2 og ladningsplotet i Figur 4.3 blei laga i PCA.



Figur 4.2: Biplot frå forsøksserie 1



Figur 4.3: Ladningsplot frå forsøksserie 1

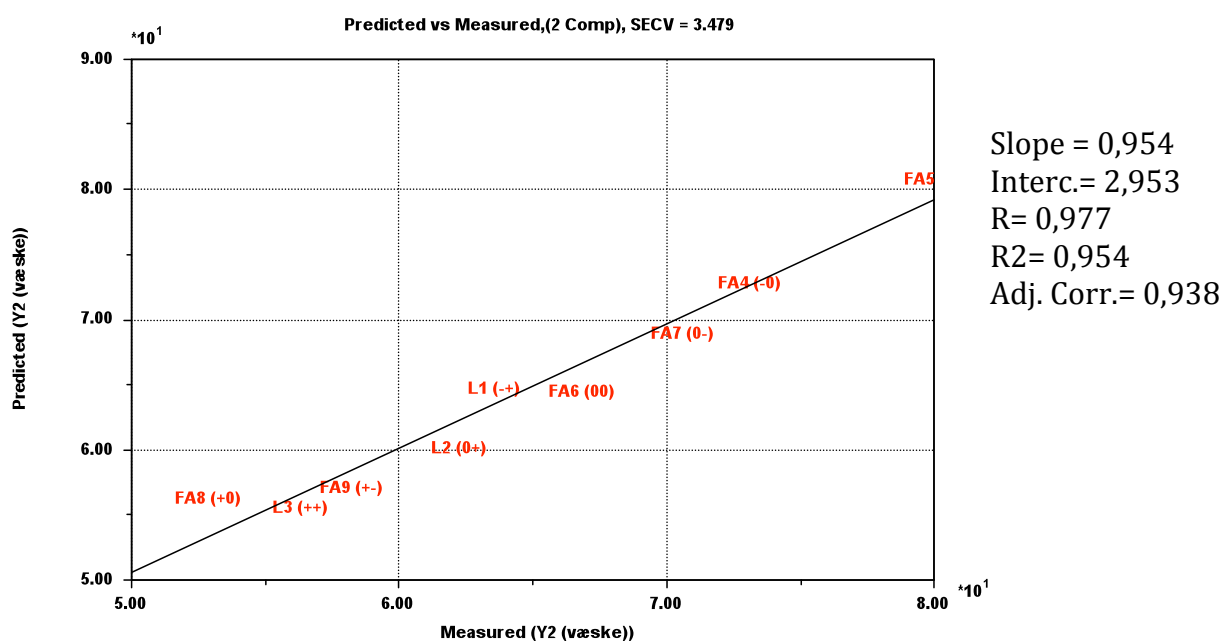
Tabell 4.9 viser cosinusverdiane til vinkelen mellom faktor (X) og responsen (Y) i ladningsplotet i Figur 4.3. Cosinus til vinklane mellom ein variabel og ein respons viser korrelasjonen mellom dei.

Tabell 4.9: Cosinus til vinkelen mellom faktor (X) og responsen (Y) frå ladningsplotet i Figur 4.3

X1: Lignin	
Y1: Gass	0,476
Y2: Væske	-0,909
Y3: Fast stoff løyseleg i DCM	0,955
Y4: Koks	0,809
X2: Maursyre	
Y1: Gass	0,892
Y2: Væske	-0,440
Y3: Fast stoff løyseleg i DCM	-0,269
Y4: Koks	-0,565

Det blir danna meir væske både når mengda lignin og mengda maursyre blir auka, men prosentvis kan vi sjå at utbytte av væske fell ved desse tilhøva. Dette kan vi sjå frå ladningsplotet (Figur 4.3) saman med cosinusverdiane (Tabell 4.9). Den negative korrelasjonen mellom utbytte av væske og begge variablane heng blant anna saman med at maursyre danner gassar som karbondioksid og hydrogen, og mengda maursyre vil såleis ha innverknad på mengda gass som blir danna i reaksjonen. Samtidig vil ei aukeing av mengda lignin føre til meir fast stoff og koks. Mengda fast stoff løyseleg i DCM og mengda koks er negativt korrelerte med mengda maursyre. Dette kan ein også sjå dersom ein ser på verdiane i Figur 4.1. Det blir ikkje danna noko fast stoff eller koks med lite lignin (0,25 g).

Det blei laga ein modell i PLS, og i Figur 4.4 kan ein sjå korleis dei målte responsane samanfall med dei predikerte for danninga av væske i reaksjonane.



Figur 4.4: Målt mot predikert verdi for væske (Y2)

Korrelasjonskoeffisientane i Tabell 4.10 fortel oss at PLS-modellane skildrar systemet relativt godt.

Tabell 4.10: Korrelasjonskoeffisientar frå PLS-analyse av forsøksserie 1

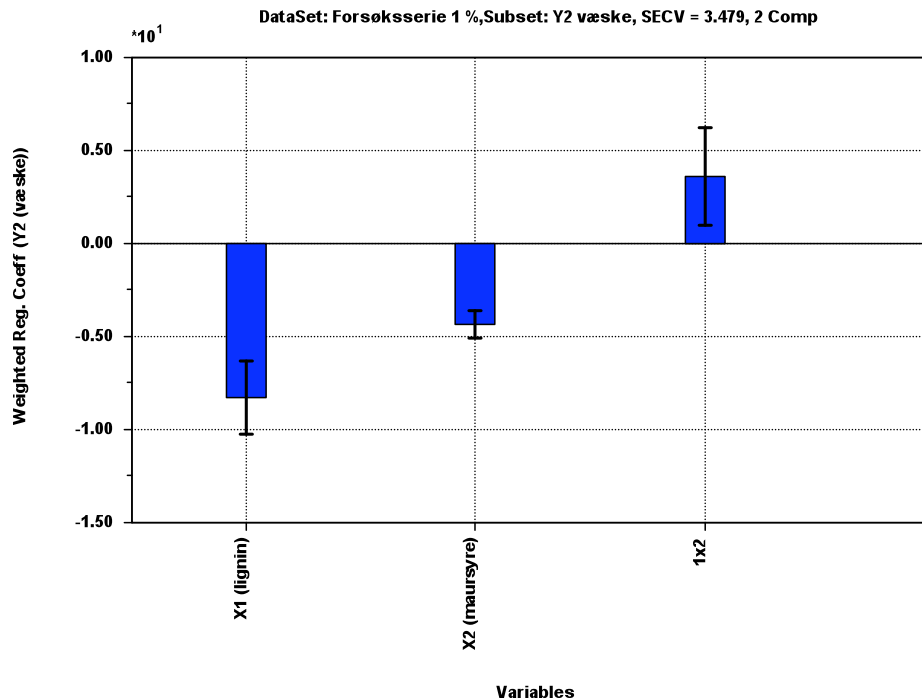
<i>Respons</i>	<i>R</i>	<i>R²</i>
Y1: Gass	0,992	0,984
Y2: Væske	0,977	0,954
Y3: Fast stoff løyseleg i DCM	0,872	0,761
Y4: Koks	0,983	0,966

Likninga for linja i Figur 4.4 kan ein finne i Tabell 4.11 saman med likninga for PLS-modellane for dei andre responsane.

Tabell 4.11: PLS-likningar forsøksserie 1

<i>Respons</i>	<i>Konstantledd</i>	<i>X1 lignin</i>	<i>X2 maursyre</i>	<i>1x2</i>
Y1 gass	31,859	3,427	7,06	-1,095
Y2 væske	63,766	-8,238	-4,385	3,63
Y3 fast stoff løyseleg i DCM	2,019	2,24	-0,738	-0,713
Y4 koks	2,354	2,568	-1,938	-1,825

Frå Tabell 4.11 og Figur 4.5 ser ein at den prosentvise mengda væske som blir produsert er negativt korrelert med både lignin og maursyre. Det er ikkje så veldig overraskande i og med at det blir danna meir koks med meir lignin tilstades og meir gass med meir maursyre tilstades. Dette vil openbart føre til prosentvis mindre av noko anna, som her er væske. Den multivariate datanalysen av desse resultatane gir oss difor ikkje så mykje nyttig informasjon.



Figur 4.5: Vekta regresjonskoeffisientar frå PLS-analyse av Y2: væske

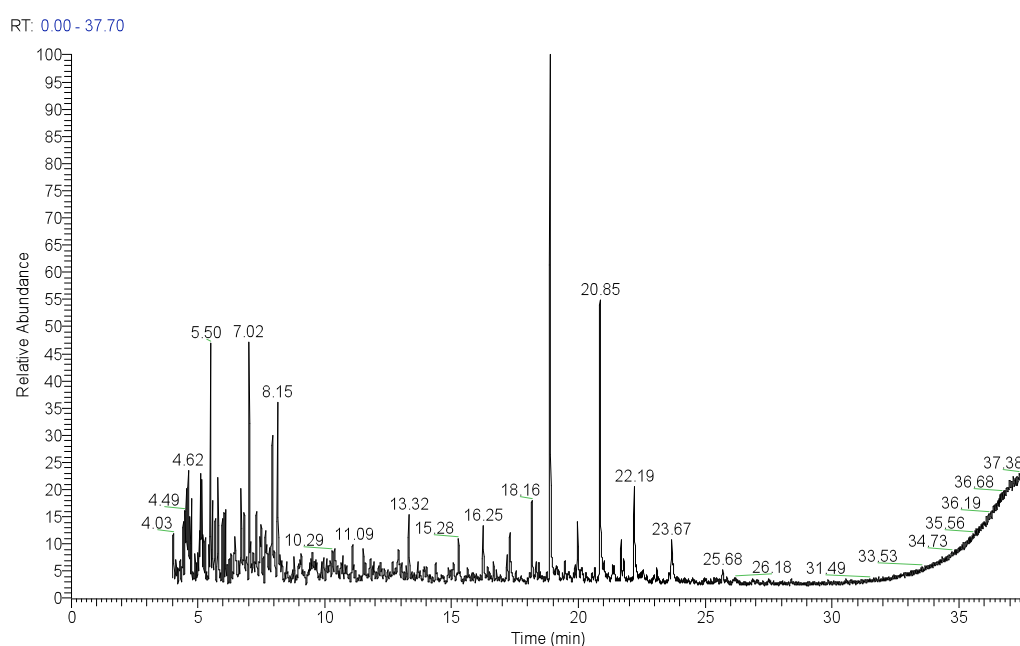
Det er ønskeleg med minst mogeleg gass og koks, og mest mogeleg væske. Forsøk FA5 er det forsøket med høgast prosentvis utbytte av væske, samtidig som det ikkje blir produsert noko koks i det heile. Det er også dette forsøket som produserer minst gass. Det som også må vere med i vurderinga, er at det økonomisk sett er gunstig med minst mogeleg løysemiddel i høve til mengde lignin. Om ein difor ser nærare på forsøka der det blir produsert koks, er det FA7 som dannar mest væske, medan FA6 kjem på ein god andre plass med 65,6% væske og berre 1,0% koks. FA7 produserer relativt lite gass, berre 23,6%.

Ein kunne tenke seg at systemet braut saman når det blei nytta mykje lignin og det var lite maursyre tilgjengeleg som hydrogendonor. Dette er i og for seg ikkje tilfelle, men det er betydelege mengder fast stoff og koks i forsøka med mykje lignin (2,5 g), forsøk FA8 og FA9. Det er difor FA7 kan seiast å vere det beste av forsøka utført i denne forsøksserien. I det forsøket blei det nytta 1,25 lignin og berre 1 ml maursyre.

Resultat GC-MS

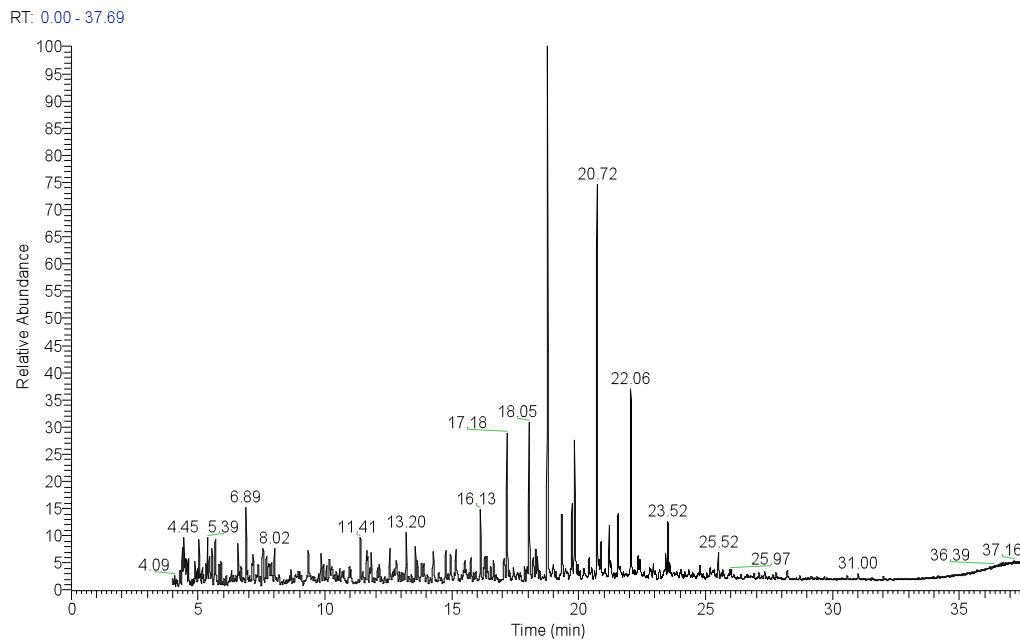
I gasskromatogramma frå forsøksserie 1, ser ein at olja som bli danna er svært lik i alle forsøka (sjå vedlegg A). Den største skilnaden ligg mellom forsøka som blei gjort med 0,25 g lignin og forsøka med større mengde lignin. Skilnaden ligg i danning av sambindingar med låg retensjonstid. I forsøk L1, FA4 og FA5 (0,25 g lignin) har det tydeleg blitt danna meir av desse sambindingane.

Gasskromatogrammet frå forsøk FA4 kan sjåast i Figur 4.6. Sambindingane med låg retensjonstid kan komme frå løysemiddelet, og er såleis ikkje ein del av produkta frå omdanninga av lignin.



Figur 4.6: Gasskromatogram FA4 (0,25 g lignin, 2 ml maursyre)

Om ein samanliknar dette kromatogrammet (Figur 4.6) med det frå forsøk FA8 (Figur 4.7) kan ein, som nemnt, sjå fleire av dei same sambindingane.



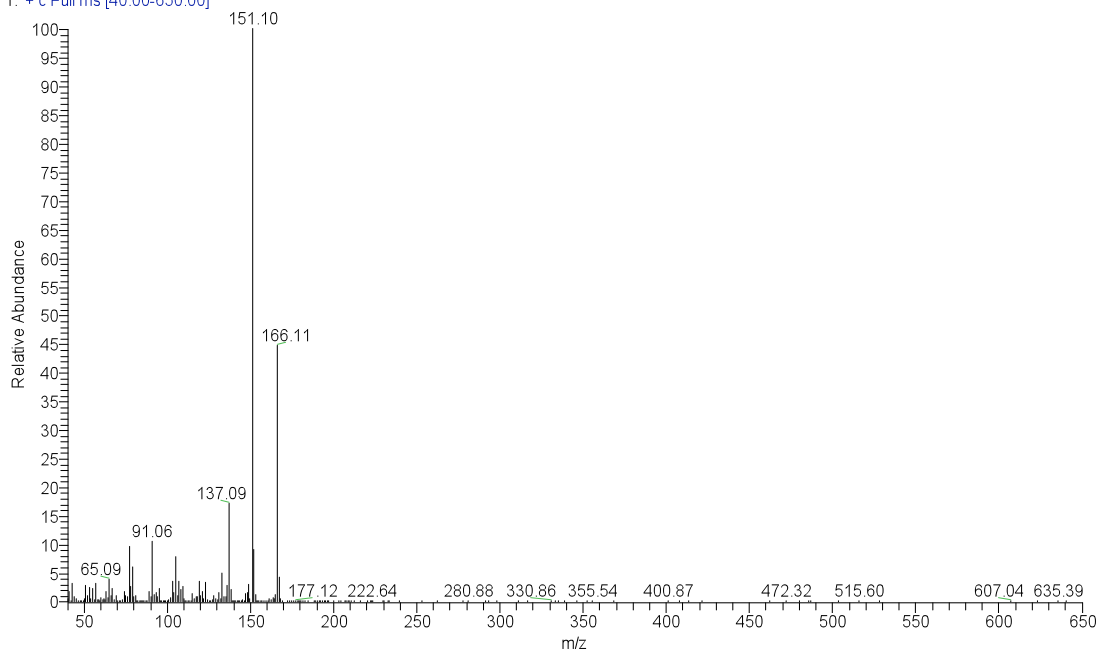
Figur 4.7: Gasskromatogram FA8 (2,5 g lignin, 2 ml maursyre)

I Tabell 4.12 er ein oversikt over identifiserte sambindingar i forsøkkserie 1 med retensjonstid. Strukturane til sambindingane, samt fraksjoneringa i massespekteret er å finne i vedlegg B.

Det er berre utvalde toppar av ein viss intensitet som er teke med i Tabell 4.12 og i Vedlegg B. I tillegg er topp nr. 31 (RT 18,69-18,88) ikkje sikkert identifisert berre ved hjelp av NIST 2.0. Retensjonstida og fragmenteringa til desse sambindingane finst i vedlegg B. Der det er fleire isomerer er det svært vanskeleg å avgjere kvafor ein isomer som blir eluert først eller sist. Det er difor ikkje skilt mellom dei ulike isomerane i tabellen.

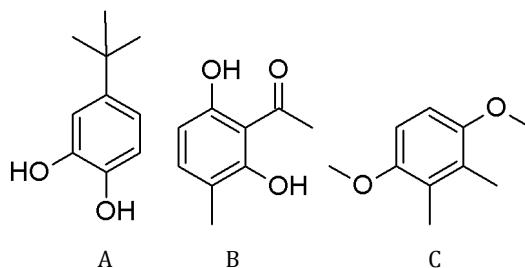
Ein kan observere fenolar i ulike variasjonar i kromatogramma. Dei identifiserte sambindingane inkluderer blant anna alkylsubstituerte fenolar og diolar. Alle forsøka produserer mest av sambindinga nr 31 (RT 18,69-18,88). Det blei sett nærare på massespekteret til denne sambindinga (Figur 4.8).

FA4 #3349 RT: 18.88 AV: 1 NL: 1.19E7
T: + c Full ms [40.00-650.00]



Figur 4.8: Massespekteret til sambinding nr 31 (RT 18,69-18,88)

Biblioteksøket i NIST 2.0 gav totalt tre ulike forslag på kva for sambinding som kunne skjule seg bak topp nr 31 i dei ni kromatogramma (VedleggA), 4-(1,1-dimetyletyl)-1,2-benzendiol, 1-(2,6-dihydrokso-3-metylfenyl)etanon og 1,4-dimetoksy-2,3-dimetylbenzen (Figur 4.9).

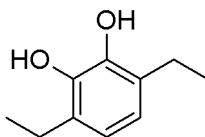


Figur 4.9: Strukturar (frå venstre) A) 4-(1,1-dimetyletyl)-1,2-benzendiol, B) 1-(2,6-dihydrokso-3-metylfenyl)etanon og C) 1,4-dimetoksy-2,3-dimetylbenzen.

Ut i frå fragmenteringa i massespekteret i Figur 4.8 ser ein at det er snakk om ein aromat på grunn av m/z verdiar på 77, 91, 105. Ein m/z-topp ved 105 er typisk for benzoyl, men sidan denne ikkje er utprega sterk i intensitet er det ikkje eintydig. Det som er utprega er eit tap på 15 frå M^+ , noko som berre kan vere tap av metyl. Toppen ved 137 utgjer $M - 29$, noko som typisk er tap av $CH_3C^*H_2$ eller

HCO⁺. Dette tyder på etylsubstitusjon. Sambinding A frå Figur 4.9 kan utelukkast fordi den ville hatt eit intenst fragment på 57 frå tap av *t*-butyl. Sambinding B frå Figur 4.9 ville hatt eit tap av acetylgruppa som gir ein intens topp på 43. Desse to sambindingane kan difor utelukkast.

Det er typisk for solvolyse av lignin med etanol som løysemiddel at fenolane blir substituert med etylgrupper [35]. Det er difor også mogeleg at denne sambindinga er ein dietylbenzendiol. NIST 2.0 biblioteket inneheld ikkje så mange av dei etylsubstituerte sambindingane, noko som kan forklare dei lite presise forslaga frå biblioteket. 3,6-dietylbenzen-1,2-diol kan difor vere eit betre forslag sidan denne sambindinga med M⁺ på 166, vil ha tap av metyl som gir opphav til toppen ved 151 i tillegg til tap av etyl (Figur 4.10).



Figur 4.10: Sambinding nr 31. 3,6-dietylbenzen-1,2-diol

Sjølv om dei ulike produkta ikkje har blitt kvantifisert, ser ein tydeleg at det er sambinding nr 31, 3,6-dietylbenzen-1,2-diol det blir danna mest av i alle forsøka. Det er nemleg denne toppen i kromatogramma som har høgast intensitet, noko som er proporsjonalt med mengda av stoffet i prøva.

Tabell 4.12: Identifiserte sambindingar forsøksserie 1

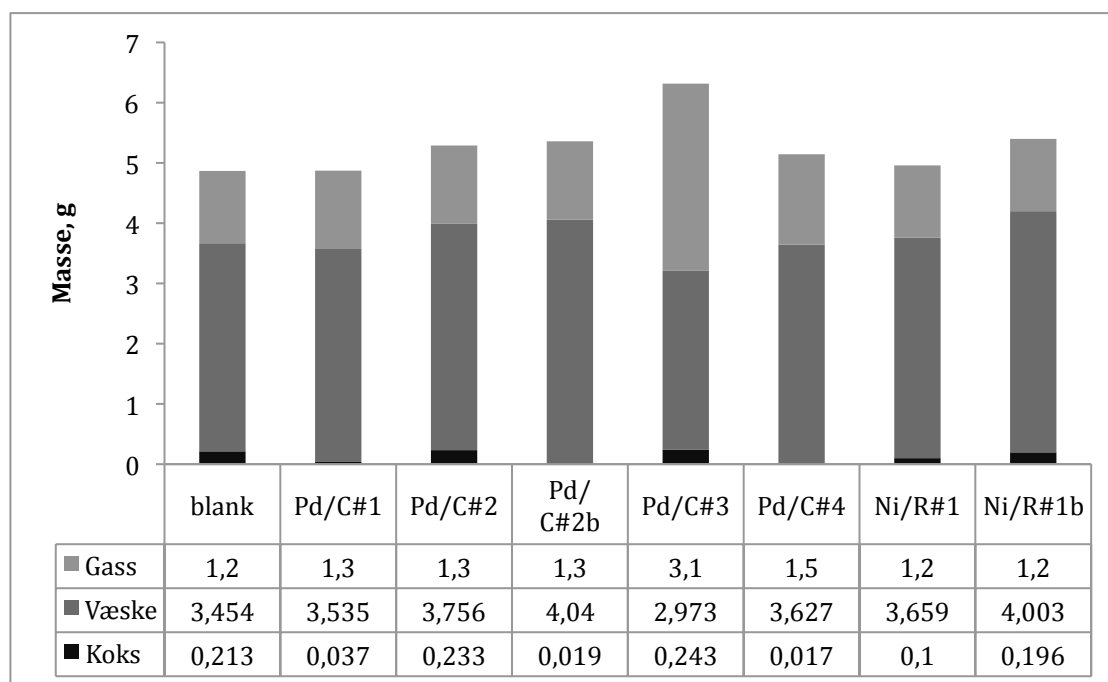
Nr	Retensjonstid	Sambinding	Molekylvekt
2	5,07	Etylpentanoat	130
3	5,21	Butylpropanoat	130
4	5,42-5,50	1-(furan-2-yl)propan-1-on	124
7	6,05-7,02	5-metyldihydrofuran-2-on	100
8	7,46-7,59	Fenol	94
10	7,89-7,94	Oktan-2-on	128
11	8,08-8,15	Oktan-2-og lignende	130
13	9,26-9,44	Metylfenol	108
14	9,75-9,33		
19	11,31-11,49	Etylfenol	122
20	11,64-13,60	Etylmetylfenol	136
23	14,99	Metylbendiol	124
24	15,18	Dimetylfenol	122
25	16,04-16,25	Etylbendiol	138
28	17,09-17,26	Trimetylbendiol	152
29	17,30-18,07		
30	18,13-18,96		
31	18,69-18,88	3,6-dietylbenzen-1,2-diol	166
32	19,34-19,39	Metoksytrimetylfenol	166
33	19,26-19,90		
34	19,76-19,96		
35	20,65-20,85	1-(4,6-dihydroksey-2,3-dimetylfenyl)etanon	180
36	21,48-21,61	1,2-dimetoksy-4-propylbenzen	180

4.3. Forsøksserie 2: Dei katalytiske eigenskapane til Pd/C og Ni/R

Resultat solvolyse

Dei katalytiske effektane til palladium på karbon (Pd/C) og ein nikkellbasert katalysator (Ni/R) blei sett på i denne forsøksserien. Informasjon om reaksjonstilhøva finst i Tabell 2.2. Den eksakte mengda lignin som blei nytta, samt massen av etanolen og maursyra er å finne i Tabell 4.13.

I Figur 4.11 er resultatene fra denne forsøksserien framstilt. I utgangspunktet blei massen av det faste stoffet i filteret målt, og det bestod av både koks og katalysator. I Figur 4.11 er tala for koks rekna ut av mengda fast stoff i filter minus katalysator, slik at det er mengda rein koks som er oppgitt i tabellen. Ein har altså gått ut i frå at katalysatoren er igjen med koksen, og er blanda med denne. Det er ikkje mogeleg å gjenvinne katalysatoren i desse forsøka.



Figur 4.11: Resultat forsøksserie 2 (eksperimentelle tilhøve er gitt i Tabell 2.2)

I alle desse forsøka blei det danna ei brun væske i ei fase.

I forsøk Pd/C#3 blei reaktoren tatt ut av omnen etter fire timar og meir katalysator blei tilsett før reaktoren blei sett i omnen igjen i fire nye timar. Resultatet av dette var at om lag dobbelt så mykje gass blei danna i dette forsøket som i dei andre. Mengda koks som blei danna i dette forsøket er relativt stor, men ligg på nivå med forsøket utan katalysator. Væskeutbyttet frå Pd/C#3 er mindre enn i det blanke forsøket. Det ser difor ikkje ut til å ha nokon særleg positiv effekt å tilsette meir katalysator undervegs.

I forsøk Pd/C#4 blei tida auka til 8 timar i tillegg til at mengda katalysator blei auka til 100 mg. Ein kan tydeleg sjå at det blir danna mindre koks, men noko meir gass i dette forsøket enn i Pd/C#1 og Pd/C#2 der det blei brukt mindre katalysator og berre fire timars reaksjonstid.

Om ein samanliknar forsøket med nikkelbasert katalysator med forsøket utan katalysator, ser det ut til at det blir danna mindre koks. Mengda gass er konstant og væskeutbyttet er noko betre i dette forsøket samanlikna med forsøket utan katalysator.

Forsøka som er merka Pd/C#2b og Ni/R#1b er parallellar av høvesvis Pd/C#2 og Ni/R#1. Desse forsøka blei utført i 25 ml reaktor, medan det i resten av forsøka blei nytta ein 75 ml reaktor. Ein kan sjå små skilnader mellom dei to parallellane av Pd/C#2, og det store koksutbytte i første parallellen er grunnen til at det blei utført eit forsøk til. Resultata frå den andre parallellen har eit koksutbytte som er meir som forventa, altså ein del mindre enn mengda koks som blei danna i det blanke forsøket. Kva som har gjort at koksmengda i Pd/C#2 var så stort, er usikkert og difor ikkje spekulert vidare i her.

Tabell 4.13 viser massegevinninga i denne forsøksserien. Sidan mengda fast stoff løyseleg i diklorometan ikkje blei målt, er gjenvinningsprosenten jamt over dårleg. Dette gjeld alle forsøka bortsett frå forsøk Pd/C#3. Dette forsøket blei opna etter 4 timar i omnen, før det med tilsats av meir katalysator blei sett tilbake i omnen.

Tabell 4.13: Massegjenvinning forsøksserie 2

Forsøk	Mengde utgangsstoff			Mengde produkt ³ , g	Massegjenvinning %
	Lignin, g	Maursyre ¹ , g	Etanol ² , g		
Blank	1,01	1,22	3,95	4,87	79,8
Pd/C#1	1,02	1,22	3,95	4,87	78,6
Pd/C#2a	1,11	1,22	3,95	5,29	84,2
Pd/C#2b	1,02	1,22	3,95	5,36	86,6
Pd/C#3	0,96	1,22	3,95	6,32	103,1
Pd/C#4	1,01	1,22	3,95	5,14	83,2
Ni/R#1a	1,00	1,22	3,95	4,96	80,4
Ni/R#1b	1,08	1,22	3,95	5,40	86,4

¹) Målt opp i ml gjort om til gram. Tettleik maursyre: 1,22 g/ml

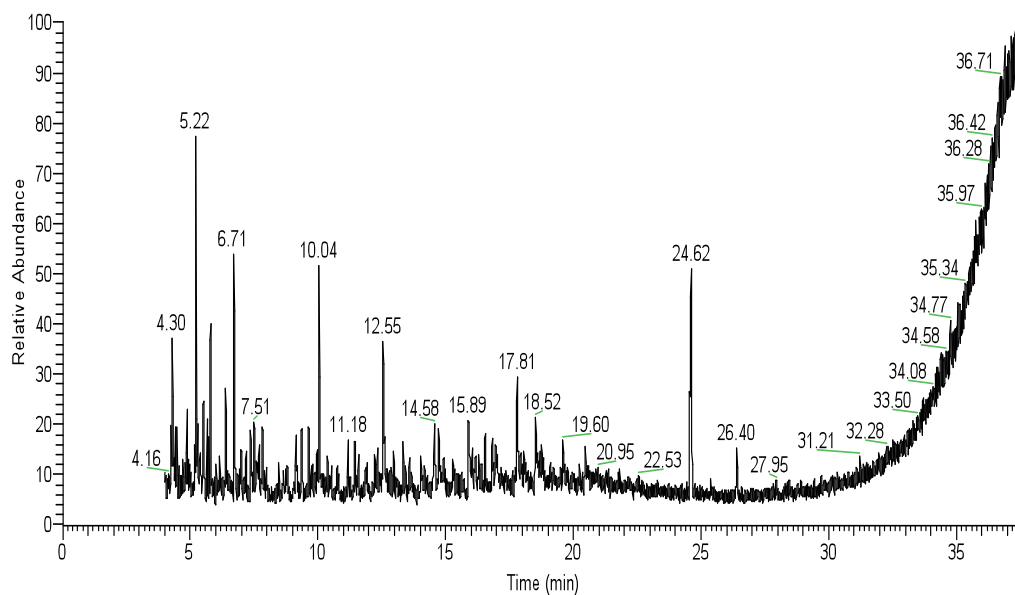
²) Målt opp i ml gjort om til gram. Tettleik etanol: 0,789 g/ml

³) Produkt = Gass+ Væske+ koks

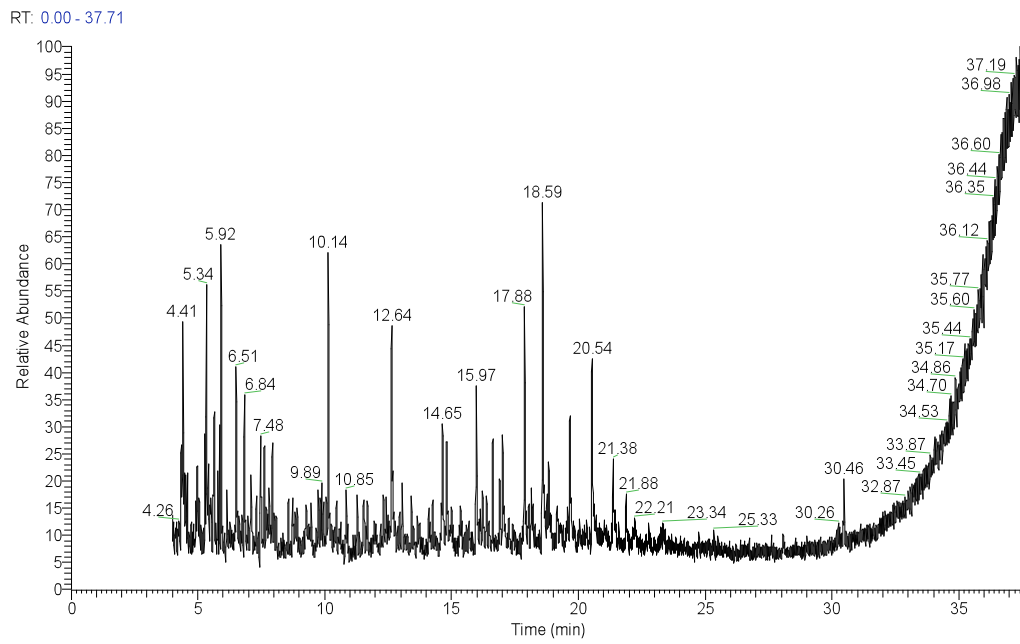
Resultat GC-MS

Om ein samanliknar kromatogramma frå forsøk Ni/R#1 (Figur 4.12) og forsøk Pd/C#2 (Figur 4.13), ser ein at det er fleire av dei same sambindingane som blir danna. Det er nokre fleire toppar i Pd/C#2 samanlikna med Ni/R#1 og intensiteten til toppane er noko ulik. Sambindingane som er identifiserte i desse to kromatogramma er å finne i Tabell 4.14.

RT: 0.00 - 37.68



Figur 4.12: Kromatogram Ni/R#1



Figur 4.13: Kromatogram Pd/C#2

Det ser ut til å bli danna fleire ulike sambindingar i Pd/C#2 enn i Ni/R#1. Dette kjem også fram i tabellen då det er markert kvar sambindingane er funne.

Tabell 4.14: Sambindingar forsøksserie 2

Nr	Retensjonstid	Sambinding	Ni/R#1	Pd/C#1	Pd/C#2	Pd/C#4
1	4,30 – 4,41	3-metyl-1,2-syklopentandiol	X		X	
4	5,22 – 5,34 (6,17*)	1-(furan-2-yl)-propan-1-on	X		X	X
5	5,80 – 5,92 (5,39*)	Etyletoksyacetat	X	X	X	X
6	5,92*	2-etylsyklopentanon				X
8	6,62*	Fenol		X		X
7	6,71 – 6,84	5-metyldihydrofuran-2-on	X		X	
12	8,04*	Metylfenol		X		X
17	10,04 -10,14 (8,78*)	2-metoksyfenol	X		X	X
18	10,66*	Pyrokatekol		X		X
21	12,55 – 12,64 (10,71*)	2-metoksy-4metylfenol	X	X	X	X
23	12,30*	4-metyl-1,2-benzendiol		X		X
22	14,64	2-metoksy-4-etylfenol			X	
25	15,97 (13,21*)	Etylbenzendiol		X	X	X
27	16,15*	2-naftol		X		X
30	14,68	Trimetylbenzendiol		X		
31	18,59	3,6-dietylbenzen-1,2-diol		X	X	
35	20,54	1-(4,6-dihydroksy-2,3-dimetylfenyl)etanon			X	

* kromatogrammet til Pd/C#1 og Pd/C#4 blei tatt opp før kolonna blei skifta

Kromatogramma til dei andre forsøka i denne forsøksserien har gått tapt og kan såleis ikkje analyserast.

Ut i frå dei avgrensa forsøka som blei gjort med Pd/C og den nikkell baserte katalysatoren (Ni/R), kan det sjå ut til at dei begge har noko katalytisk effekt. Det blir danna meir væske og mindre koks i forsøka med katalysator samanlikna med forsøket utan katalysator, noko som er ein ønska effekt i bio-oljeproduksjon.

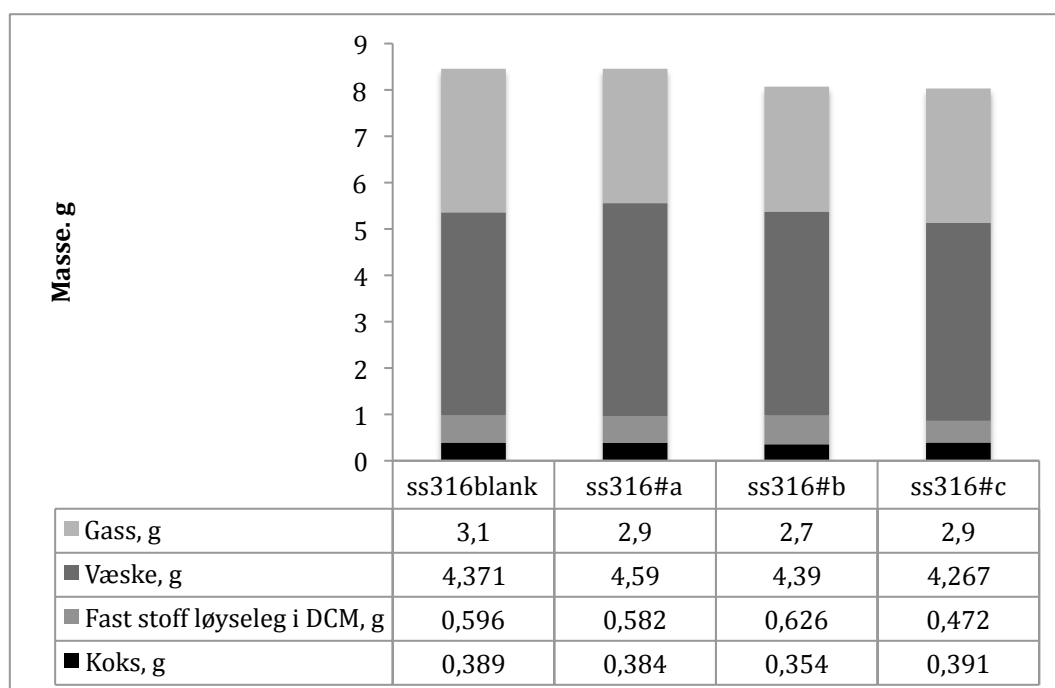
Desse forsøka gir eit for lite grunnlag til å komme med sikre konklusjonar, men arbeidet til Lucia Liguori Bjørsvik har halde fram med å sjå nærare på desse katalysatorane.

Sidan katalysatorane i desse forsøka ikkje let seg gjenvinne, er dei ikkje særleg interessante i storskalaproduksjon.

4.4. Forsøksserie 3: Dei katalytiske eigenskapane til rustfritt stål

Resultat solvolyse

Dei katalytiske eigenskapane til rustfritt stål av typen ss316 blei testa ved reaksjonstilhøva som er skildra i kapittel 2 i Tabell 2.3.

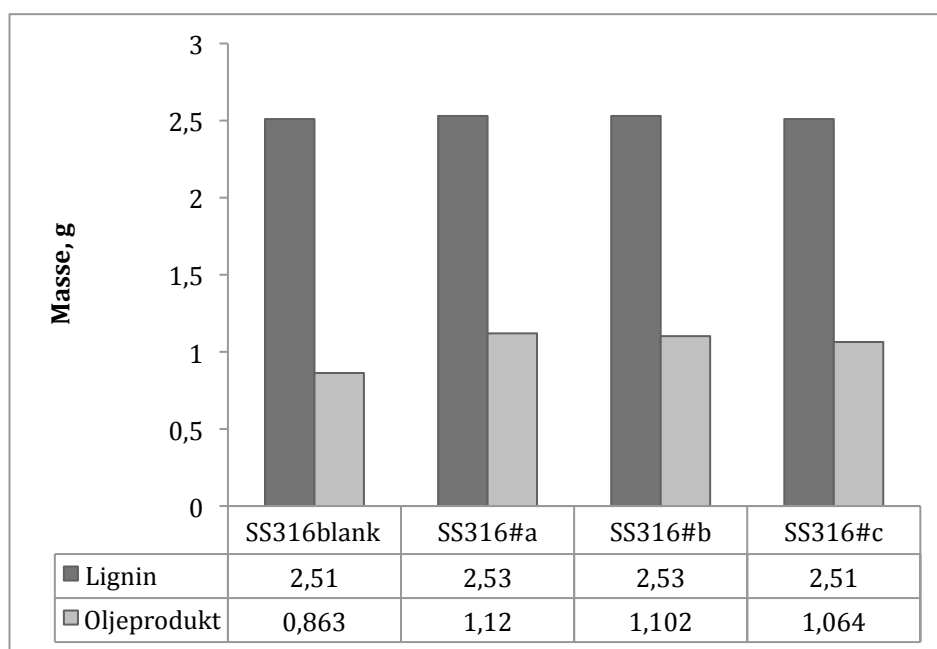


Figur 4.14: Resultat forsøksserie 3

Alle desse forsøka ga ei brun væske i ei fase. Væska blei i alle tilfella målt til ca 5 ml. I Figur 4.14 er resultatata frå forsøksserie 3 vist med mengde gass, væske, fast

stoff og koks som har blitt danna. Det er ei lita endring i kor mykje gass som blir danna i forsøka med rustfritt stål samanlikna med det blanke forsøket. Mengda fast stoff held seg nokolunde stabil. Kor mykje koks som blir danna i dei ulike forsøka held seg stabil i dei tre katalyserte forsøka. Samanliknar ein dette med koksmengda i forsøk ss316blank som er 0,389 g, ser ein at dette ligg på same nivå som koksmengda til forsøka med tilsett rustfritt stål.

Som skildra i kapittel 2 blei væska frå reaksjonen og diklorometanløysing frå vask av reaktoren kombinert, ekstrahert med vatn og diklorometanen dampa av. Då sit ein igjen med oljeproduktet frå reaksjonen. Resultatet av dette er vist i Figur 4.15, der det er vist forholdet mellom kor mykje lignin som er brukt i reaksjonen og kor mykje produkt det har blitt til.



Figur 4.15: Forhold mellom lignin og oljeprodukt

Det prosentvise utbyttet av oljeprodukt i dei katalyserte forsøka er høvesvis 44,3% (a), 43,6% (b) og 42,3% (c). Det blanke forsøket har eit utbytte på 34,4 %. Skilnaden mellom mengde produkt som blir danna i forsøk ss316blank og i forsøka ss316#a-c blei ikkje vurdert som signifikant og ein har difor ikkje gått vidare med fleire forsøk med rustfritt stål som katalysator.

Det blei også sett på massegjenvinninga, som vist i Tabell 4.15

Tabell 4.15: Massegjenvinning forsøksserie 3

<i>Forsøk</i>	<i>Mengde utgangsstoff</i>			<i>Mengde produkt³, g</i>	<i>Massegjenvinning, %</i>
	<i>Lignin, g</i>	<i>Maursyre, g¹</i>	<i>Etanol, g²</i>		
ss316blank	2,51	2,44	4,34	8,07	86,9
ss316#a	2,53	2,44	4,34	8,27	88,3
ss316#b	2,53	2,44	4,34	8,07	86,7
ss316#c	2,51	2,44	4,34	8,03	86,4

¹⁾ Målt opp i ml gjort om til gram. Tettleik maursyre: 1,22 g/ml

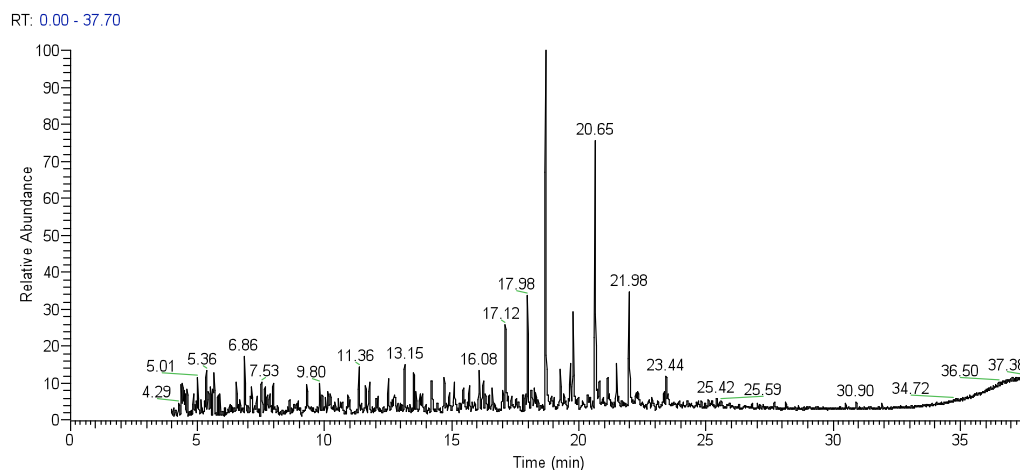
²⁾ Målt opp i ml gjort om til gram. Tettleik etanol: 0,789 g/ml

³⁾ Produkt = Gass+ Væske+ fast stoff løyst i DCM + koks

Massegjenvinninga er ikkje svært god, men den er relativt jamn i alle forsøka. Det er difor lett å samanlikne forsøka med kvarandre.

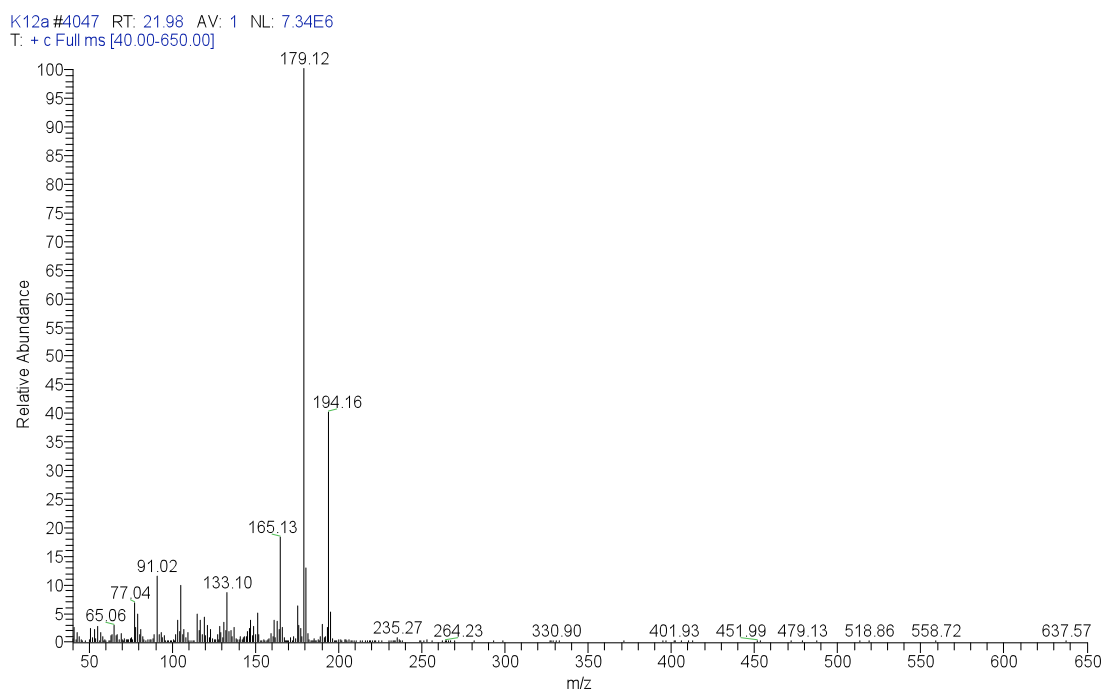
Resultat GC-MS

Kromatogrammet til forsøk ss316#a er vist i Figur 4.16. I dette forsøket var det tilsett rustfritt stål.



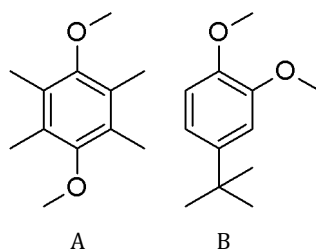
Figur 4.16: Gasskromatogram ss316#a

Om ein samanliknar kromatogrammet frå forsøk ss316blank (FA8 frå forsøksserie 1) (Figur 4.7) med det frå forsøk ss316#a, ser ein at dei er nokså like. Det er dei same sambindingane som har blitt danna, sjølv om retensjonstida er noko ulik. Sambindingane er dei same som i forsøksserie 1, og ei fullstendig liste over sambindingane er å finne i Tabell 4.12. Hovudvekta av produkta som blir danna har retensjonstid på mellom 17,12 og 22,06 minutt. Desse sambindingane er lista opp i Tabell 4.16. Det er her to sambindingar som det har vore vanskeleg å identifisere. Diskusjonen rundt sambindinga nr 31 blei gjort under forsøksserie 1. Massespekteret til sambindinga nr 36 finst i Figur 4.17.



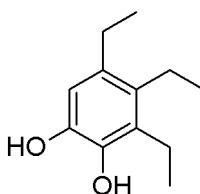
Figur 4.17: Massespekter for sambinding nr 36 (RT 21,98-22,06)

Frå Figur 4.17 er det tydeleg at det er snakk om ei aromatisk sambinding (m/z -verdiar på 77, 91, 105). Toppen ved $m/z=105$, er typisk for benzoysambindingar. I tillegg er det sikkert at toppen ved $m/z=179$ stammar frå tap av metyl. Ved biblioteksøk i NIST 2.0 fekk ein forslag som 1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylbenzen og 4-*tert*-butyl-1,2-dimetoksybenzen (Figur 4.18). Det er eit tydeleg tap av 29 ved $m/z=165$. Dette er tap av $\text{CH}_3\text{C}^+\text{H}_2$ eller HCO^+ . Toppen ved $m/z=133$ kan komme av vidare fragmentering av fragmentet ved $m/z=165$ og dermed tap av CH_3OH .



Figur 4.18: strukturar A) 1,4-dimetoksy-2,3,5,6-tetrametylbenzen og B) 4-*tert*-butyl-1,2-dimetoksybenzen

Likevel er ikkje desse to forslaga særleg sannsynlege. Sambinding B frå Figur 4.18 ville gitt eit intenst signal ved 58 frå *tert*butylgruppa. I tillegg må det takast med i vurderinga at separeringa gjennom GC-kolonna i hovudsak er basert på skilnader i kokepunkt. Sambindingar med høgt kokepunkt blir eluert etter sambindingane med lågt kokepunkt. Benzendiolar har mykje høgare kokepunkt enn metoksybenzenar på grunn av hydrogenbindingar. Difor er det svært usannsynleg at sambinding 36 er ein metoksybenzen. Det er mogeleg at det er snakk om ein trietylbenzendiol, men denne identifiseringa er ikkje sikker før ein har analysert ein standard og samanlikna massespekteret. Denne sambindinga er også å finne i forsøksserie 1.



Figur 4.19: Sambinding nr. 36 (RT 21,98-22,06)

Tabell 4.16: Sambindingar i forsøksserie 3

Nr	Retensjontid	Sambinding	Molekylvekt
28	17,12-17,18	Trimetylbenzendiol	152
30	17,98-18,05		
31	18,70-18,77	3,6-dietylbenzen-1,2-diol	166
32	19,77-19,84	Metoksytrimetylfenol	166
35	20,65-20,72	1-(4,6-dihydroksy-2,3-dimetylfenyl)etanon	180
36	21,98-22,06	Trietylbenzendiol (usikker)	194

Ut i frå den avgrensa mengda forsøk som blei utført med ss316 som katalysator, ser det ikkje ut til at rustfritt stål har den store katalytiske effekten. Rustfritt stål som katalysator ville vore lett å gjenvinne, men sidan utbyttet berre er marginalt betre med ekstra ss316 tilstades er det ikkje interessant. Dette impliserer at omdanninga av lignin til bio-olje i svært liten grad vert påverka av kor stor overflate av rustfritt stål som er tilgjengeleg, og ein større reaktor vil i så måte

ikkje ha betydning for det prosentvise utbyttet i ein oppskalert reaksjon. I tillegg kan ein sjå at sambindingane som blir danna er dei same som blir danna utan ekstra rustfritt stål tilstades.

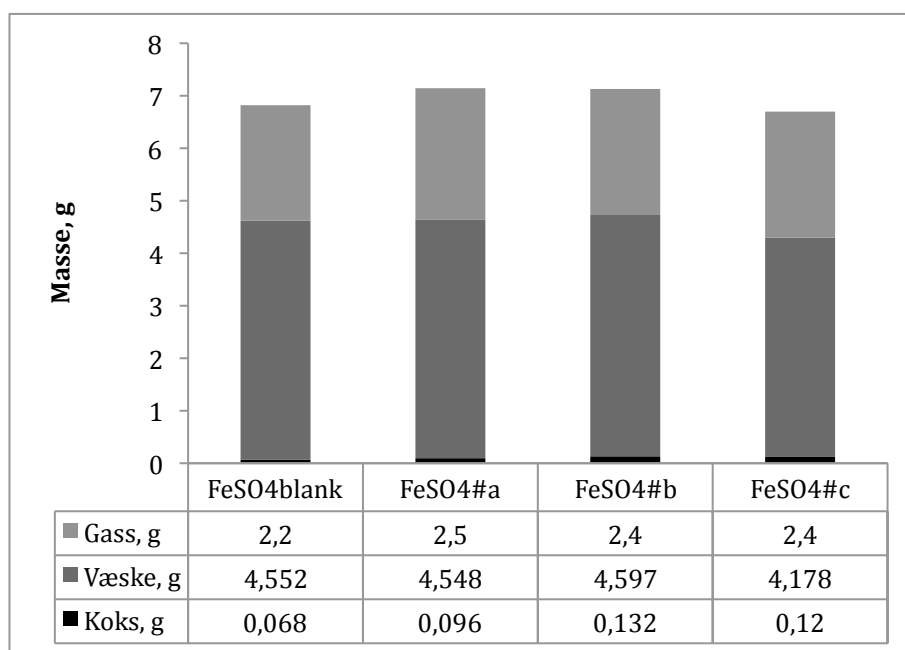
4.5. Forsøksserie 4: Dei katalytiske eigenskapane til jern(II)sulfat

Jernsulfat, Fe(II)SO_4 , som katalysator blei i denne forsøksserien testa.

Resultat solvolyse

Del A: Screening av FeSO_4 som katalysator

I del A av denne forsøksserien blei det utført tre forsøk med om lag 0,1 g Fe(II)SO_4 . Forsøkstilhøva finst i Tabell 2.4 i kapittel 2.

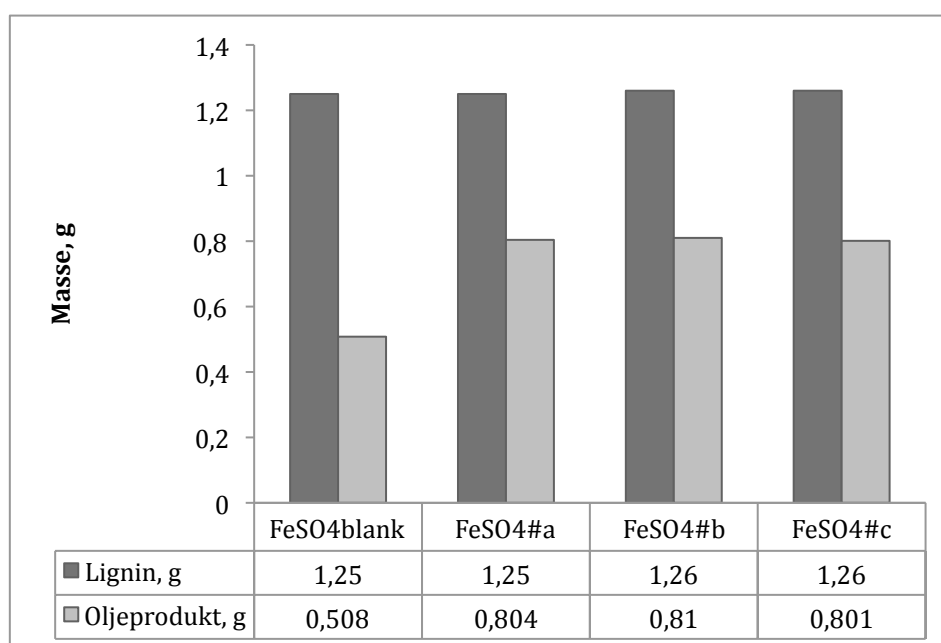


Figur 4.20: Resultat forsøksserie 4A (forsøkstilhøva er gitt i Tabell 2.4)

I Figur 4.20 kan ein sjå at det blir danna noko meir gass i dei forsøka der jernsulfat er tilsett samanlikna med det blanke forsøket. Mengda væske er relativt stabil, medan mengda koks aukar noko i dei katalyserte forsøka.

Katalysatoren ser ut til å løyse seg i produktet og den lar seg difor ikkje gjenvinne. I desse forsøka blei ikkje mengda fast stoff løyseleg i DCM målt.

Massen av produktet utan diklorometan og etanol blei fastslått. Figur 4.21 er ei framstilling av forholdet mellom mengda lignin som blei brukt i kvart forsøk og mengda produkt som kom ut av det. Produktet frå forsøk FA6 (FeSO_4 blank) blei behandla på same måte for å kunne samanlikne resultata. Det faste stoffet frå dette forsøket blei difor løyst i diklorometan og filtrert ved hjelp av sprøyte med filter. Deretter blei filtratet og væskeproduktet behandla vidare som skildra under eksperimentelt, forsøksserie 4 (Kap 3.1).



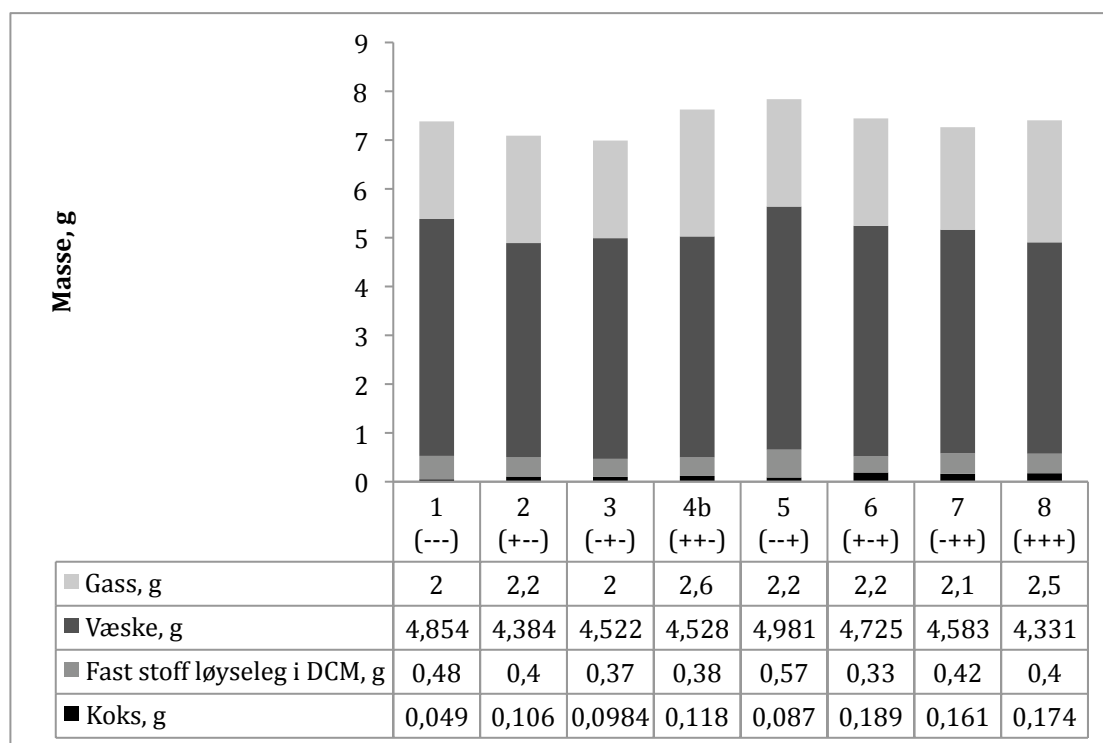
Figur 4.21: Forhold mellom lignin og oljeprodukt, forsøksserie 4A

Det prosentvise utbytte av oljeprodukt i det blanke forsøket er 40,6%. Til samanlikning er det prosentvise utbyttet av oljeprodukt i dei katalyserte forsøka 64,3% (a), 64,3% (b) og 63,6% (c).

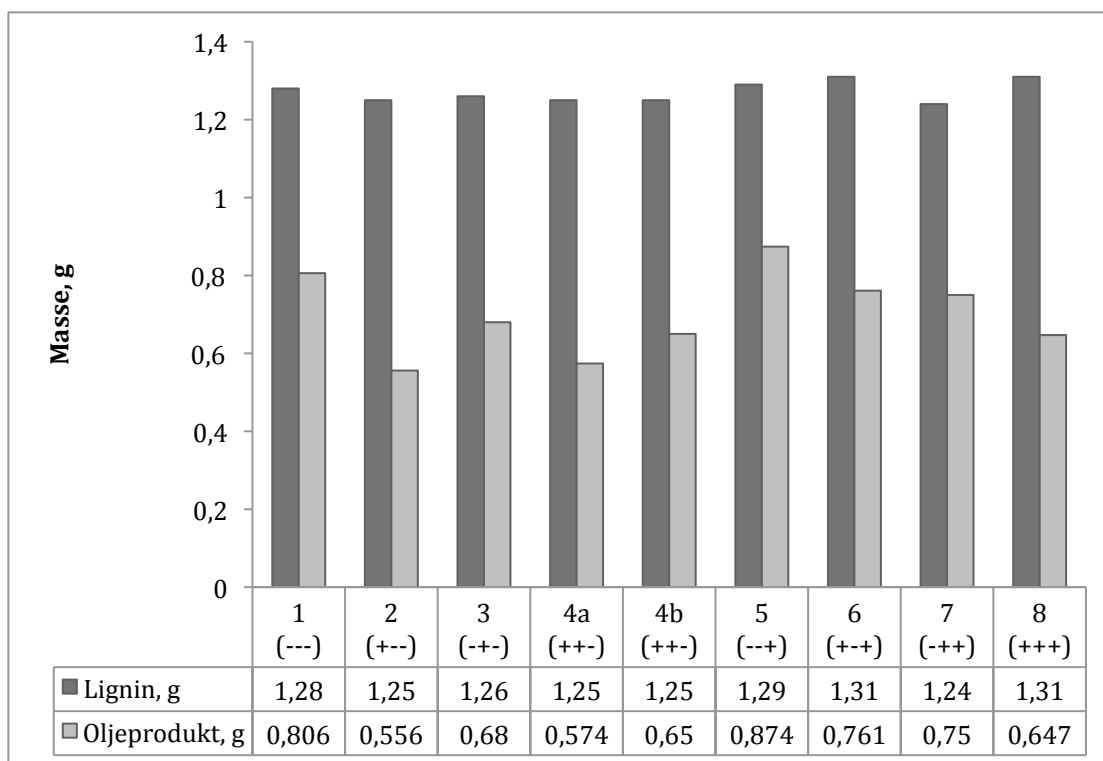
Her er skilnaden mellom mengda oljeprodukt som bli danna i forsøk med og utan katalysator så stor at det er verd å studere vidare, som ein kan sjå i del B av denne forsøksserien.

Del B: Fullstendig faktoriell forsøksdesign med FeSO₄ som katalysator

Som eit framhald av forsøksserie 4A, blei det utført ein større forsøksdesign på jern(II)sulfat som katalysator. I tillegg til katalysatoren blei det sett på kva innverknad tid og temperatur har på utbyttet. Forsøkstilhøva er å finne i Kapittel 2.2. I Figur 4.22 finst ei grafisk framstilling av utbytta frå desse forsøka.



Figur 4.22: Resultat forsøksserie 4B (forsøkstilhøva er gitt i Tabell 2.4 og Tabell 2.5)

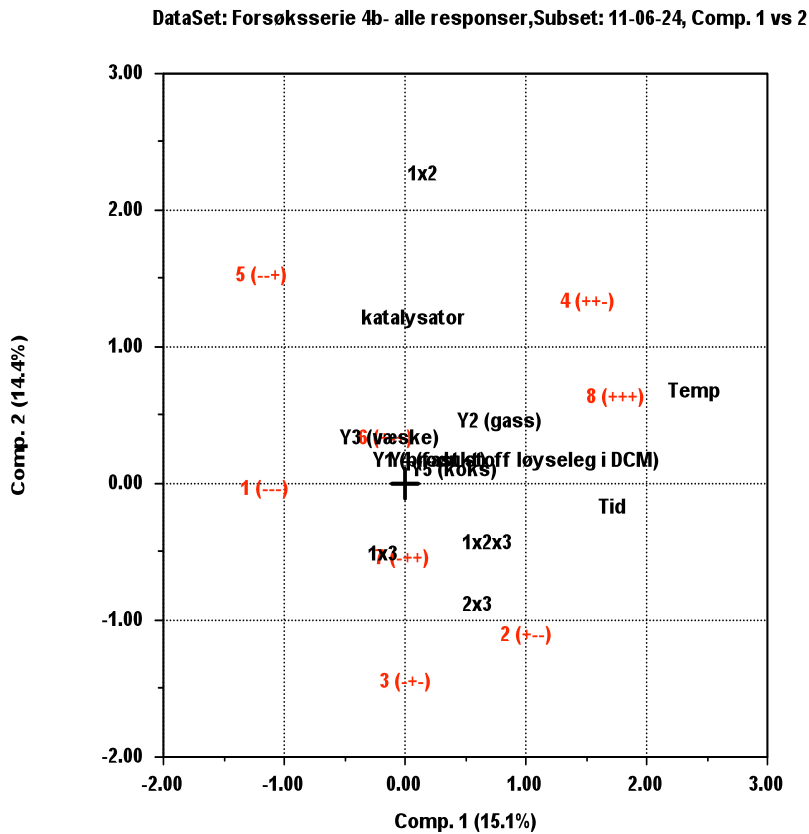


Figur 4.23: Forhold mellom lignin og oljeprodukt, forsøksserie 4B

Ved første øyeblikk, kan ein sjå at det er $\text{FeSO}_4\#5$ som gir mest produkt (Figur 4.23). Det forsøket blei utført ved 360°C , 4t og med 100 mg katalysator. Desse resultatane blei vidare behandla med multivariat dataanalyse.

For å sjå på samanhengen mellom dei ulike faktorane og responsane i forsøka, blei resultatane behandla med programvaren Sirius 7.0. Forsøka er nummererte 1 - 8 og markert med faktorane i parentes (tid, temperatur, katalysator) for å markere om det er høgt eller lågt nivå av dei ulike faktorane som er nytta.

Bibplotet frå PCA i Figur 4.24 viser alle faktorane, alle forsøka og alle responsane i forsøksserie 4B, samt effektane av samspel mellom faktorane 1x2 (X1temperatur x X2tid), 2x3 (X2tid x X3katalysator), 1x3 (X1temperatur x X3katalysator) og 1x2x3 (X1 x X2 x X3). Desse punkta er plotta i eit koordinatsystem av prinsippkomponent 1 mot prinsippkomponent 2.



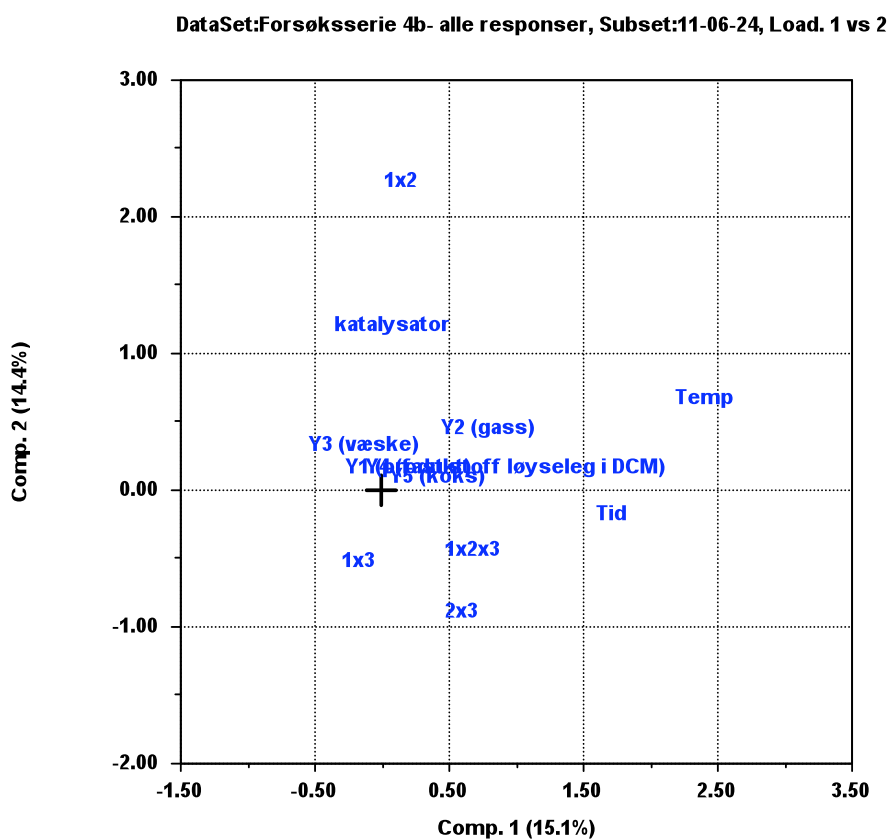
Figur 4.24: Biplot av alle forsøk (1-8), alle faktorar og alle responsar i forsøksserie 4B (variabelnamn gitt i teksten)

I Tabell 4.17 kan ein sjå dei ulike cosinusverdiane for vinklane mellom faktor(X) og respons(Y). Ein kan sjå at mengde oljeprodukt er negativt korrelert med temperaturen og med tida, men positivt korrelert med katalysatoren. Mengda gass som blir produsert er relativt sterkt positivt korrelert med temperaturen og med tida, men noko svakare korrelert med katalysatoren. Om ein ser vidare på mengda væske og mengda fast stoff løseleg i DCM som blir produsert er begge desse responsane negativt korrelert med tid og temperatur, og positivt korrelert med katalysatoren. Mengda koks som blir produsert er sterkt positivt korrelert med temperatur og tid, og svakt negativt korrelert med katalysatoren.

Tabell 4.17: Cosinus til vinkelen mellom faktor(X) og respons(Y) frå biplot i Figur 4.24

X1: Temperatur	
Y1: Oljeprodukt	-0,843
Y2: Gass	0,909
Y3: Væske	-0,767
Y4: Fast stoff løyseleg i DCM	-0,655
Y5: Koks	0,995
X2: Tid	
Y1: Oljeprodukt	-0,990
Y2: Gass	0,657
Y3: Væske	-0,963
Y4: Fast stoff løyseleg i DCM	-0,907
Y5: Koks	0,947
X3: Katalysator	
Y1: Oljeprodukt	0,572
Y2: Gass	0,380
Y3: Væske	0,673
Y4: Fast stoff løyseleg i DCM	0,782
Y5: Koks	-0,138

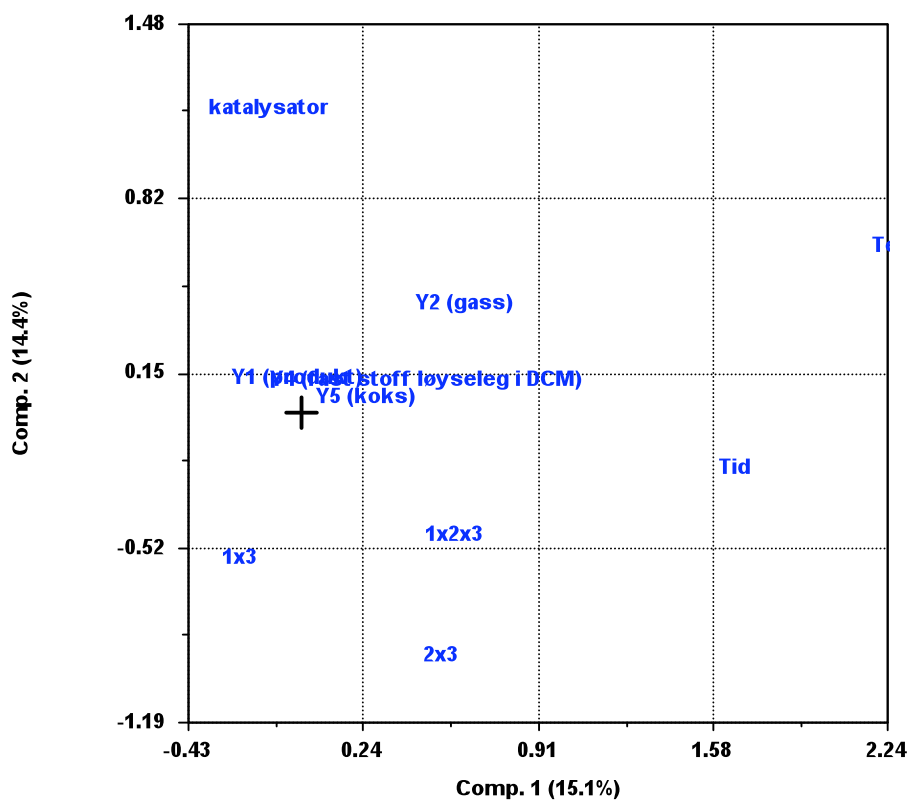
For å få betre oversikt, er ladningane også plotta i eit eige ladningsplot (Figur 4.25).



Figur 4.25: Ladningsplot forsøksserie 4B

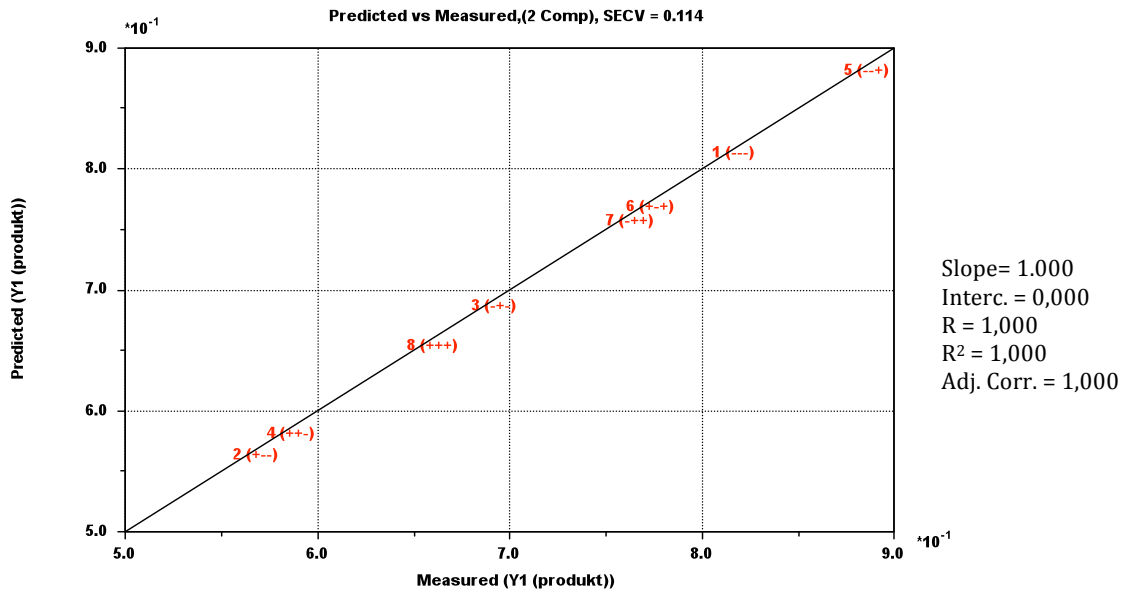
I Figur 4.26 kan ein sjå ei forstørring av senterområdet i ladningsplotet frå Figur 4.25. Dei to responsane som er vanskeleg å få auge på sidan dei nærast ligg oppå kvarandre er Y1 (oljeprodukt) og Y4 (fast stoff løyseleg i DCM).

DataSet:Forsøksserie 4b- alle responser, Subset:11-06-24, Load. 1 vs 2



Figur 4.26: Forstørring av ladningsplotet i Figur 4.25

I PLS blei det laga ein modell, og ein kan sjå korleis dei målte responsane samanfell med predikerte responsar (Figur 4.27).



Figur 4.27: Målt mot predikert verdi for oljeprodukt (Y1)frå forsøksserie 4B

Modellen skildrar systemet godt, det kan vi sjå av at både R og R² (korrelasjonskoeffisientane) er 1,000. I Tabell 4.18 er korrelasjonskoeffisientane til alle responsane lista opp, og ein ser at modellen er god.

Tabell 4.18: Korrelasjonskoeffisientar frå PLS-analyse

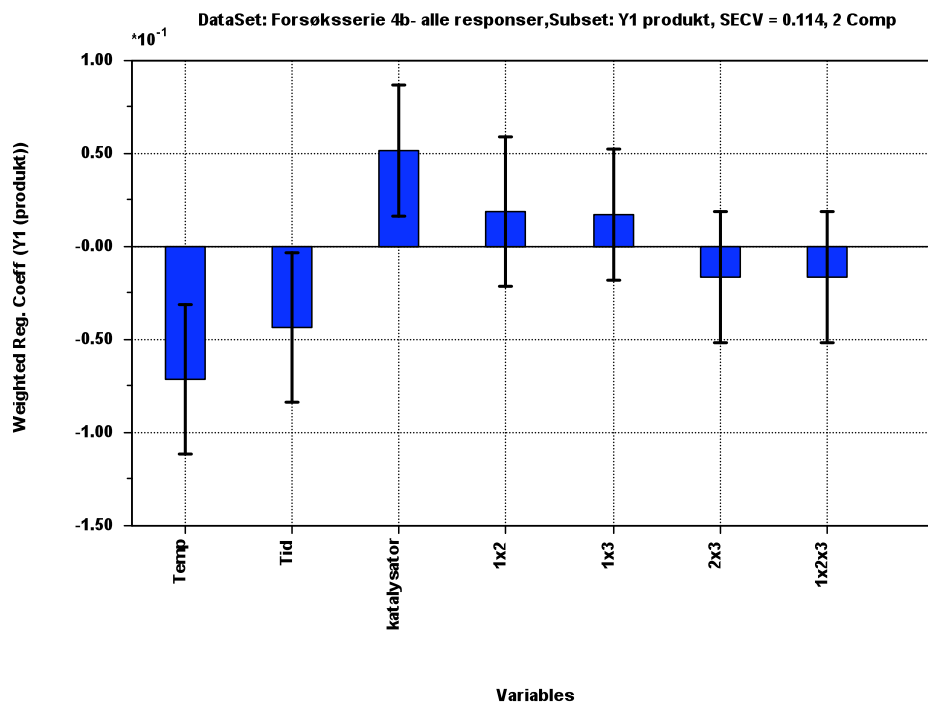
Respons	Korrelasjon	
	R	R ²
Y1: Oljeprodukt	1,000	1,000
Y2: Gass	1,000	1,000
Y3: Væske	1,000	1,000
Y4: Fast stoff løyseleg i DCM	1,000	1,000
Y5: koks	1,000	1,000

Likninga for linja i Figur 4.27, samt for dei andre responsane i PLS er å finne i Tabell 4.19.

Tabell 4.19: Likningar til PLS-modell

Respos	Konst. ledd	X1 Temp	X2 Tid	X3 Kat.	1x2	1x3	2x3	1x2x3
Y1:Prod	0,706	-0,072	-0,043	0,052	0,019	0,018	-0,016	-0,017
Y2:Gass	2,225	0,15	0,075	0,025	0,1	-0,05	-0,025	2,54e-019
Y3:Væske	4,612	-0,12	-0,123	0,043	0,06	-0,005	-0,077	-0,06
Y4:Fast stoff	0,419	-0,041	-0,026	0,011	0,039	-0,024	0,006	0,016
Y5:koks	0,123	0,024	0,015	0,03	-0,016	0,005	-0,00025	-0,007

Figur 4.28 viser regresjonskoeffisientane til PLS-modellen til Y1:Produkt. Ein kan observere dei same samanhengane her som i biplotet, nemlig negativ korrelasjon med temperatur og tid, og positiv korrelasjon med katalysatoren. Når ein kjem til samspelseffektane, ser ein at 1x2 og 1x3 er positivt korrelerte. 2x3 og 1x2x3 er negativt korrelerte. Det er store feilgrenser på desse verdiane, så ein kan ikkje trekke eintydige konklusjonar ut av dette. Særleg samspelseffektane er usikre her.



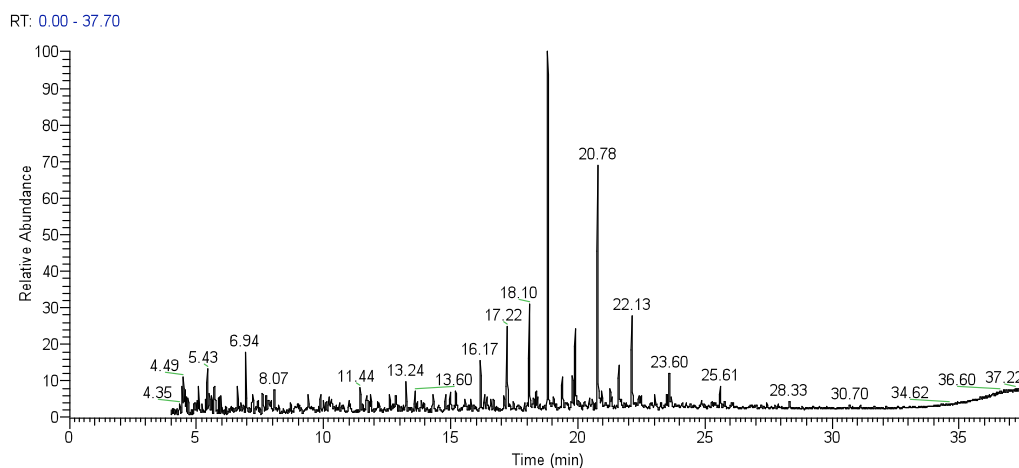
Figur 4.28: Vekta regresjonskoeffisientar frå PLS-analyse av Y1: Oljeprodukt

Det blir altså danna meir væske og meir oljeprodukt ved låg temperatur (360°), kort tid (4t) og med katalysator til stades. Mengda koks vil også minke ved desse forholda. Ein kan såleis trekke konklusjonen at det er gunstig med kort reaksjonstid og låg temperatur og at FeSO_4 fungerer som katalysator.

Jernsulfaten lar seg ikkje gjenvinne, noko som er svært negativt med tanke på bruk i eit storskalaanlegg.

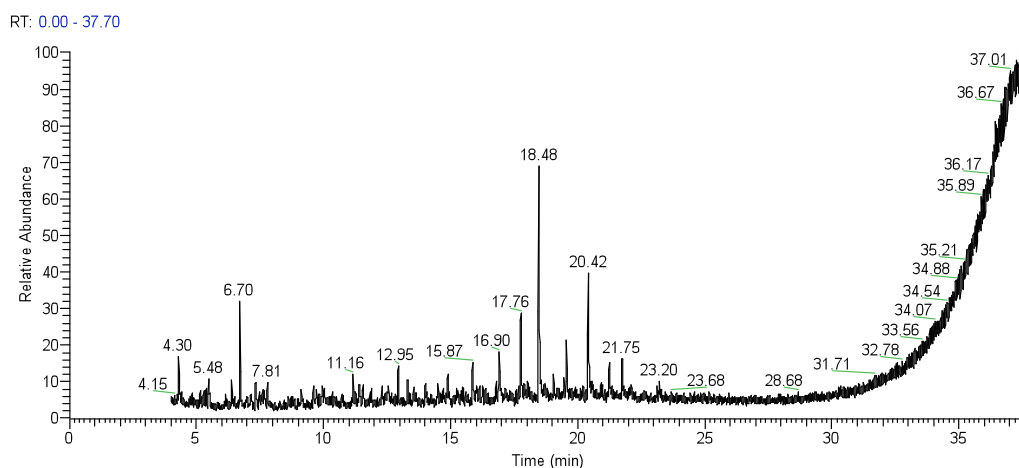
Resultat GC-MS

I del A av denne forsøksserien blei det tilsett jern(II)sulfat som katalysator. Alle andre faktorar blei heldt stabile. Forsøk FeSO_4 blank (FA6 frå forsøksserie 1) fungerer som blank utan katalysator, og Figur 4.29 viser kromatogrammet til dette forsøket.



Figur 4.29: Gasskromatogram FeSO_4 blank (FA6)

Dette kan samanliknast med kromatogrammet frå forsøk FeSO_4 #c (Figur 4.30), og ein ser at det i stor grad er dei same sambindingane som blir danna.



Figur 4.30: Gasskromatogram FeSO_4 #c

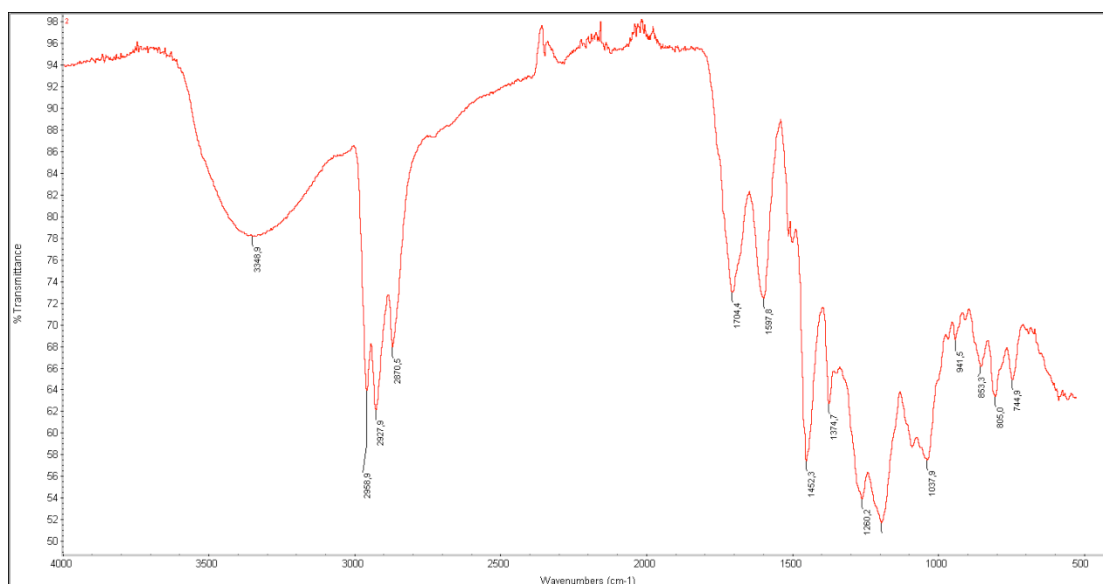
Tabell 4.20 viser ei oversikt over sambindingane som vart danna i forsøksserie 4, både del A og del B. Resten av kromatogramma frå denne forsøksserien er å finne i vedlegg A.

Tabell 4.20: Sambindingar danna i forsøksserie 4

Nr	Retensjonstid	Sambinding	Molekylvekt
2	5,73	Etylpentanoat	130
4	5,17-5,42	1-(furan-2-yl)propan-1-on	124
7	6,66-6,91	5-metyldihydrofuran-2-on	100
9	7,61	Metyl-4-oksopent-2-enoat	128
15	9,51	Etyl4-oksopentanoat	144
12	9,80	Metylfenol	108
16	9,90	3-hydroksy-2,6,6-trimetylhept-4-ensyre	186
17	10,11-10,18	2-metoksyfenol	124
19	11,32	Etylfenol	122
21	12,61-12,65	2-metoksy-4-metylfenol	138
22	14,61-14,64	4-etyl-2-metoksyfenol	152
24	15,18	Dimetylfenol	122
25	16,00	4-etylbenzen-1,2-diol	138
27	16,59-16,60	2-metoksy-4-propylfenol	166
28	16,84-17,00	Trimetylbenzendiol	152
29	17,83-17,89		152
30	17,71-17,86		152
31	18,41-18,57	3,6-dietylbenzen-1,2-diol	166
35	20,34-20,53	1-(4,6-dihydroksy-2,3dimetylfenyl)etanon	180

Resultat IR

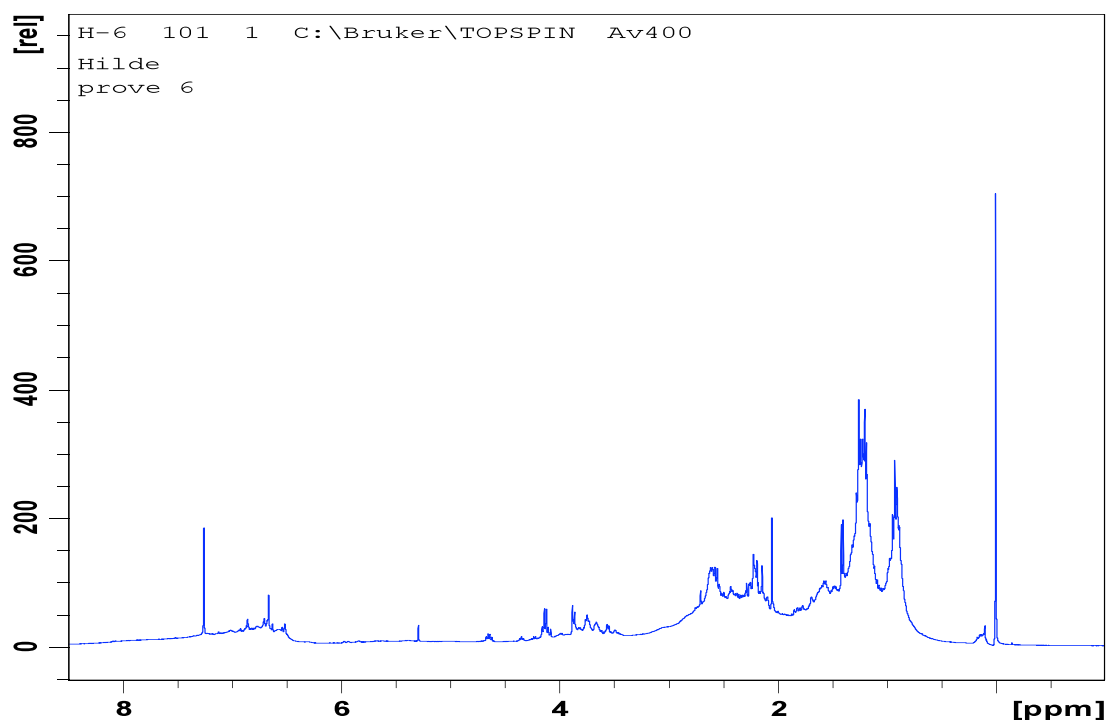
Det blei tatt opp IR-spekter av oljene frå forsøksserie 4. IR-spekteret av olja frå forsøk FeSO₄#2 kan sjåast i Figur 4.31. Spektera er svært like og dei andre spektera er å finne i vedlegg C. Det er tydeleg frå desse spektera at dei inneheld alkoholar eller fenolar på grunn av den karakteristiske toppen ved ca 3300 cm⁻¹. Vidare kan det observerast aromatiske C=C-bindingar ved 1597 cm⁻¹ og 1452 cm⁻¹. Desse kjem vanlegvis i par ved om lag desse bølgetala [32]. Toppene mellom 744 cm⁻¹ og 941 cm⁻¹ kan skrive seg frå aromatiske sambindingar. Ved 1704 cm⁻¹ er det ein absorpsjon som kan komme frå C=O-bindinga i ester eller keton. Det er også eit par andre toppar som kan komme frå ester: 1037 cm⁻¹ og 1260 cm⁻¹. Desse kjem i så fall frå strekking av C-O bindinga. Toppene mellom 2870 cm⁻¹ og 2958 cm⁻¹ kjem frå strekking av C-H-bindingar. Det er vanskeleg å sjå skilnader mellom spektera, og såleis finne systematiske endringar ved endring av reaksjonstilhøvene.



Figur 4.31: IR-spekter FeSO₄#2

Resultat NMR

Det blei tatt opp NMR- spekter av alle oljene frå forsøksserie 4B. Alle NMR-spektera er å finne i vedlegg D. I Figur 4.32 kan ein sjå NMR-spekteret til forsøk FeSO₄#6. Spektera frå dei ulike forsøka liknar mykje på kvarandre, særleg i det at dei ikkje viser teikn til karboksylsyrer som ville gitt ein topp i området mellom 11 ppm og 12 ppm. Dette kan tyde på at topp nr 16 i Tabell 4.20 ikkje stammar frå 3-hydroksy-2,6,6-trimetylhept-4-ensyre. Alternativt er det så lite av den i prøva at signalet blir for svakt. Karbonylgrupper kan ikkje skiljast frå benzylliske proton då dei kjemiske skifta overlappar (sjå Tabell 3.5), og i tabellane er dette skiftområdet omtala som benzylliske proton. Alkohol og eter overlappar også, og er difor ført opp i same kolonne i tabellane. Toppen heilt til venstre i spekteret kjem frå klorform, og ligg innanfor det kjemiske skiftområdet til aromatiske proton.



Figur 4.32: NMR-spekter av olja frå forsøk FeSO₄#6

Spektera blei integrerte etter Tabell 3.5 og verdiane for dei ulike integrala er å finne i Tabell 4.21. TMS-toppen (heilt til høgre i spekteret) blei integrert til 1,000

i alle spektera, og sidan forholdet mellom TMS og olja skal vere om lag det same i alle prøvene blei verdiane samanlikna utan vidare behandling.

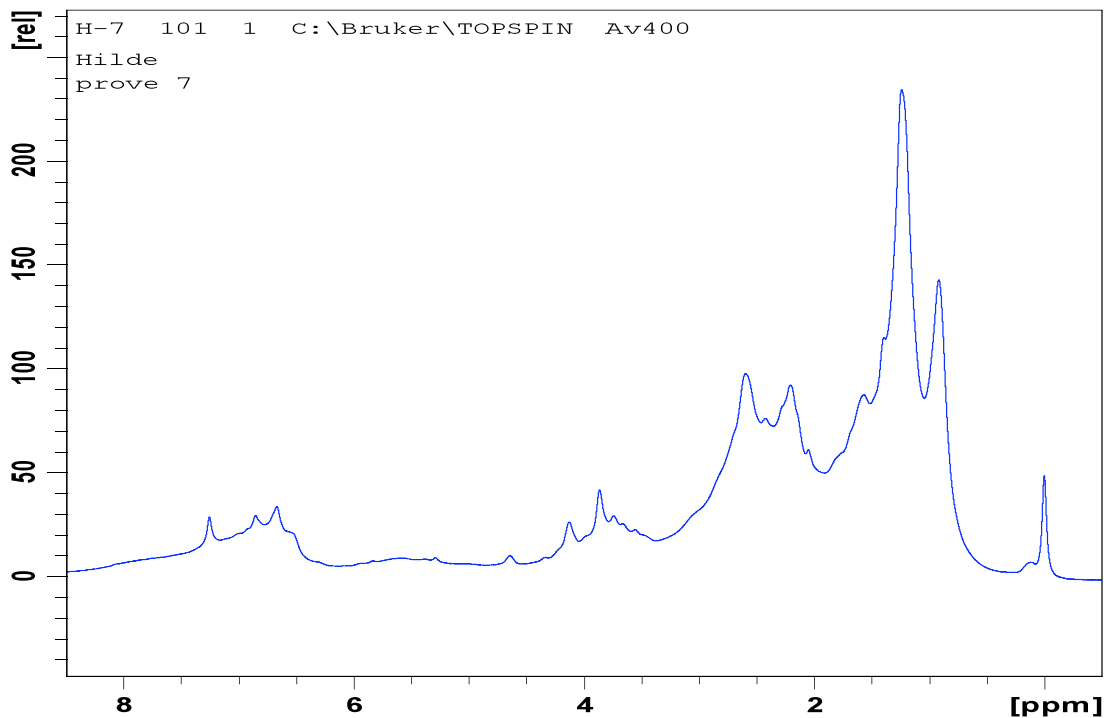
Spektera viser teikn til aromatiske sambindingar, men toppane som er forbunde med alifatar er sterkare i intensitet. Det vil vere store feilgrenser i spekter som dette sidan toppane er breie, og å føre opp integrala med desimalar vil ikkje vere formålsteneleg.

**Tabell 4.21: Integralverdiane til dei ulike prototypene.
Integrert etter dei kjemiske skifta i Tabell 3.4**

	<i>H-ar</i>	<i>Hα</i>	<i>Hγ</i>	<i>Hβ</i>	<i>H</i>	<i>-OH</i>	<i>Eter/Alkohol</i>	<i>Ph</i>
1	10	16	31	18	10	103	9	13
2	11	14	33	15	10	96	6	14
3	10	12	27	14	9	83	5	11
4a	10	15	35	17	10	97	4	11
4b	9	17	40	18	11	107	4	10
5	10	12	24	13	10	90	5	19
6	9	11	28	13	9	81	4	11
7	28	36	77	38	29	253	14	36
8	9	12	30	14	9	83	4	9

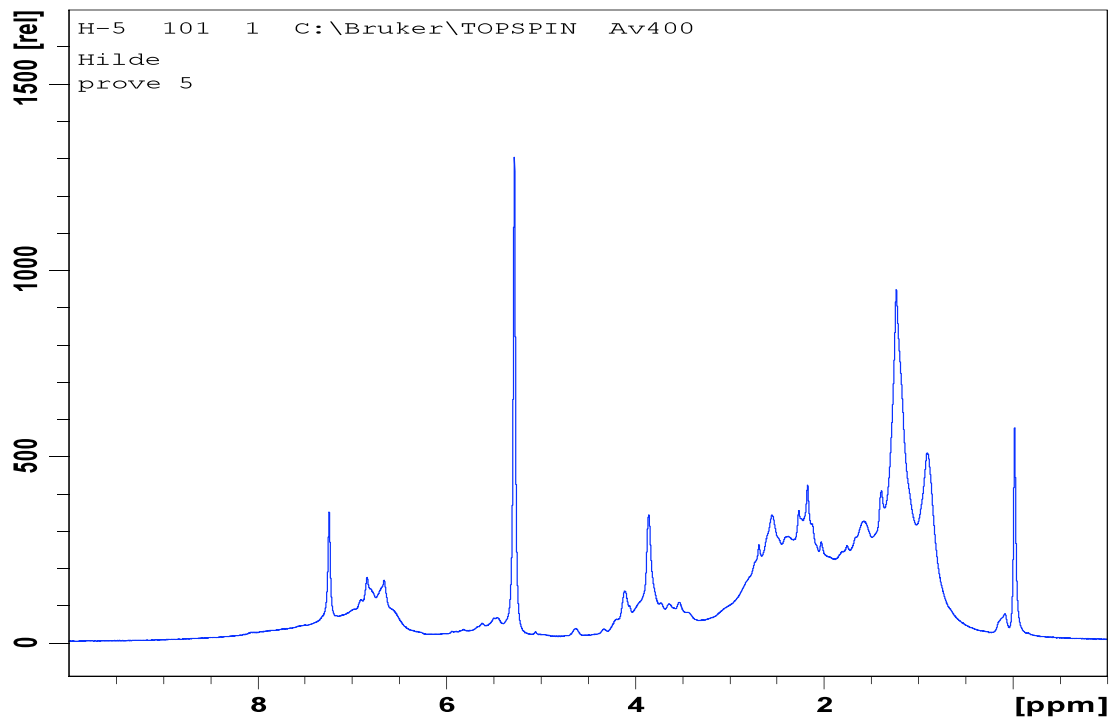
I Tabell 4,21 kan ein sjå at forsøk FeSO₄#7 skil seg ut frå dei andre. Spekteret til dette forsøket ser også noko annleis ut (Figur 4.33). Det ser ut til å ha dei same toppane, men dei er ikkje like definerte som i dei andre spektera. Det er fleire ting som kan vere opphav til dette. NMR-røyret kan vere annleis enn dei andre, til dømes ha dårlegare kvalitet. Røyret kan ha plassert seg litt annleis i maskina enn dei andre. Det er også mogeleg at der er skilnader i sjølve prøva som er skuld i dette, tildømes kan det ha vore meir faste partiklar i denne prøva. I tillegg er det eit kjent problem med transisjonsmetall i NMR. Dersom Fe(II) har blitt oksidert til treverdige jern kan det binde seg i kompleks og føre til at signal flyttar på seg eller som i dette tilfellet at signala blir breiare. Dersom det blei nytta eit litt for lite volum av prøva, kan det også gi signal som i spekteret av forsøk FeSO₄#7. Opptaksparameterane er dei same for dette spekteret som for dei andre

spektera. Ein enkel Q-test av verdiane frå integreringa antyder at verdiane frå forsøk FeSO₄#7 er statistiske uteliggjarar og blei difor ikkje tatt med i den vidare multivariate dataanalysen.



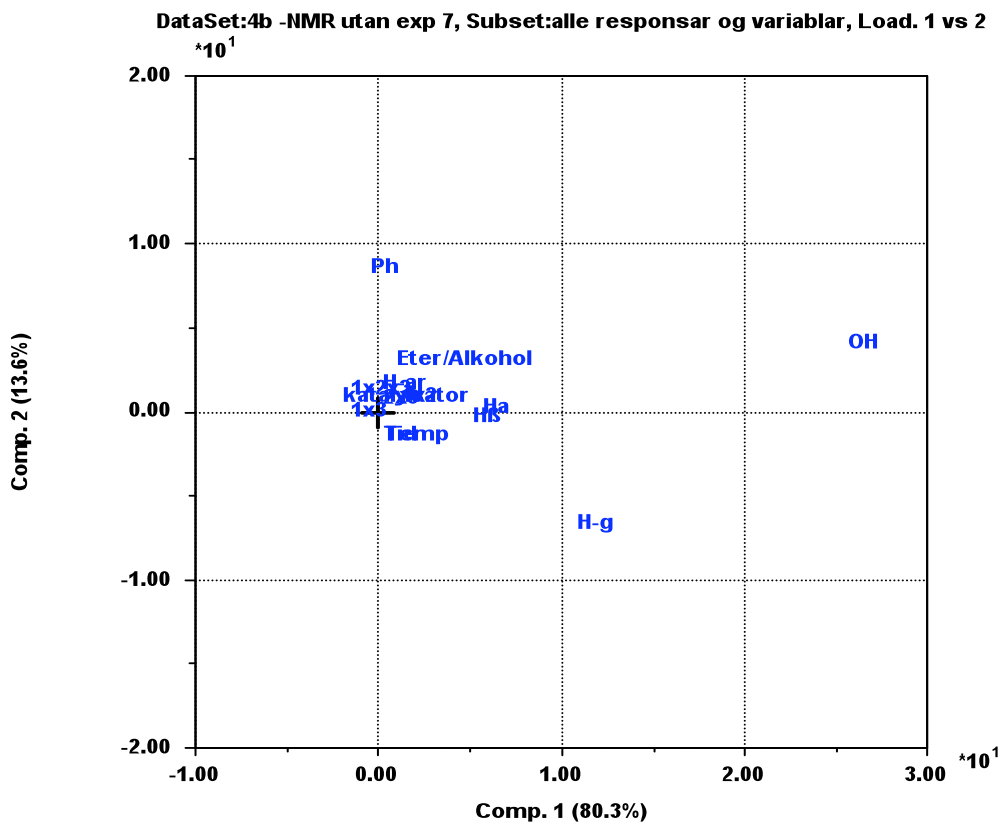
Figur 4.33: NMR-spekter av olja frå forsøk FeSO₄#7

Visuelt sett skil spekteret frå forsøk FeSO₄#5 seg ut med ein klart definert stor topp ved 5,25 ppm (Figur 4.34). Denne toppen kan stamme frå fenolar. Dette kan ein også sjå i Tabell 4.21 med integralverdier. Dette skiftområdet kan også vise sambindingar med dobbeltbindingar.



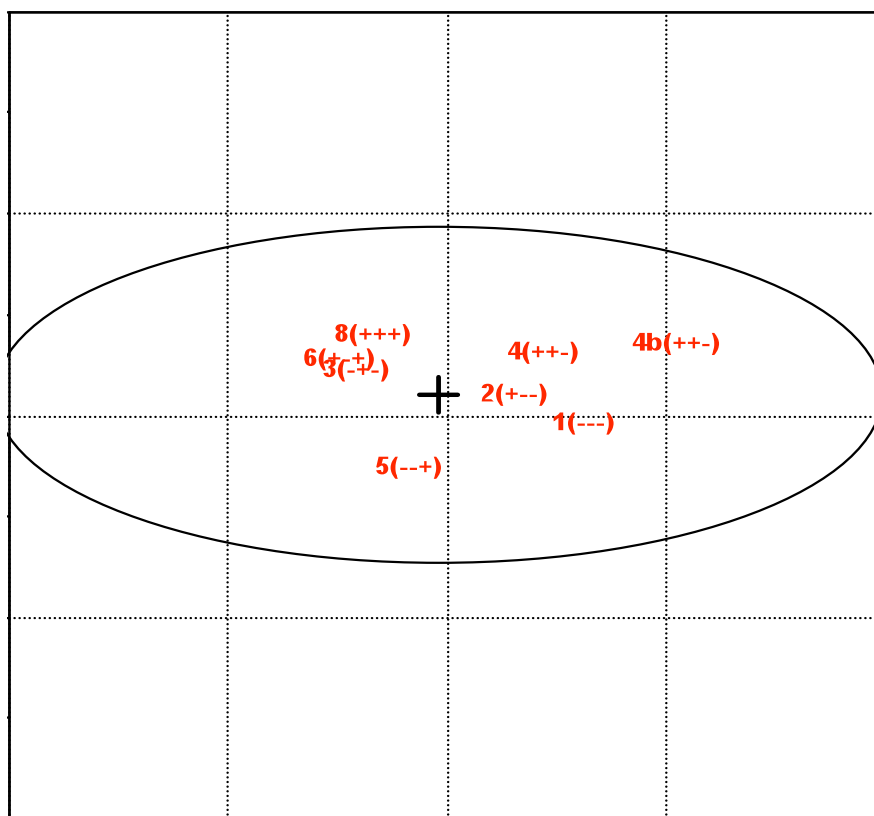
Figur 4.34: NMR-spekter av olja frå forsøk FeSO₄#5

Integralverdiane frå Tabell 4.21 blei behandla i Sirius, og det blei gjort ein multivariat dataanalyse for å sjå nærare på samanhengane mellom variablane og responsane. I Figur 4.35 kan ein sjå ladningsplotet basert på integralverdiane.



Figur 4.35: Ladningsplot for integralverdier frå NMR frå forsøksserie 4B

I Figur 4.36 kan ein sjå skårplotet av forsøka i forsøksserie 4B, utan forsøk 7. Forsøk FeSO₄#3 og FeSO₄#6 ligg svært nær kvarandre i tillegg til at FeSO₄#8 ligg nær desse. Desse forsøka har ikkje så mykje til felles, til dømes er FeSO₄#3 og FeSO₄#6 motsett av kvarandre i høve til dei tre variablane (FeSO₄#3 : 360°C, 8t, utan katalysator. FeSO₄#6: 380°C, 4t, med katalysator).



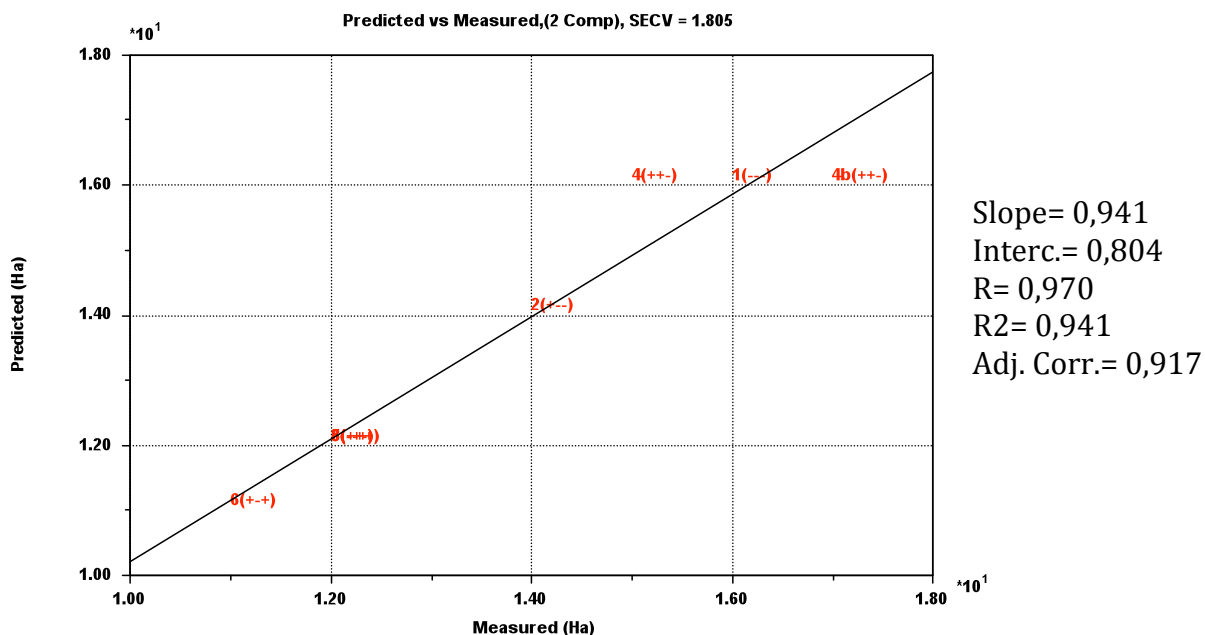
Figur 4.36: Skårplot basert på integralverdiane frå NMR.
(x-aksen=Comp 1, Y-aksen=Comp 2)

Ved å finne cosinus til vinklane mellom ein variabel og ein respons, kan ein avgjere korrelasjonane mellom dei. Ut i frå cosinusverdiane i Tabell 4.22, kan ein sjå at danninga av dei fleste funksjonelle gruppene som blei målt er sterkt negativt korrelert med katalysator. Hydrogen knytt til fenol er sterkt negativt korrelert med tid og temperatur og svakt positivt korrelert med katalysator.

Tabell 4.22: Cosinus til vinkelen mellom faktor(X) og respons frå ladningsplot i Figur 4.35

X1: Temperatur	
H-ar	-0,890
H α	0,264
H γ	0,707
H β	0,365
H	-0,002
OH	0,067
Eter/Alkohol	-0,820
Fenol	-0,989
X2: Tid	
H-ar	-0,921
H α	0,194
H γ	0,654
H β	0,297
H	-0,074
OH	-0,005
Eter/Alkohol	-0,859
Fenol	-0,997
X3: Katalysator	
H-ar	-0,113
H α	-0,996
H γ	-0,911
H β	-1,00
H	-0,935
OH	-0,957
Eter/Alkohol	-0,248
Fenol	0,210

Det blei også laga ein PLS-modell i Sirius. Figur 4.37 kan ein sjå den målte verdien framstilt mot den predikerte verdien for benzylliske hydrogen.



Figur 4.37: Målt mot predikert verdi for H α frå NMR

Korrelasjonskoeffisienten som er 0,941 fortel oss at denne modellen skildrar utbyttet av benzylliske hydrogen godt. Korrelasjonskoeffisientane for dei andre responsane er lista opp i Tabell 4.23. Likningane for alle PLS-likningane er å finne i Tabell 4.24.

Tabell 4.23: Korrelasjonskoeffisientar frå PLS

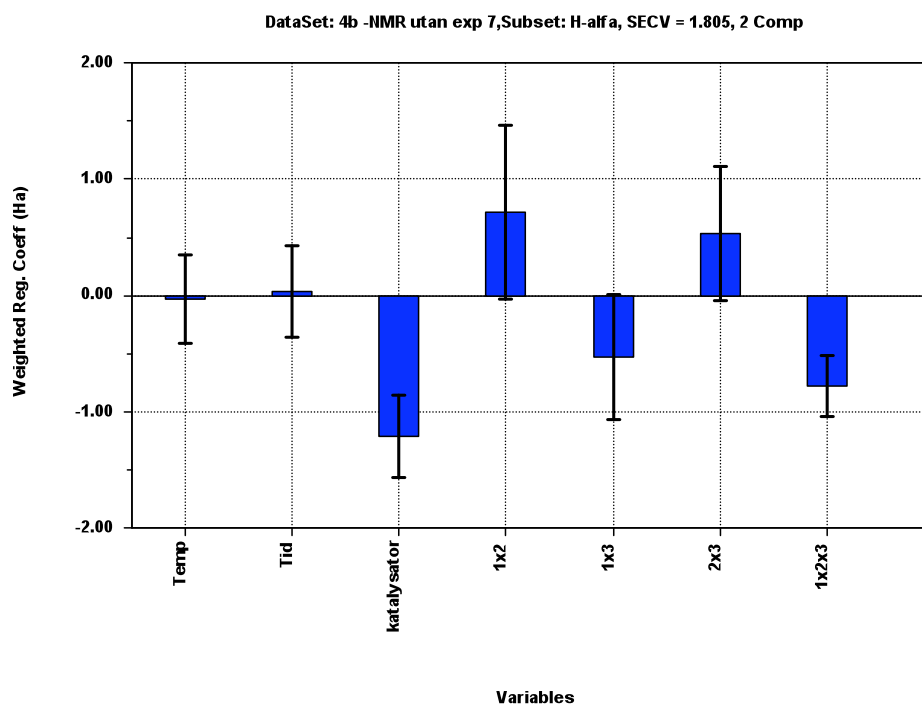
	R	R^2
H-ar	0,926	0,857
H α	0,970	0,941
H γ	0,964	0,929
H β	0,992	0,984
H	0,926	0,857
OH	0,962	0,926
Eter/Alkohol	1,000	1,000
Fenol	0,996	0,993

Tabell 4.23 med korrelasjonskoeffisientane for responsane frå NMR-analyse viser at PLS-modellane skildrar systemet relativt godt.

Tabell 4.24: PLS-likningar frå NMR-integral

Respons	Konst. ledd	Temp	Tid	Kat.	1x2	1x3	2x3	1x2x3
H-ar	9,786	-0,161	-0,214	-0,339	-0,161	-0,286	0,161	0,214
H α	13,286	-0,036	0,036	-1,214	0,714	-0,536	0,536	-0,786
H γ	30,071	2,054	1,071	-2,054	0,554	-1,071	0,946	-1,571
H β	14,929	-0,054	0,179	-1,196	0,696	-0,179	0,554	-0,929
H	9,643	-0,018	-0,107	-0,232	0,232	-0,393	0,018	-0,143
OH	91,143	-0,643	-1,357	-4,857	3,357	-3,643	2,143	-3,143
Eter/ Alk	5,429	-0,679	-0,821	-0,571	0,071	0,321	0,679	-0,429
Ph	12,5	-1,375	-1,75	0,375	0,375	-1,5	-0,375	0,75

Figur 4.38 viser vekta regresjonskoeffisientar frå PLS-analyse av NMR-responsen H α (Benzyliske hydrogen). Her kan ein sjå at danninga av benzyliske hydrogen korrelerer svakt negativt med temperatur, svakt positivt med tida og sterkt negativt med katalysatoren. Usikkerheita er relativt stor, og ein kan såleis ikkje trekke eintydige slutningar frå desse resultatata. Det er også stor usikkerheit i samspelseffektane.



Figur 4.38: Vekta regresjonskoeffisientar frå PLS-analyse av NMR-responsen H α

Dei kjemiske skifta blir bestemt av det kjemiske miljøet, og det er difor mogeleg at integrala kan vere sett til feil skiftområde i forhold til den funksjonelle gruppa det er meininga at det skal måle. Dette gjeld i særleg stor grad fenol som har eit stort skiftområde som er svært avhengig av både løysemiddel og temperatur.

Dei katalytiske eigenskapane til jernsulfat er ikkje så tydelege når ein ser på NMR-analyse, og det er vanskeleg å sjå systematiske skilnader. IR-analyse kan også berre gi generelle svar, og det blir også her vanskeleg å sjå systematiske skilnader. Når det gjeld GC-MS-analyse, er det berre sett kvalitativt på kva som blir danna og dette blei ikkje kvantifisert. Indikasjonar frå kromatogramma kan tyde på variasjonar i mengda av dei ulike sambindingane som blir danna, men det er i det store og heile dei same sambindingane som er å finne i alle prøvane. Dei systematiske skilnadene kjem til syne når ein ser på mengda oljeprodukt som blir danna. Det er der tydeleg at låg temperatur (360°C), kort tid (4t) og tilsett jernsulfat som gir best utbytte av oljeproduktet.

5. Konklusjon

Det blei forsøkt å utvikle ei metode for separering av dei ulike sambindingane i bio-olja i ulike fraksjonar basert på polaritet. På dei kolonnane som blei brukt, lukkast det i denne omgang ikkje å finne eit løysemiddelsystem som gjorde dette tilfredsstillande.

I den første forsøksserien blei det sett på forholdet mellom lignin og maursyre, og det ein ønskjer seg med tanke på produkt, er mest mogeleg væske og minst mogeleg gass og koks. Det er likevel eit poeng å ikkje nytte meir løysemiddel i høve til lignin enn nødvendig. Med dette som bakgrunn, kan det konkluderast at forsøk FA7 er det beste av forsøka i forsøksserie 1. Det blir her danna noko koks, så ein veit at i alle fall all hydrogendonoren er brukt opp. I dette forsøket er forholdet mellom lignin og maursyre på 1,06.

Det blei sett på dei katalytiske eigenskapane til fleire mogelege katalysatorar i systemet med lignin, maursyre og etanol. Både katalysatoren av palladium på karbon og den nikkelbaserte katalysatoren gav gode foreløpige resultat, men for å konkludere med at dei fungerer godt som katalysator er det nødvendig å utføre fleire forsøk.

Rustfritt stål har svært liten katalytisk effekt og konklusjonen blir såleis at omdanninga av lignin til bio-olje i svært liten grad vert påverka av kor stor overflate av rustfritt stål som er tilgjengeleg. Ved oppskalering av forsøka vil ikkje ein større reaktor ha betydning for det prosentvise utbyttet.

I forsøka med jern(II)sulfat som katalysator, kunne ein sjå at det blir danna meir oljeprodukt samanlikna med forsøka utan katalysator. I tillegg kan det konkluderast med at temperaturen og tida har større innverknad på oljeproduktet. Det er gunstig med 360°C framfor 380°C og 4t framfor 8t.

I den siste forsøksserien blei produkta nøyare analysert, og det er tydeleg at det blir danna fenolar og benzendiolar i fleire variantar. Det er GC-MS analysen som gir best informasjon om kva for sambindingar som blir danna, men IR og NMR komplementerte og underbygde i stor grad funna frå GC-MS. IR-analyse gav klare indikasjonar på alkohol, og dermed er også fenolar sannsynleg. NMR-analyse er ikkje like godt eigna til å detektere fenolar i ei kompleks løysing, men det er tydeleg at der er substituerte aromatar. GC-MS-resultatata antyder at der var ei karboksylsyre (sambindinga 16 i Tabell 4.20), medan teikna til karboksylsyrer er fullstendig fråverande i NMR-analyse. Det er mogeleg at sambinding 16 dermed er feilidentifisert.

6. Vidare arbeid

- Analyse av oljene ved hjelp av HPLC for å også kunne sjå nærare på dei sambindingane som ikkje er flyktige og såleis ikkje let seg analysere ved hjelp av GC.
- Det kan vere nyttig å kvantifisere sambindingane som blir danna, og sjå på skilnader i kor mykje av dei ulike sambindingane som blir danna ved ulike reaksjonstilhøve.
- Det er framleis behov for å finne ein god katalysator til solvolyse av lignin. Det vil vere nyttig med ein katalysator som både aukar væskeutbyttet i reaksjonane og sørgjer for betre kvalitet på produktet i form av mindre oksygeninnhald.
- Det er behov for ei metode for separering av dei fenoliske sambindingane frå resten av bioolja.

7. Litteraturliste

1. Xu, C.B. og T. Etcheverry, *Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts*. Fuel, 2008. **87**(3): p. 335-345.
2. Demirbas, A., *Biofuels: Securing the Planet's future energy needs*. 2009, London: Springer London.
3. Mohan, D., C.U. Pittman og P.H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. American Chemical Society, 2006.
4. Kleinert, M., J.R. Gasson og T. Barth, *Optimizing solvolysis conditions for integrated depolymerisation, hydrodeoxygenation of lignin to produce liquid biofuel*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008.
5. Demirbas, A., *Biorefineries: Current activities and future developments*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**: p. 2782-2801.
6. Demirbas, A., *Production of gasoline and diesel fuels from bio-materials*. Energy Sources, Part A, 2007. **29**(8): p. 753-760.
7. Scharlemann, J.P.W. og W.F. Laurance, *How green are biofuels?* sciencemag, 2008.
8. Zakzeski, J., et al., *The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals*. Chemical Reviews, 2010. **110**(6): p. 3552-3599.
9. McMurry og Simanek, *Fundamentals of organic chemistry*. 6th ed. 2007, Belmont, California: Thomson.
10. Gellerstedt, G. og G. Henriksson, *Lignins: Major Sources, Structure and Properties*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, E.G. Mohamed Naceur Belgacem, Redaktør. 2008, Elsevier Ltd.: Oxford. p. 201-224.
11. Kleinert, M. og T. Barth, *Phenols from Lignin*. Chem. Eng. Technol., 2008. **31**(No 5): p. 1-11.
12. Bridgwater, T., *Review Biomass for energy*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006.

13. Kleinert, M. og T. Barth, *Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen- Enriched Biofuel*. Energy & Fuels, 2008.
14. Barth, T. og M. Kleinert, *Motor Fuels From Biomass Pyrolysis*. Chem. Eng. Technol., 2008. **31**(No 5): p. 773-781.
15. Maldas, D. og N. Shiraishi, *Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalies and salts as the catalyst*. Biomass & Bioenergy, 1997. **12**(4): p. 273-279.
16. Karagoz, S., et al., *Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products*. Chemical Engineering Journal, 2005. **108**(1-2): p. 127-137.
17. Karagoz, S., et al., *Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass*. Fuel, 2004. **83**(17-18): p. 2293-2299.
18. Xu, C.B. og N. Lad, *Production of heavy oils with high caloric values by direct liquefaction of woody biomass in sub/near-critical water*. Energy & Fuels, 2008. **22**(1): p. 635-642.
19. Dorrestijn, E., et al., *The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000. **54**(1-2): p. 153-192.
20. Gellerstedt, G., et al., *Chemical Structures Present in Biofuel Obtained from Lignin*. Energy & Fuels, 2008. **22**(6): p. 4240-4244.
21. Speight, J.G., *The chemistry and technology of petroleum*. 4th ed. 2007, Boca Raton, Florida: CRC Press.
22. Carlson, R., *Design and optimization in organic synthesis*. Data handling in science and technology. Vol. 8. 1992, Amsterdam, Nederland: Elsevier Science Publishers B.V.
23. Godbert, S., *Experiment design- identifying factors that affect responses*, in *Design and analysis in chemical research*, R.L. Tranter, Redaktør. 2000, Sheffield Academic Press: Sheffield, England.
24. Jolliffe, I.T., *Principal component analysis*, in *Springer series in statistics*. 2002, Springer: New York.

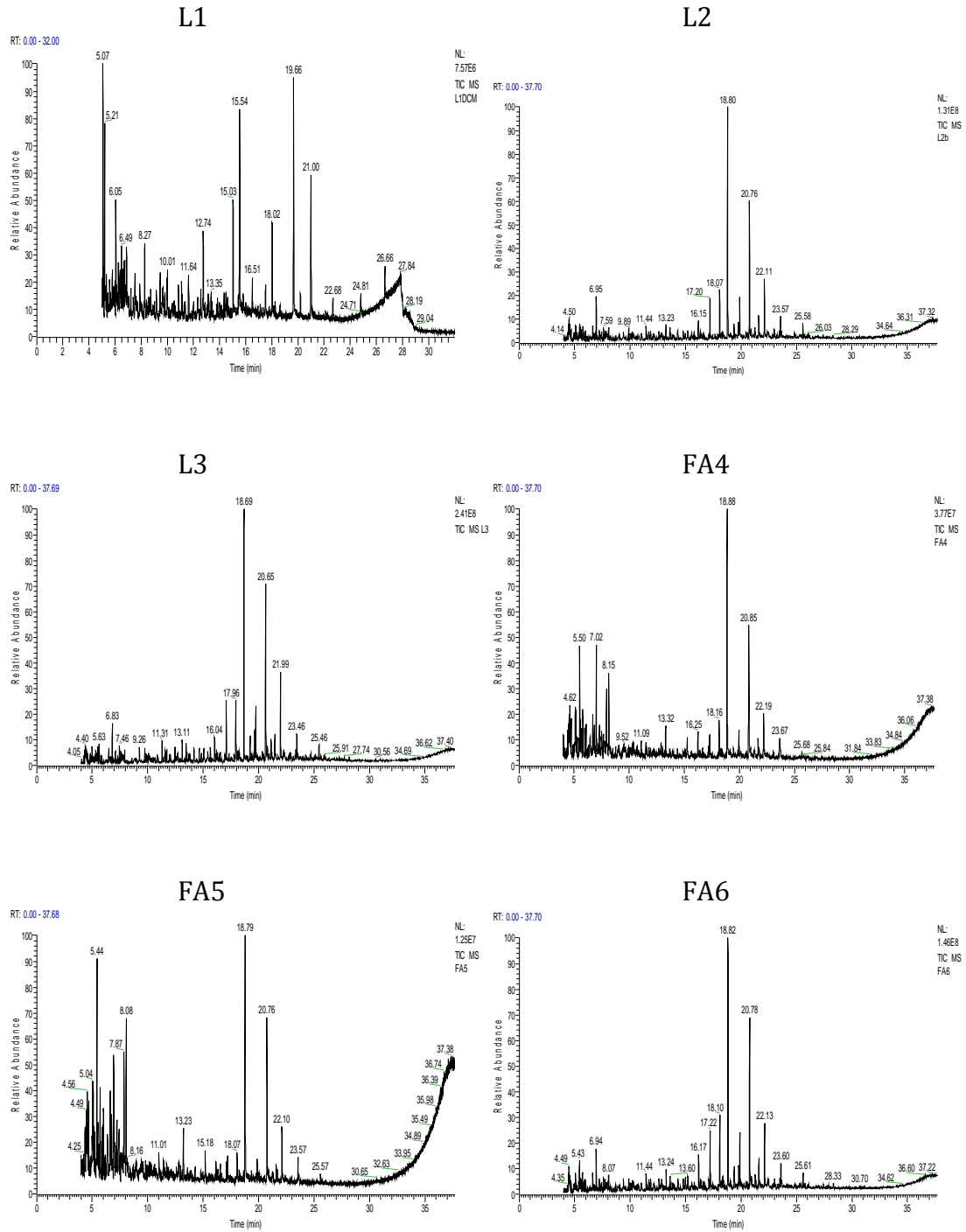
25. Isaksson, T. og T. Næs, *Prinsipal komponentanalyse*, in *Kjemometri innen forskning og industri*, R. Nortvedt, Redaktør. 1996, Tidsskriftforlaget kjemi as: Bergen.
26. Grung, B., *Det matematiske grunnlaget for latent variabelmetoder*, in *Kjemometri innen forskning og industri*, R. Nortvedt, Redaktør. 1996, Tidsskriftforlaget kjemi as: Bergen.
27. Hilmen, A.-M.O., *Effekten av ulike parametre på "lignin-to-liquid-prosessen" for omdannelse av biomasse til bioolje*, in *Kjemisk institutt*. 2010, Universitetet i Bergen: Bergen.
28. Greibrokk, T., E. Lundanes, and K.E. Rasmussen, *Kromatografi: Separasjon og deteksjon*. 2005, Oslo: Universitetsforlaget.
29. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*. sventh ed. 2007: W. H. Freeman and company.
30. Miller, J.M., *Chromatography: concepts & contrasts*. second ed. 2005, Hoboken, New Jersey: Wiley.
31. Anon. *52631-U Supelco Discovery® DPA-6S SPE Tube*. 2011 1. juli 2011]; Available from: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=52631U%7CSUPELCO&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&F=SPEC&lang=null%3E.
32. Pavia, D.L., et al., *Introduction to spectroscopy*. 4th ed. 2009, Belmont, California: Brooks/Cole.
33. Anon. *The nobel prize in physics 1952*. 2011 22. august 2011]; Available from: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1952.
34. Altgelt, K.H. and M.M. Boduszynski, *composition and analysis of heavy petroleum fractions*. 1994, New York: Marcel Dekker inc.
35. Holmelid, B., M. Kleinert og T. Barth, *Reactivity and reaction pathways in thermochemical treatment of selected lignin model compounds under hydrogen rich conditions*. 2011, Department of Chemistry, University of Bergen: Bergen.

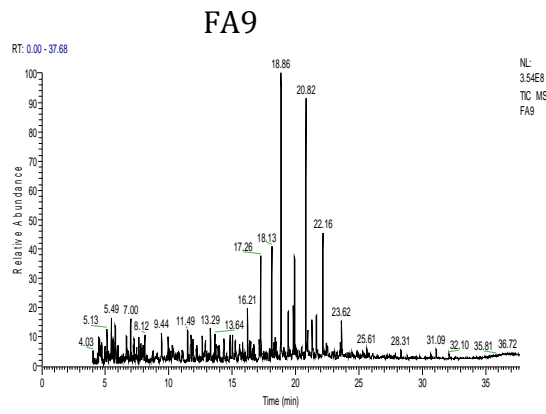
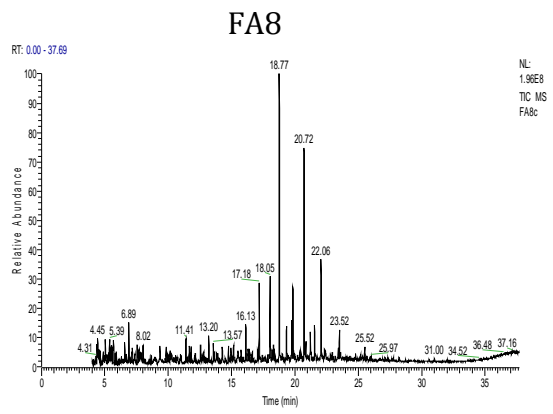
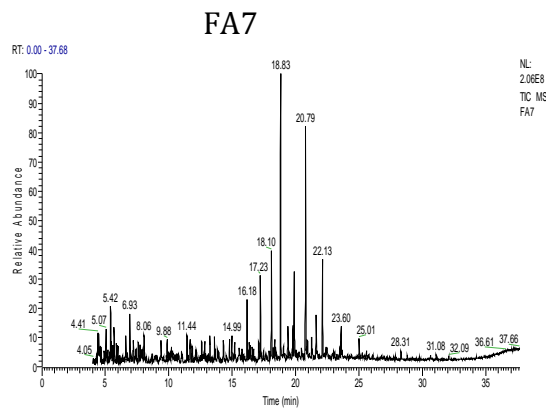
Vedlegg

VEDLEGG A: GC-MS KROMATOGRAM	II
FORSØKSSERIE 1	II
FORSØKSSERIE 2	IV
FORSØKSSERIE 3	V
FORSØKSSERIE 4	V
4A	V
4B	VI
VEDLEGG B : OVERSIKT OVER SAMBINDINGAR IDENTIFISERT VED HJELP AV GC-MS	VIII
VEDLEGG C: IR-SPEKTER	XII
VEDLEGG D: NMR-SPEKTER.....	XV

Vedlegg A: GC-MS kromatogram

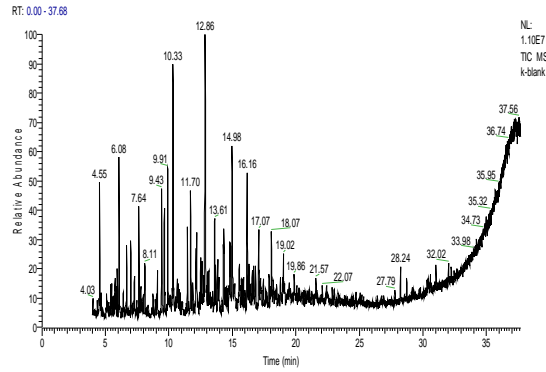
Forsøksserie 1



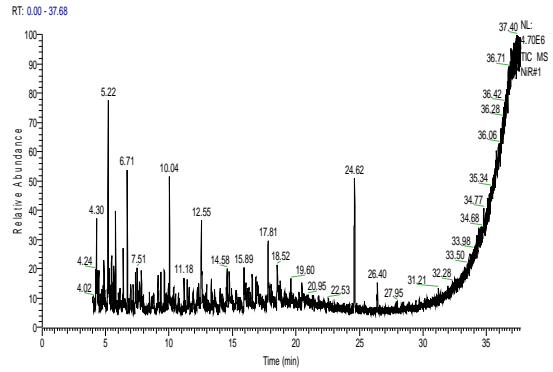


Forsøksserie 2

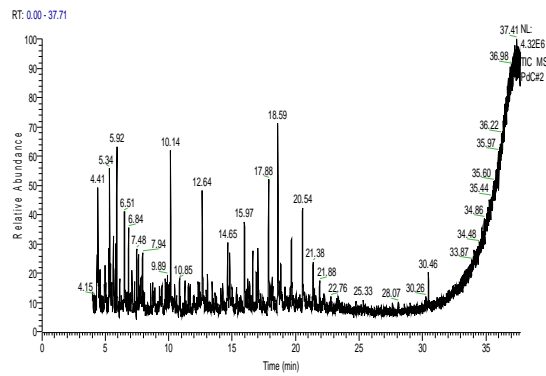
Blank



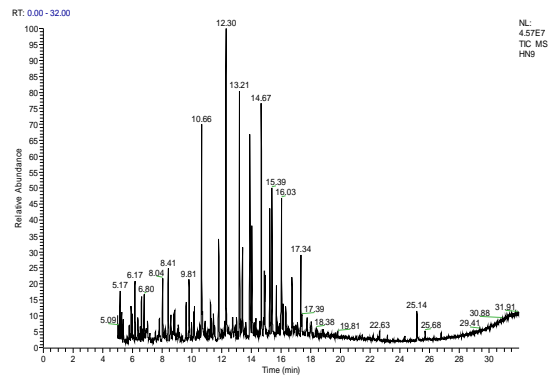
Ni/R#1



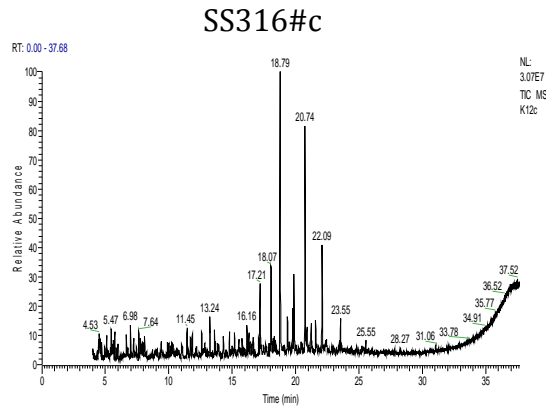
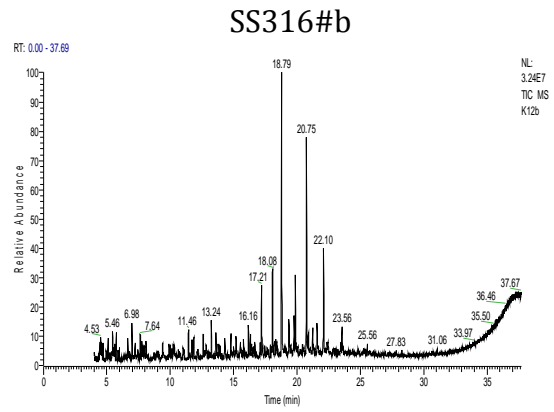
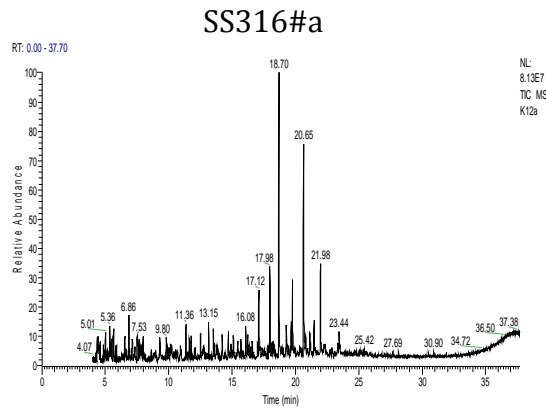
Pd/C#2



Pd/C#4

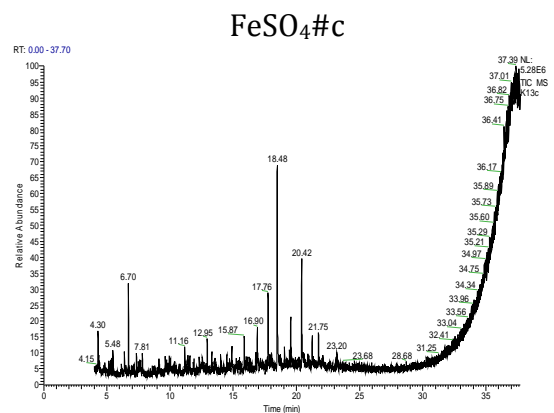
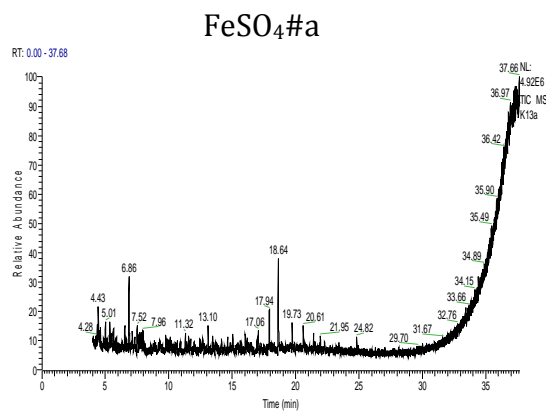


Forsøksserie 3

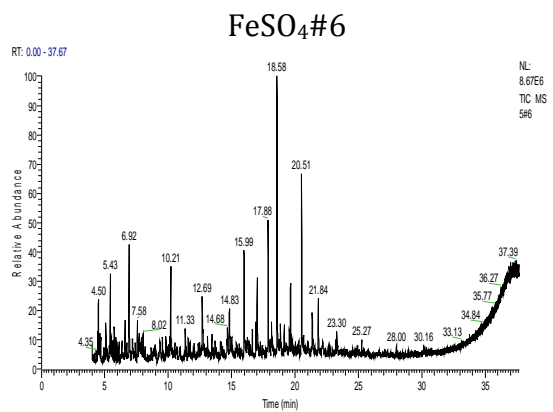
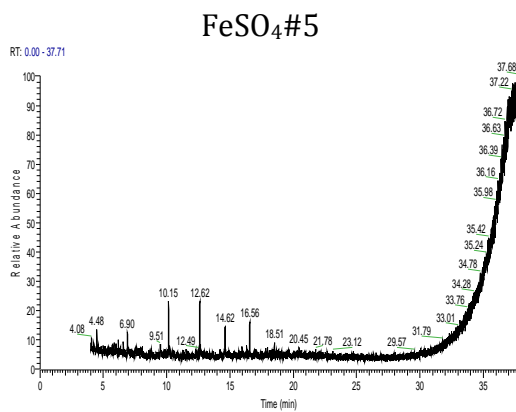
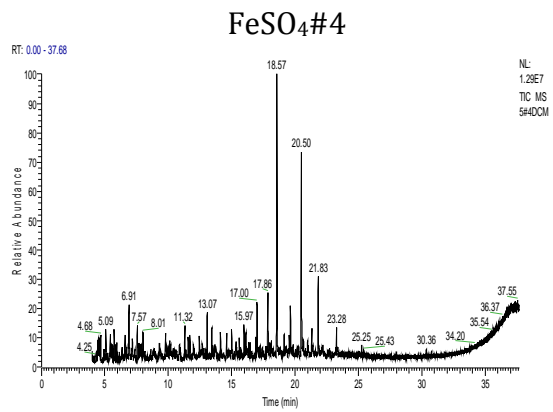
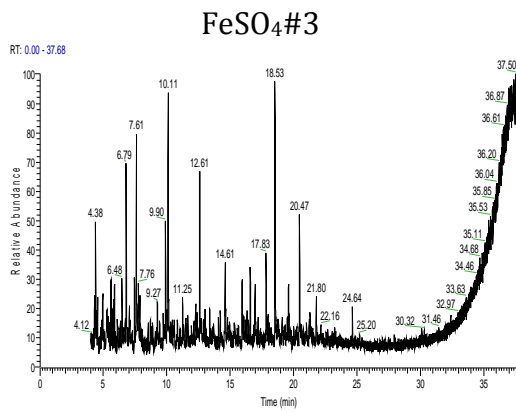
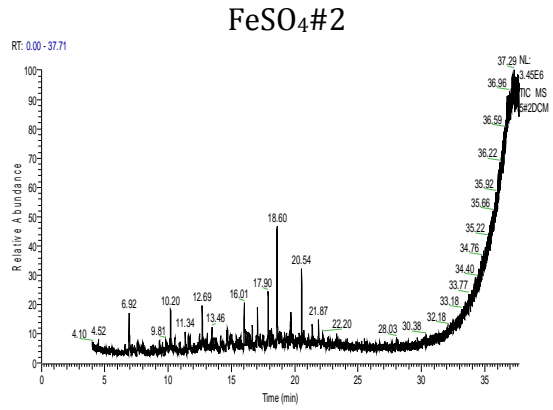
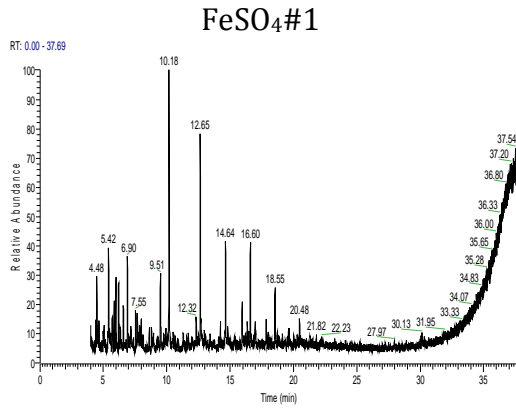


Forsøksserie 4

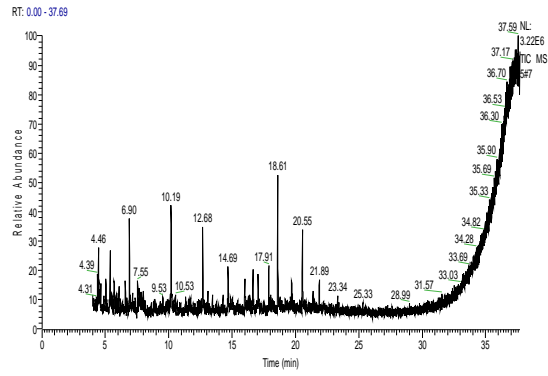
4A



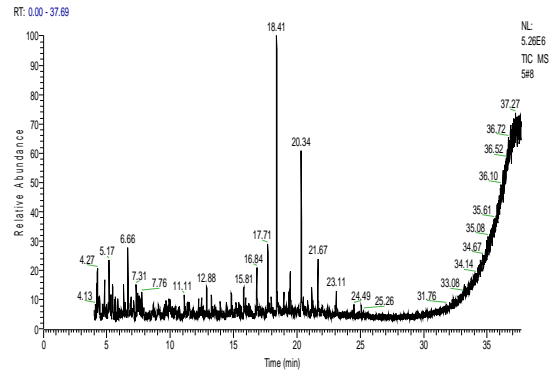
4B



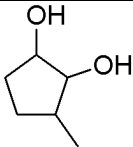
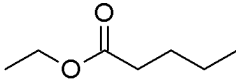
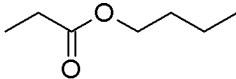
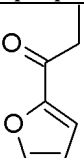
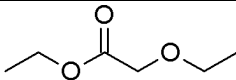
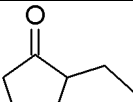
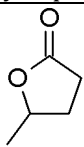
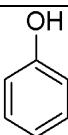
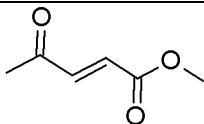
FeSO₄#7

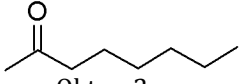
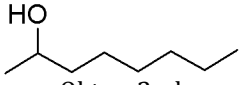
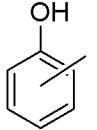
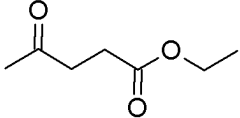
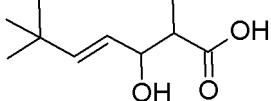
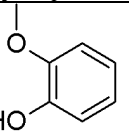
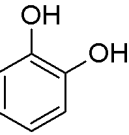
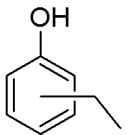
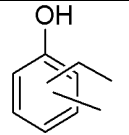
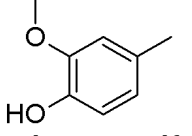


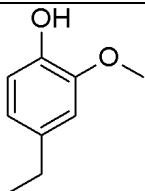
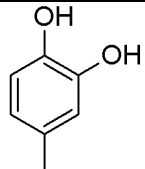
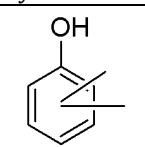
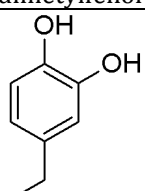
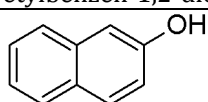
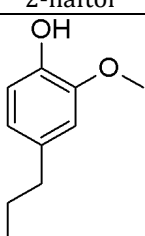
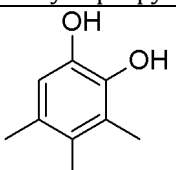
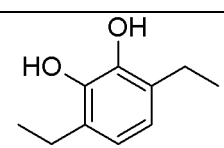
FeSO₄#8

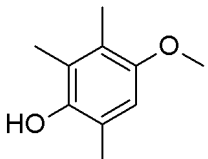
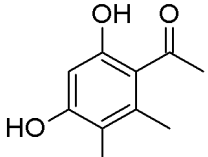
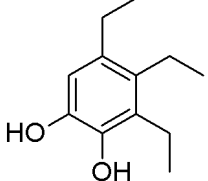


Vedlegg B : Oversikt over sambindingar identifisert ved hjelp av GC-MS

Nr	Sambinding	RT	M ⁺	Viktige fragment
1	 3-metylsyklopentan-1,2-diol	4,30-4,41	(116)	98 71 57(100) 55 42
2	 Etylpentanoat	5,07-5,73	130	101 88(100) 85 73 57
3	 butylpropanoat	5,21	(130)	95 75 57(100)
4	 1-(furan-2-yl)propan-1-on	5,17-5,42	124	96(100)
5	 Etyletoksyacetat	5,80-5,92	(132)	103 88 70 60 59(100)
6	 2-etylsyklopentanon	5,92*		
7	 5-metyldihydrofuran-2-on	6,66-6,91	100	85 56(100)
8	 Fenol	7,46-7,59	94 (100)	66
9	 Metyl-4-oksopent-2-enoat	7,61	(128)	113 97(100) 85 69 54 43

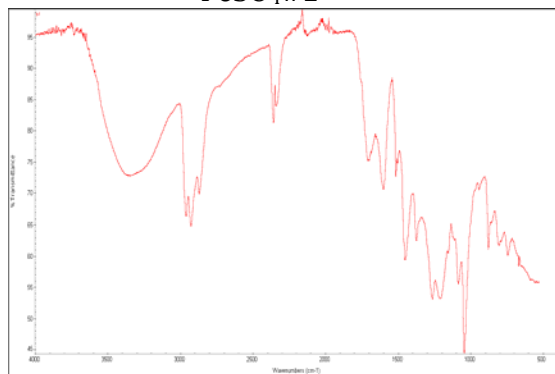
10	 Oktan-2-on	7,89-7,94	128	85 71 58 43(100)
11	 Oktan-2-ol	8,08-8,15	(130)	112 97 55 45(100)
12	 Metylfenol	9,80	108 (100)	107 77
13		9,26-9,44	108 (100)	107 90 79
14		9,75-9,93	108	107(100) 90 80 79
15	 Etyl-4-oksopentanoat	9,51	144	129 99(100) 43
16	 3-hydroksey-2,6,6-trimetylhept-4-ensyre	9,90	186	
17	 2-metoksyfenol	10,11-10,18	124	109(100) 81
18	 Pyrokatekol	10,66*		
19	 Etylfenol	11,31-11,49	122	107(100) 77
20	 etylmetylfenol	11,64-13,60	136	121(100) 107 91 76
21	 2-metoksy-4-metylfenol	12,61-12,65	138	123(100) 95 77 67

22	 4-etyl-2-metoksyfenol	14,61-14,64	152	137
23	 metylbenzendiol	14,99	124 (100)	106 78 77
24	 dimetylfenol	15,18	122	121 107(100) 91 77
25	 4-etylbenzen-1,2-diol	16,00-16,25	138	123(100) 91 77
26	 2-naftol	16,15		
27	 2-metoksy-4-propylfenol	16,59-16,60	166	137(100) 122
28	 Trimetylbzendiol	16,84-17,00	152	137(100) 109 91 77
29		17,83-17,89	152	137(100) 119 91 77
30		17,71-17,86	152	137(100) 123 109 91 77
31	 3,6-dietylbenzen-1,2-diol	18,41-18,88	166	151(100) 137

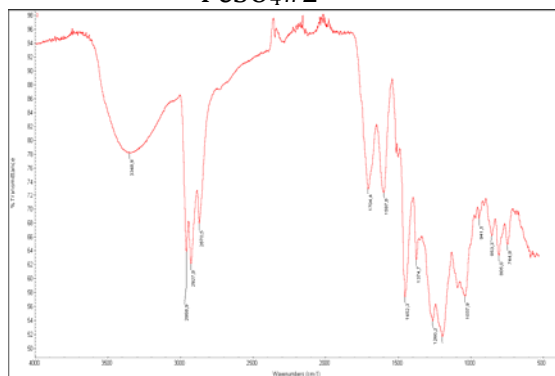
32	 Metoksytrimetylfenol	19,34-19,39	166	151 (100) 137 123 105 91 77
33	Metoksytrimetylfenol	19,26-19,90	166	151 (100) 137 105 91 77
34		19,76-19,96	166	151 (100) 137 123 105 91 77
35		 1-(4,6-dihydroksy-2,3-dimetylfenyl)etanon	20,34-20,53	180
36	 trietylbendiol	21,98-22,06	194	179(100) 165 133 105 91

Vedlegg C: IR-spekter

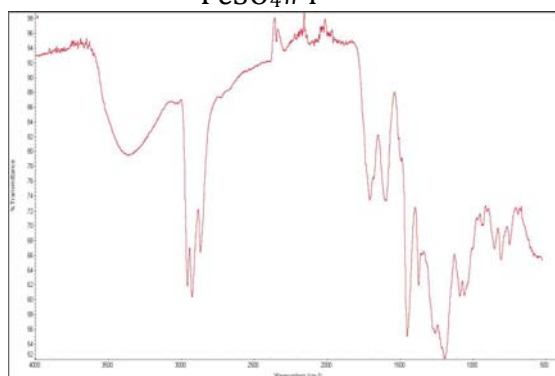
FeSO₄#1



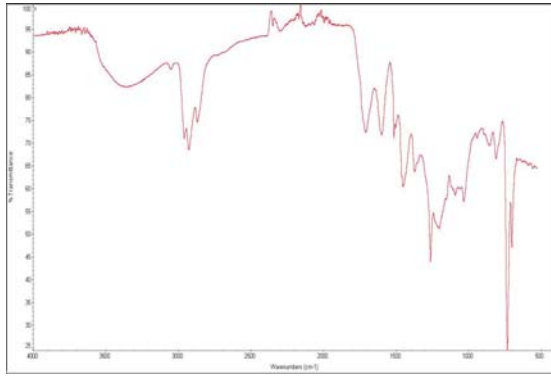
FeSO₄#2



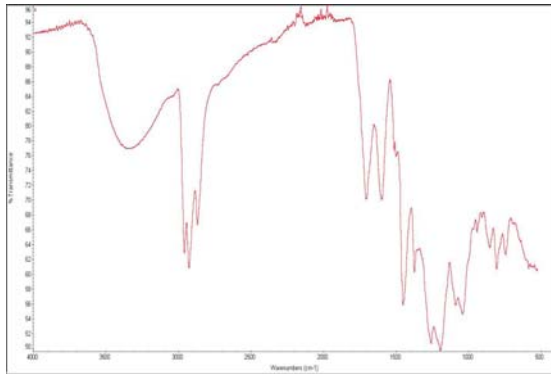
FeSO₄#4



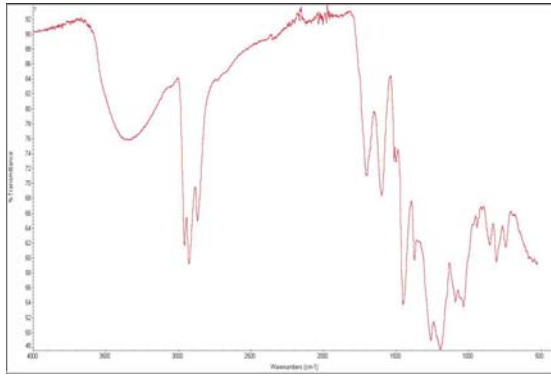
FeSO₄#5



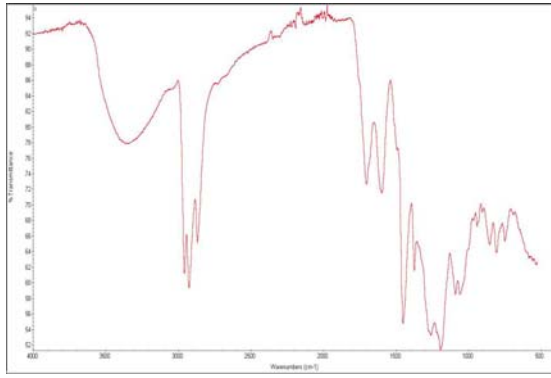
FeSO₄#6



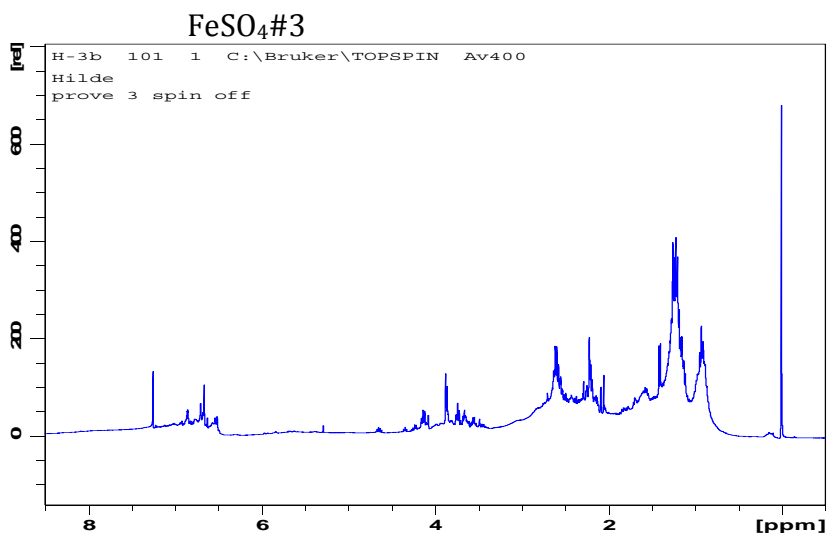
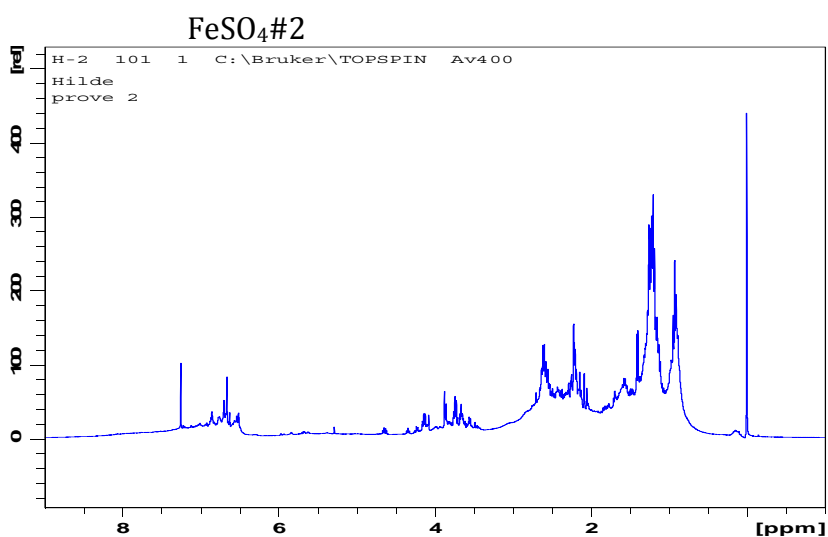
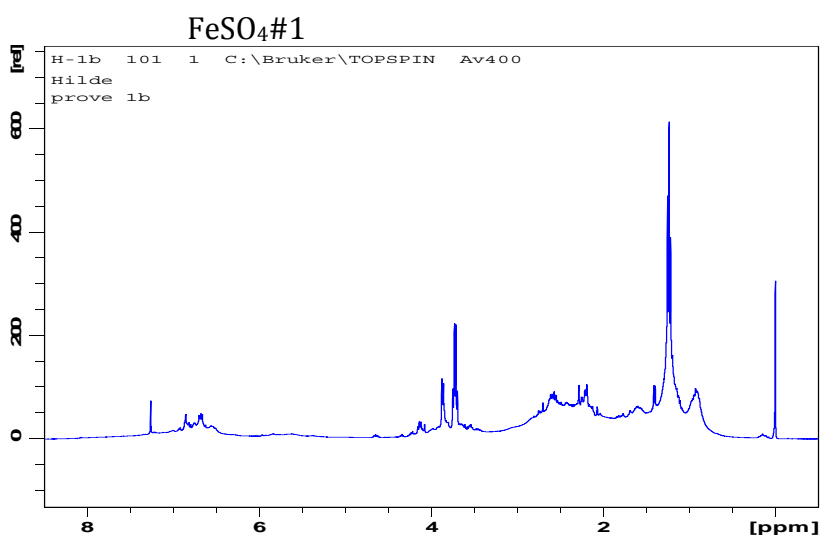
FeSO₄#7



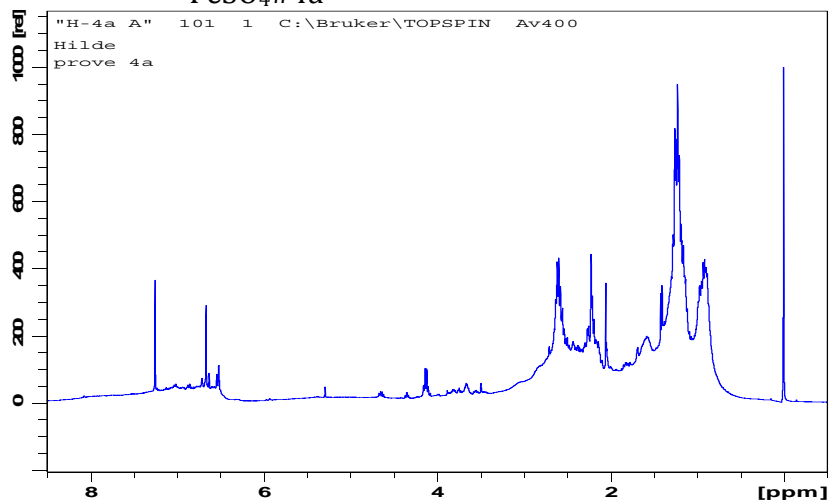
FeSO₄#8



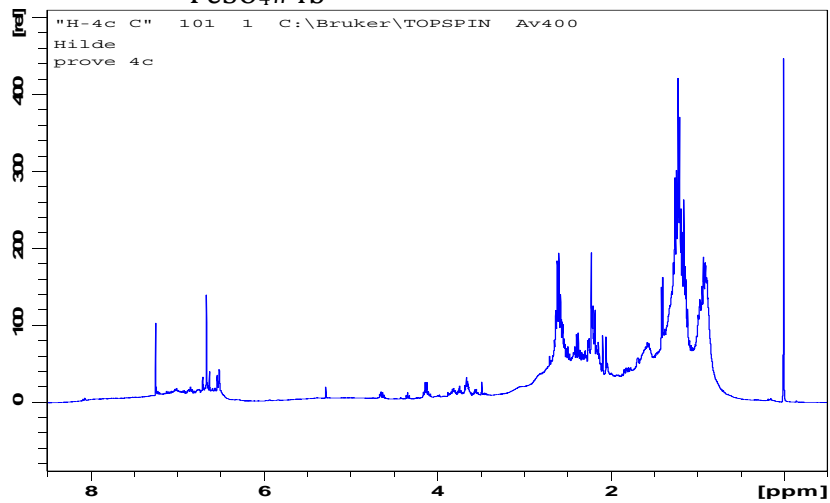
Vedlegg D: NMR-spekter



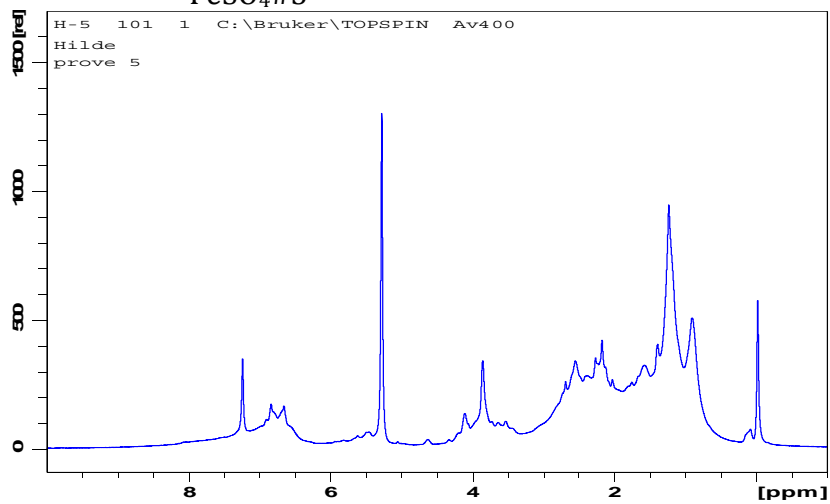
FeSO₄#4a



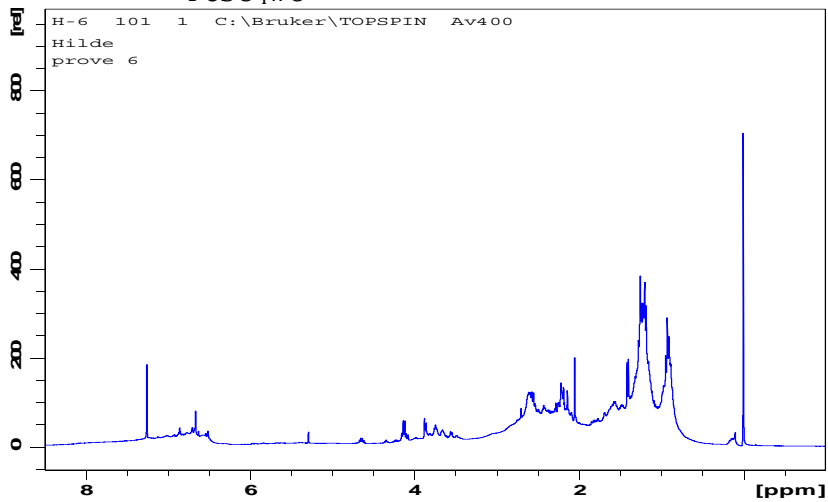
FeSO₄#4b



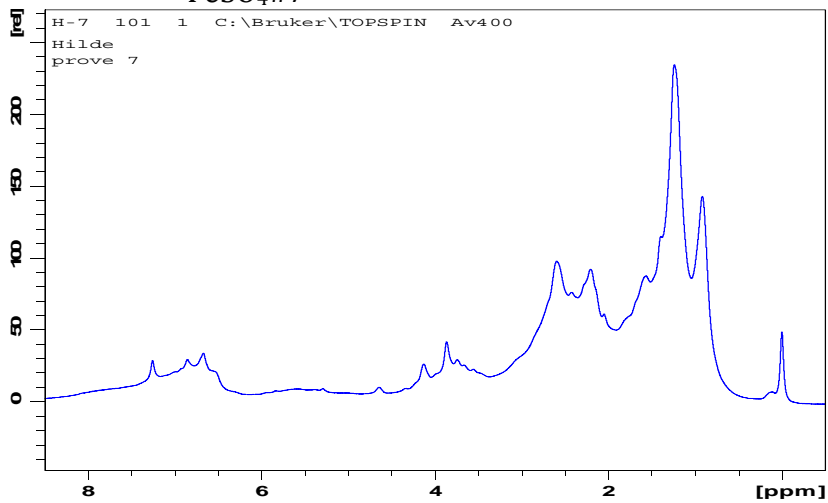
FeSO₄#5



FeSO₄#6



FeSO₄#7



FeSO₄#8

