

Termokjemisk konvertering av fruktrester til plattformkjemikalier

Avfall som råstoff og energieffektive prosesser i en sirkulær økonomi og bærekraftig utvikling.



En 30 stp. masteroppgave i fornybar energi, ved femårig
lektorutdanning

Forfatter: Johanne Brydøy Savland

Veileder: Camilla Løhre

Biveileder: Tanja Barth

Universitetet i Bergen

Kjemisk Institutt

Juni 2022

Forord

Først og fremst vil jeg takke veilederen min Camilla Løhre, for all veiledning, støtte og positiv oppmuntring gjennom en utfordrende, men lærerik tid. Jeg er veldig takknemlig for at jeg endte opp på en av dine masterprosjekt. Jeg vil også takke biveilederen min Tanja Barth, og resten av forskningsgruppen, for gode råd og tilbakemeldinger i løpet av arbeidet med prosjektet. De ukentlige gruppeseminarene med avsatt tid til å diskutere oppgaven min har vært til god hjelp. Jeg ønsker å takke Kristoffer Mega Herdlevær, for gode innspill og assistanse med den multivariate analysen. En spesielt stor takk til Joakim Lindgaard Molnes, som har bistått meg med hva enn det måtte være, særlig under den noe trege oppstartfasen av prosjektet. Uten din hjelp hadde arbeidet vært mye tøffere.

Ved Geologisk Institutt vil jeg gjerne takke Siv Hjorth Dundas og Ole Tumyr for tilrettelegging av lån av mikrobølgeraktoren Ethos 1 (som jeg har døpt Siv), og Yuval Ronen, for at du holdt ut med meg og bråket fra Ethos 1 i alle de ukene jeg holdt på. Ikke minst, en stor takk til Laila Kvalheim og Nils Aspvik ved Holger-Hartmann, samt Paul Johan Høl ved Biomatlab, for utrolig god hjelp og veiledning for å få mikrobølgeraktoren operativ etter å ha stått ubrukt siden 2012.

Kjære venner og familie, takk for all varme, glede, trøst og forståelse, spesielt gjennom arbeidet med dette masterprosjektet, men også gjennom alle livets oppturer og nedturer de siste årene. Tusen takk til studievennene mine gjennom fem år, og romkameratene mine Christina og Torill, som har stått i dette sammen med meg. Vi kom oss gjennom det!

Til slutt ønsker jeg å dedikere denne oppgaven til min morfar, Sverre Brydøy, som var full av positivitet og kunnskap. Han hadde alltid troen på meg, men fikk dessverre ikke se meg fullføre studiet. Kjemiboken han hadde når han gikk på datidens NTH, som ble overlevert til min mormor når hun begynte på lærerskolen, og overlevert til meg når jeg begynte på femårig lektorutdanning, ligger alltid fremme på peishyllen til minne og inspirasjon.

Sammendrag

Furfural (FUR) og 5-hydroksymetylfurfural (HMF) kan dannes ved termokjemisk konvertering av pentose og heksose i fruktrester, samt andre biomasser. Både FUR og HMF anses som høyverdige plattformkjemikalier da de kan brukes videre til å produsere produkter og kjemikalier vi hovedsakelig får fra fossile ressurser, som for eksempel bioplast og biodrivstoff. I dette masterprosjektet har hovedfokuset vært å finne gode metoder for termokjemisk konvertering av fruktrester til HMF, med ubehandlet biomasse fra plommer som råstoff. Med bakgrunn i FNs 17 bærekraftsmål (spesielt bærekraftsmål 7 og 12) og hvordan den kjemiske industrien kan bidra til å nå disse, har den mer miljøvennlige katalysatoren sulfaminsyre blitt sammenlignet med den industrielt etablerte svovelsyren, med tanke på produktutbytter. Mikrobølgeassistert oppvarming (MWAH) har blitt foreslått som en mer energieffektiv konverteringsmetode og har derfor blitt sammenlignet med konvensjonell oppvarming, også med tanke på produktutbytter. Hvordan temperatur (°C), reaksjonstid (min.), type katalysator og konverteringsmetode påvirker produktutbyttene har blitt undersøkt. Identifisering og kvantifisering av biprodukter har også blitt initiert i dette masterprosjektet. Maksimalt produktutbytte av FUR på 1.3 vekt% ble nådd med sulfaminsyre som katalysator, MWAH, en temperatur på 210 °C og en reaksjonstid på 10 minutter. Maksimalt produktutbytte av HMF på 22 vekt% ble nådd med sulfaminsyre som katalysator, konvensjonell oppvarming, en temperatur på 170 °C og en reaksjonstid på 120 minutter. Generelt viste det seg at sulfaminsyre var positivt for produksjonen av HMF, mens svovelsyre var noe bedre for produksjonen av FUR. Konvensjonell oppvarming ga best utbytte av både FUR og HMF, men MWAH kutter betraktelig ned på reaksjonstider, og en temperatur på 170 °C ga et produktutbytte av HMF på 19 vekt% etter kun 10 minutter reaksjonstid. Den mest signifikante faktoren for produksjonen av FUR og HMF viste seg å være tofaktoren mellom temperatur og reaksjonstid (TempTid), hvor produktutbyttet av både FUR og HMF var antikorrelert til tofaktoren. Reaksjonssystemene har behov for videre optimering, men det ser ut til at en implementering av avfall som råstoff og energieffektive prosesser i den kjemiske industrien, kan bidra til en sirkulær økonomi og bærekraftig utvikling.

Abstract

Furfural (FUR) and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) can be formed by thermochemical conversion of pentoses and hexoses in fruit residues, as well as other biomasses. Both FUR and HMF are considered high-value platform chemicals, as they can be further used to produce products and chemicals we mainly get from fossil resources, such as bioplastics and biofuels. In this master's project, the main objective was to find efficient methods for thermochemical conversion of fruit residues to HMF, with untreated biomass from plums as raw material. Given the UN's 17 sustainability goals (especially sustainability goals 7 and 12), and how the chemical industry can contribute to achieving these, the more environmentally friendly catalyst sulfamic acid has been compared to the industrially established sulfuric acid, in terms of product yields. Microwave-assisted heating (MWAH) has been proposed as a more energy-efficient conversion method, and has therefore been compared to conventional heating, also in terms of product yields. How temperature ($^{\circ}\text{C}$), reaction time (min.), type of catalyst and conversion method affects product yields have been investigated. Identification and quantification of by-products has also been initiated in this master thesis. Maximum FUR yield of 1.3 wt% was reached with sulfamic acid as catalyst, MWAH, a temperature of 210°C and a reaction time of 10 minutes. Maximum HMF yield of 22 wt% was reached with sulfamic acid as catalyst, conventional heating, a temperature of 170°C and a reaction time of 120 minutes. In general, it turned out that sulfamic acid was positive for the production of HMF, while sulfuric acid was somewhat better for the production of FUR. Conventional heating gave the best product yields of both FUR and HMF, but MWAH significantly reduces reaction times, and a temperature of 170°C gave a product yield of HMF of 19 wt% after only 10 minutes reaction time. The most significant factor for the production of FUR and HMF turned out to be the two-factor between temperature and reaction time (TempTid), where the product yield of both FUR and HMF was anticorrelated to the two-factor. The reaction systems need further optimization, but it seems that the implementation of waste as a raw material, and energy-efficient processes in the chemical industry, can contribute to a circular economy and sustainable development.

Forkortelser

Forkortelse	Betydning
BMRB	Biological Magnetic Resonance Data Bank
CP	Senterpunkt
D ₂ O	Deuteriumoksid
DoE	US Department of Energy
DMSO ₂	Dimetylsulfon
FUR	Furfural
GVL	γ-valerolactone
HMF	5-hydroksymetylfurfural
LA	Levulinsyre
LCA	Livsløpsanalyse
LCB	Lignocellulosisk biomasse
MIBK	Metylisobutylketon
MWAH	Mikrobølgeassistert oppvarming
NMR	Kjernemagnetisk resonans
PCA	Prinsipalkomponent analyse
PLS	Partial least squares
qNMR	Kvantitativ kjernemagnetisk resonans
RFD	Redusert faktorielt design

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Sammendrag	ii
Abstract	iii
Forkortelser	iv
1. Innledning	1
2. Bakgrunn	3
2.1 Bærekraftig utvikling og grønn kjemi	3
2.2 Biomasse og plattformkjemikaler.....	4
2.3 Furaner	7
2.3.1 <i>FUR</i>	7
2.3.2 <i>HMF</i>	9
2.3.3 <i>Dannelse av biprodukt</i>	12
2.4 Plommer	15
3. Eksperimentelle metoder	17
3.1 Mikrobølgeassistert oppvarming	18
4. Analytiske metoder	21
4.1 Kjernemagnetisk resonans.....	21
4.2 Eksperimentelt design	27
4.2.1 <i>Prinsipalkomponent analyse</i>	28
4.2.2 <i>«Partial least squares» metode</i>	29
5. Masterprosjektets mål	30
6. Eksperimentelt	31
6.1 Utstyr.....	31
6.2 Bestemmelse av tørrmasse	31
6.3 Konvensjonell oppvarming med sulfaminsyre som katalysator.....	32
6.4 Konvensjonell oppvarming med svovelsyre som katalysator	32
6.5 MWAH med sulfaminsyre som katalysator	33
6.6 Opparbeiding av prøver for qNMR – analyse	34
6.6.1 <i>Tillaging av 20 % D₂O løsning</i>	34
6.6.2 <i>Indre standard</i>	34
6.6.3 <i>Prøveopparbeiding</i>	34
7. Resultater og diskusjon	36
7.1 Konvensjonell oppvarming med sulfaminsyre som katalysator.....	37
7.1.1 <i>FUR</i>	40
7.1.2 <i>HMF</i>	42

7.2 Konvensjonell oppvarming med svovelsyre som katalysator	44
7.2.1 <i>FUR</i>	45
7.2.2 <i>HMF</i>	46
7.2.3 <i>Andre forsøk med konvensjonell oppvarming og svovelsyre som katalysator</i>	47
7.3 MWAH med sulfaminsyre som katalysator	48
7.3.1 <i>FUR</i>	50
7.3.2 <i>HMF</i>	51
7.3.3 <i>Testforsøk MWAH</i>	52
7.4 Sammenligning av katalystaor	54
7.4.1 <i>FUR</i>	55
7.4.2 <i>HMF</i>	56
7.5 Sammenligning av konverteringsmetode	58
7.5.1 <i>FUR</i>	59
7.5.2 <i>HMF</i>	61
7.5.3 <i>Signifikante faktorer</i>	64
7.6 Reproduserbarhet.....	67
7.7 Biprodukt og sukkerrester	70
8. Konklusjon	78
9. Videre arbeid	81
10. Referanser	83
11. Tabeller og andre vedlegg	88
11.1 NMR-data.....	88
11.2 Fremgangsmåte for MWAH fra «kokeboken» til Ethos 1	90
11.3 qNMR-data.....	91

1. Innledning

De siste årene har det blitt lagt ned mye innsats for å utvikle alternativer til den fossil-baserte industrien vi har i dag. Minkende fossile reservoarer fører til et behov for utvikling av nye, langsiktige, miljøvennlige og bærekraftige kjemiske ressurser (Hansen et al., 2009). I 2015 vedtok FN «2030 Agenda for Sustainable Development» og 17 bærekraftsmål for hvordan vi kan jobbe mot klimaendringene og for en bærekraftig utvikling (FN, 2015). Den kjemiske industrien kan bidra til å nå disse målene ved å utvikle seg innen fire hovedområder (Xu et al., 2020). For det første må utslipp av CO₂ og andre drivhusgasser reduseres ved å benytte ren og fornybar teknologi. For det andre må det utvikles mer effektive kjemiske prosesser som krever mindre energi og råmateriale. For det tredje må avfall resirkuleres, gjenbrukes og valoriseres som råmateriale, og til slutt må utviklingen av produkter med minimal påvirkning på helse, miljø og sikkerhet forbedres (Xu et al., 2020). Ett steg i riktig retning er å finne metoder for å utnytte biomasse i kjemiske prosesser. Biomasse er tilgjengelig i de fleste deler av verden som et produkt av fotosyntesen i planter og alger (Hansen et al., 2009). Uspiselig lignocellulosisk biomasse (LCB) er kjent som et godt alternativ til å kunne erstatte fossile ressurser som råmateriale. LCB er fornybart, særs tilgjengelig, og har kapasitet og potensiale til å transformeres til en stor mengde ulike kjemiske forbindelser. Dersom industri, politikere og styresett går sammen med andre viktige nøkkelroller for å finne gode måter å utnytte disse uspiselige biomassene på som et alternativ til fossile ressurser, vil det kunne føre til blant annet 1) økt absorpsjon av CO₂ i atmosfæren da flere trær og andre kilder til LCB vil plantes og dyrkes, 2) redusert avhengighet av fossilderiverte drivstoff og kjemikalier, og 3) økte muligheter i lokale landbrukssektorer, som igjen fører til bedre mattilførsel og flere jobber (Iroegbu et al., 2020).

For å industrielt kunne erstatte fossile ressurser med LCB må man se etter råmateriale som relativt enkelt lar seg omgjøre til produkter vi ellers får fra råolje. Fra LCB-rike strømmen, som for eksempel landbruk og lignende, vil man få et sammensurium av typer råstoff i avfallsstrømmen. I en sirkulær økonomi blir avfall et råmateriale (Cole-Hamilton, 2020), og fruktresten fra ulike produksjoner kan derfor utnyttes mer effektivt og bærekraftig ved å blant annet inngå som råmateriale i bioraffineriene våre (Luo et al., 2017). På Kjemisk Institutt ved Universitetet i Bergen har det blitt satt i gang prosjekter for å betrakte disse restene som et mulig råstoff for omdanning til biobaserte plattformkjemikalier, med vekt på furaner – typisk furfural (FUR) og 5-hydroksymetylfurfural (HMF) da de blir ansett som to svært verdifulle biobaserte kjemiske forbindelser. Disse plattformkjemikalierne kan for eksempel brukes til å lage fornybar

plast, eller som biodrivstoff (Iroegbu et al., 2020). Plattformkjemikalier derivert fra biomasse er generelt svært oksygenerte forbindelser, og for at de skal kunne konverteres til biodrivstoff må oksygen fjernes fra forbindelsene. De et al. (2015) foreslår metoder som dehydrering, hydrogenolyse, hydrogenering, dekarbonylering og dekarboksylering for å fjerne oksygen fra forbindelser. For eksempel kan selektiv dehydrering av HMF gi 2,5-dimetylfuran (DMF), en forbindelse som har fått økt oppmerksomhet det siste tiåret som et lovende biodrivstoff. Hydrogenering av FUR kan gi 2-metylfuran (2-MF) og 2-metyltetrahydrofuran (MTHF), som begge kan være nyttige i bensinblandinger. Lengden på karbonkjeden kan også økes for å øke C/O forholdet i forbindelsen, da ved for eksempel aldolkondensasjon (De et al., 2015).

I dette masterprosjektet er råstoffet plommer (utsortert avling levert av Hardanger Fjordfrukt BA). Restmaterialet består i stor grad av karbohydrater i form av sukker og cellulose (et polysakkarid bestående av glukoseenheter). Det finnes mye litteratur om omdanning av rene sukkerkomponenter til FUR og HMF, men ikke gode metoder for bruk av fruktrester. Denne oppgaven skal derfor utforske og optimalisere systemer for omdanning av fruktrester til furaner. Dette temaet har tidligere blitt undersøkt i masteroppgaven til Joakim Lindgaard Molnes (fokus på omdanning av xylose til FUR) og bacheloroppgaven til Audun Steinkopf (fokus på omdanning av glukose til HMF). For at vi skal kunne erstatte fossilbaserte kjemikalier og brensel med produkter fra LCB kreves det høye utbytter, lave kostnader og energieffektive prosesser. Det er derfor nødvendig med utvikling av grønn og bærekraftig teknologi for å muliggjøre industriell konvertering av LCB til verdifulle kjemikalier og biobrensel (Luo et al., 2019). Mikrobølgeassistert oppvarming (MWAH) har blitt foreslått som en potensielt god metode for dette formålet (Molnes, 2021) da reaksjonstider kan kortes ned betraktelig (Hansen et al., 2009). Det finnes allerede nokså gode etablerte metoder for dannelse av FUR (Sweyggers et al., 2020), men det finnes ikke noen godt etablert industriell-/storskalaproduksjon av HMF fra fornybare stoffer, så i denne oppgaven vil hovedfokuset være konvertering av sukkermolekyler til HMF.

2. Bakgrunn

2.1 Bærekraftig utvikling og grønn kjemi

De siste tiårene har vi sett et økende behov for nytenkende teknologi og fornybare energikilder da vi opplever en av de største utfordringene i vår tid, nemlig klimaendringer. Aldri før har klima og miljø vært så aktuelt, og selv om vi ser et grønt skifte i samfunnet er det fortsatt en vei igjen å gå. I 2015 gikk de Forente Nasjoners (FN) Generalforsamling sammen for å danne en felles arbeidsplan for å utrydde fattigdom, bekjempe ulikhet og stoppe klimaendringene innen år 2030. Utfallet av dette ble FNs 17 bærekraftsmål bestående av 169 delmål (FN, 2015). Vi må bevege oss vekk fra fossilt brensel, ressurstømming og en lineær økonomi mot fornybare energikilder, resirkulering og en sirkulær økonomi. Dersom vi skal nå disse utfordrende målene er det nødvendig at den kjemiske verden kommer på banen som en vesentlig brikke og pådriverkraft. Kjemi kan inngå direkte eller indirekte som en viktig del av alle de 17 bærekraftmålene (Cole-Hamilton, 2020), men spesielt relevant for denne oppgaven er bærekraftsmål 7 og 12. Bærekraftsmål 7 handler om å sikre tilgang til rimelig, pålitelig, bærekraftig og moderne energi for alle (FN, 2015). Under dette målet finner vi delmål 7 a):

Innen 2030 styrke det internasjonale samarbeidet for å lette tilgangen til forskning og teknologi på området ren energi, inkludert fornybar energi, energieffektivisering og avansert og renere teknologi for fossilt brensel, og fremme investeringer i energiinfrastruktur og teknologi for ren energi. (FN-sambandet, 2020b).

Etter å ha basert mye av forbruket vårt på fossilt brensel i lang tid nærmer vi oss å gå tom for disse ressursene, i tillegg til at det er med på å forårsake global oppvarming og bidrar til mye avfall i en bruk-og-kast kultur. Det er derfor på tide å se mot andre, fornybare ressurser som hverken konkurrerer med matproduksjon eller tømmer jorden for ressurser. Både biomasse, vind, bølger, vann og sollys er eksempler på slike fornybare ressurser (Cole-Hamilton, 2020).

I tillegg til å benytte fornybare ressurser er det viktig å minimere avfall, forurensning og energiforbruk i alle deler av kjemiske prosesser. Den kjemiske aktiviteten som jobber mot en forbedring av miljøet ved å minimere forurensning fra kjemiske prosesser er kjent som grønn kjemi (Mestres, 2005). Grønn kjemi presenteres ofte som tolv prinsipper etablert av Paul Anastas og John Warner i 1998, men kan oppsummeres i følgende tre punkt (Sheldon, 2014):

- Vi må minimere avfall ved effektiv bruk av råstoff.
- Vi må minimere faren for helse-, miljø- og sikkerhetsproblemer (HMS) ved å unngå bruk av giftige og farlige kjemikalier og løsemidler.

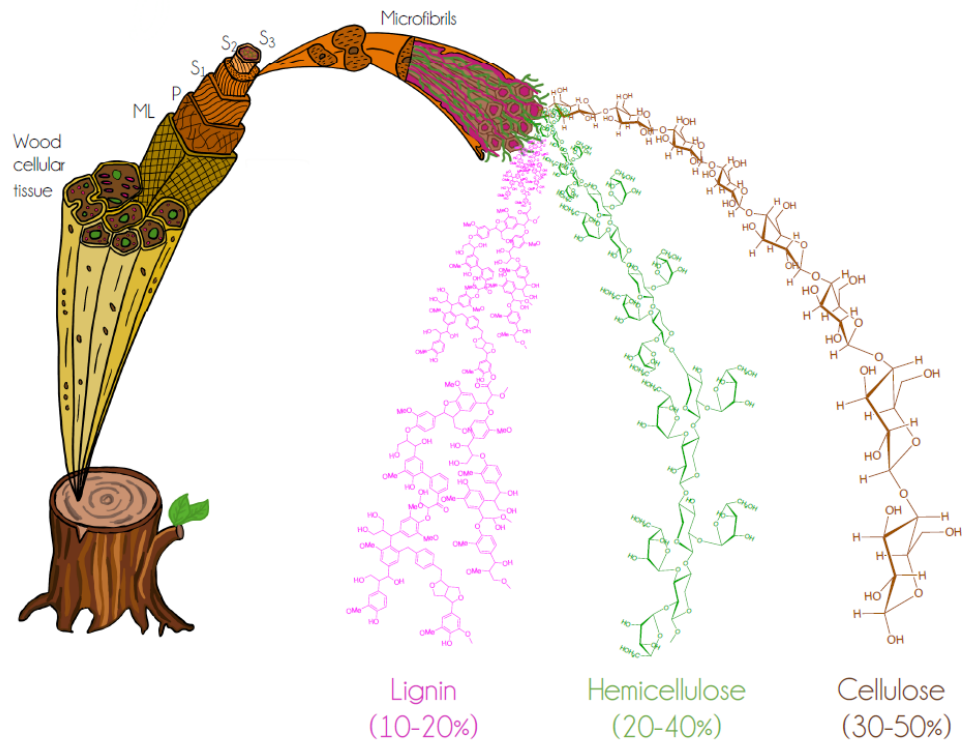
- Vi må bytte ut ikke-bærekraftig råmateriale fra fossile kilder med fornybart råmateriale, for eksempel biomasse.

Bærekraftmål 12 handler om å sikre bærekraftige forbruks- og produksjonsmønstre, blant annet gjennom en mer miljøvennlig forvaltning av kjemikalier og reduksjon av utslipp av kjemikalier og avfall (FN-sambandet, 2020a). Her vil grønn kjemi være særs relevant, da det ultimate målet med grønn kjemi er å fullstendig kutte ned utstrømmingen av kjemikalier til miljøet (Mestres, 2005). Dersom vi klarer å erstatte fossile ressurser med fornybar biomasse som råmateriale, i tillegg til å redusere reaksjonstider (Mestres, 2005) vil det føre til en betraktelig reduksjon av karbonfotavtrykket fra kjemisk industri (Sheldon, 2014).

2.2 Biomasse og plattformkjemikaler

Kjemikere må altså se etter nytt råmateriale som kan erstatte de fossile kildene, og biomasse er da et godt alternativ. Biomasse er faktisk den eneste bærekraftige kilden til organiske forbindelser (Climent et al., 2014), og er et relativt billig råmateriale samtidig som det er fornybart. Råmaterialet har potensialet til å erstatte en stor del av produktene basert på fossile ressurser innen energisektoren, for eksempel varme, strøm, drivstoff, kjemikalier og andre materialer (Menon & Rao, 2012). En form for biomasse er lignocellulosisk biomasse (LCB) som består av blant annet stivelse/sukker og triglyserider. LCB er den mest dominerende biomassen på land og er det vanligste biobaserte råmaterialet i kjemiske prosesser (Climent et al., 2014). Spesielt LCB fra trær og andre planter har stort potensiale. Dette er komplekse polymerer så det kan være utfordrende å oppnå ønskede produkter, men dersom man oppnår konvertering på en energieffektiv måte vil det gi gode muligheter hvor kjemi kan bidra til et mer bærekraftig samfunn (Cole-Hamilton, 2020). LCB er tilgjengelig i rikelige mengder og er en relativt lite utnyttet biomasse i forhold til dets potensiale. Det består av 40-50% cellulose, 25-30% hemicellulose og 15-20% lignin, ref. figur 1. I dag kommer mer enn 80% av energien produsert fra biomasse fra råmateriale som trær og busker, mens de siste 20% kommer fra jordbruk, samt avfall og bi-produkter fra kommersielle tjenester og forbrukere (Menon & Rao, 2012). Den LCB som blir benyttet i dette masterprosjektet og LCB fra annet avfall, trær og lignende (andre generasjons biomasse) anses ikke å være egnet som mat, blant annet på grunn av forholdet mellom de ulike komponentene som igjen påvirker smak, næringsinnhold osv. Dermed skal ikke fruktresten som er startmaterialet for produksjon av høyverdige plattformkjemikalier konkurrere med matressurser. Man vil ikke nå like høye utbytter med

andre generasjons biomasse som råmateriale i forhold til hva man gjør med første generasjons biomasse (for eksempel mais og ulike vegetabiliske oljer). Dette fordi uspiselig LCB er vanskeligere å prosessere enn råmateriale fra første generasjons biomasse. Målet er derfor ikke å konkurrere med utbytter fra første generasjons biomasse, men å finne gode metoder for utnyttelsen av uspiselig LCB da det i lengden vil være det mer bærekraftige alternativet (Sheldon, 2014).



Figur 1: Generell struktur av komponentene i LCB. P = primær cellevegg. S1, S2, S3 = sekundære cellevegger, ML = midterste lamell. Gjengitt med tillatelse av Molnes (2021).

Lignin har en tredimensjonal struktur og er sammensatt av metoksylerede fenyylpropaneheter. Lignin omgir hemicellulosen og cellulosen i planteveggene og bidrar til den rigide strukturen i planter. Cellulose er en polymer bestående av C6 (heksose) glukoseenheter koblet sammen av β -glykosidbindinger. Cellulose er den bestanddelen av LCB det er mest av, men da den har en sammensatt og rigid struktur har det vært vanskelig å utnytte dens potensiale. I motsetning til cellulose består hemicellulose av korte, forgrenete polymerer av både C5 (pentose) og C6 (heksose) monosakkarider som D-xylose og D-glukose. Da hemicellulose er veldig forgrenet og har en amorf natur forenkler det konverteringen, og i forhold til cellulose og lignin har hemicellulose en lavere polymeriseringsgrad. Hemicellulose er mindre stabilt og vil derfor lettere dekomponeres under varmebehandling, men konvertering av hemicellulose er forsket

mindre på enn det av cellulose og lignin (Luo et al., 2019). De fleste fremgangsmåtene for å konvertere LCB til kjemikalier og drivstoff starter gjerne med en fysisk-kjemisk forbehandling av materialet for å bryte ned den rigide strukturen til LCB (Climent et al., 2014; Xu et al., 2020). Men for å oppnå en økonomisk og bærekraftig produksjon av produkter fra LCB burde en finne metoder for å utnytte hele råmaterialet direkte i produksjonen, uten energikrevende forbehandling (Mittal et al., 2020). I tillegg vil det å bruke rene modellkomponenter fra LCB, for eksempel xylose og glukose som startmateriale i produksjon av kjemiske forbindelser, ikke være et økonomisk levedyktig alternativ da separasjon og rensing av de ulike komponentene er for komplisert (Luo et al., 2019).

Råmaterialet i dette prosjektet er fruktresten fra plomme og benyttes direkte i reaksjonen uten forbehandling. Uspiselig biomasse og matavfall representerer gode kilder til cellulose og hemicellulose, og fruktresten er spesielt rikt på cellulose (Xu et al., 2020). Heksose og pentose fra cellulose og hemicellulose, henholdsvis glukose og xylose, kan via syrekatalysert dehydrering konverteres til en mengde kjemiske produkter, inkludert de høyverdige plattformkjemikalierne FUR (fra xylose) og HMF (fra glukose) (Xu et al., 2020). Nesten alle produkter innen organisk kjemi produseres i dag fra fossile ressurser, men som nevnt tømmes disse ressursene i en høyere hastighet enn det dannes nye, og ikke minst bidrar de til klimaendringer (Cole-Hamilton, 2020). Det har derfor vokst frem en økende etterspørsel for plattformkjemikalier basert på LCB og andre biomasser, for eksempel fra marine områder, da dette er karbonnøytrale og fornybare ressurser. Dersom et produkt er karbonnøytralt er nettutslippet av karbon til atmosfæren lik null, altså blir utslipp av CO₂ og andre klimagasser kompensert for ved å fjerne tilsvarende mengde fra atmosfæren. Karbonnøytralitet er en viktig del av bærekraftperspektivet for å benytte LCB som råmateriale i kjemiske prosesser. Plattformkjemikalier er kjemikalier som fungerer som grunnleggende og enkle utgangsmaterialer for å produsere kjemiske intermediater, andre «byggeklosser» og polymerer. Forbindelsene har kjemiske egenskaper og deler som fungerer som koblinger under polymerisering eller kjemiske reaksjoner. Selv om de fleste kommersielle plattformkjemikalier blir produsert med fossile ressurser som råmateriale er det flere forbindelser, for eksempel isobutanol og eddiksyre, som nærmer seg å bli produsert kommersielt i storskala fra biomasse. Dette er altså et område med mye potensiale, men som enda ikke har blitt utnyttet til dets fulle (Jang et al., 2012). I dette prosjektet ønsker en samtidig konvertering av C5 og C6 sukkermolekyler fra plommerester til furanderivater, med hovedfokus på konvertering av glukose (C6) til HMF.

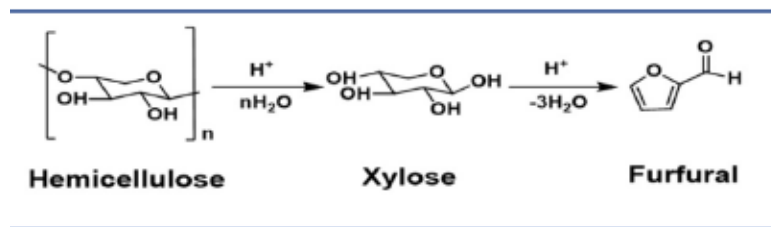
2.3 Furaner

Furaner er heterosykliske organiske forbindelser som inneholder ringer bestående av fem atomer og har en utpreget dobbeltbinding-karakter. De består typisk av ett heteroatom, som ofte er oksygen, og fire karbonatomer. En mengde ulike funksjonelle grupper kan være bundet til de fire karbonatomene og det finnes derfor utallige forskjellige furaner. Furaner har fått mye oppmerksomhet de siste årene da furanbaserte monomerer og polymerer kan fungere som plattformkjemikalier og dermed gi en mengde biobaserte kjemikalier, drivstoff og materialer (Iroegbu et al., 2020). De biobaserte furanene FUR og HMF er viktige plattformkjemikalier for produksjonen av en rekke kjemikalier, og kan blant annet dannes fra syrekatalysert hydrolyse av pentose og heksose (Sheldon, 2014). FUR er det mest produserte kjemikalet fra LCB og produksjonen av FUR er mer etablert enn den av HMF. FUR kan gi flere ulike derivater som videre kan nyttiggjøres innen ulike industrier, for eksempel innenfor biodrivstoff og maling, mens HMF er et nyttig plattformkjemikalie blant annet innen bioplast (Sweygers et al., 2020).

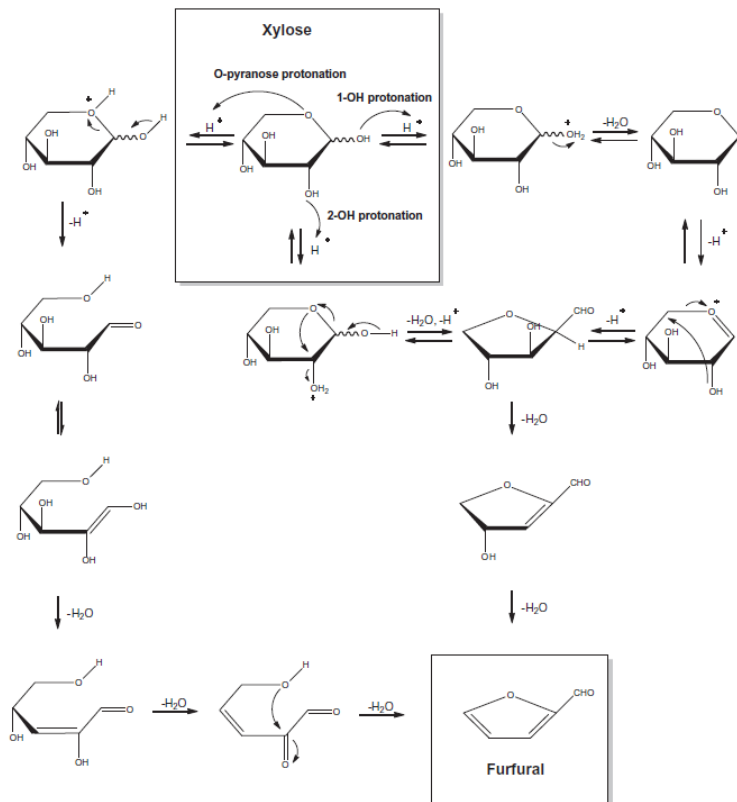
2.3.1 FUR

FUR, $C_5H_4O_2$, har blitt identifisert av US Department of Energy (DOE) som en av de 12 mest verdifulle kjemikaliene i verden i dag (Luo et al., 2019). FUR er et av de typiske produktene en kan få fra hemicellulose og er et viktig plattformkjemikalie fra LCB i bioraffineriene våre (Luo et al., 2019). Bioraffineri konverterer biomasse til biodrivstoff og andre biobaserte kjemikalier ved å kombinere bioteknologi og fysisk/kjemisk teknologi, og er et bærekraftig alternativ til fossile raffineri (Park et al., 2013). Bioraffineri består gjerne av biologiske og termokjemiske plattformer. I førstnevnte blir råmateriale fra biomasse konvertert til C2-C6 plattformkjemikalier, og i det sistnevnte blir plattformkjemikaliene videre konvertert til industrielle og kommersielle produkter. Ifølge Park et al. (2013) vil bioraffineri som benytter bærekraftig biomasse som råmateriale i produksjonen av drivstoff og kjemikalier, kunne være den eneste løsningen for en bærekraftig fremtid. De siste årene har det blitt produsert om lag 450 000 tonn FUR årlig, hovedsakelig i Kina (Guenic et al., 2015). Kommersiell produksjon av FUR skjer under energikrevende prosesser med mineralsyrer som katalysator, for eksempel svovelsyre. Grunnet dannelse av biprodukt er utbyttene av FUR mellom 45% og 50%. Huminer, faste karbonrike forbindelser, er en av biproduktene som gjerne dannes (Weingarten et al., 2010). På tross av dette er det anslått at markedsverdien for FUR vil øke fra 500 millioner euro i 2019, til 630 millioner euro innen 2024, og nærmere 100 forskjellige kjemikalier kan produseres direkte eller indirekte fra FUR (Xu et al., 2020).

FUR dannes fra pentose, hovedsakelig i form av D-xylose eller L-arabinose, og kan derfor kun dannes fra hemicellulose eller andre pentoserike polysakkarider (Rasmussen et al., 2014). Generelt er produksjonen av FUR fra biomasse som råmateriale en to-steps reaksjonsmekanisme hvor det først skjer en depolymerisering av pentoserik hemicellulose til monosakkarider, hovedsakelig D-xylose, etterfulgt av en dehydrering av D-xylose til FUR, ref. figur 2 (Guenic et al., 2015). Minst tre forskjellige reaksjonsmekanismer for FUR dannelse fra xylose er mulig, altså er dekomponeringen av xylose en kompleks prosess og den skjer gjerne via ulike mekanismer samtidig. Både en asyklisk ringåpning av xylose og to ulike direkte sykliske mekanismer har blitt foreslått for dekomponeringen av xylose til FUR, ref. figur 3 (Rasmussen et al., 2014).



Figur 2: Selektiv dekomponering av hemicellulose, via xylose til FUR (Guenic et al., 2015).



Figur 3: Foreslåtte asykliske og sykliske mekanismer for dannelsen av FUR fra xylose. Protonering kan foregå ved enten O-pyranose, 1-OH eller 2-OH (Rasmussen et al., 2014).

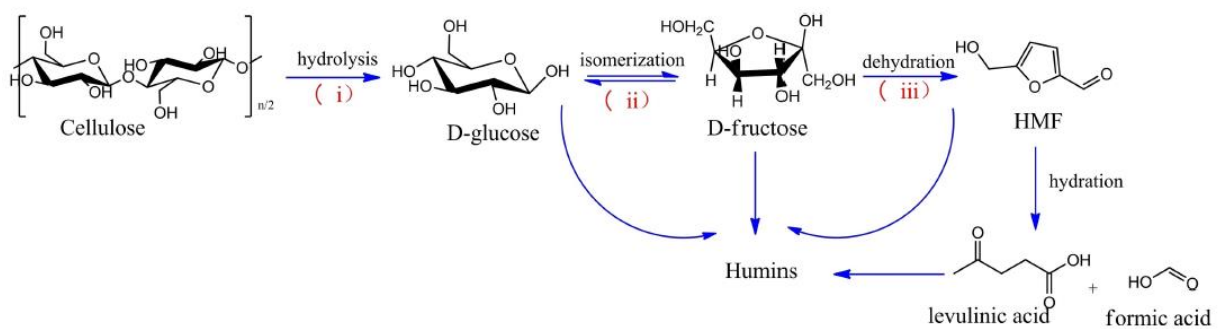
Det er som nevnt innledningsvis allerede nokså gode etablerte metoder for produksjon av FUR (Sweygers et al., 2020). Blant annet har Sener et al. (2018) utviklet et system med høye reaksjonstemperaturer hvor de oppnådde et produktutbytte av FUR på over 90%, både fra modellkomponenten xylose og LCB (lønnetre) som startmateriale. Det eksperimentelle domenet for reaksjonstemperaturen var fra 199.85 °C (473 K) til 249.85 °C (523 K), og de fant at utbyttet av FUR steg med temperaturen. Dette var riktignok med forbehandling av biomassen (depolymerisering i vann med 100 mM H₂SO₄), og γ -valerolactone (GVL) og H₂O som løsemiddel. Yue et al. (2022) har oppnådd et FUR utbytte på 67.7% med maiskli som råstoff, mens Choudhary et al. (2012) oppnådde maksimalt produktutbytte av FUR fra xylose på 76.3% ved en reaksjonstid på 120 minutter og en temperatur på 139.85 °C (413 K). De konkluderte også med at produktutbyttet øker med temperaturen, men fant at det med tiden når et maksimum da FUR kan reagere videre i sidereaksjoner.

2.3.2 HMF

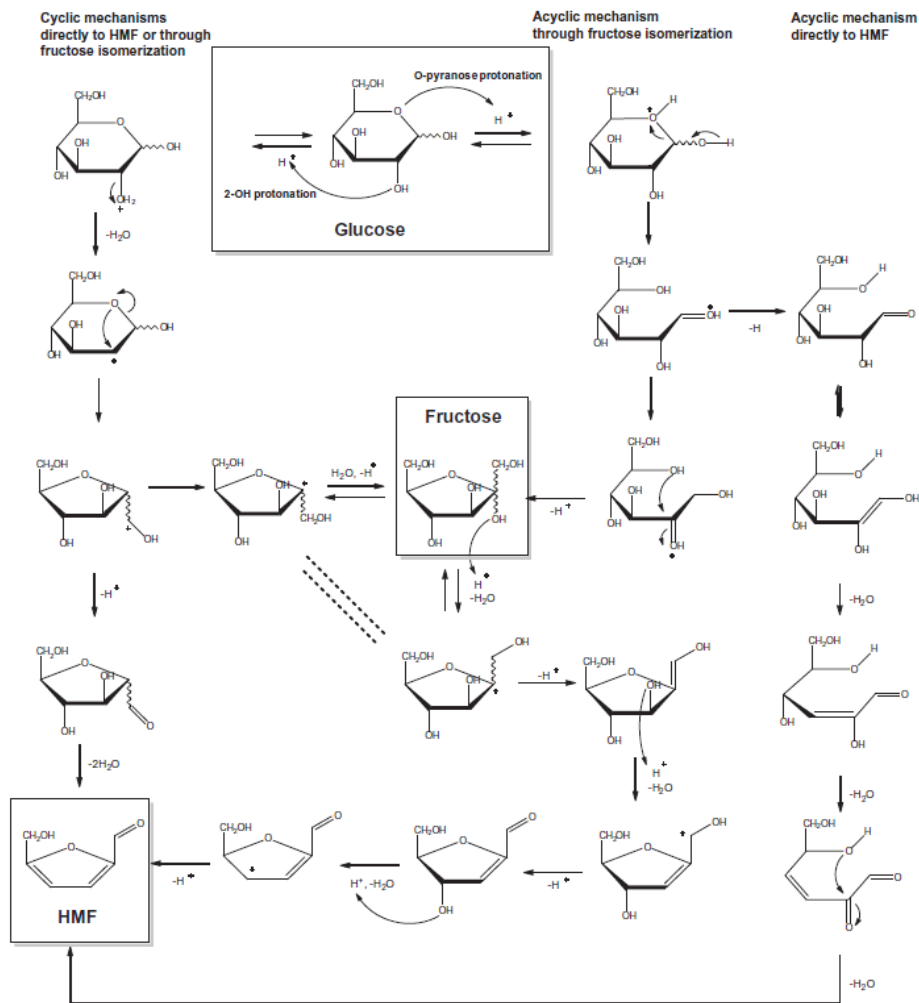
HMF, C₆H₆O₃, har som mange andre aldehyd ikke fått like mye oppmerksomhet som FUR da man tidligere ikke visste så mye om potensialet til forbindelsen. HMF har i senere tid fått plass på DoE sin liste over de mest verdifulle kjemikaliene sammen med blant annet FUR, og har blitt referert til som en «sovende kjempe» innenfor fornybare plattformkjemikalier og intermediater (Iroegbu et al., 2020). Forbindelsen kan brukes videre i kommersielle prosesser og gi verdifulle kjemikalier, og dermed erstatte en del av kjemikaliene vi i dag oppnår fra fossile ressurser (Hansen et al., 2009). Aldehyder som HMF er uunnværlige byggeklosser i organisk syntese, og tilstedeværelsen av ulike funksjonelle grupper gjør forbindelsen til et utmerket plattformkjemikalie for videre produksjon av finkjemikalier. HMF har også elektrofile egenskaper som gir muligheten for nukleofile reaksjoner og dannelsen av enkel-, dobbel- og trippelbindinger og/eller dannelsen av karbon-heteroatom bindinger via kondensasjonsreaksjoner (Iroegbu et al., 2020).

HMF kan dannes som et produkt fra syrekatalysert hydrolyse av glukoseenheter i cellulose (eventuelt også hemicellulose som består av både pentose og heksose), og kan videre konverteres til andre hydrokarboner (Sheldon, 2014). HMF syntetiseres generelt fra cellulose i tre steg (ref. figur 4): i) cellulose hydrolyseres til glukose, ii) glukose isomeriseres til fruktose som til slutt iii) dehydreres til HMF. HMF kan videre rehydreres til levulinsyre (LA) og maursyre eller danne huminer (Hansen et al., 2009; Sweygers et al., 2020; Wang et al., 2020;

Wrigstedt et al., 2016). På samme måte som dannelsen av FUR fra xylose, er også dannelsen av HMF fra glukose en kompleks prosess som kan skje via ulike reaksjonsmekanismer. Minst fire ulike ruter har blitt foreslått, både sykliske og asykliske mekanismer (ref. figur 5), og flere av disse skjer gjerne samtidig (Rasmussen et al., 2014). Det har vist seg at Brønsted syrer er effektive katalysatorer for hydrolyseringen av cellulose til glukose og dehydreringen av glukose/fruktose til HMF, mens baser og Lewis syrer er effektive for isomeriseringen av glukose til fruktose (Wang et al., 2020). Som kjent kan en Brønsted syre avgi proton, mens en Lewis syre kan motta elektronpar. Katalysatorer med muligheten til å både avgi proton og motta elektronpar kan dermed endre reaksjonen fra en stegvis prosess til en mer kontinuerlig prosess (Yang et al., 2017). Sulfaminsyre, H_3NSO_3 , kan fungere som både en Lewis og Brønsted syre og har gitt lovende resultater i konvertering av karbohydrater til plattformkjemikalier (Zhang et al., 2019). Sun et al. (2015) testet sulfaminsyre som katalysator mot de etablerte Brønsted syrekatalysatorene HCl og H_2SO_4 i produksjon av HMF. De fant at utbyttet av HMF ble forbedret fra omtrent 10% til 52.2% ved bruk av sulfaminsyre som katalysator.



Figur 4: Selektiv dekomponering av cellulose, via isomerisering av glukose til fruktose til HMF. HMF kan videre hydreres til levulinsyre og maursyre (Wang et al., 2020).



Figur 5: Dannelse av HMF fra glukose via fruktose (asyklisk og syklisk isomerisering) og direkte asyklisk og syklisk mekaniske fra glukose. Protonering kan skje fra O-pyranose og 2-OH og dermed føre til ulike mekanismer (Rasmussen et al., 2014).

Det har blitt oppnådd moderate til utmerkede utbytter av HMF ved bruk av blant annet mineralsyrer som katalysator i monofase ioniske væsker og organiske løsemiddel med høyt kokepunkt. Men høye kostnader på løsemiddel og nedstrøms separasjon begrenser den økonomiske gjennomførbarheten. Prosesser i vann er derfor foretrukket, selv om det er mindre effektivt (HMF utbytte < 50%) da sidereaksjoner som polymerdannelse og rehydrering av HMF til LA og maursyre promoterer i vannfasen. Det har vist seg at utviklingen av forskjellige vann - organisk bifasereaksjonssystem som vann og metylisobutylketon (MIBK) (HMF utbytte på 69%) har økt selektiviteten for HMF ved å redusere dannelsen av biprodukt under reaksjonen (Wrigstedt et al., 2016). Men disse reaksjonssystemene krever store mengder ekstraherende løsemiddel, og fra et praktisk ståsted blir de mindre attraktive og muligens økonomisk ugunstig for industriell skala (Hansen et al., 2009). Det er altså utfordringer med tanke på

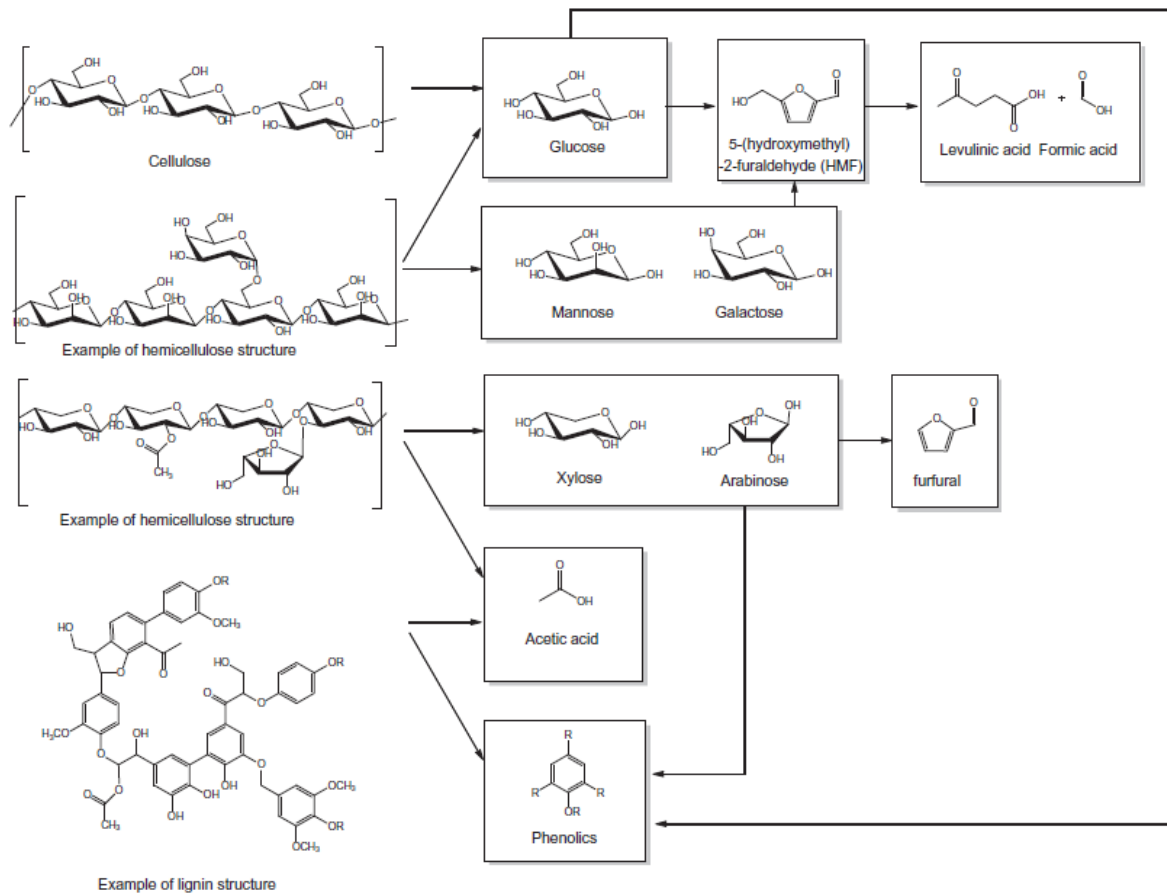
kostnadseffektivitet når det kommer til industriell produksjon av HMF, og det er enda ingen kjente effektive og økonomisk levedyktige prosesser for industriell skala (Iroegbu et al., 2020).

Wang et al. (2020) oppnådde et maksimalt utbytte av HMF fra cellulose på 52.6 mol% ved bruk av MCN-2-DH·*n*HCl som katalysator, dette med en temperatur på 220°C og en reaksjonstid på 80 minutter. Etter 80 minutter gikk utbyttet ned igjen da HMF reagerte videre til biprodukt. Maksimalt utbytte for en temperatur på 240°C ble oppnådd etter en reaksjonstid på 60 minutter, høyere temperaturer krever derfor kortere reaksjonstid for å unngå videre reaksjon av HMF. For en temperatur på 200°C ble maksimalt utbytte nådd etter 120 minutter, men dette var maksimumsverdien for reaksjonstiden så utbyttet kunne trolig blitt noe høyere ved lengre reaksjonstid, selv om økningen i utbyttet av HMF stagnerte mot slutten av reaksjonstiden.

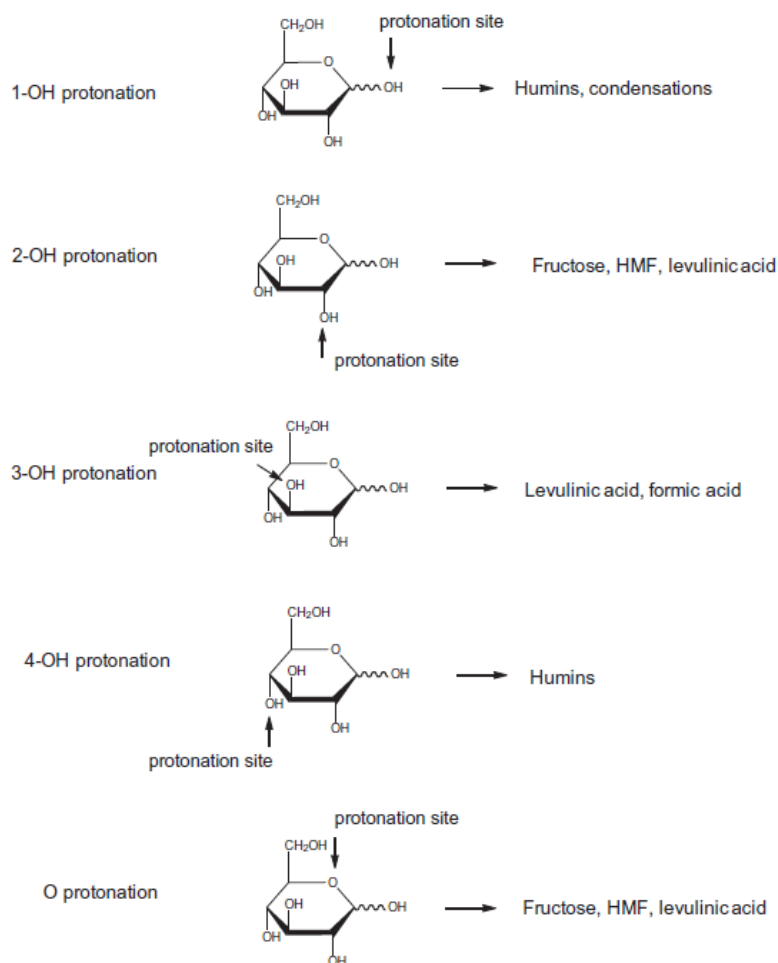
2.3.3 Dannelse av biprodukt

Under sure forhold, og avhengig av reaksjonsbetingelsene, kan furanderivater gjennomgå videre reaksjoner og danne biprodukter (Mittal et al., 2020). Ved å benytte et bifasesystem fremfor et monofasesystem, vil FUR og HMF ekstraheres over til den organiske fasen. Da vil, ifølge Le'Chaterliers prinsipp, sidereaksjoner undertrykkes ved at reaksjonen blir forskjøvet mot videre produksjon av FUR og HMF når produktene blir fjernet fra vannfasen, hvor reaksjonen skjer (Luo et al., 2019). Et bifasereaksjonssystem er ofte brukt for å separere, hente ut og rense biomolekyler. Systemet består av to ikke blandbare væsker som separeres i to ulike faser når de blandes. Avhengig av de to væskene og reaksjons-produktenes egenskaper vil ønsket produkt kunne ekstraheres til en av fasene, mens uønskede biprodukt blir igjen eller ekstraheres til den andre fasen (Khoo et al., 2020). For eksempel kan bifasesystemet MIBK/H₂O effektivt konvertere LCB til FUR (Yue et al., 2022). Men selv om bifasesystemet muliggjør *in-situ* ekstraksjon av FUR og HMF fra vannfasen til den organiske fasen vil sidereaksjoner forekomme i en viss grad. Under den selektive dekomponeringen av LCB til de ønskede produktene FUR og HMF kan det dannes blant annet LA, maursyre, eddiksyre, 2-hydroksypropansyre (melkesyre) og huminer som biprodukt (Rasmussen et al., 2014; Wang et al., 2020). Både LA, eddiksyre og melkesyre anses som verdifulle plattformkjemikalier (Jang et al., 2012; Menon & Rao, 2012), mens maursyre er en bærekraftig kilde til hydrogen (Valentini et al., 2019). Dannelse av disse biproduktene er derfor ikke nødvendigvis negativt, og kan være positivt dersom man finner metoder for å utnytte disse videre. Figur 6 illustrerer

hvordan LA, maursyre og eddiksyre kan dannes som mulige biprodukt, og hvilke forbindelser som dannes avhenger av hvor protoneringen skjer på glukose (ref. figur 7).



Figur 6: Termokjemisk konvertering av LCB til FUR og HMF, og videre reaksjon til noen mulige biprodukter (Rasmussen et al., 2014).



Figur 7: Avhengig av hvor protoneringen på glukose skjer, kan det dannes ulike forbindelser (Rasmussen et al., 2014).

I vannløsninger kan HMF reagere med to vannmolekyl og rehydreres til LA og maursyre, mens huminer kan dannes ved kondensasjonsreaksjoner (Rosenfeld et al., 2020). Huminer er mørke forbindelser som kan dannes både ved en reaksjon mellom HMF og glukose/fruktose (Rasmussen et al., 2014), og som en reaksjon mellom FUR og xylose (Weingarten et al., 2010). Dannelsen av LA og maursyre reduserer utbyttet av HMF, men gir ikke store utfordringer for produksjonen av HMF da det er nokså ustabile forbindelser. Huminer er derimot mye mer problematisk for en økonomisk levedyktig produksjon av HMF da de blant annet er vanskelig å separere vekk (Rosenfeld et al., 2020). Det hadde derfor vært optimalt å finne metoder for å utnytte huminene som dannes, men denne forskingen er foreløpig bare i startfasen (Rosenfeld et al., 2020). I følge Shi et al. (2019) dannes huminer under den hydrotermiske dekomponeringen av karbohydrater, hovedsakelig fra α -karbonylaldehyd og α -karbonylsyrer dannet som degraderingsprodukt av glukose, fruktose, HMF, xylose og FUR. Glukose, fruktose og HMF reagerer videre til huminer i større grad enn xylose og FUR (Shi et al., 2019), og det

kan derfor tenkes at huminer er et større problem for produksjonen av HMF enn den av FUR i bioraffineriprosesser. Andre biprodukter som kan dannes under den termokjemiske konverteringen av LCB er eddiksyre, blant annet fra acetylerert lignin under varmebehandling (Rasmussen et al., 2014).

Wang et al. (2020) fant at høye temperaturer favoriserer rehydreringen av HMF til biprodukter, og mengden biprodukter stiger proporsjonalt med reaksjonstiden innenfor det undersøkte området (200°C – 240°C). Det har blitt foreslått at implementering av høye temperaturer og korte reaksjonstider kan gi maksimale utbytter av HMF ved å begrense videre rehydrering til LA og dannelse av huminer i sure vandige forhold. Altså vil reaktorsystemer med mulighet for hurtig oppvarming, som for eksempel mikrobølgereaktorer, kunne minimere sidereaksjoner og forbedre utbytter av HMF (Mittal et al., 2020). Også Zheng et al. (2010) foreslår at sidereaksjoner øker når reaksjonstidene økes betraktelig. For dannelsen av LA har reaksjonstiden vist seg å være mer signifikant enn reaksjonstemperaturen. Mittal et al. (2020) rapporterer at utbyttet av LA økte fra 5% til 20% ved en økning i temperaturen fra 185°C til 210°C, mens det økte fra 7% til hele 37% ved å øke reaksjonstiden fra to minutter til 15 minutter. Altså ser det ut til at kortere reaksjonstider kan gi høyere utbytter av HMF. Videre reaksjon av HMF i vann til LA er nødvendigvis ikke negativt da LA også blir, som nevnt tidligere i kapitlet, ansett som et attraktivt plattformkjemikalie. For eksempel kan hydrogenering av LA gi GVL, et høyverdig bærekraftig plattformkjemikalie og potensielt drivstoff (Sheldon, 2014).

2.4 Plommer

Plommer (*Prunus domestica*) er en frukt bestående av stein, fruktkjøtt og skall. Den kan konsumeres fersk, tørket eller bli brukt i jus-, syltetøy- og konjakkproduksjon. Under nevnte prosesser blir plommerester dannet som biprodukt. Ifølge FAO (The Food and Agriculture Organization of the United Nations) ble det i 2020 produsert 12 millioner tonn plommer i verden. Kina er verdensledende produsent av plommer og står alene for omtrent 50% av produksjonen, etterfulgt av Romania og Serbia. I Serbia går omtrent 70% av plommene til konjakkproduksjon, og det er estimert at rundt 13L konjakk krever 100kg plommer. I 2020 ble omtrent 53 millioner liter konjakk produsert, og da gikk altså rundt hele 305 837 tonn plommerester ut som biprodukt av produksjonen. De siste fem årene har produksjonen av plommer økt, og dermed har det blitt generert enda mer plommerester som avfall (Katnić et al.,

2022). I mange land blir avfall fra biomasse deponert på åpne søppelfyllinger eller rett og slett dumpet i en skråning, og avfallet kunne gjerne blitt brukt mer fornuftig. For eksempel har fruktkjøtt et rikt sukkerinnhold og kan derfor benyttes som råmateriale iblant annet produksjon av biobrensel og bioplast (Katnić et al., 2022). Ved å benytte avfall som råmateriale kan man dermed eliminere en del utslipp av drivhusgasser, både fra utfasing av fossile produksjoner og mindre biomasse-avfall deponert under åpen himmel. I følge Katnić et al. (2022) har plommerester (og fikenrester) fysiske og kjemiske egenskaper som gir markedsutviklingen for produksjonen av verdifulle materialer og kjemikalier fra LCB, stort potensiale. Molnes (2021) oppnådde et utbytte av FUR og HMF fra plommerester på henholdsvis 0.45 vekt% og 11.93 vekt% med sulfaminsyre som katalysator i et bifasesystem av destillert vann og MIBK som organisk løsemiddel, temperaturen var på 200 °C og reaksjonstiden 90 minutter. Det mye høyere utbyttet av HMF i forhold til FUR tyder på at plommer er rikere på heksose (glukose og fruktose) enn pentose (xylose). Dette samsvarer med den generelle sammensetningen av LCB i fruktrester, og forklarer gjerne hvorfor frukt har fått mer og mer oppmerksomhet som en fornybar kilde for produksjon av HMF i storskala (Xu et al., 2020). Biosammensetningen av plommer gjør derfor avfall og fruktrester fra plommer til et lovende substrat når hovedfokuset er produksjon av HMF. Molnes (2021) konkluderte også med at rester fra frukt og bær kan fungere som lovende, biobasert råmateriale for produksjonen av verdifulle drivstoff, kjemikalier og materialer som tradisjonelt sett har blitt produsert fra fossilt råmateriale.

3. Eksperimentelle metoder

De eksperimentelle metodene i denne masteroppgaven baserer seg i stor grad på Joakim Lindgaard Molnes sine funn under arbeidet med masteren «Fueling the Future with Sustainable Chemistry» (2021), kombinert med annen litteratur. Molnes (2021) benyttet i hovedsak ren xylose som substrat og ikke tørrmasse fra plomme som i dette prosjektet, men resultatene ble allikevel ansett som gjeldende for dette prosjektet. For selektiv dekomponeringen av LCB til FUR og HMF ble et bifasereaksjonssystem foretrukket fremfor et monofasereaksjonssystem da det gir bedre reaksjonskinetikk og produktstabilitet (Weingarten et al., 2010). Molnes (2021) testet både GVL og MIBK som organisk løsemiddel da de begge er ansett som grønne løsemiddel og har lovende fysiske og kjemiske egenskaper med tanke på produksjon av FUR og HMF. Når Molnes (2021) testet GVL som organisk løsemiddel ble ikke fase-separasjon oppnådd uten å mette vannfasen med uorganisk salt. Dette kan føre til en forverring i miljøpåvirkningene, blant annet ved vanskeligere avfallshåndtering. MIBK som er mindre løselig i vann ble derfor foretrukket som organisk løsemiddel i væske-væske ekstraksjonen av FUR og HMF, og har blitt benyttet i dette masterprosjektet. Molnes (2021) fant at et forhold fra 2:1 til 4:1 mellom organisk løsemiddel og vannfase ga best resultat for utbyttet, men i dette prosjektet ble forholdet satt til omtrent 1:1 grunnet annet råmateriale og Parr-reaktorens volumbegrensninger på rundt 8mL.

For å finne en gunstig katalysator for systemet testet Molnes (2021) seks forskjellige homogene syrekatalysatorer (svovelsyre, saltsyre, aluminiumsulfat, sulfaminsyre, maursyre og 2,5-furandikarboksylysyre), både godt etablerte og relativt uprøvde katalysatorer for produksjon av FUR og HMF. De godt etablerte Brønsted syrene HCl og H₂SO₄ ga best utbytte, men ble ikke vurdert videre da de bidrar til ulemper med tanke på helse, miljø og sikkerhet. Aluminiumsulfat ga deretter best utbytte, men ble valgt vekk da det ble dannet utfellinger under reaksjonen som indikerte uønskede sidereaksjoner. Molnes (2021) konkluderte med at sulfaminsyre var den foretrukne katalysatoren for reaksjonssystemet, og sulfaminsyre ble derfor benyttet som katalysator i dette prosjektet. Molnes (2021) fant at de høyere konsentrasjonene av katalysator ga best utbytte, men for høye konsentrasjoner kan føre til økt dannelse av biprodukter. I dette prosjektet ble forholdet mellom substrat (tørrmengde) og katalysator satt til 8:1, som gir en konsentrasjon på 0.064 M sulfaminsyre i vannfasen (4mL). Det ble også gjennomført en mindre forsøksserie med svovelsyre som katalysator (i tilnærmet samme konsentrasjon som sulfaminsyre) i dette prosjektet for å sammenligne de to katalysatorene når substratet var ubehandlet biomasse fra plommer, og ikke ren xylose. Mengden substrat viste seg å være

antikorrelerert med utbyttet (Molnes, 2021) og ble i dette prosjektet satt til 1.82 g puré fra plomme og da 0.2 g tørrmasse (ref. kapittel 7).

Både konvensjonell oppvarming og MWAH ble benyttet som oppvarmingsmetoder under den termokjemiske konverteringen. Molnes (2021) konkluderte i sin master med at både temperatur og reaksjonstid er signifikante faktorer, hvor temperatur var den viktigste faktoren for utbyttet av FUR fra xylose. En temperatur på 150°C ga mye lavere utbytter enn reaksjonstemperaturer på 175°C og 200°C. Det høyeste utbyttet av FUR fra ren xylose ble oppnådd med en temperatur på 200°C og en reaksjonstid på 90 minutter. Med plomme som substrat ga de samme reaksjonsbetingelsene utbytter på 0.45 vekt% FUR og 11.93 vekt% HMF. Agutaya et al. (2020) fant at utbyttet av HMF også var avhengig av trykket under reaksjonen. Produktutbyttet steg med trykket til et kritisk punkt ble nådd og produktutbyttet ble lavere med videre økning av trykket. Det kan derfor være verdt å nevne at Parr-reaktoren benyttet under forsøkssettene med konvensjonell oppvarming har et volum på 22mL, mens teflonbombene benyttet i forsøkssettet med MWAH har et volum på 100mL. Det er ikke mulig å overvåke trykket i Parr-reaktoren, men med riktig utstyr kan det overvåkes i teflonbombene. Det er derfor ikke så lett å gi en konkret sammenligning av trykket i de to systemene, men med samme mengde substrat, katalysator, løsemiddel og destillert vann tilsatt i Parr-reaktoren og teflonbombene er det nokså logisk at trykket har vært en del høyere i Parr-reaktoren da trykk og volum er omvendt proporsjonale størrelser.

3.1 Mikrobølgeassistert oppvarming

De siste årene har MWAH blitt en mer populær og oftere brukt teknologi rundt om i verden (Guenic et al., 2015). Generelt er syrekatalysert dehydrering i vann en nokså treg prosess og krever som regel høye temperaturer for å oppnå høyt produktutbytte. I motsetning til konvensjonell oppvarming kan mikrobølgestråler generere store mengder energi (høy effekt) og dermed overkomme energibarrieren / aktiveringsenergien som kreves for å danne ønsket produkt nokså raskt. MWAH har i mange tilfeller vist seg å redusere reaksjonstider, og øke utbyttet og renheten av produktet sammenlignet med konvensjonell oppvarming. Det ser derfor ut til at MWAH kan være den foretrukne termokjemiske konverteringsmetoden for å akselerere dehydreringsreaksjonen av karbohydrater (Wrigstedt et al., 2016). Det har faktisk vist seg at mikrobølger som oppvarmingsmetode kan spare opptil 85 ganger så mye energi som konvensjonell oppvarming (Dallinger & Kappe, 2007), og representerer et grønnere alternativ

for produksjonen av blant annet HMF (Rocha et al., 2021). Implementering av MWAH kan også eliminere behovet for forbehandling av biomasse, og dermed muliggjøre direkte dehydrering av ubehandlet biomasse og fortsatt oppnå høye utbytter av furaner (Mittal et al., 2020). Mikrobølgeteknologi anses altså som en energieffektiv konverteringsmetode (Dallinger & Kappe, 2007; Luo et al., 2017) og det kan derfor tenkes at en implementering av MWAH i industrien kan bidra til å nå bærekraftsmål 7, som jo blant annet handler om å utvikle metoder for energieffektivisering og renere teknologi (FN-sambandet, 2020b).

Med modellkomponenter som startmateriale og MWAH oppnådde Guenic et al. (2015) et produktutbytte av FUR på 74%. Reaksjonsbetingelsene for det maksimale utbyttet var en temperatur på 170 °C og en reaksjonstid på 20 minutter. Yang et al. (2017) oppnådde et maksimalt utbytte av FUR på 87.8% med MWAH, en reaksjonstemperatur på 130 °C, en reaksjonstid på 30 minutter og 400 W, (Al₂(SO₄)₃ som katalysator og GVL/H₂O som bifasesystem), men da også riktignok med modellkomponenter som startmateriale. Med de samme reaksjonsbetingelsene og maiskolbe, bagasse og pulver av poppeltré som substrat oppnådde de utbytter av FUR på henholdsvis 24.2 vekt%, 14.3 vekt% og 10.2 vekt%.

Hansen et al. (2009) fant at MWAH signifikant økte reaksjonsraten for konvertering av fruktose til HMF (HCl-katalysert), og til en viss grad også selektiviteten og utbyttet av HMF grunnet bedre temperaturkontroll sammenlignet med konvensjonell oppvarming. MWAH ved 160°C og en reaksjonstid på fem minutter ga et utbytte av HMF på 28%, mens tilsvarende eksperiment med konvensjonell oppvarming og en reaksjonstid på 10 minutter ga et utbytte på kun 12%. Hansen et al. (2009) rapporterer et maksimalt HMF utbytte på 53 %, nådd ved en temperatur på 200 °C, reaksjonstid på ett minutt, en effekt på 300W, 0.01M HCl og en initial fruktosekonsentrasjon på 27 vekt%. Det er verdt å nevne at innenfor det eksperimentelle domenet for temperaturen (maks 180 °C for konvensjonell oppvarming), var det ingen avgjørende endring i produktsammensetningen ved bruk av MWAH sammenlignet med eksperimentene gjennomført med konvensjonell oppvarming. De konkluderte dermed med at produktsammensetningen trolig er mer avhengig av andre faktorer som løsemiddel, temperatur, reaksjonstid og lignende, og ikke selve konverteringsmetoden. Generelt promoterte høyere temperaturer dehydreringsreaksjonen, men ved temperaturer over 160°C – 180°C viste det seg nødvendig med kortere reaksjonstid for å unngå dannelse av biprodukt fra rehydrering og polymerisering og dermed lavere selektivitet og utbytte av HMF. Ved dehydrering av høye fruktosekonsentrasjoner for å danne HMF er biproduktdannelse fra polymerisering av reaksjonskomponentene en av hovedutfordringene (Hansen et al., 2009). Dermed er det ikke

rart at den initiale konsentrasjonen av fruktose viste seg å være den mest signifikante faktoren (Hansen et al., 2009). Det hadde vært særs interessant å se på hvilke komponenter substratet (plommerester) består av, og konsentrasjonen av de ulike komponentene, men det har det ikke vært tid til i dette masterprosjektet. Ved lave temperaturer rundt 140°C er dannelse av biprodukt neglisjerbart og Hansen et al. (2009) fant at både konverteringen av fruktose og utbyttet av HMF økte tilnærmet lineært med reaksjonstiden.

Sun et al. (2015) oppnådde et maksimalt utbytte av HMF på 52.2% ved bruk av MWAH og sulfaminsyre som katalysator (H₂O/THF/NaCl system) når substratet var bambusfiber. De konkluderte med at MWAH tydelig forbedret nedbrytningen av bambusfiber og konverteringen av sukker til HMF. De oppnådde maksimalt utbytte ved en temperatur på 180°C og en reaksjonstid på 40 minutter. Ved temperaturer under 160°C ble ingen HMF registrert, og ved temperaturer over 180°C minket utbyttet gradvis. Både temperatur og reaksjonstid hadde altså signifikant betydning på utbyttet av HMF. Mittal et al. (2020) gjennomførte eksperimenter med MWAH for temperaturer fra 180 °C til 210 °C og reaksjonstider fra to til 15 minutter. De benyttet HCl og AlCl₃ som katalysator i et dioksan/vann system, hvor substratet var tre av typen hybridpoppel. De oppnådde utbytter av FUR over 80 % for alle reaksjonsbetingelser, og en liten økning i utbyttet ble observert ved høyere temperaturer. Maksimalt utbytte av FUR på 97% ble oppnådd ved en temperatur på 210 °C og en reaksjonstid på to minutter. For en gitt reaksjonstemperatur ble det høyeste utbyttet av FUR oppnådd ved den korteste reaksjonstiden, altså minket utbyttet når reaksjonstiden økte, trolig på grunn av en økning av nedbrytningen av FUR med tiden. Utbyttet av HMF økte med temperaturen, og maksimalt utbytte av HMF på 55 % ble oppnådd ved 200 °C og en reaksjonstid på fem minutter. Også utbyttet av HMF minket når reaksjonstiden økte grunnet økt rehydrering av HMF til LA og nedbrytningsreaksjoner.

Selv om det ved flere anledninger har blitt rapportert forbedrete resultater med MWAH (Mittal et al., 2020; Sun et al., 2015; Wrigstedt et al., 2016) fant ikke Weingarten et al. (2010) signifikante endringer ved bruk av MWAH i forhold til konvensjonell oppvarming (HCl katalysert). Ifølge Hansen et al. (2009) var den tilsynelatende største fordelen med MWAH at det ga en økning i reaksjonsraten som igjen kan føre til en mer effektiv og økonomisk gunstig prosess i en mulig industriell skala. Med MWAH er det mulig å oppnå en veldig presis temperaturkontroll sammenlignet med konvensjonell oppvarming. Mikrobølgenreaktoren kunne dermed varme opp innholdet raskt og kjøle det ned igjen, og disse raske og nøyaktige temperaturjusteringene anses som positive med tanke på ønsket produktutbytte (Hansen et al., 2009).

4. Analytiske metoder

I dette prosjektet ble eksperimentelt design benyttet for å planlegge forsøksseriene. Prøvene fra eksperimentene ble analysert med kvantitativ kjernemagnetisk resonans (qNMR), men også kvalitativt i MestReNova 14.2.0-26256. Utbyttene ble så analysert videre ved eksperimentelt design i programmet Sirius PRS 11.5.

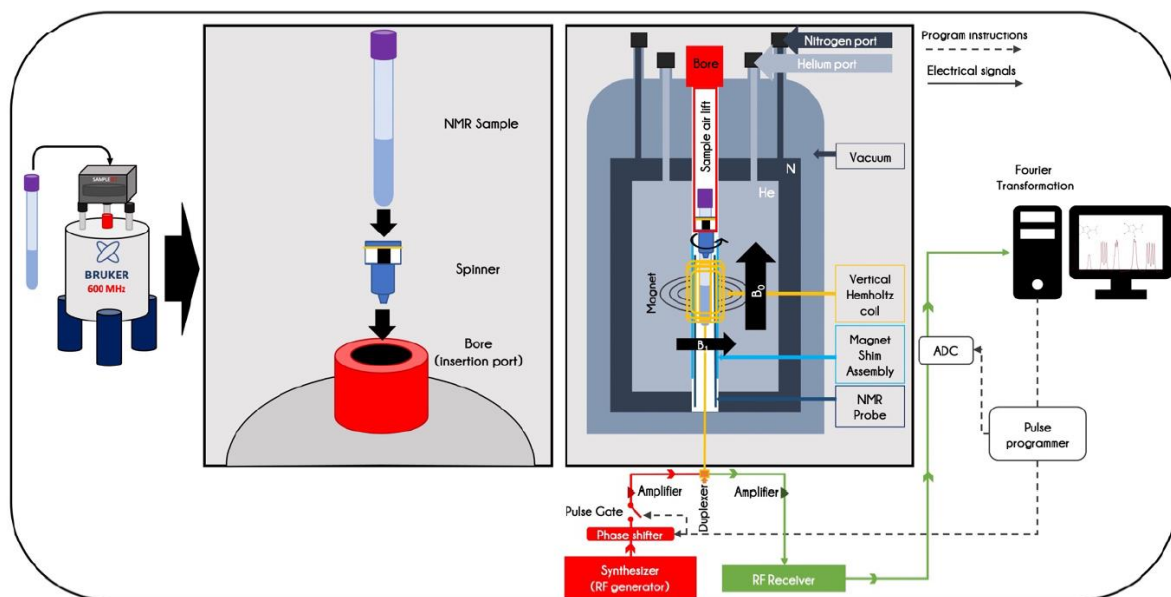
4.1 Kjernemagnetisk resonans

Alle eksperiment i prosjektet ble analysert med qNMR. Molnes (2021) konkluderte med at qNMR prosedyren utviklet av Løhre et al. (2021) var den foretrukne analytiske prosedyren for kvantifisering av furanderivater generert i et bifasesystem. Prosedyren muliggjør rask og enkel prøveopparbeiding, samtidig som den ga de beste resultatene med tanke på kvantitativ nøyaktighet for de to reaksjonsfasene. I dette prosjektet har kun ^1H -qNMR blitt benyttet, og ikke ^{13}C -qNMR da førstnevnte var en mer pålitelig og mindre tidkrevende kvantitativ teknikk (Molnes, 2021). Eksperimentene har også blitt analysert kvalitativt med NMR, men da bare med 1D-spekter. Det hadde vært gunstigere å studere produktfasene med 2D-spekter (for eksempel i form av COSY, HMBC eller HSQC) for å bedre kunne identifisere mulige biprodukt, men det ble ikke tid til det i dette masterprosjektet. For å spare tid har ^1H -NMR-spekter av produktfasene blitt sammenlignet med standardspekter tilgjengelig i forskergruppen for å kunne identifisere mulige biprodukt.

Kjernemagnetisk resonans (NMR) er en ofte benyttet spektroskopisk metode i organisk kjemi. NMR kan bidra til å bestemme strukturen til en forbindelse ved å gi informasjon om forskjellige magnetiske/kjemiske miljø i forbindelsen og atomkjernene som befinner seg i disse miljøene (Pavia et al., 2009). Atomkjerner som gjerne blir analysert med NMR er ^1H , ^{31}P , ^{13}C og ^{15}N (Mlynarik, 2017), hvor ^1H og ^{13}C er de vanligste (Pavia et al., 2009). Felles for disse kjernene og andre kjerner med odde masse og/eller odde atomnummer er at de har et kjernespin. Kjerner som er spinn-aktive har et bestemt antall tillatte spinn-tilstander, bestemt av kjernens spinnkvantetall I . Spinnkvantetallet er en fysisk konstant og en kjerne med spinnkvantetallet I har $2I + 1$ mulige spinn-tilstander. Et proton (hydrogen kjerne) har spinnkvantetallet $I = \frac{1}{2}$ og kan da ha spinn-tilstandene $-\frac{1}{2}$ og $\frac{1}{2}$. Ved fravær av et magnetisk eller elektrisk felt har spinn-tilstandene lik energi. Hvis det appliseres et magnetisk felt B_0 på kjernene vil de genere sitt eget magnetiske felt som igjen gir et magnetisk moment μ . Det kjernemagnetiske momentet anordnes i motsatt retning for spinn-tilstandene $-\frac{1}{2}$ og $\frac{1}{2}$, og i et applisert magnetisk felt vil det

magnetiske momentet til alle protonene orienteres med eller mot magnetfeltet B_0 . Protoner med spinnstilstanden $\frac{1}{2}$ orienteres med magnetfeltet og har derfor en lavere energitilstand enn protoner med spinnstilstanden $-\frac{1}{2}$. Altså vil påføringen av et ytre magnetisk felt føre til at de degenererte spinnstilstandene deles inn i to ulike energitilstander (Pavia et al., 2009).

Selve NMR-fenomenet oppstår når kjerner orientert med det appliserte feltet absorberer energi og transmitteres fra laveste energitilstand til høyeste energitilstand, og dermed endrer spinnstilstand (resonans). Energien som absorberes er kvantifisert og må tilsvare energiforskjellen mellom de to tilstandene. Energiforskjellen avhenger av styrken på B_0 (et sterkere påført magnetisk felt gir større energiforkjeller mellom de ulike spinnstilstandene), men også av kjernens forhold mellom dens magnetiske moment og vinkelmoment da disse påvirkes av kjernens ladning og masse, kalt den magnetogyriske konstant γ . I et sterkt magnetisk felt presesserer kjernen om sin egen spinn-akse med vinkelfrekvensen ω , ofte kalt Larmor frekvensen. For at kjernen skal absorbere energi og endre spinnstilstand, og kjernemagnetisk resonans oppstår, må frekvensen til strålingen være den samme som vinkelfrekvensen ω til kjernen. Dersom det er like mange kjerner som okkuperer den laveste energitilstanden som den høyeste energitilstanden observerer ikke NMR-spektrometeret et netto signal, og vi får en metning. Det må derfor være et lite overskudd av kjerner med den laveste energitilstanden for at instrumentet skal kunne detektere signal fra resonans som oppstår (Pavia et al., 2009). Figur 8 illustrerer hvordan NMR-spektrometeret benyttet i dette masterprosjektet fungerer.



Figur 8: Skjematisk oversikt av et NMR-spektrometer. Gjengitt med tillatelse av Molnes (2021).

Ikke alle protoner i et molekyl har resonans ved nøyaktig samme frekvens og dette tar NMR nytte av. Frekvensen varierer da protonene er omgitt av elektroner og eksisterer i forskjellige elektroniske (kjemiske) miljø. Tettheten mellom valenselektronene varierer fra et proton til et annet, og protonene blir skjermet av elektronene som omgir dem. I et applisert magnetisk felt vil valenselektronene sirkulere i en lokal diamagnetisk strøm. Denne strømmen inducerer et magnetisk felt som motsetter seg det påførte feltet og gir en diamagnetisk skjerming av kjernene. Skjermingen av hvert proton i et molekyl avhenger av elektrontettheten rundt det, og jo høyere elektrontetthet jo mer blir protonet skjermet. Det induerte magnetfeltet minker påvirkningen det appliserte magnetfeltet har på protonet, og protonet kan absorbere stråling ved lavere frekvenser. Dette fører til at protoner i ulike kjemiske miljø i forbindelsen har forskjellige resonansfrekvenser, som igjen gir de ulike kjemiske skift, δ . Protoners kjemiske skift uttrykker hvor mye et protons resonans er forflyttet i forhold til en universell standard, tetrametylsilan (TMS), i deler per million (ppm). TMS har et kjemisk skift på 0 ppm og ligger til høyre (upfield) på skalaen i et NMR-spekter, altså er høyere kjemiske skift til venstre (downfield) på skalaen i et NMR-spekter. Jo mer skjermet et proton er jo lavere kjemisk skift, og signalet fra det kjemiske miljøet kommer nærmere det fra TMS i spekteret. Protoner i identiske kjemiske miljø i et molekyl er kjemisk ekvivalente og vil gi opphav til et og samme signal. Dermed vil antall signal i et NMR-spekter tilsvare antall ulike kjemiske miljø i forbindelsen (Pavia et al., 2009).

I tillegg til å skille mellom ulike kjemiske miljø og typer protoner i et molekyl, kan NMR-spektroskopi også bestemme hvor mange av hver type det er i molekylet. I et NMR-spekter er området under hvert signal proporsjonalt med antall protoner som ga opphav til det signalet. Dette gjøres ved å integrere området under signalet ved hjelp av en vertikal linje som stiger proporsjonalt med området under signalene, denne linjen er kalt integralet. Høyden på integral linjen for det signalet gir ikke et absolutt antall på hydrogen som ga opphav til signalet, men et relativt antall i forhold til integralet av en kjent forbindelse hvor antallet hydrogen som gir opphav til signalet er kjent (Pavia et al., 2009). De siste årene har NMR-spektroskopi fått mer og mer oppmerksomhet som et kvantitativt verktøy (qNMR). Dette skyldes i hovedsak den direkte proporsjonaliteten mellom integralet av signalene i spekteret og antall protoner som gir opphav til signalet. På denne måten kan en kvantifisere flere prøvekomponenter ved bruk av kun en referanse standard, i motsetning til andre kvantitative teknikker som gjerne trenger spesifikke kalibreringer for hver forbindelse (Owczarek et al., 2019). I dette masterprosjektet ble dimetylsulfon, DMSO_2 , benyttet som en indre standard og integralet av signalet fra de seks protonene ble satt til 6.0.

NMR-spektroskopi kan også gi informasjon om hvordan de ulike kjemiske miljøene protonene sitter i ser ut. Dette blant annet ved hjelp av spinn-spinn splitting fenomenet, som kan forklares empirisk ved hjelp av $n + 1$ regelen. De ulike typene proton i et molekyl kan «sanse» antallet ekvivalente protoner (n) på karbonatomene bundet til karbonatomet det selv er bundet til, og resonanstoppen splittes i $n + 1$ komponenter. For eksempel vil et proton med en ekvivalent nabo splittes i to topper som sammen utgjør en dublett. Signal splittet i tre kalles triplerter, signal splittet i fire kalles kvartetter osv., og disse er alle multiplerter. Signal fra protoner uten naboer splittes ikke og kalles singletter. Spinn-spinn splitting gir dermed informasjon om hvor mange hydrogen som er ved siden av hver type av de ulike hydrogenene som gir en absorpsjonstopp. Man sier at ulike protoner eller kjemiske miljø i en forbindelse som kan sanse hverandre, er koblet til hverandre. Avstanden mellom de ulike toppene i en multiplert kalles koblingskonstanten J . Koblingskonstanten er et mål på hvor sterkt en atomkjerne påvirkes av spinnstilstanden til dens naboer og oppgis i Hertz (Hz). To hydrogenatomer på karbonatomer koblet til hverandre har en interaksjon over tre bindingslengder og dette angis ved 3J . Dette er den vanligste koblingen man observerer i NMR-spekter og har typisk en verdi mellom seks og åtte Hz. Koblingskonstanten for to ulike kjemiske miljø som interagerer med hverandre og gir splitting av signalene, må være den samme. I likhet med spinn-spinn splitting kan koblingskonstanten gi viktig strukturell informasjon (Pavia et al., 2009).

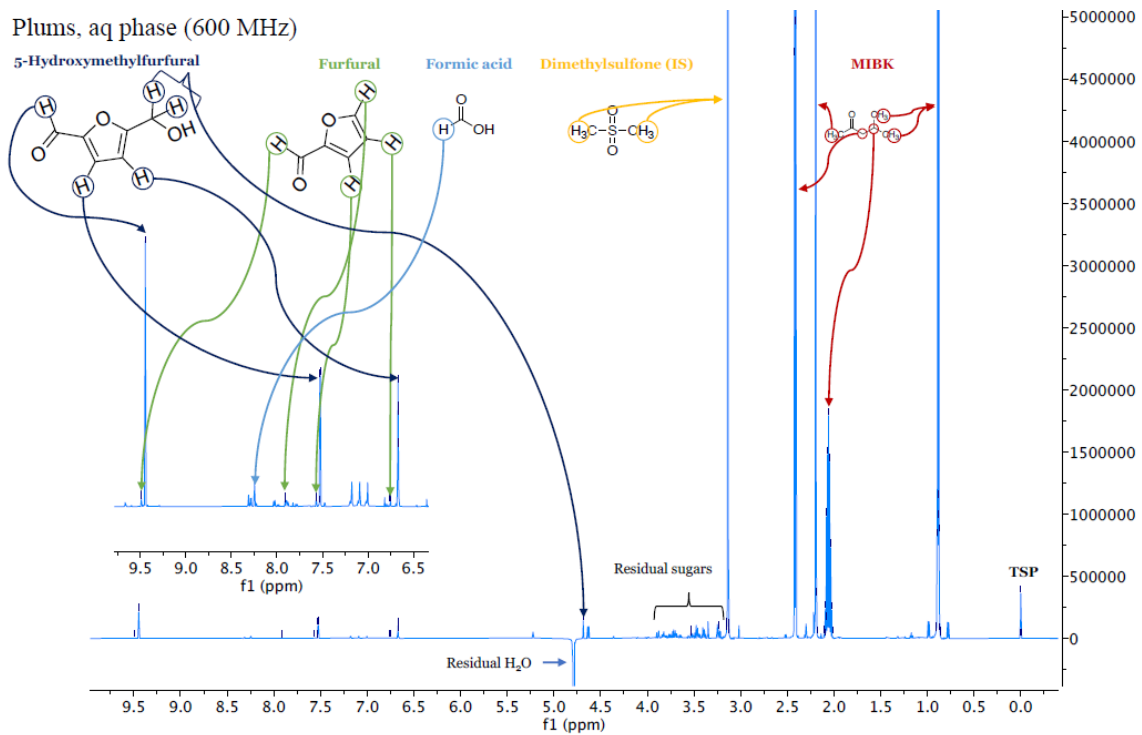
Ønskede produkt i dette masterprosjektet var FUR og hovedsakelig HMF, mens maursyre, eddiksyre og metanol ble identifisert i produktfasene som biprodukter. FUR og HMF har blitt identifisert og kvantifisert med qNMR i alle gjennomførte eksperimenter, mens mengden maursyre, eddiksyre og metanol har blitt identifisert og kvantifisert med qNMR i eksperimentene i forsøkssettene med sulfaminsyre som katalysator. Tabell 1 viser en oversikt over kjemiske skift, multiplisiteten og antall protoner som gir opphav til signalet for de kvantifiserte forbindelsene (Molnes, 2021). Identifiseringen av andre mulige biprodukt ble gjennomført ved å sammenligne ^1H -NMR-spekter av produktfasene med standardspekter tilgjengelig i forskningsgruppen, kjemiske skift for enkelte forbindelser (Fulmer et al., 2010; Gottlieb et al., 1997) og databasen Biological Magnetic Resonance Data Bank (BMRB) (Løhre et al., 2021). I kapittel 11.1 er standardspekter av FUR, HMF og mulige biprodukt, samt ^1H -NMR-spekter av substratet vedlagt.

Tabell 1: Kjemisk skift, multiplisitet og antall protoner for signal fra kvantifiserte forbindelser.

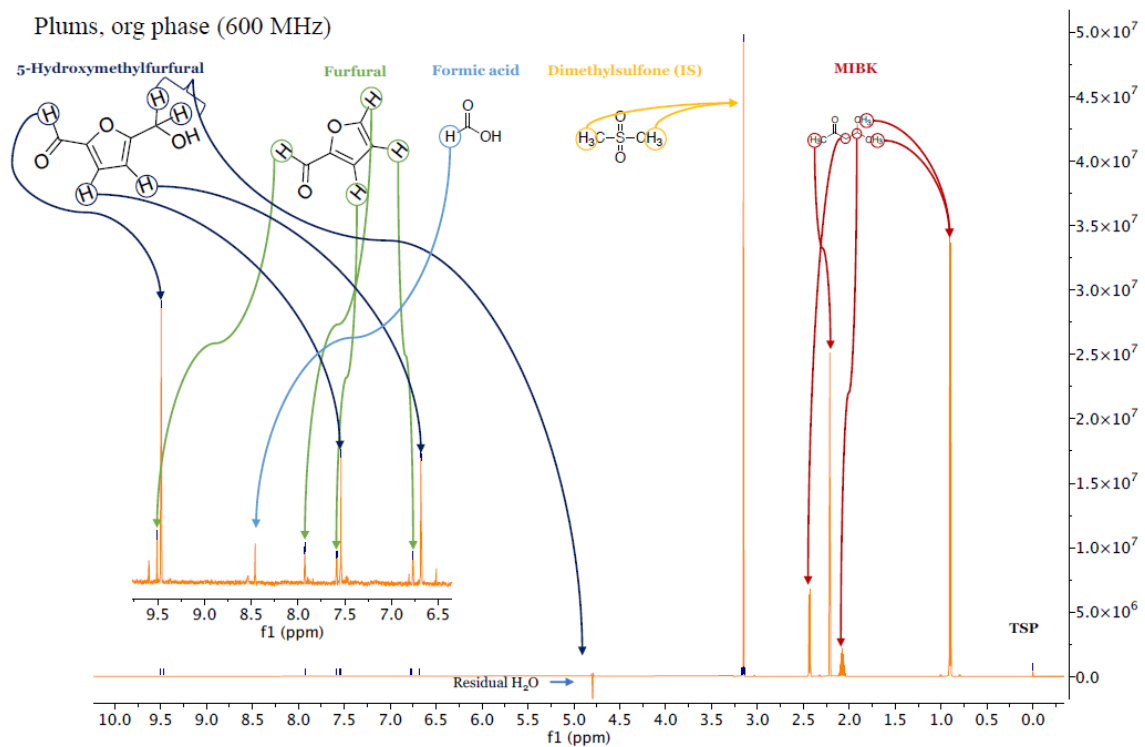
Forbindelse	Antall protoner	Kjemisk skift (ppm)	Multiplisitet
FUR	1H	6.77	dd
	1H	7.58	dd
	1H	7.92	m
	1H	9.50	d
HMF	2H*	4.70	s
	1H	6.68	d
	1H	7.54	d
	1H	9.46	s
Maursyre	1H	8.46/8.27	s
Metanol	3H	3.37	s
Eddiksyre	3H	1.93	s

*Signalet på 4.70 ppm fra HMF benyttes ikke i kvantifiseringen da det ligger for nærme signal fra vannrester i prøven som igjen påvirker integralet av toppen. s = singlett, d = dublett, dd = dobbel dublett, m = multipllett.

Figur 9 og 10 er ^1H -NMR-spekter av eksperiment gjennomført av Molnes (2021) med plommer som substrat, for henholdsvis vannfase og ekstrahert organisk fase. Signal fra de ønskede forbindelsene, FUR og HMF, løsemiddel (MIBK) og indre standard (dimetylsulfon) er merket i spektrene (samt maursyre som biprodukt). Under identifiseringen av mulige biprodukt har de mest tydelige og gjengående toppene i tillegg til maursyre, og utenom de fra FUR, HMF, MIBK og dimetylsulfon, blitt undersøkt videre i identifiseringsarbeidet.



Figur 9: ^1H -NMR-spekter av vannfase fra eksperiment med plomme som substrat. Gjengitt med tillatelse av Molnes (2021).



Figur 10: ^1H -NMR-spekter av ekstrahert organisk fase fra eksperiment med plomme som substrat. Gjengitt med tillatelse av Molnes (2021).

4.2 Eksperimentelt design

Eksperimentelt design er et verktøy benyttet for å planlegge forsøkssett og analysere resultatene (for eksempel utbytte eller selektivitet) ved statistiske målinger. Et eksperimentelt design vil blant annet kunne gi informasjon om en endring av reaksjonsbetingelser vil ha en signifikant påvirkning på resultatene. Det vil kunne optimere reaksjonsbetingelsene og forbedre resultatene ved å forutsi passende reaksjonsbetingelser, og kutte ned på antall eksperiment som må gjennomføres for at man skal få nok informasjon om forsøkssettet. Ved et eksperimentelt design vil en eller flere responser i form av målbare resultater kunne påvirkes av x -antall variabler eller faktorer ved å variere verdiene/innstillingene for disse. Hvis flere variabler varieres samtidig kalles det et multivariat design, og en multivariat analyse vil kunne gi informasjon om hvordan disse faktorene påvirker resultatene og hvilke kombinasjoner av de ulike faktorinnstillingene som gir best mulig resultat. To eller flere variabler burde ikke endres i samme retning i løpet av forsøkssettet. Slike forsøkssett kan designes ved faktorielt design eller redusert faktorielt design (RFD).

I et faktorielt design undersøkes alle faktorer og faktoriterasjoner og deres påvirkning på responsene. Hvis k variabler undersøkes på n forskjellige nivåer vil forsøkssettet bestå av n^k eksperimenter. Eksperimentelle faktorer som kan påvirke resultatene og settes til forhåndsbestemte verdier eller nivåer kalles uavhengige variabler, X_i (X er verdien av variabelen « i » i et eksperiment). Uavhengige variabler kan være kontinuerlig (kvantitativ) eller diskret (kvalitativ). Kontinuerlige variabler er for eksempel temperatur, konsentrasjon eller tid og kan justeres til hvilken som helst verdi innen dens rekkevidde. Diskrete variabler er for eksempel type katalysator eller type utstyr og har en diskontinuerlig variasjon. Hvis variablene har to ulike nivåer deles de inn i lave og høye verdier, angitt av -1 og $+1$. Det skal også gjennomføres minst to forsøk med medianverdien mellom den lave og høye verdien, såkalte senterpunktforsøk (CP) angitt av 0 . Gjennomføring av CP gjør det mulig å kalkulere eksperimentelle feil og konfidens intervaller. I tillegg minimerer det risikoen for å gå glipp av ikke-lineære forhold midt i intervallet. For å redusere antall nødvendige eksperimenter i et forsøkssett kan man gjennomføre et RFD. Da en ofte kan se vekk fra variabeliterasjoner over andregrads vil et RFD ha n^{k-p} eksperimenter. Antall nivå for variablene og verdier for disse nivåene avhenger av det eksperimentelle domenet. Kontinuerlige variabler har spesifiserte verdier for en nedre og øvre grense av variasjon, mens for diskrete variabler blir type katalysator, utstyr og lignende spesifisert. Det eksperimentelle domenet er et eksperimentelt område begrenset av en øvre og nedre grense for variablene. Det eksperimentelle domenet

burde defineres ut ifra hva man antar er rimelige verdier å undersøke. For initierende screeninger burde det eksperimentelle domenet være vidt nok for å maksimere ekstrahert informasjon fra et minimum antall forsøk. Etter variablene med mest innflytelse på resultatene har blitt identifisert kan en videre optimere reaksjonsbetingelsene ved å følge responsoverflaten til det eksperimentelle domenet/undersøkte området (Carlson, 2000).

4.2.1 Prinsipalkomponent analyse

Prinsipalkomponent analyse (PCA) er trolig en av de mest populære statistiske metodene innen multivariat design, og benyttes både i kjemometri og andre fagområder. En PCA ekstraherer den viktigste informasjonen fra et datasett og komprimerer datasettet ved å kun ta vare på denne viktige informasjonen. PCA forenkler datasettet og analyserer strukturen av observasjonene og variablene. For å oppnå dette vil en PCA danne nye variabler eller komponenter, kalt prinsipale komponenter ved en lineær kombinasjon av de originale variablene. Den første komponenten skal ha størst mulig varians og forklarer eller ekstraherer den største delen av datasettet. Den andre komponenten er ortogonal til den første komponenten, og skal forklare mest mulig resterende varians. Hvis det er nødvendig med flere komponenter blir disse beregnet på samme måte. Verdiene for de nye variablene dannet fra observasjonene kalles «factor scores», disse kan geometrisk tolkes som projeksjoner av observasjonene på prinsipalkomponentene. Hvor viktig en komponent er reflekteres av hvor stor andel av den totale variansen som forklares av komponenten (Abdi & Williams, 2010).

Prinsipalkomponentene kan benyttes for å danne et fler-dimensjonalt plott, to-dimensjonalt biplot dersom en har to prinsipalkomponenter. Et slikt biplot kombinerer prinsipalkomponent scorene for alle eksperimentene, ladningene til variablene og målte responser. Hvor viktig en gitt variabel er på en komponent er proporsjonalt med hvor langt den ligger fra origo i plottet. Altså vil de mest signifikante variablene ligge lengst vekk fra origo. Et biplot vil også kunne si noe om hvordan de ulike eksperimentene, variablene og responsene korrelerer med hverandre. Hvordan disse korrelerer er styrt av cosinus av vinkelen mellom de ulike. Hvis vinkelen mellom to punkter er 90° vil det ikke være noe korrelasjon mellom de to da $\cos(90^\circ) = 0$. Dersom vinkelen mellom to punkter er $< 90^\circ$ vil cosinus av vinkelen være mellom 0 og 1 og punktene er positivt korrelert. I motsatt tilfelle hvor vinkelen er $> 90^\circ$ vil de to punktene være antikorrelert da cosinus av vinkelen er mellom -1 og 0. Jo likere to eksperiment, variabler, eller responser er jo nærmere hverandre ligger de i plottet (Molnes, 2021).

4.2.2 «Partial least squares» metode

«Partial least squares» (PLS) er en metode for å konstruere prediktive modeller når en har flere, kollineære faktorer. Hovedfokuset for en PLS er å predikere responser, og ikke nødvendigvis å prøve å forstå relasjonene mellom variablene som en PCA gjør. Dermed vil PLS kunne være, og har vært et nyttig verktøy for prediksjon innen kjemometri. En PLS ekstraherer latente faktorer som skal gjøre rede for så mye faktorvariasjon som mulig og modellere responsene (Tobias, 1995).

For en matrise som inneholder faktorer (X-blokk) og en annen matrise med responser (Y-blokk) vil PLS danne en modell i form av en lineær regresjon for å beskrive forholdet mellom de to matrisene. Altså vil input data i X-blokken kunne brukes til å predikere output data som responser, i Y-blokken. PLS kan derfor benyttes for å finne de optimale faktorinnstillingene i X-blokken som gir best mulig responser i Y-blokken. Resultatene fra PLS kan fremstilles grafisk hvor en kan hente ut korrelasjonskoeffisienten, R , for modellen. En god modell for å beskrive systemet vil ha en R -verdi tilnærmet 1 (Carlson & Carlson, 2005). Man kan også se på verdien av kvadratet av korrelasjonskoeffisienten, R^2 , for å vurdere hvor god en modell er. Den kvadrerte korrelasjonskoeffisienten kan i likhet med R ha verdier mellom 0 og 1, og jo nærmere 1 jo bedre er modellen. R^2 forteller hvor mye av den observerte variansen som forklares av modellen (Harris, 2016). Hvor høy R eller R^2 må være for at modellen kan klassifiseres som god, varierer innenfor ulike fagområder og avhenger av dataen som analyseres. I dette masterprosjektet blir en modell klassifisert som god med en R -verdi over 0.95, mens en modell klassifiseres som moderat for R -verdier mellom 0.85 og 0.95. PLS gjør det også mulig å identifisere de vektete korrelasjonskoeffisientene og dermed beskrive den relative viktigheten av hver faktor for en gitt respons (Carlson & Carlson, 2005). Hvis en inkluderer andreordens interaksjoner mellom faktorene, vil den matematiske representasjonen av modellen være følgende:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k + b_{ij}x_ix_j \quad (1)$$

Her er y den avhengige variabelen, som i dette prosjektet er utbyttet av FUR og HMF, b_0 er konstant, $b_1 - b_k$ er vektete regresjonskoeffisienter for hovedfaktorene, b_{ij} er koeffisienten til andreordens interaksjoner mellom variablene, og x en numerisk verdi for hver variabel (Molnes, 2021).

5. Masterprosjektets mål

Hovedmålet med dette masterprosjektet er å finne gode metoder for termokjemisk konvertering av fruktrester til plattformkjemikalier. På grunn av den kjemiske sammensetningen av substratet som er plommer i dette prosjektet, og allerede gode etablerte metoder for produksjonen av FUR, er hovedfokuset produksjon av HMF. Med bakgrunn i bærekraftmål 7 (ref. kapittel 2.1) og etterspørsel for mer energieffektive prosesser har konvensjonell oppvarming blitt sammenlignet med MWAH. En stor andel av prosjektarbeidet gikk med til å få mikrobølgereaktoren, Ethos 1, operativ da instrumenteringen manglet tilknyttet teknisk personell ved UiB. Innføring i bruk var derfor en nødvendig prosess som inkluderte blant annet elektronisk veiledning fra eksternt teknisk servicepersonell, målrettet mot bruk i dette masterprosjektet. Med bakgrunn i bærekraftmål 12 (ref. kapittel 2.1) og etterspørsel for grønnere kjemi ble også to ulike typer katalysatorer sammenlignet, henholdsvis sulfaminsyre og svovelsyre. Plommer som substrat er lite forsket på, så en del av masterprosjektet har også gått til å kartlegge dannelsen av mulige biprodukt. Hovedmålet for masterprosjektet er delt opp i følgende delmål:

1. Dette masterprosjektet skal se på hvilke betingelser for temperatur og reaksjonstid som er optimale for termokjemisk konvertering av plommerester til høyverdige plattformkjemikalier, FUR og HMF, med hovedfokus på utbytte av HMF, dette både for konvensjonell oppvarming og MWAH. qNMR og eksperimentelt design benyttes som analyseverktøy.
2. Prosjektet skal se om den grønnere katalysatoren sulfaminsyre kan gi like gode eller eventuelt bedre utbytter av FUR og HMF enn svovelsyre, og dermed kunne erstatte den i industrielle prosesser og redusere miljøpåvirkningene.
3. Prosjektet skal sammenligne utbyttet av FUR og HMF for konvensjonell oppvarming og MWAH, og vurdere de termokjemiske konverteringsmetodene mot hverandre ved hjelp av eksperimentelt design. Dette med bakgrunn i Molnes (2021) sin master hvor han foreslår MWAH som en potensielt god konverteringsmetode for LCB til plattformkjemikalier.
4. Til slutt skal prosjektet initiere kartlegging av dannelsen av biprodukter under termokjemisk konvertering av plommerester og identifisere/kvantifisere disse ved hjelp av $^1\text{H-NMR}$.

6. Eksperimentelt

I dette prosjektet ble tre forskjellige forsøksdesign gjennomført for å sammenligne ulike konverteringsmetoder og katalysatorer, samt se på hvilke påvirkninger tid og temperatur kan ha på produktutbyttet. Forsøksseriene er faktoriale design med senterpunkt og lave og høye verdier for variablene, henholdsvis temperatur (°C), tid (min.), katalysator og konverteringsmetode.

6.1 Utstyr

Alle katalysatorer og løsemiddel er kjøpt hos Sigma-Aldrich og ble brukt uten videre bearbeiding (ref. tabell 2). Substratet (norske plommer) ble levert av Hardanger Fjordfrukt sesongen 2020 (lagret på frys). Mikrobølgereaktoren er av merket Milestone og modellen Ethos 1 (serienummer 130847), levert av Holger-Hartmann.

Tabell 2: Oversikt over kjemikalier benyttet i prosjektet.

Kjemikalie	Forkortelse	Kjemisk formel	Renhet (%)
Deuteriumoksid	D ₂ O	D ₂ O	99.9 % D w/0.05 vekt%
Metylisobutylketon	MIBK	C ₆ H ₁₂ O	≥ 99.5
Sulfaminsyre	SA	H ₃ NSO ₃	≥ 99
Svovelsyre	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	95.0-97.0

6.2 Bestemmelse av tørrmasse

For å kunne beregne utbytte av FUR og HMF i vektprosent basert på tørrmasse måtte den totale mengden fast stoff i biomassen bestemmes. For å bestemme tørrmassen ble prosedyren til Sluiter et al. (2008) tilpasset. Fem paralleller ble gjennomført, og konstant vekt er definert som ± 0,1 % endring i vektprosent etter en time kjøling.

Selvlagde aluminiumsskåler for veing måtte fortørkes til konstant vekt i tørkeskap på 105 ± 3°C. Skålene stod i ovnen i minst fire timer før de ble satt til kjøling i en eksikator. Hansker eller pinsett ble benyttet for å håndtere skålene. Skålene ble så veid til nærmeste 0.1 mg og vekten ble notert. Dette ble gjentatt til konstant vekt.

To plommer (uten stein) ble så most til puré i morter og det ble tilsatt 5 g prøve til aluminiums skålene. Skålene ble veid til nærmeste 0.1 mg og vekten ble notert. Skålene ble så plassert i varmeovn ved 105 ± 3°C i ett døgn, dette fordi prøvene inneholdt mye vann. Deretter ble de

kjølt ned til romtemperatur i en eksikator. Etter nedkjøling ble skålene veid til nærmeste 0.1 mg og vekten ble notert. Prosedyren ble gjentatt til konstant vekt og andel tørrmasse ble bestemt med ligning (2).

$$Tørrmasse \text{ i } \% = \frac{(m_{\text{aluminiumsskål+tørket prøve}} - m_{\text{aluminiumsskål}})}{m_{\text{tilsatt prøve}}} \times 100 \quad (2)$$

6.3 Konvensjonell oppvarming med sulfaminsyre som katalysator

Eksperimentene i dette forsøksdesignet ble gjennomført i en Series 4700, 316 Stainless steel batch Parr-reaktor (22mL) med en polyfenylen pakning. Tom reaktor med lokk ble veid før nøyaktig ca. 1.82g substrat (puré av plommer ved hjelp av morter) og 0.025g katalysator ble tilsatt. Deretter ble 2mL destillert vann og 4mL MIBK tilsatt reaktoren med autopipette (1mL – 5mL). Alt ble veid for å vite nøyaktig hvor mye som ble tilsatt. Reaktoren ble så lukket og veid før den virvles moderat for at reaktantene skal blande seg. Lukket reaktor ble deretter satt i ovn ved ønsket temperatur på 170°C – 190°C i 30 – 120 minutter. Temperaturen i ovnen sank litt når den ble åpnet for å sette reaktoren inn så tiden startet når temperaturen var nådd ønsket nivå igjen. Etter oppvarming i ovn og endt reaksjon ble nederste del av reaktoren satt umiddelbart i isbad (fortsatt lukket). Etter nedkjøling i om lag 45 minutter (omtrentlig romtemperatur for reaktoren nådd) ble reaktoren tørket og så veid for å oppdage eventuell lekkasje under reaksjonen. Reaktoren ble så åpnet og innholdet overført til en 20mL sprøyte med nylonfilter (0.45µm) ved hjelp av spatel og en engangs glasspipette. Væsken fra sprøyten gikk gjennom filteret og ble overført til en 10mL målesylinder. Spatel, pipette, sprøyte og filter ble veid før og etter overføring fra reaktor for å notere eventuelle tap. Organisk fase og vannfase ble så separert i to separate prøveglass. Prøveglassene var veid på forhånd og ble veid etter tilsatt produktfase før de ble satt i kjøleskap frem til opparbeiding av prøver til qNMR-analyse.

6.4 Konvensjonell oppvarming med svovelsyre som katalysator

Eksperimentene i dette forsøksdesignet ble gjennomført på samme måte som eksperimentene i forsøksdesignet med sulfaminsyre, men 0.025 g sulfaminsyre ble byttet ut med 14µL svovelsyre som katalysator. Sulfaminsyre ble tilsatt i krystallform og svovelsyre i væskeform så støkiometriske beregninger ble gjennomført for å oppnå samme konsentrasjon av de to katalysatorene i de to ulike forsøksdesignene. For å forenkle beregningene ble det antatt at tilsats av katalysator ikke endret volumet i reaktoren og at renheten var $\approx 100\%$ (95.0-97.0 %,

ref. tabell 2). Volumet av svovelsyre ble rundet opp fra 13.725 μ L til 14 μ L for å forenkle tilsats av katalysator i så små mengder. Disse ble tilsatt som to ganger 7 μ L med autopipette (1-10 μ L).

6.5 MWAH med sulfaminsyre som katalysator

Eksperimentene i dette forsøket ble gjennomført på samme måte som eksperimentene i forsøksdesignet med konvensjonell oppvarming og sulfaminsyre som katalysator, men den konvensjonelle oppvarmingen i ovn ble byttet ut med MWAH. Mikrobølgeraktoren var av typen Ethos 1 fra Milestone (levert av Holger-Hartman, serienummer 130847). I mikrobølgeraktoren foregikk reaksjonene i en teflonbombe (100mL) istedenfor i en Parr-reaktor, men prosedyren med veiing og lukking av bomben var lik prosedyren beskrevet i kapittel 6.3. I Ethos 1 kontrolleres temperaturen kontinuerlig ved hjelp av en termometer i en referansecelle. For hvert forsøk ble det derfor gjort klar to teflonbomber med substrat, katalysator og løsemiddel. Den ene ble brukt som referansecelle til temperaturkontroll og innholdet ble kastet etterpå, dette fordi det var en del tap fra åpningen til termometeren. Den andre teflonbomben har ikke en åpning til termometer og har derfor ikke det samme tapet. Innholdet i denne teflonbomben ble videre fase-separert og deretter analysert. Etter de fire komponentene var tilsatt teflonbombene ble de nedsenket i et beskyttelseskar som igjen ble skrudd fast i en beholder. Termometeren ble ført inn i referansecellen og beholderne satt inn på angitt plass i reaktoren. Deretter ble korrekt temperatur på 170°C – 190°C angitt i 10 – 60 minutter og programmet ble startet. Fremgangsmåten for å klargjøre prøvene til MWAH og hvordan man programmerer programmene til eksperimentene avhenger av hvilken type mikrobølgeraktor man benytter. I dette prosjektet ble instruksene fra brukermanualen til Ethos 1 benyttet, kombinert med et forslag fra «kokeboken» til den aktuelle reaktoren, ref. kapittel 11.2 (Milestone, u.å.). Da man ikke visste hvordan den selektive oppvarmingen ville gå med MWAH som termokjemisk konverteringsmetode ble det først gjennomført testforsøk med gradvis økning av mengde substrat og reaksjonsbetingelser. Det ble kun benyttet to teflonbomber under eksperimentene, så maksimal effekt ble satt til 500W og oppvarmingstid til 10 minutter etter anbefaling fra «kokeboken» (med mindre annet er oppgitt) (ref. kapittel 11.2).

6.6 Opparbeiding av prøver for qNMR – analyse

Opparbeiding av prøver for qNMR – analyse følger Løhre et al. (2021) sin prosedyre. Prøvene for analyse skal inneholde vannfase / ekstrahert organisk fase, 10 % deuteriumoksid (D_2O) og en indre standard (dimetylsulfon/ $DMSO_2$).

6.6.1 Tillaging av 20 % D_2O løsning

I eksperimentene i dette prosjektet ble en lagerløsning med 20 % (D_2O) benyttet. En 250mL løsning blir laget ved å tilsette 0.4448g av en dibasisk-dihydrat buffer av natriumfosfat ($\geq 99.0\%$ $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) til en volumetrisk flaske (0.010M i 250mL). Det tilsettes så 120mL destillert vann, og fosfatsaltet løses ved hjelp av en varmeplate og magnetrører. Deretter tilsettes 50mL D_2O med 0.05 vekt% TSP (3-(Trimethylsilyl)-propionic-2,2,3,3-d4syre) natriumsalt) og pH justeres til 7.4 ved å tilsette 1.0M HCl eller 1.0 M NaOH. Til slutt tilsettes ≈ 80 mL destillert vann for å oppnå 250mL løsning.

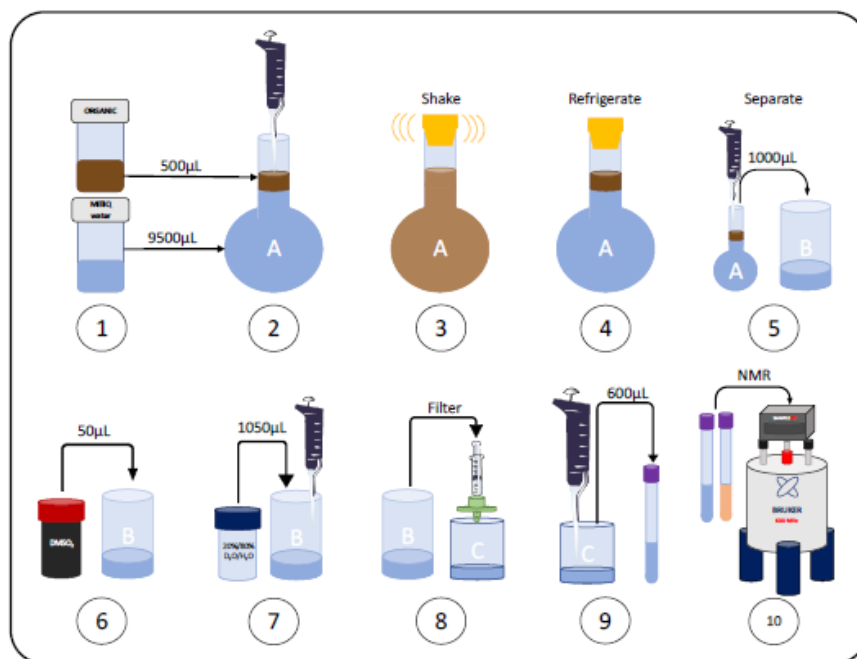
6.6.2 Indre standard

I eksperimentene ble også ferdig indre standard benyttet, men den ble tillaget ved å løse TraceCERT dimetylsulfon ($(CH_3)_2SO_2/DMSO_2$) i destillert vann til en konsentrasjon på 2.125M (Løhre et al., 2021).

6.6.3 Prøveoppbehandling

Prøveoppbehandling til qNMR-analyse benytter ekstrahert organisk fase (Løhre et al., 2021). Det ble derfor overført 500 μ L av den organiske produktfasen med autopipette til en forhåndsveid målekolbe (10mL). Målekolben ble så fylt med destillert vann til merket, ristet og veid før den ble satt i kjøleskap mens prøven for vannfase ble gjort klar. Molnes (2021) fant i sin master ut at tid i kjøleskapet for faseekstraksjon ikke hadde så stor effekt på utbyttet og at det derfor holdt å la målekolben stå i kjøleskap under prøveoppbehandling for vannfase. Vannfasen ble gjort klar for qNMR-analyse ved å overføre 1000 μ L til et forhåndsveid prøveglass med autopipette. Prøveglasset ble veid på nytt før 50 μ L indrestandard ble tilsatt, og deretter veid igjen. På dette stadiet er ønsket konsentrasjon av $DMSO_2$ 0.101 M (Løhre et al., 2021). I neste steg ble 1050 μ L av 20% D_2O løsning tilsatt for å oppnå et 1:1 volumforhold og 10% volum av D_2O i prøven. Prøveglasset ble så veid før selve prøven ble filtrert med et 0.2 μ m Pall Acrodisc nylonfilter. Til slutt ble 600 μ L av den filtrerte prøven overført med

autopipette til et rent NMR-rør på 5.0×103.5 mm og prøvene ble analysert med et Bruker BioSpin 600 MHz AVANCE NEO spektrometer utstyrt med en QCI CryoProbe. Prøvene ble analysert med ^1H 1D NOESY (noesygppr1d) ved en temperatur på 5°C og en spektralvidde på 30 ppm. Det ble tatt opp 10 skanninger, med to og 50 sekunders relaxeringstid. Spektrene med 50 sekunders relaxeringstid ble benyttet videre i qNMR (Løhre et al., 2021). Prøvene ble ikke pH justert da Molnes (2021) fant at pH hadde liten effekt på kjemiske skift og signal assosiert med FUR og HMF. MestReNova 14.2.0-26256 ble benyttet som programvare for alle NMR-spektre. Prosedyren ble gjentatt for ekstrahert organisk fase (ref. figur 11).



Figur 11: Stegvis prøveopparbeiding for q-NMR analyse av vannfase og organisk fase. Prøveopparbeiding for den organiske fasen starter ved steg (1), mens prøveopparbeiding for vannfasen starter ved steg (5) da den ikke trenger å ekstraheres. Figur gjengitt med tillatelse (Molnes, 2021).

qNMR gir konsentrasjon av FUR og HMF i mikromolar. De støkiometriske formlene (3) – (5) ble benyttet for å beregne utbyttet av FUR og HMF i vekt% i forhold til mengde substrat (tørrmasse).

$$n_{\text{produkt}} = c_{\text{produkt}} \times V_{\text{prøveglass}} \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$m_{\text{produkt}} = Mm_{\text{produkt}} \times n_{\text{produkt}} \quad (4)$$

$$\text{vekt}\%_{\text{produkt}} = \frac{m_{\text{produkt}}}{m_{\text{substrat}} \times 0.11} \times 100\% \quad (5)$$

7. Resultater og diskusjon

Prosedyren for bestemmelse av tørrmasse (med fem paralleller) ga en tørrmasse på tilnærmet 11%. Denne verdien har blitt brukt videre i resultatene for å regne ut utbytter basert på vekt% i forhold til tørrmassen av substratet. Utbyttene er oppgitt som totalt utbytte for vannfase og ekstrahert organisk fase.

Tabell 3: Bestemmelse av tørrmasse for de fem parallellene.

Parallell	Vekt før tørking (g)	Vekt etter tørking (g)	Andel tørrmasse (%)
1	5.1339	0.5551	10.81
2	5.0593	0.5613	11.09
3	5.1512	0.5588	10.85
4	5.0572	0.5614	11.10
5	5.1346	0.5708	11.12

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (6)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

$$\text{Konfidensintervall ved } t\text{-distribusjon} = \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{N}} \quad (8)$$

Det estimerte standardavviket, s , for bestemmelsen av tørrmasse ble beregnet med ligning (6) og (7). De fem parallellene (ref. tabell 3) gir et estimert standardavvik på $s = 0.15$. Da vi ikke vet det faktiske standardavviket og kun har et estimat fra et begrenset antall paralleller må en ta hensyn til at også estimatet av standardavviket er usikkert. Dermed benyttes t -distribusjon og ligning (8) for å finne konfidens intervallet ved 95% sikkerhet. Når $N = 5$ replikater og en skal finne konfidensintervallet ved 95% konfidensnivå er t -verdien 2.776 (Harris, 2016). Ligning (8) gir da konfidensintervallet 11.0 ± 0.2 % for andel tørrmasse i plommer. Det er også en del variasjon og usikkerhet i utbyttene av FUR og HMF fra replikatene i de ulike forsøkssettene. Antall signifikante siffer i de oppgitte utbyttene av FUR og HMF er derfor begrenset av dette. Se kapittel 7.6 for de estimerte standardavvikene for senterpunktforsøkene i de ulike forsøkssettene.

7.1 Konvensjonell oppvarming med sulfaminsyre som katalysator

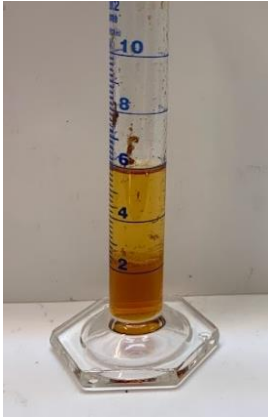
Det første forsøkssettet benyttet konvensjonell oppvarming som termokjemisk konverteringsmetode og sulfaminsyre som katalysator. Forsøkssettet er et redusert faktorielt design og består av fire forsøk med ulike kombinasjoner av lave og høye verdier for faktorene temperatur og tid, og tre senterpunkt. Utbytter av HMF er klart høyere enn det av FUR, ref. tabell 4. Senterpunktet CP2 med en temperatur på 190°C og en reaksjonstid på 75 minutter ga maksimalt utbytte av både HMF og FUR på henholdsvis 24 vekt% og 1.4 vekt%. Ellers ga eksperiment 2 med høy verdi for temperatur og lav verdi for reaksjonstid nestbest utbytte av FUR på 1.2 vekt%, og eksperiment 3 med lav verdi for temperatur og høy verdi for reaksjonstid nestbest utbytte av HMF på 22 vekt%. Eksperiment 4 med høye verdier for begge faktorene ga lavest utbytte av HMF på 3.8 vekt%, mens eksperiment 1 med lave verdier for begge faktorene ga lavest utbytte av FUR på 0.23 vekt%. Fargen på den organiske fasen (øverste fase) fra eksperiment 4 er nokså mørk (ref. figur 12), dette tyder på at både FUR og HMF kan ha reagert videre til huminer som igjen minker produktutbyttet (Rasmussen et al., 2014; Weingarten et al., 2010). Wang et al. (2020) rapporterer en del høyere utbytter av HMF på 52.6 mol%, men de har dog benyttet modellkomponenten cellulose som startmateriale og tillagingen av katalysatoren er en mer omstendelig prosess (ref. kapittel 2.3.2). De maksimale produktutbyttene, både av FUR og HMF, i dette masterprosjektet er en forbedring av de Molnes (2021) oppnådde fra plommerester i sitt masterprosjekt, på henholdsvis 0.45 vekt% og 11.93 vekt% (ref. kapittel 2.4). Disse utbyttene ble nådd ved en temperatur på 200 °C og en reaksjonstid på 90 minutter. Det ser derfor ut til at reaksjonsbetingelsene i dette masterprosjektet har vært en videre optimering av de benyttet av Molnes (2021). Da de laveste og høyeste verdiene for faktorene i dette prosjektet gir lavere utbytter enn kombinasjoner av dem og senterpunktene, ser det ut til at det eksperimentelle domenet inneholder gode verdier for å kunne forbedre produktutbyttene ytterligere med videre optimering.

CP2 avviker fra de to andre senterpunktene (CP1 og CP4) med det høye utbyttet av HMF, dette kan skyldes ulike faktorer. Puréen fra en plomme ble benyttet til hvert eksperiment, så dersom tørrmassen i plommen benyttet under eksperimentet CP2 er høyere enn 11% (som brukt under utregningene) kan det gi et falskt høyt utbytte basert på vekt% i forhold til tørrmasse. Plommen benyttet som substrat kan også ha hatt et annet sukkerinnhold og større andel av komponenter som kan konverteres til HMF. For å klargjøre plommerester til å tilsettes som substrat ble steinen fjernet og resten most til en puré med morter, men det var utfordrende å få en helt homogen og representativ prøve. Til ettertanke burde nok flere plommer blitt most til samme

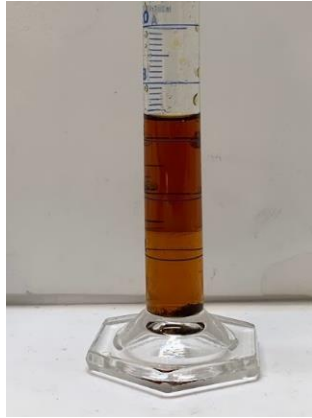
puré, og optimalt sett alle prøver blitt hentet ut fra denne batchen for å eliminere mest mulig tilfeldige forskjeller mellom substratene. Bruk av for eksempel en miksmaster istedenfor morter kunne nok også gjort prøvene mer homogene. Ellers er det ingen tydelige avvik mellom CP2 og de to andre senterpunktene, hverken i det eksperimentelle og prøveopparbeidingen eller i analysearbeidet. Det var litt ulik konsentrasjon av DMSO₂ (indre standard) i prøvene til de ulike senterpunktene, men dette blir tatt hensyn til under de kvantitative beregningene av utbyttene og burde ikke påvirke kvantifiseringen av HMF (Løhre et al., 2021).

Tabell 4: Reaksjonsbetingelser og utbytter av FUR og HMF fra forsøkssett med konvensjonell oppvarming og sulfaminsyre som katalysator. Konsentrasjon av katalysator i vannfasen = 0.064M. Mengde substrat (tørrmasse) = 0.2g.

Eksperiment	Temperatur (°C)	Tid (min)	Y_{FUR} (vekt%)	Y_{HMF} (vekt%)
1 (--)	170	30	0.23	8.9
2 (+-)	210	30	1.2	18
3 (-+)	170	120	0.83	22
4(++)	210	120	0.59	3.8
CP1	190	75	1.1	17
CP2	190	75	1.4	24
CP4	190	75	0.85	17



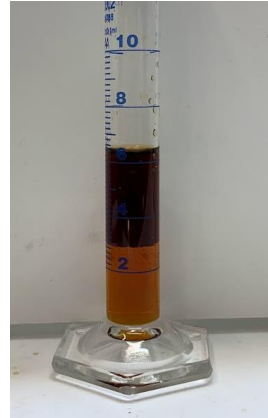
Eksp. 1



Eksp. 2



Eksp. 3



Eksp. 4



CP1



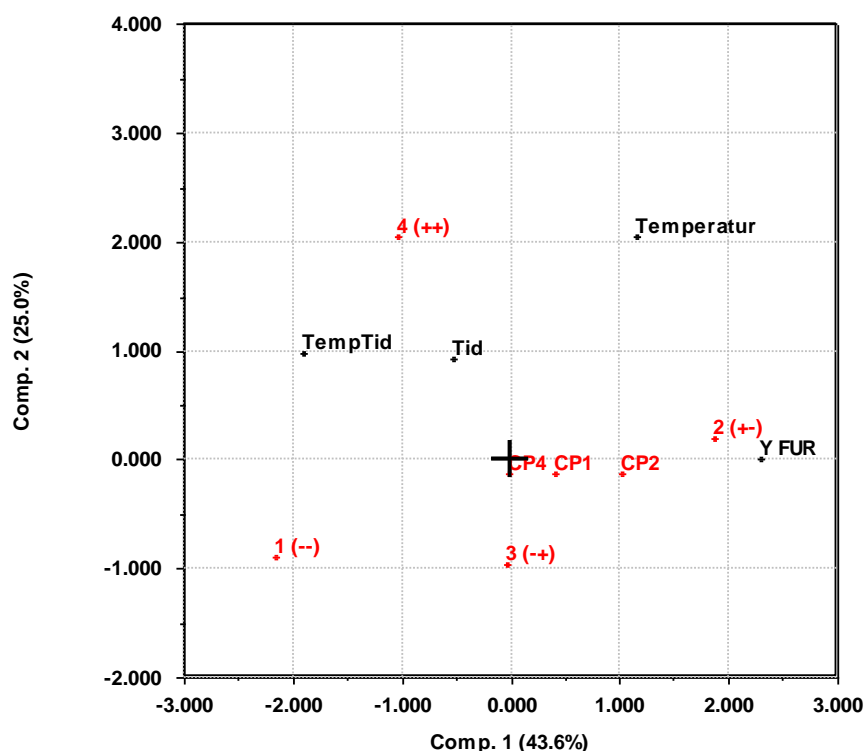
CP2



CP4

Figur 12: Vannfase (nederste lag) og organisk fase (øvertse lag) før fase-separasjon av eksperimentene i forsøkssettet med konvensjonell oppvarming og sulfaminsyre som katalysator.

7.1.1 FUR



Figur 13: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbytter av FUR fra det første forsøkssettet.

En PCA av forsøkssettet og responser for utbyttet av FUR (ref. figur 13) tyder på at FUR er korrelert med temperaturen og noe antikorrelert med reaksjonstiden, men tydelig antikorrelert til tofaktoren mellom temperatur og tid. Altså vil høyere verdier for temperaturen gi høyere utbytte, men vi ser fra tabell 4 at utbyttet synker igjen når også reaksjonstiden har den høyeste innstillingen. Når utbyttet er antikorrelert med tofaktoren mellom temperatur og reaksjonstid må en av variablene ha høy verdi (1) og en av variablene lav verdi (-1) for å gi best mulig utbytte av FUR. Dette samsvarer med tidligere funn om at utbyttet av FUR stiger med temperaturen (Sener et al., 2018), men vil etter hvert nå et maksimum dersom reaksjonsbetingelsene blir for harde (Choudhary et al., 2012). Eksperiment 2 (+-) og CP2 ga best utbytte av FUR, det er også disse som ligger nærmest Y_{FUR} i biplottet (ref. figur 13). En PLS av samme datasett som i figur 13 gir følgende modell for utbyttet av FUR:

$$Y_{FUR} = -1.546 + 0.372 Temp - 0.174 Tid - 0.621 TempTid \quad (9)$$

Vi ser av modell (9) at tofaktoren TempTid er den mest signifikante variabelen med tanke på utbyttet av FUR, etterfulgt av reaksjonstemperaturen. Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.744$ ($R^2 = 0.554$). Altså er modellen ikke særlig god (ref. kapittel 4.2.2), og den klarer ikke å predikere responsen (utbyttet av FUR) med de tilgjengelige dataene. Vi ser også av

prinsipalkomponent analysen (ref. figur 13) at de to komponentene kun klarer å forklare 68.6% av den totale variansen. Modellen og den forklarte variansen kan forbedres ved å identifisere mulige utliggere. Dersom eksperiment 4 fjernes fra datasettet får utbyttet av FUR følgende modell:

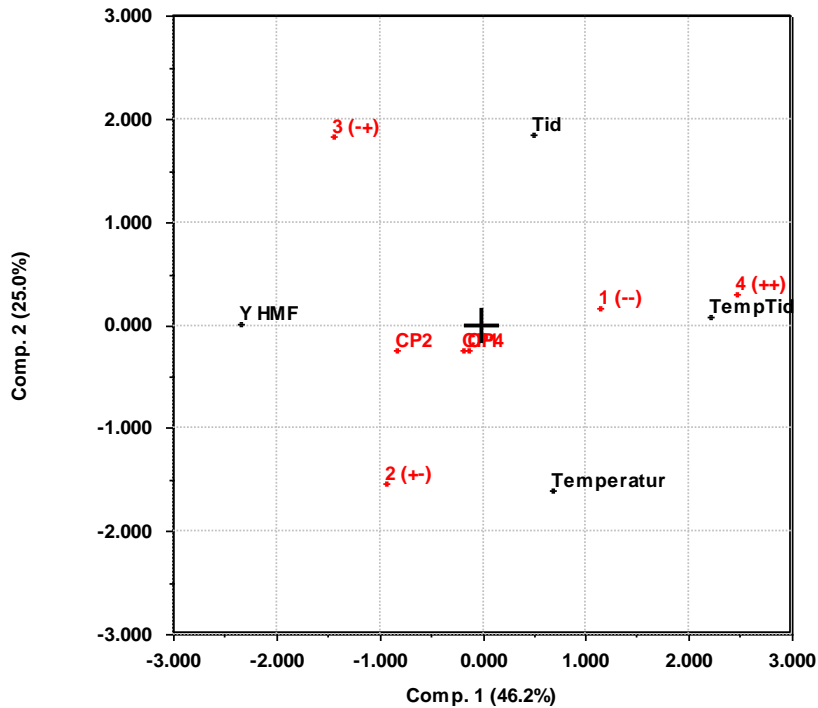
$$Y_{FUR} = -24.95 + 1.805 \text{ Temp} + 1.436 \text{ Tid} + 0.920 \text{ TempTid} \quad (10)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.892$ ($R^2 = 0.796$). Modellen har blitt forbedret ved å klassifisere eksperiment 4 som en utligger, og anses som en moderat (ref. kapittel 4.2.2) modell for å predikere utbytter av FUR, men korrelasjonskoeffisienten er fortsatt under 1. Utbyttet av FUR ser nå ut til å være sterkt korrelert med høy temperatur og høy reaksjonstid, og i tillegg være korrelert med TempTid som i modell (9) var den mest signifikante faktoren og antikorrelert til utbyttet. Ved å fjerne eksperiment 4 med høye verdier for de to variablene og lavere utbytte av HMF blir ikke den negative trenden for utbyttet når både temperatur og tid har høye innstillinger oppdaget. Grunnet det høye utbyttet fra CP2 i forhold til CP1 og CP4 kan det også se ut til at CP2 er en mulig utligger. Dersom CP2 fjernes fra datasettet gir det følgende modell for utbyttet av FUR:

$$Y_{FUR} = -2.337 + 0.456 \text{ Temp} - 0.108 \text{ Tid} - 0.776 \text{ TempTid} \quad (11)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.911$ ($R^2 = 0.830$). Altså er modellen best når CP2 klassifiseres som en utligger. Det er fortsatt en positiv korrelasjon mellom utbyttet og reaksjonstiden, mens TempTid igjen er den mest signifikante faktoren og antikorrelert til utbyttet. Reaksjonstiden er noe antikorrelert til utbyttet, men har liten signifikans. Altså vil, ifølge modell (11), produktutbyttet av FUR bli høyest ved høye temperaturer og korte reaksjonstider.

7.1.2 HMF



Figur 14: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av HMF fra det første forsøkssettet.

En PCA av forsøkssettet og responser for utbyttet av HMF (ref. figur 14) tyder på at produktutbyttet av HMF er relativt antikorrelert med temperaturen og noe antikorrelert med reaksjonstiden. Det er derimot en tydelig antikorrelasjon mellom utbyttet av HMF og tofaktoren mellom temperatur og tid. Dermed ser det ut til at høyere temperaturer gir lavere utbyttet av HMF, mens reaksjonstiden ikke har så stor betydning med mindre de to variablene begge har lav eller høy verdi. Som i tilfellet for utbyttet av FUR (ref. kapittel 7.1.1), må enten temperaturen eller reaksjonstiden ha høy verdi og den andre lav verdi for å gi best mulig utbytte av HMF. Dette stemmer overens med Wang et al. (2020) sine funn om at en økning i reaksjonstemperaturen krevde kortere reaksjonstid for å få høyest mulig produktutbytte av HMF. Dette er ikke så rart når høye temperaturer favoriserer rehydrering av HMF til biprodukter, og mengden biprodukter stiger med reaksjonstiden (Wang et al., 2020). Eksperiment 3 (-+) og CP2 ga best utbytte av HMF og ligger nærmest Y_{HMF} i biplottet (ref. figur 14). Høye verdier for både temperatur og reaksjonstid (eksperiment 4) ga lavere utbytte enn lave verdier for de to faktorene (eksperiment 1). Det ser ut til at FUR tåler høye temperaturer bedre enn det HMF gjør (ref. tabell 4, figur 13 og figur 14), og HMF er mindre stabilt og har lettere for å reagere videre til for eksempel huminer (Shi et al., 2019). Ytterpunktene i det eksperimentelle domenet gir lavest utbyttet og det ser ut til at det undersøkte

området kan være en god start for videre optimering. PLS av datasettet gir følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 5.603 - 0.242 Temp - 0.176 Tid - 0.794 TempTid \quad (12)$$

Modell (12) viser at tofaktoren mellom temperatur og tid er den klart mest signifikante faktoren og antikorrelert til utbyttet av HMF. Også temperaturen og reaksjonstiden er antikorrelert med responsen, hvor reaksjonstiden er av minst betydning. Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.849$ ($R^2 = 0.720$), og modellen gir nokså dårlige prediksjoner (ref. kapittel 4.2.2) for utbyttet av HMF. PCA med to komponenter forklarer kun 71.2% av den totale variansen (ref. figur 14). I tillegg til CP2 kan både eksperiment 3 og 4 være mulige utliggere. Dersom eksperiment 4 klassifiseres som en utligger og fjernes fra datasettet får vi følgende modell for utbyttet:

$$Y_{HMF} = -19.42 + 1.395 Temp + 1.616 Tid + 0.703 TempTid \quad (13)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modell (13) er $R = 0.881$ ($R^2 = 0.776$) og modellen ser ut til å bedres, men ved å fjerne eksperimentet med lavest utbytte av HMF og høye verdier for variablene blir heller ikke nå den negative korrelasjonen mellom høye variabelinnstillinger og utbyttet oppdaget. Det ser derfor ikke ut til at det er riktig å klassifisere eksperiment 4 som en utligger. Dersom eksperiment 3 fjernes fra datasettet får en følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 17.03 - 1.454 Temp + 1.175 Tid - 1.956 TempTid \quad (14)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er nå $R = 0.939$ ($R^2 = 0.881$). Modellen har igjen blitt bedre ved å fjerne en mulig utligger, og vi nærmer oss en adekvat modell for å predikere utbyttene av HMF. Tofaktoren er igjen mest signifikant og reaksjonstiden er fortsatt korrelert med utbyttet. Dersom en prøver å forbedre modellen ved å fjerne CP2 får en følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 5.458 - 0.279 Temp - 0.120 Tid - 0.914 TempTid \quad (15)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.963$ ($R^2 = 0.928$) og modellen er nå nokså god (ref. kapittel 4.2.2) til å predikere utbytter av HMF. Det ser derfor ut til at det stemmer at utbyttet er antikorrelert til både temperaturen, reaksjonstiden og tofaktoren mellom dem, og tofaktoren er den klart mest signifikante faktoren. Når CP2 klassifiseres som en utligger er det eksperiment 3 som ga best produktutbytte av HMF på 22 vekt% (ref. tabell 4). Eksperiment 3 hadde lav temperatur og lang reaksjonstid, det motsatte av hva som er foreslått av Mittal et al. (2020) som

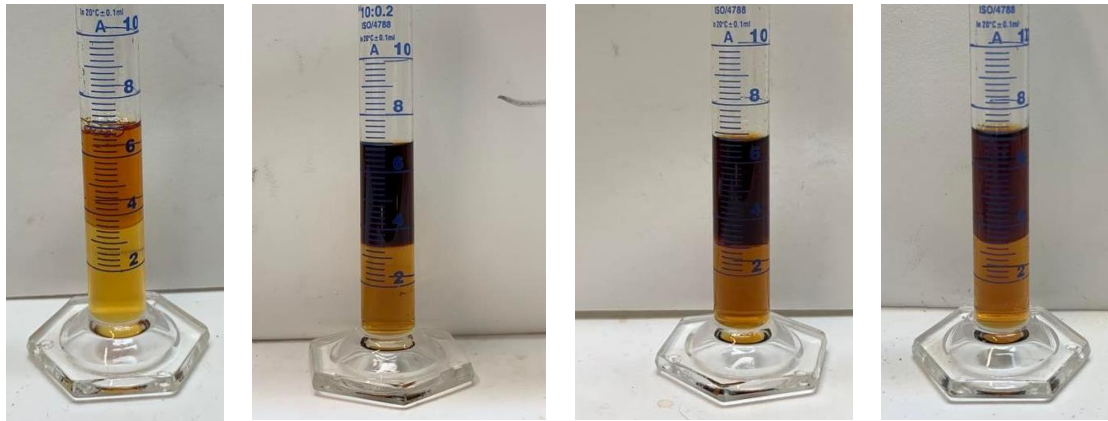
de beste betingelsene for produktutbyttet av HMF, nemlig høye temperaturer og kortere reaksjonstid. Eksperimentet med disse reaksjonsbetingelsene (eksperiment 2 (+-)) ga et produktutbytte av HMF på 18 vekt% (ref. tabell 4), og er også et nokså godt resultat. Både eksperiment 2 og 3 har en negativ verdi for tofaktoren TempTid, og ifølge modell (15) vil produktutbyttet av HMF bli best når temperaturen er lav og reaksjonstiden lang, eventuelt med høye temperaturer, men da med enda kortere reaksjonstider. Det må nevnes at det er en del usikkerhet i variablene og det burde gjennomføres flere eksperiment for å kunne videre validere de presenterte resultatene og antagelsene.

7.2 Konvensjonell oppvarming med svovelsyre som katalysator

Det andre forsøkssettet benyttet konvensjonell oppvarming som termokjemisk konverteringsmetode og svovelsyre som katalysator. Det er et lite forsøkssett på fire eksperiment som inkluderer eksperimentelle variabler på høyeste nivå, laveste nivå og senterpunkt fra forsøksserien med sulfaminsyre. Forsøkssettet ble hovedsakelig gjennomført for å kunne sammenligne sulfaminsyre og svovelsyre som katalysator i prosessen for selektiv dekomponering av fruktresten til plattformkjemikalier. Senterpunktene ga best utbytte av FUR (1.2 og 1.0 vekt%), mens eksperiment 8 med lave verdier for de to variablene ga best utbytte av HMF (10.14 vekt%) (ref. tabell 5). Eksperiment 7 med høye verdier for de to variablene ga lavest utbytte av HMF (0.09 vekt%). Den mørke fargen på den organiske fasen fra eksperiment 7 tyder på at det har blitt dannet en del huminer (ref. figur 15). Eksperiment 8 med lave verdier for temperatur og tid ga lavest utbytte av FUR (0.4 vekt%). Dette samsvarer med det første forsøkssettet hvor også høye verdier ga lavest utbytte av HMF og lave verdier lavest utbytte av FUR.

Tabell 5: Reaksjonsbetingelser og utbytter av FUR og HMF fra forsøkssett med konvensjonell oppvarming og svovelsyre som katalysator. Konsentrasjon av katalysator i vannfasen = 0.064M. Mengde substrat (tørrmasse) = 0.2g.

Eksperiment	Temperatur (°C)	Tid (min)	Y _{FUR} (vekt%)	Y _{HMF} (vekt%)
8 (--)	170	30	0.40	10
7 (++)	210	120	0.67	0.091
CP3	190	75	1.2	3.9
CP5	190	75	1.0	4.0



Eksp. 8

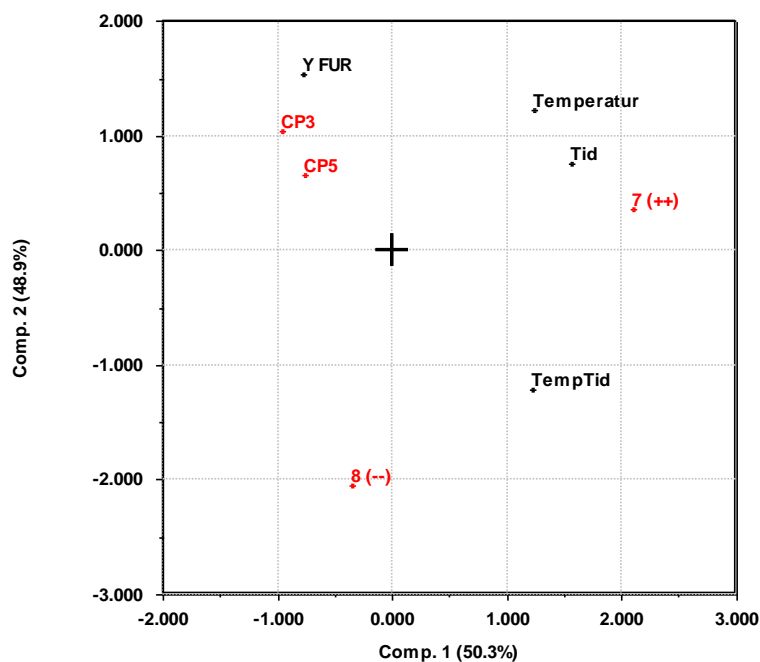
Eksp. 7

CP3

CP5

Figur 15: Vannfase (nederste lag) og organisk fase (øvertse lag) før fase-separasjon av eksperimentene i forsøkssettet med konvensjonell oppvarming og svovelsyre som katalysator.

7.2.1 FUR



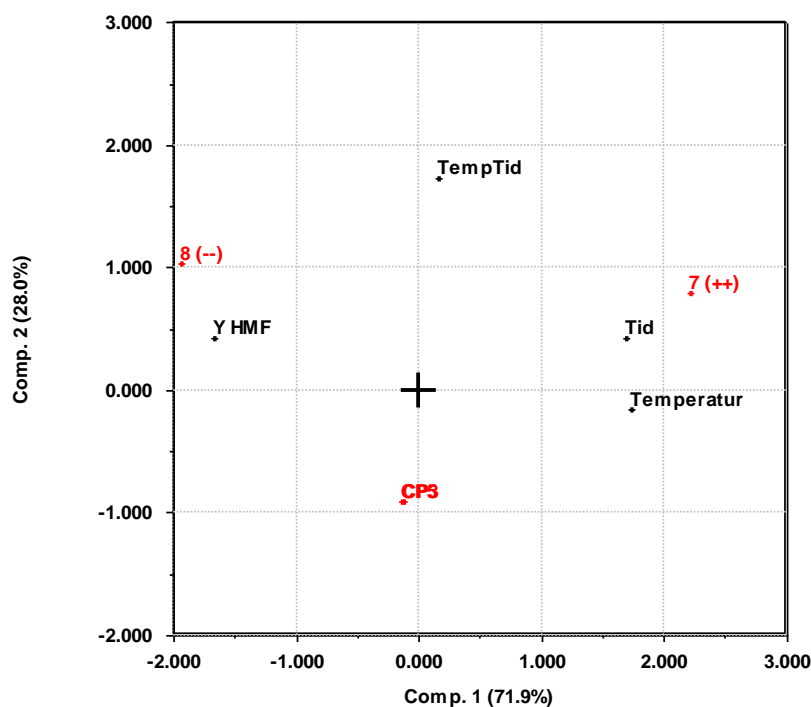
Figur 16: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av FUR fra det andre forsøkssettet.

Utbyttet av FUR er igjen antikorrelert med tofaktoren mellom temperatur og tid. Y_{FUR} er positivt korrelert med temperaturen og noe antikorrelert med reaksjonstiden (ref. figur 16). Senterpunktene, som ga det beste utbyttet av FUR, ligger nærmest responsen i biplottet. En PLS av datasettet gir følgende modell for utbyttet av FUR:

$$Y_{FUR} = -0.563 + 0.312 Temp - 0.011 Tid - 0.915 TempTid \quad (16)$$

Tofaktoren er den mest signifikante faktoren for utbyttet av FUR (ref. modell (16)). Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.967$ ($R^2 = 0.935$), altså er det en relativt god modell (ref. kapittel 4.2.2), men dette kan være tilfeldig da forsøkssettet inneholder et lite antall eksperimenter. I likhet med sulfaminsyre gir høye temperaturer, kortere reaksjonstider og en negativ verdi for tofaktoren maksimalt produktutbytte av FUR med svovelsyre som katalysator (ref. modell 16).

7.2.2 HMF



Figur 17: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av HMF fra det andre forsøkssettet.

Ekspiriment 8 med lave verdier for begge variablene ga best utbytte av HMF (ref. tabell 5), det er derfor ikke overraskende at PCA av datasettet tyder på at responsen er antikorrelert med temperatur og reaksjonstid (ref. figur 17). I motsetning til tidligere presenterte resultater ser det ut til at utbyttet av HMF er tilnærmet ikke korrelert, eller noe korrelert til tofaktoren TempTid. PLS gir følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 8.895 - 0.573 Temp - 0.439 Tid + 0.305 TempTid \quad (17)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 1.000$ ($R^2 = 1.000$), og modellen er så bra den kan bli. Men igjen, det er veldig få eksperimenter i forsøkssettet så den gode modellen kan være tilfeldig. På samme måte som for forsøkssettet med konvensjonell oppvarming og sulfaminsyre

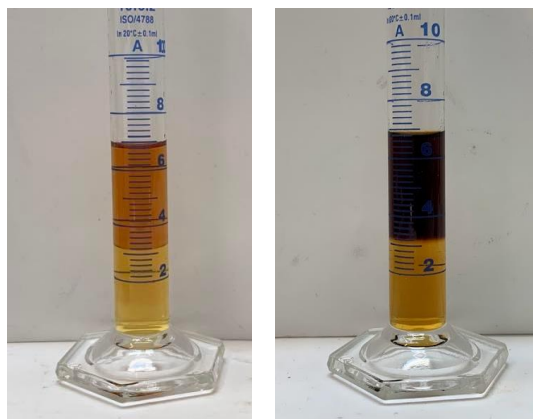
som katalysator, er det store usikkerheter i variablene. Men det ser ut til at svovelsyre ikke øker utbyttet i forhold til sulfaminsyre (ref. tabell 4 og 5), og faktisk gir en del lavere produktutbytte av HMF. Dette samsvarer med det ønskede reaksjonssystemet for den termokjemiske konverteringen av fruktresten til plattformkjemikalier (ref. kapittel 3 og 5).

7.2.3 Andre forsøk med konvensjonell oppvarming og svovelsyre som katalysator

Eksperiment 5 og 6 ble ekskludert fra datasettet og gjennomført på nytt da vekten var defekt og det trolig ble tilsatt for store og usikre mengder katalysator. Det var ikke problemer med vekten under eksperiment 8 og 7 (ref. tabell 5) og mengden katalysator tilsatt tilsvarer den i CP3 og CP5.

Tabell 6: Reaksjonsbetingelser og utbytter av FUR og HMF for eksperiment med konvensjonell oppvarming og svovelsyre som katalysator, men ikke ble inkludert i forsøkssettet. Mengde substrat (tørrmasse) = 0.2g.

Eksperiment	Temperatur (°C)	Tid (min)	Y _{FUR} (vekt%)	Y _{HMF} (vekt%)
5 (--)	170	30	0.56	6.1
6 (++)	210	120	0.81	0.19



Eksp. 5

Eksp. 6

Figur 18: Vannfase (nederste lag) og organisk fase (øvertse lag) før fase-separasjon av eksperimentene ekskludert fra forsøkssettet med konvensjonell oppvarming og svovelsyre som katalysator.

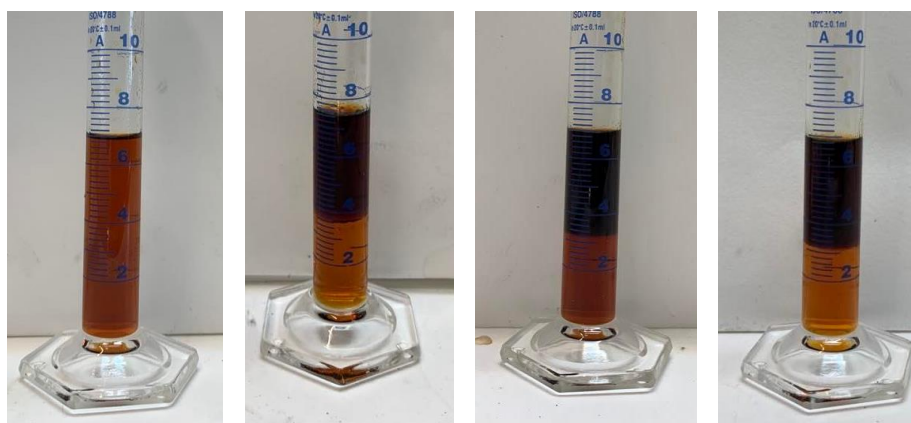
Høy temperatur og lang reaksjonstid (eksperiment 6) ga igjen lavt utbytte av HMF (ref. tabell 6), og fargen på den organiske fasen fra eksperimentet tyder på at det har blitt dannet en del huminer (ref. figur 18).

7.3 MWAH med sulfaminsyre som katalysator

I det tredje og siste forsøkssettet ble mikrobølgeassistert oppvarming (MWAH) benyttet som termokjemisk konverteringsmetode og sulfaminsyre som katalysator. Forsøkssettet er i likhet med det første forsøkssettet et redusert faktorielt design og består av fire forsøk med ulike kombinasjoner av lave og høye verdier for faktorene temperatur og tid, og tre senterpunkt. Utbyttet er, som i de andre forsøkssettene, betraktelig høyere av HMF enn FUR (ref. tabell 7). Noe som for så vidt er positivt da hovedfokuset i dette prosjektet er termokjemisk konvertering av fruktrester til HMF. Dette samsvarer også med komponentsammetningen av LCB i frukt, og tyder på at avfall fra frukt kan ha potensiale som råmateriale i produksjon av HMF (Xu et al., 2020). I likhet med det første forsøkssettet ga eksperimentet M5 med lav temperatur og lang reaksjonstid høyest produktutbytte av HMF på 19 vekt%. Eksperiment M6 med høy temperatur og kort reaksjonstid ga maksimalt utbytte av FUR på 1.3 vekt%. Eksperiment M7 med høye verdier for begge faktorene ga lavest utbytte av både FUR (0.41 vekt%) og HMF (0 vekt%). Faktisk ble det ikke oppdaget noe HMF ved qNMR av eksperiment M7 og det ser ut til at alt HMF som eventuelt har blitt dannet har reagert videre, enten ved rehydrering eller videre polymerisering (Hansen et al., 2009; Sweygens et al., 2020; Wang et al., 2020; Wrigstedt et al., 2016). Figur 19 viser at både organisk fase og vannfase fra eksperimentene er nokså mørke, da også i forhold til eksperimentene fra det første forsøkssettet (ref. figur 12) og det kan se ut til at det kan ha blitt dannet mer huminer i mikrobølgereaktoren. Reaksjonsbetingelsene, kombinasjonen av innstillinger for temperatur og tid, kan ha vært for harde for FUR og HMF. Tidligere gjennomførte studier med MWAH som termokjemisk konvertering (ref. kapittel 3.1) har gjerne benyttet noe lavere temperaturer og en del kortere reaksjonstider, eller høyere temperaturer med reaksjonstider ned til ett minutt (Guenic et al., 2015; Hansen et al., 2009; Mittal et al., 2020; Sun et al., 2015; Yang et al., 2017). For eksempel oppnådde Hansen et al. (2009) høyere utbytter av HMF, og maksimalt utbytte av HMF på 53% ble nådd ved en temperatur på 200 °C og en reaksjonstid på ett minutt. Hansen et al. (2009) benyttet riktignok modellkomponenten fruktose (27 vekt%) som startmateriale og HCl (0.01M) som katalysator (ref. kapittel 3.1), mens det i dette masterprosjektet har blitt benyttet substrat som råmateriale, og sulfaminsyre (0.064M) som katalysator. Med tanke på dette, og at forskningen på fruktrester som råmateriale er i startfasen, er resultatene lovende. Men videre optimering av reaksjonsbetingelsene er nødvendig for å bedre kunne plassere det eksperimentelle domenet, og MWAH sitt fulle potensiale som termokjemisk konvertering av fruktrester til plattformkjemikalier.

Tabell 7: Reaksjonsbetingelser og utbytter av FUR og HMF for forsøkssettet med MWAH og sulfaminsyre som katalysator. Konsentrasjon av katalysator i vannfasen = 0.064M. Mengde substrat (tørrmasse) = 0.2g.

Eksp. eksperiment	Temperatur (°C)	Tid (min)	Y _{FUR} (vekt%)	Y _{HMF} (vekt%)
M4 (--)	170	10	0.47	12
M5 (++)	170	60	0.95	19
M6 (+-)	210	10	1.3	12
M7 (++)	210	60	0.41	0
MCP1	190	35	1.1	12
MCP2	190	35	1.1	9.5
MCP3	190	35	0.80	8.0

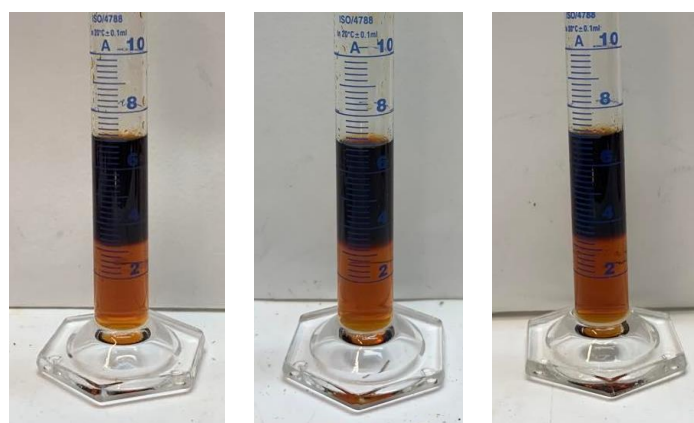


Eksp. M4

Eksp. M5

Eksp. M6

Eksp. M7



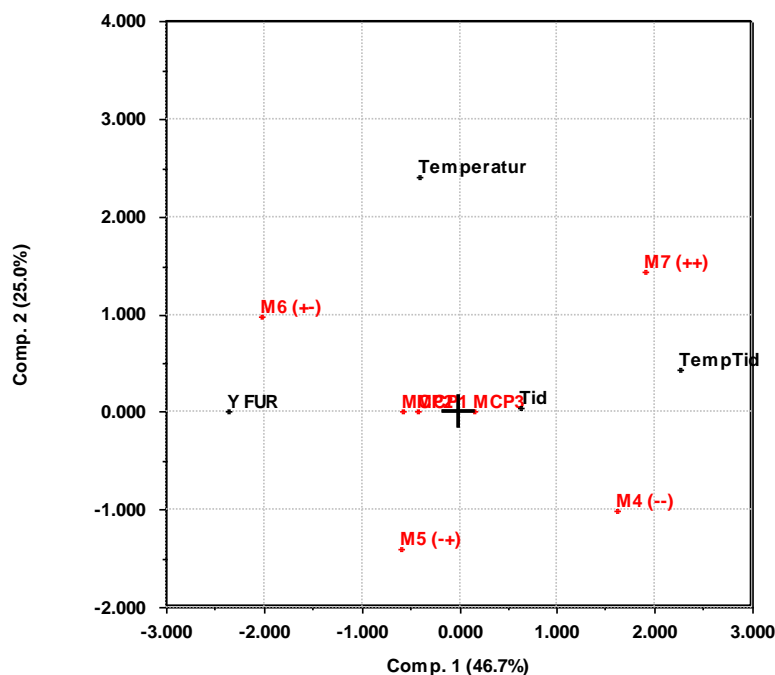
Eksp. MCP1

Eksp. MCP2

Eksp. MCP3

Figur 19: Vannfase (nederste lag) og organisk fase (øvertse lag) før faseseparasjon av eksperimentene fra forsøkssettet med MWAH og sulfaminsyre som katalysator.

7.3.1 FUR



Figur 20: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av FUR fra det tredje forsøkssettet.

PCA av datasettet (ref. figur 20) viser at utbyttet av FUR er antikorrelert med reaksjonstiden og tofaktor mellom temperatur og tid, og noe korrelert med reaksjonstemperaturen. Dette samsvarer med det maksimale utbyttet fra eksperiment M6 hvor reaksjonstiden var kort og temperaturen høy, som igjen gir negativ verdi for tofaktoren. Eksperiment M4-M7 er relativt spredt i biplotet, mens senterpunktene ligger nokså samlet ved origo (ref. figur 20), typisk for en prinsipalkomponentanalyse. PCA med to komponenter forklarer totalt 71.7% av variansen og det er noe informasjon fra datasettet som ikke blir gjort rede for. PLS av datasettet gir følgende modell for utbyttet av FUR:

$$Y_{FUR} = 1.269 + 0.152 Temp - 0.228 Tid - 0.825 TempTid \quad (18)$$

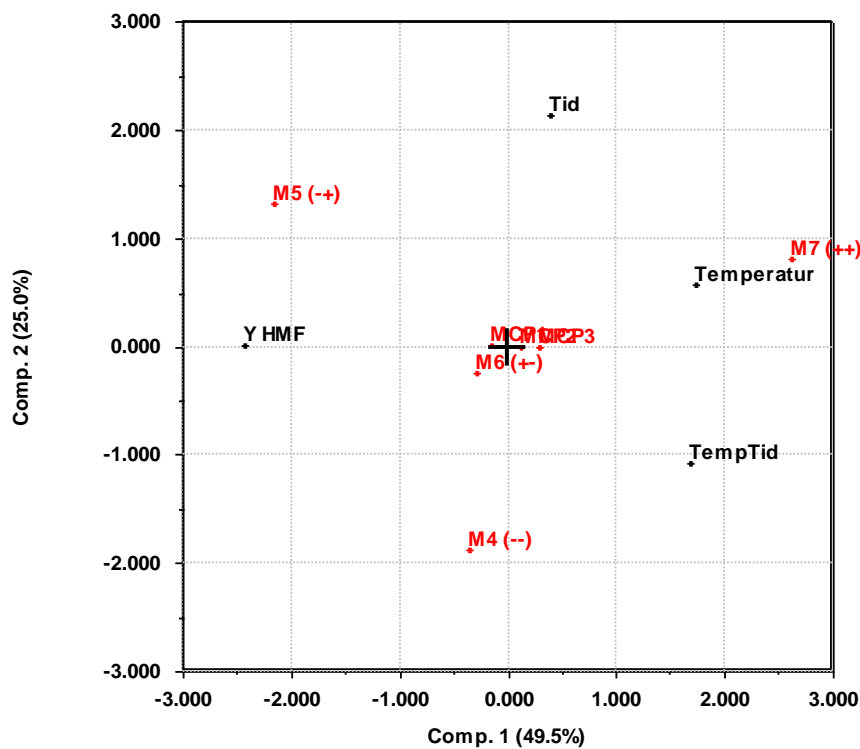
Tofaktoren mellom temperatur og tid er igjen den mest signifikante faktoren for utbyttet, etterfulgt av reaksjonstiden (ref. modell (18)). Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.869$ ($R^2 = 0.756$), og modellen har rom for forbedring. Dersom eksperiment M7 anses som en utligger og fjernes fra datasettet vil PLS gi følgende modell:

$$Y_{FUR} = -7.188 + 0.795 Temp + 0.387 Tid - 0.255 TempTid \quad (19)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modell (19) er $R = 0.918$ ($R^2 = 0.842$). Det er nå temperaturen som er den mest signifikante faktoren, mens tofaktoren har minst betydning på utbyttet. Ved å

klassifisere eksperiment M7 som en utligger får ikke den multivariate analysen med seg informasjonen om at høye verdier for de to variablene gir lavest utbytte av FUR, og selv om korrelasjonskoeffisienten er nærmere 1 for modell (19) enn modell (18) ser det ut til at modell (18) gir det bedre bildet på korrelasjonen mellom utbyttet og de ulike faktorene, samt signifikansen av de ulike faktorene. Også med MWAH som termokjemisk konvertering gir høye temperaturer, korte reaksjonstider og mest signifikant, en negativ verdi for tofaktoren TempTid, maksimalt utbytte av FUR (ref. modell 18).

7.3.2 HMF



Figur 21: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av HMF fra det tredje forsøkssettet.

PCA av eksperimentene (ref. figur 21) tyder på at utbyttet av HMF er antikorrelert med temperaturen og tofaktor mellom temperatur og tid, og til dels også antikorrelert med tiden. Eksperiment M6 (+-) ligner på senterpunktene og disse ligger realtvt samlet ved origo. Eksperimentene ved origo forklarer lite av variansen. De to komponentene forklarer til sammen 74.5% av variansen og det er noe informasjon i datasettet som ikke blir gjort rede for. PLS av datasettet gir følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 10.11 - 0.692 Temp - 0.156 Tid - 0.673 TempTid \quad (20)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.978$ ($R^2 = 0.957$), og modellen for utbyttet er nokså god (ref. kapittel 4.2.2). Dersom en prøver å fjerne eventuelle utliggerer får en faktisk dårligere modeller, og datasettet burde derfor inneholde alle syv eksperimentene. Dersom eksperiment M5 klassifiseres som en utligger vil det gi følgende modell:

$$Y_{HMF} = 10.77 - 0.635 \text{ Temp} - 0.347 \text{ Tid} - 0.612 \text{ TempTid} \quad (21)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.967$ ($R^2 = 0.935$) og modellen blir noe dårligere. Det samme gjelder dersom eksperiment M7 fjernes fra datasettet:

$$Y_{HMF} = 17.71 - 1.144 \text{ Temp} - 0.410 \text{ Tid} - 1.118 \text{ TempTid} \quad (22)$$

Modell (22) er også en relativt god modell (ref. kapittel 4.2.2), men har en enda lavere relasjonskoeffisient på $R = 0.954$ ($R^2 = 0.910$). Det er en del usikkerhet i variablene, men det ser ut til, både med bakgrunn i modell (20), (21) og (22), at utbyttet er antikorrelert med de tre faktorene. Signifikansen endrer seg litt, men modell (20), den beste modellen for utbyttet, tyder på at både temperaturen og tofaktoren har større signifikans enn reaksjonstiden. Ifølge modell (20) gir lave temperaturer og lang reaksjonstid, eller høye temperaturer og kort reaksjonstid maksimalt produktutbytte av HMF. I likhet som for den termokjemiske konverteringen i ovn, ser det ut til at det undersøkte området er et godt eksperimentelt domene for videre optimering med MWAH som konverteringsmetode. Dette fordi ytterpunktene i domenet gir lavere utbytter av HMF enn de i, og kombinasjoner av de, i domenet. Det ser ut til at konvensjonell oppvarming gir bedre produktutbytter enn MWAH (ref. tabell 4 og 7), men med tanke på bærekraftig utvikling og industrialisering av prosesser må en også ta hensyn til andre faktorer, som for eksempel energieffektivitet (Luo et al., 2019). Dette diskuteres nærmere i kapittel 7.5.

7.3.3 Testforsøk MWAH

I og med at mikrobølgereaktoren (Ethos 1) benyttet i prosjektet ikke var videre kjent for noe personell på instituttene (hverken Kjemisk Institutt eller Geologisk Institutt ved det Matematisk-Naturvitenskapelige Fakultet, UiB), og spesielt ikke i sammenheng med termokjemisk dekomponering av fruktresten, måtte det gjennomføres noen testforsøk for å se hvordan substratet «oppførte» seg. Tabell 8 viser en oversikt over testforsøkene og eksperiment M3 som ble ekskludert fra forsøkssettet da det hadde kortere oppvarmingstid enn eksperimentene i tabell 7. Det viste seg at en oppvarmingstid på fem minutter var litt for kort for at reaktoren skulle rekke å nå de høyeste temperaturene når maks effekt var satt til 500W, som anbefalt i «kokeboken» til Ethos 1 (ref. kapittel 11.2). Derfor ble 10 minutter satt som

oppvarmingstid for eksperimentene i forsøkssettet. Det er riktignok ganske interessant at eksperiment M3 ga en del høyere utbytte av HMF (16 vekt%) (ref. tabell 8) i forhold til eksperiment M4 (12 vekt%) (ref. tabell 7) da den eneste tydelige forskjellen mellom de to eksperimentene er den kortere oppvarmingstiden for M3. Som i situasjonen med CP2, som også hadde et høyere utbytte enn sine replikater, kan det så klart også skyldes andre faktorer som for eksempel andel tørrmasse og sukkerinnhold. Men den raskere oppvarmingen gir mer energi over kortere tid, altså høyere effekt, og dette kan som nevnt i kapittel 2.3.3 være positivt for produktutbytte av HMF ved å minimere sidereaksjoner (Mittal et al., 2020). Det kunne vært interessant å se nærmere på hvordan oppvarmingstiden i kombinasjon med MWAH påvirker utbyttet av HMF, men det ble ikke sett nærmere på i dette prosjektet. Figur 22 og fargen på fasene fra eksperiment M3 kan tyde på at den korte reaksjonstiden kombinert med kortere oppvarmingstid ikke har gitt særlig mulighet for dannelse av huminer.

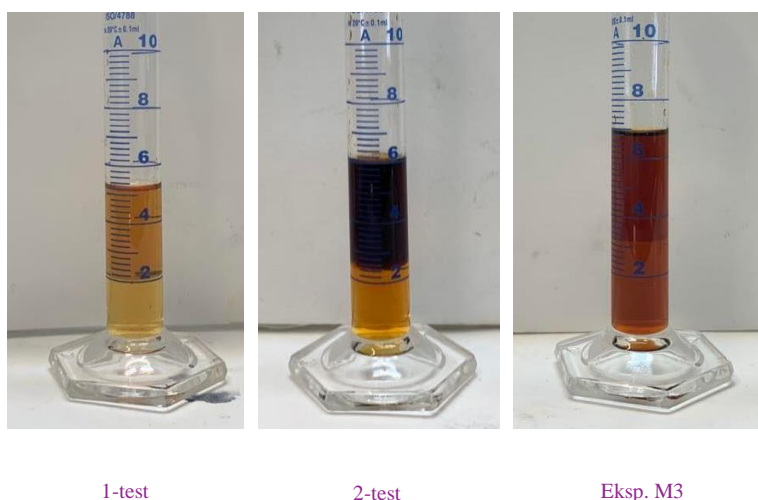
Tabell 8: Reaksjonsbetingelser og utbytter av FUR og HMF for testforsøk med MWAH og sulfaminsyre som katalysator. Konsentrasjon av katalysator i vannfasen = 0.064M.

Eksperiment	Temperatur (°C)	Tid (min)	Y _{FUR} (vekt%)	Y _{HMF} (vekt%)
1 – test (--)	170	10	0.27	11
2 – test (00)	190	35	1.1	10
M3 (--)	170	10	0.56	16

1-test: substratmengde = 0.5g (0.055g tørrmasse), oppvarmingstid = 10 minutter.

2-test: substratmengde = 1g (0.11g tørrmasse), oppvarmingstid = 10 minutter.

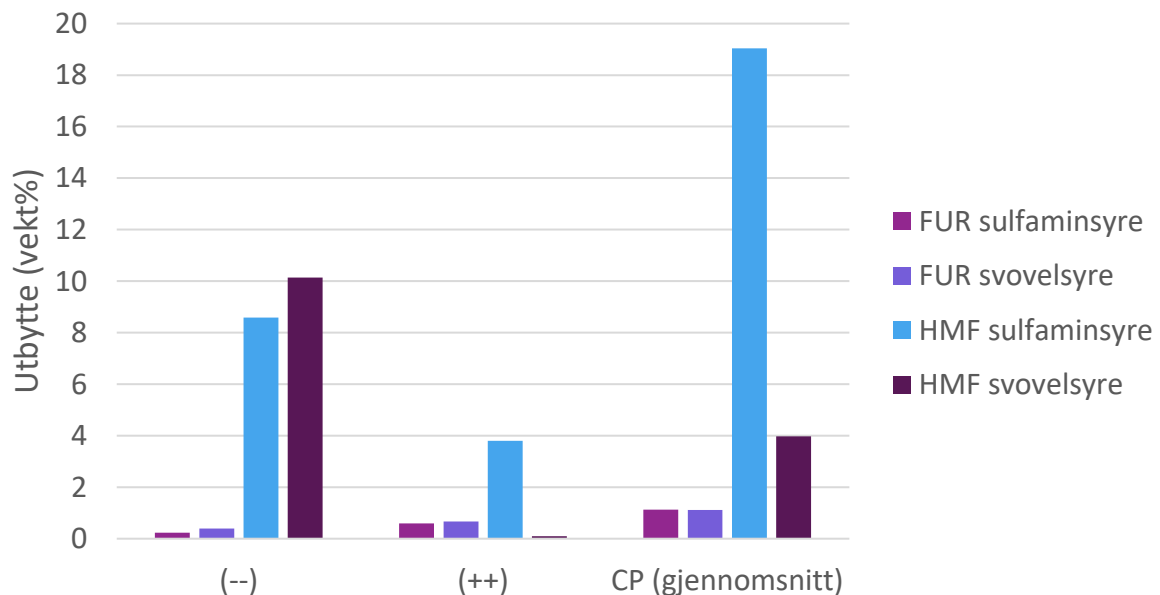
M3: substratmengde = 1.82g (0.2g tørrmasse), oppvarmingstid = 5 minutter.



Figur 22: Vannfase (nederste lag) og organisk fase (øvertse lag) før faseseparasjon av testforsøkene og eksperiment M3, med MWAH og sulfaminsyre som katalysator.

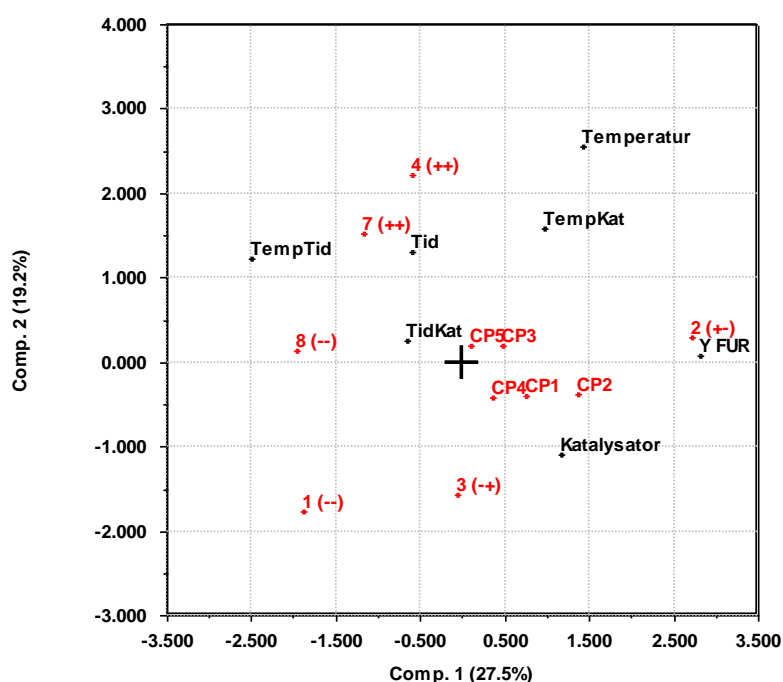
7.4 Sammenligning av katalysator

For å svare på oppgavens andre mål ble det gjennomført et lite forsøkssett med de samme betingelsene som i det første forsøkssettet, men den grønne katalysatoren sulfaminsyre ble byttet ut med den mer etablerte svovelsyren. Figur 23 viser en oversikt over utbyttene av FUR og HMF fra eksperimentene 1(--) og 4(++), fra forsøkssettet med sulfaminsyre som katalysator, og 8(--) og 7(++), fra forsøkssettet med svovelsyre som katalysator. Figuren viser også utbyttene fra senterpunktene CP1, CP2 og CP4 fra det første forsøkssettet, og CP3 og CP5 fra det andre forsøkssettet, representert ved gjennomsnittet av dem (se kapittel 7.6 for estimerte standardavvik for senterpunktforsøkene). For lave og høye verdier av temperatur og tid ga svovelsyre noe bedre utbytte av FUR, mens det for senterpunktene ser ut til at utbyttet ikke har blitt så påvirket av type katalysator. Det er større variasjoner i utbyttet av HMF for de ulike katalysatorene. For eksperimentene med høye innstillinger og senterpunktene ga sulfaminsyre klart best utbytte av HMF, mens for eksperimentene med lave verdier ga faktisk svovelsyre litt bedre utbytte av HMF (ref. figur 23). Det kan være mulig at svovelsyre som katalysator fører til at aktiveringsenergien overkommes raskere, men da også bidrar til raskere videre reagering av HMF og systemet kun tåler lavere temperaturer og kortere reaksjonstider enn det med sulfaminsyre.



Figur 23: Utbytte av FUR og HMF i vekt% fra eksperimenter med lave og høye verdier for temperatur og tid, samt et gjennomsnitt av senterpunktene fra det første og andre forsøkssettet (konvensjonell oppvarming).

7.4.1 FUR



Figur 24: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av FUR fra det første og andre forsøkssettet hvor konvensjonell oppvarming ble benyttet som termokjemisk konverteringsmetode. Sulfaminsyre har verdien +1 og svovelsyre verdien -1.

En PCA av de to forsøkssettene gjennomført med konvensjonell oppvarming tyder på at utbyttet av FUR er positivt korrelert med katalysatoren, altså at sulfaminsyre gir høyere utbytter (ref. figur 24). Men PCA med to komponenter forklarer kun 46.7% av variansen og vi går nok glipp av en del informasjon. PLS av det samme datasettet gir følgende modell for utbyttet av FUR:

$$Y_{FUR} = -5.920 + 0.967 Temp - 1.004 Tid - 0.157 Kat - 0.689 TempTid - 0.675 TempKat + 0.710 TidKat \quad (23)$$

Modell (23) har en korrelasjonskoeffisient $R = 0.858$ ($R^2 = 0.736$), og modellen har forbedringspotensiale. Eksperiment 2 kan muligens være en utligger, og dersom eksperimentet fjernes fra datasettet gir det følgende modell:

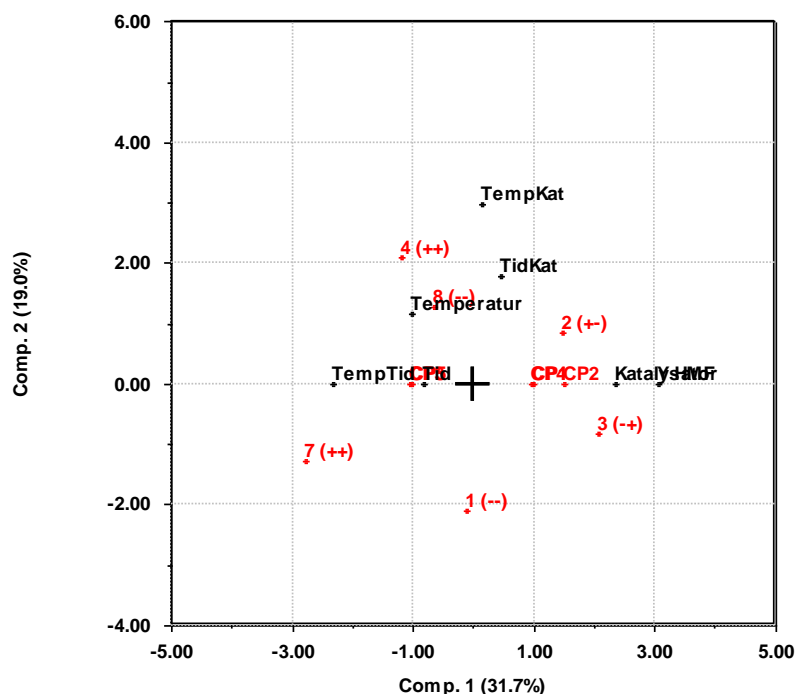
$$Y_{FUR} = -4.139 + 0.652 Temp - 0.403 Tid - 0.090 Kat - 1.025 TempTid + 0.233 TempKat - 0.187 TidKat \quad (24)$$

Modellen har korrelasjonskoeffisienten $R = 0.912$ ($R^2 = 0.831$), og har blitt forbedret ved å klassifisere eksperiment 2 som en utligger. Det har tidligere blitt diskutert at CP2 ga en del høyere utbytte enn CP1 og CP4 (ref. kapittel 7.1), spesielt av HMF, men også av FUR, og kan dermed se ut til å være en utligger. Dersom CP2 fjernes som objekt får vi følgende modell for utbyttet:

$$Y_{FUR} = -10.27 + 1.456 Temp - 1.237 Tid - 0.261 Kat - 0.721 TempTid - 0.989 TempKat + 1.046 TidKat \quad (25)$$

Ved å fjerne CP2 fra datasettet forbedres korrelasjonskoeffisienten til $R = 0.963$ ($R^2 = 0.928$), dette ser derfor ut til å være den beste modellen for utbyttet av FUR. Utbyttet er positivt korrelert med temperaturen og antikorrelert med reaksjonstiden, dette er også de mest signifikante faktorene. Utbyttet er også antikorrelert med tofaktorene TempTid og TempKat. Altså vil utbyttet av FUR, i følge modell (25), bli best mulig med høy reaksjonstemperatur kombinert med kort reaksjonstid eller svovelsyre (med verdi -1) som katalysator. Utbyttet er også sterkt korrelert med tofaktoren TidKat, det vil si at en kombinasjon av kort reaksjonstid og svovelsyre som katalysator eller en kombinasjon av lang reaksjonstid og sulfaminsyre som katalysator ser ut til å gi det beste utbyttet av FUR. Både temperatur, tid og tofaktorene er mer signifikant for utbyttet av FUR enn hvilken type katalysator som blir brukt i systemet (ref. modell (25)), men svovelsyre ser ut til å være den mest gunstige katalysatoren for produksjonen av FUR.

7.4.2 HMF



Figur 25: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av HMF fra det første og andre forsøkssettet hvor konvensjonell oppvarming ble benyttet som termokjemisk konverteringsmetode. Sulfaminsyre har verdien +1 og svovelsyre verdien -1.

En PCA av de to forsøkssettene med konvensjonell oppvarming (ref. figur 25) viser at utbyttet av HMF er sterkt korrelert med sulfaminsyre (med verdi +1) som katalysator. Utbyttet av HMF er fortsatt antikorrelert med tofaktoren TempTid, men PCA med to komponenter klarer kun å forklare 50.7% av den totale variansen. PLS av datasettet gir følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 4.480 - 0.204 Temp - 0.171 Tid + 0.538 Kat - 0.464 TempTid + 0.006 TempKat + 0.118 TidKat \quad (26)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.889$ ($R^2 = 0.791$), og modellen er ikke spesielt god, men moderat (ref. kapittel 4.2.2) til å predikere responsen (utbyttet av HMF) med de tilgjengelige dataene. CP2 har gått igjen som en mulig utligger, og PLS gir følgende modell dersom CP2 igjen fjernes fra datasettet:

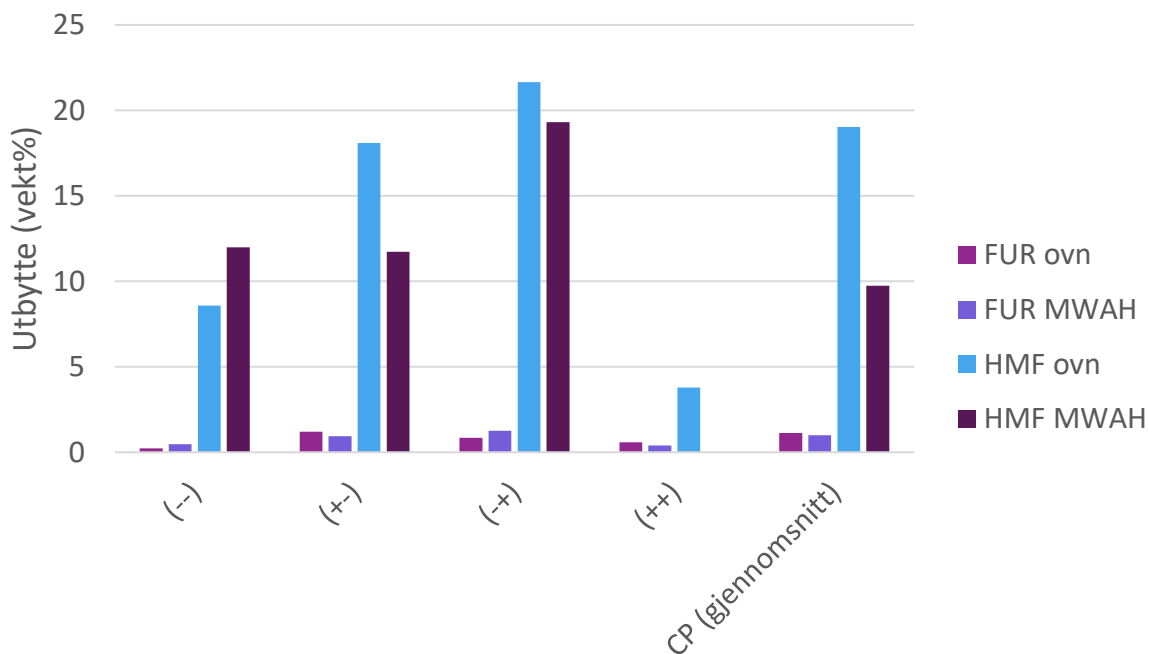
$$Y_{HMF} = 6.783 - 0.482 Temp + 0.085 Tid + 0.455 Kat - 0.589 TempTid + 0.254 TempKat - 0.111 TidKat \quad (27)$$

Korrelasjonskoeffisienten blir forebdret til $R = 0.928$ ($R^2 = 0.861$) ved å klassifisere CP2 som en utligger. Det er igjen en del usikkerhet i variablene, men i følge modell (27) er utbyttet av HMF positivt korrelert til katalysator, og sulfaminsyre vil gi de beste utbyttene av HMF. Utbyttet er igjen antikorrelert til temperaturen og tofaktoren TempTid, som er de mest signifikante faktorene. Det ser ut til at reaksjonstiden har minst betydning for utbyttet. Ved å sammenligne modell (25) for utbyttet av FUR og modell (27) for utbyttet av HMF ser en at type katalysator er mer signifikant for utbyttet av HMF enn det av FUR, og utbyttet av HMF avhenger dermed mer av valget av katalysator. Dette når en sammenligner sulfaminsyre med svovelsyre i tilnærmet lik konsentrasjon. Sun et al. (2015) oppnådde også et høyere utbytte av HMF ved bruk av sulfaminsyre som katalysator, og det ser ut til, som Zhang et al. (2019) poengterte, at sulfaminsyre sin egenskap til å fungere både som en Lewis syre og en Brønsted syre gjør den til en lovende katalysator for konvertering av karbohydrater til plattformkjemikalier. Korrelasjonen mellom produktutbyttet av HMF og den grønne katalysatoren sulfaminsyre er positiv sett fra et bærekraftig perspektiv og ønsket om å nå bærekraftmål 12, som jo handler om blant annet implementering av mer miljøvennlige kjemikalier (ref. kapittel 2.1) (FN-sambandet, 2020b). Det å benytte sulfaminsyre og andre grønne kjemikalier som katalysator, istedenfor for eksempel saltsyre og svovelsyre, er en måte den kjemiske industrien kan bidra til bærekraftmålene på (Xu et al., 2020). Det må poengteres at det kun ble gjennomført eksperiment med lave og høye innstillinger for temperatur og tid (i tillegg til senterpunktforsøk) med svovelsyre som katalysator. Det er nettopp disse, hvor

tofaktoren TempTid har verdi +1, som har gitt de laveste utbyttene med sulfaminsyre som katalysator, og både utbyttet av FUR og HMF ser generelt ut til å være antikorrelert med TempTid. Det er derfor mulig at inntrykket om hva som er den beste katalysatoren for den termokjemiske konverteringen av fruktresten til plattformkjemikalier, hadde vært anderledes dersom det også ble gjennomført eksperiment med verdi -1 for tofaktoren TempTid med svovelsyre som katalysator. Men de presenterte resultatene og modellene tyder på at sulfaminsyre er den beste katalysatoren for produksjonen av HMF.

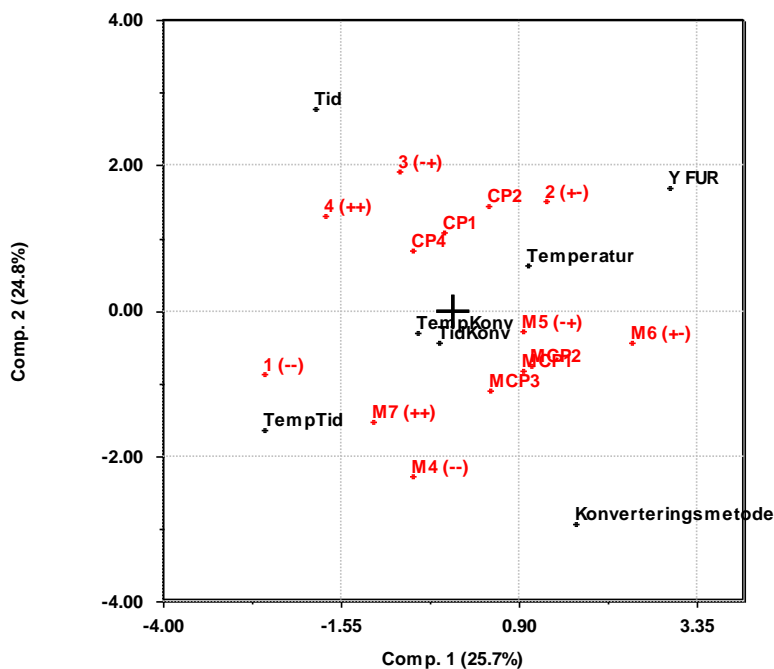
7.5 Sammenligning av konverteringsmetode

For å svare på oppgavens tredje mål ble et forsøkssett tilsvarende det første forsøkssettet gjennomført, men med MWAH som termokjemisk konverteringsmetode. Utbyttene av FUR og HMF fra det første og tredje forsøkssettet er presentert i figur 26. Senterpunktene er også her representert ved et gjennomsnitt av senterpunktene for det aktuelle forsøkssettet (se kapittel 7.6 for estimerte standardavvik). I tillegg til en endring i konverteringsmetode er også reaksjonstidene forskjellig i de to forsøkssettene, og reaksjonstidene i mikrobølgeraktoren er en del kortere enn de i ovn. Dette tas hensyn til i den multivariate analysen, men ikke i figur 26 som kun sammenligner eksperimentene med tanke på lav eller høy innstilling for variablene temperatur og tid. Stolpediagrammet tyder på at konvensjonell oppvarming i ovn gir høyere utbytter av HMF enn det MWAH gjør, noe som riktignok stemmer med funnene i dette prosjektet (ref. tabell 4 og 7) med mindre en tar hensyn til en betraktelig forkortet reaksjonstid med MWAH, og dermed trolig forbedret energieffektivitet for systemet da mikrobølger anses som en energieffektiv konverteringsmetode (Dallinger & Kappe, 2007; Luo et al., 2017). Som Xu et al. (2020) poengterer er energieffektivisering av kjemiske prosesser en av måtene den kjemiske industrien kan bidra til å nå bærekraftmålene. Det er, ifølge figur 26, ikke like tydelig hva som er den beste konverteringsmetoden for utbyttet av FUR.



Figur 26: Utbytte av FUR og HMF i vekt% fra eksperimenter i det første og siste forsøkssettet (sulfaminsyre som katalysator). Senterpunktene er her representert av et gjennomsnitt for det aktuelle forsøkssettet.

7.5.1 FUR



Figur 27: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av FUR fra det første og tredje forsøkssettet hvor sulfaminsyre ble benyttet som katalysator. MWAH har verdien +1 og konvensjonell oppvarming i ovn har verdien -1.

Prinsippalkomponent analysene tar som nevnt hensyn til den ulike reaksjonstiden, dette ved at den faktiske reaksjonstiden i minutter har blitt lagt inn i datasettet istedenfor -1, +1 eller 0. Figur 27 viser en PCA av datasettet med tanke på utbyttet av FUR. Utbyttet ser ut til å være korrelert med reaksjonstiden og antikorrelert med tofaktoren mellom temperatur og tid, mens både konverteringsmetode og reaksjonstiden ser ut til å ikke være korrelert med utbyttet. Men de to komponentene fra PCA forklarer bare 50.5 % av den totale variansen og vi går glipp av mye informasjon. Ved å gjennomføre en PLS av datasettet oppnår en følgende modell for utbyttet av FUR:

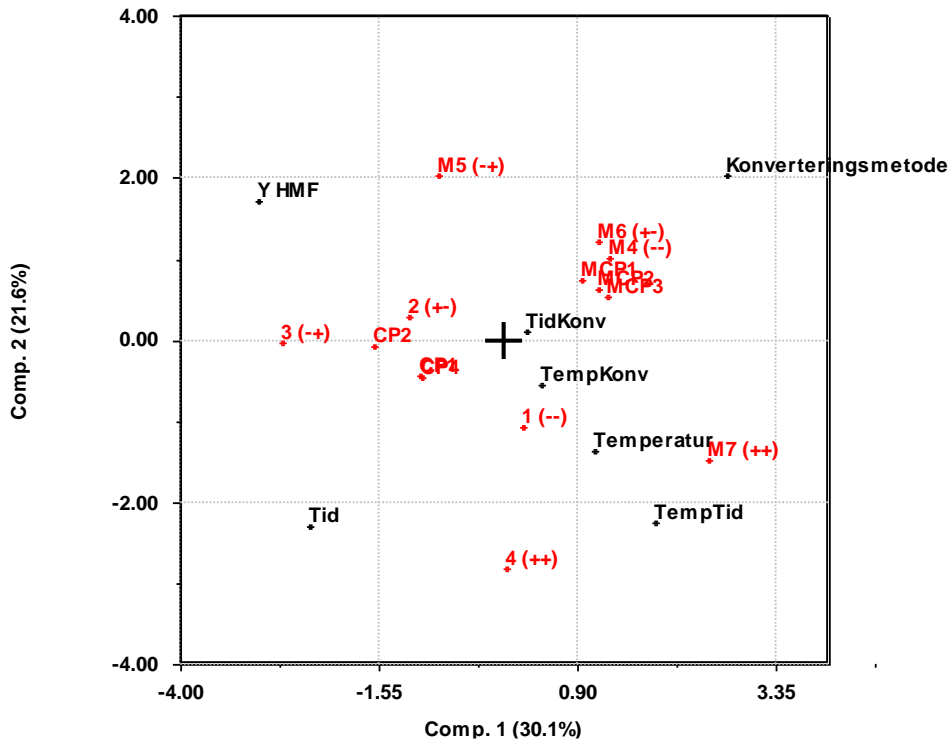
$$Y_{FUR} = -0.251 + 0.272 \text{ Temp} - 0.309 \text{ Tid} - 0.269 \text{ Konv} - 0.708 \text{ TempTid} - 0.136 \text{ TempKonv} - 0.117 \text{ TidKonv} \quad (28)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.805$ ($R^2 = 0.646$), modellen er altså ikke særlig god (ref. kapittel 4.2.2) til å predikere utbytter av FUR. Det er ingen tydelige utligger sett vekk ifra eventuelt CP2, og dersom en fjerner senterpunktet fra datasettet får en følgende modell for utbyttet:

$$Y_{FUR} = -0.555 + 0.305 \text{ Temp} - 0.257 \text{ Tid} - 0.087 \text{ Konv} - 0.796 \text{ TempTid} - 0.153 \text{ TempKonv} - 0.126 \text{ TidKonv} \quad (29)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.896$ ($R^2 = 0.803$). Modellen har blitt forbedret, men det er fortsatt ikke en veldig god modell. I likhet med en PCA av datasettet (ref. figur 27) indikerer også modell (29) at utbyttet er korrelert til temperaturen, og antikorrelert til reaksjonstiden og tofaktoren TempTid, den mest signifikante faktoren. Utbyttet er også antikorrelert til tofaktorene TempKonv og TidKonv (Konv = konverteringsmetode). Responseren er også antikorrelert til konverteringsmetoden og konvensjonell oppvarming ser ut til å gi noe bedre utbytter, men konverteringsmetoden har så å si ikke noe signifikans. Antikorrelasjonen til TempKonv og TidKonv forteller oss at dersom MWAH blir benyttet som konverteringsmetode (verdi +1) må temperaturen eller tiden ha lave verdier for å gi best mulig utbytte av FUR. Det motsatte gjelder for konvensjonell oppvarming som konverteringsmetode (verdi -1).

7.5.2 HMF



Figur 28: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av HMF fra det første og tredje forsøkssettet hvor sulfaminsyre ble benyttet som katalysator. MWAH har verdien +1 og konvensjonell oppvarming i ovn har verdien -1.

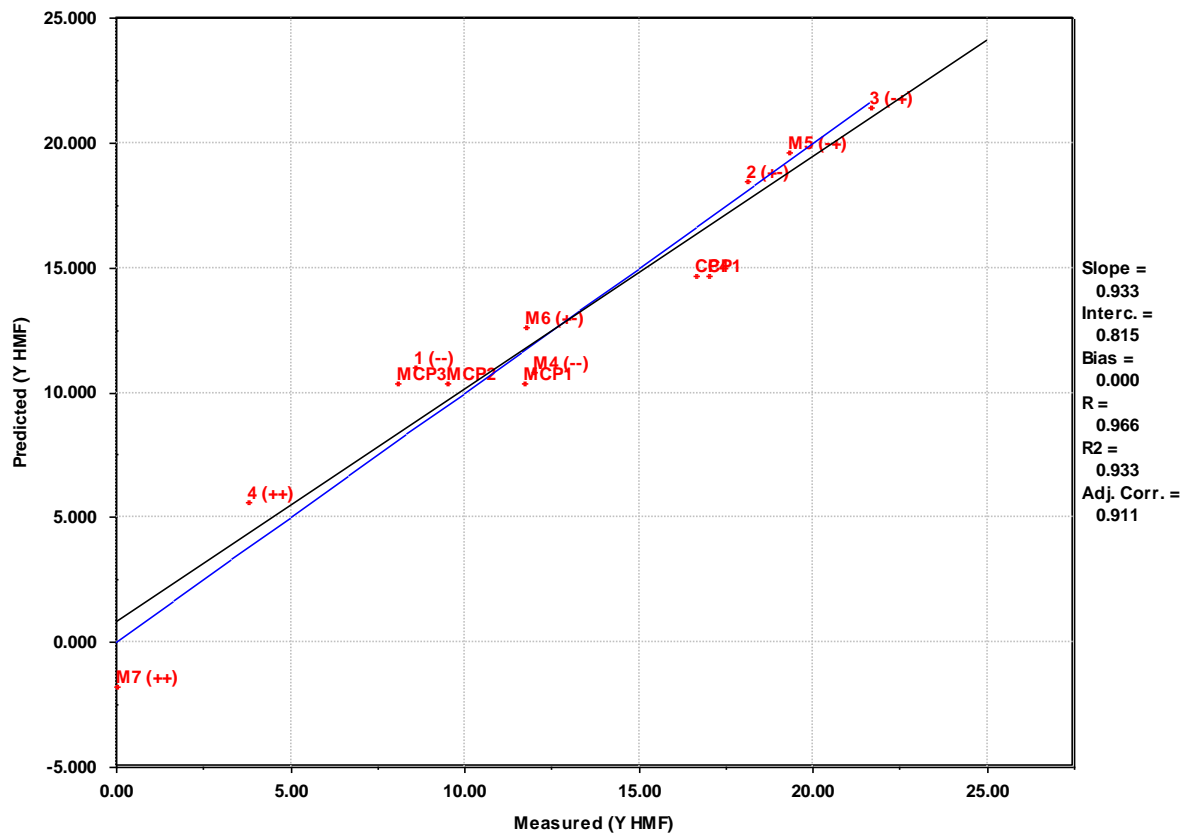
En PCA av eksperimentene med tanke på utbyttet av HMF gir biplottet i figur 28. Responseren, altså utbyttet av HMF, ser ut til å være antikorrelert med de fleste faktorene, og ikke korrelert til konverteringsmetoden og reaksjonstiden. Men komponentene fra PCA forklarer bare 51.7% av den totale variansen, og en tredje komponent vil kunne forklare litt mer av variansen og gi mer informasjon om sammenhenger i datasettet. PLS med tre komponenter gir følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 7.241 - 0.405 \text{Temp} - 0.239 \text{Tid} - 0.584 \text{Konv} - 0.673 \text{TempTid} - 0.163 \text{TempKonv} - 0.060 \text{TidKonv} \quad (30)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modell (30) er $R = 0.914$ ($R^2 = 0.835$), men modellen kan forbedres ved å igjen klassifisere CP2 som en utligger og fjerne den fra datasettet:

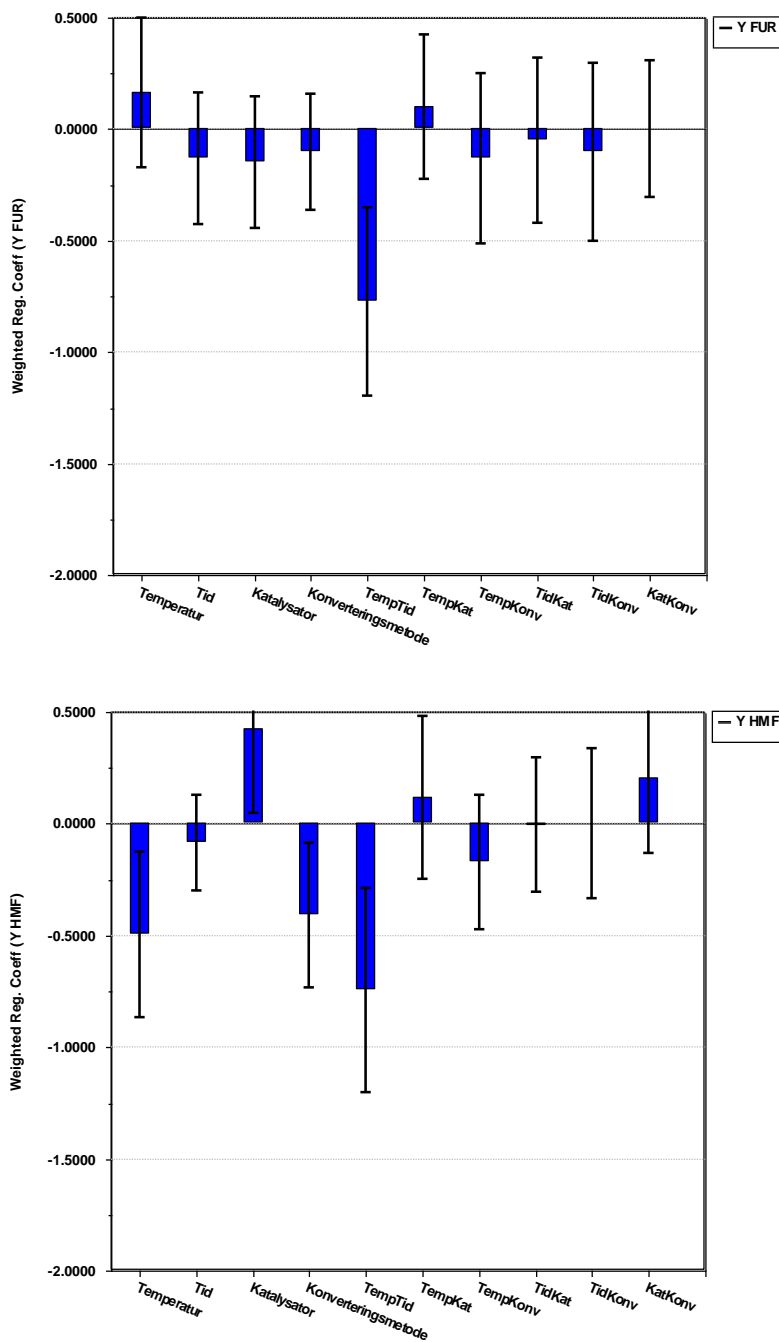
$$Y_{HMF} = 7.573 - 0.453 \text{Temp} - 0.200 \text{Tid} - 0.476 \text{Konv} - 0.753 \text{TempTid} - 0.182 \text{TempKonv} - 0.063 \text{TidKonv} \quad (31)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modell (31) er $R = 0.966$ ($R^2 = 0.933$), og modellen er nokså god (ref. kapittel 4.2.2) til å predikere utbyttene av HMF. Regresjonslinjen for modellen er illustrert i figur 29. Den mest signifikante variabelen er igjen tofaktoren mellom temperatur og tid, etterfulgt av konverteringsmetoden og temperatur. Utbyttet er antikorrelert til alle faktorene, men tofaktoren TidKonv har lav signifikans. Det ser ut til at konvensjonell oppvarming er den beste konverteringsmetoden for dekomponering til HMF, og HMF reagerer videre etter kortere tid med MWAH. Dette gjenspeiles også i fargen på fasene før fase-separasjon av eksperimentene (ref. figur 12 og 19) da det ser ut til at det har blitt dannet mer huminer i forsøkssettet med MWAH. Men med videre optimering av innstillinger for temperatur og tid, og da fortrinnsvis til litt mildere betingelser (ref. modell (31)), kan det tenkes at produktutbyttene blir forbedret med MWAH. Som nevnt tidligere blir også reaksjonstiden kortet ned betraktelig med MWAH sammenlignet med konvensjonell oppvarming, og kortere reaksjonstid gjør som regel prosesser mer energieffektive. Mer energieffektive prosesser er positivt, både med tanke på industrialisering av den termokjemiske konverteringen av fruktresten til plattformkjemikalier, og for kjemien sin rolle i den bærekraftige utviklingen mot å nå FN sine 17 bærekraftsmål (FN-sambandet, 2020b; Xu et al., 2020). Som tidligere poengtert er volumet av teflonbombene benyttet i mikrobølgenreaktoren rundt fire ganger så stort som det av Parr-reaktoren benyttet i ovn (ref. kapittel 3). Av den grunn blir trykket naturligvis høyere i Parr-reaktoren når volumet av reaktanter er lik i begge forsøkssettene. Dersom volumet av reaktorene også hadde blitt justert, eller ekstra utstyr benyttet, slik at trykket hadde vært tilnærmet likt i teflonbombene og Parr-reaktoren kunne det ført til enda høyere utbytter med MWAH da trykket påvirker produksjonen av HMF (Agutaya et al., 2020). Om en økning av trykket i teflonbombene hadde gitt høyere produktutbytter har ikke blitt undersøkt videre i dette masterprosjektet.



Figur 29: Predikerte vs. målte verdier for utbytter av HMF fra det første og siste forsøkssettet. CP2 er ekskludert fra datasettet som en utligger.

7.5.3 Signifikante faktorer



Figur 30: Vekting av de ulike faktorene for utbytter av FUR (øverst) og HMF (nederst).

Når en ser på det totale bildet ved å inkludere alle eksperimentene i de tre forsøkssettene og alle de ulike faktorene (temperatur, tid, katalysator og konverteringmetode, så vel som tofaktorene av disse) i samme datasett, kan PLS fortelle noe om hvilke faktorerer som er mest signifikante for utbytten, altså vektet høyest og dermed påvirker modellene mest. For utbyttet av FUR er tofaktoren TempTid den klart høyest vektete faktoren (ref. figur 30). Ellers er de andre faktorene nokså likt vektet, bortsett fra tofaktoren KatKonv, som har minst betydning for

utbyttet. Temperatur og Katalysator er de to mest signifikante variablene etterfulgt av TempTid, og vi ser at høye temperaturer og svovelsyre som katalysator er mest positivt for produksjonen av FUR (ref. figur 30). Ved å kun se på de mest signifikante faktorene og fjerne de andre variablene fra datasettet gir PLS følgende modell for utbyttet av FUR:

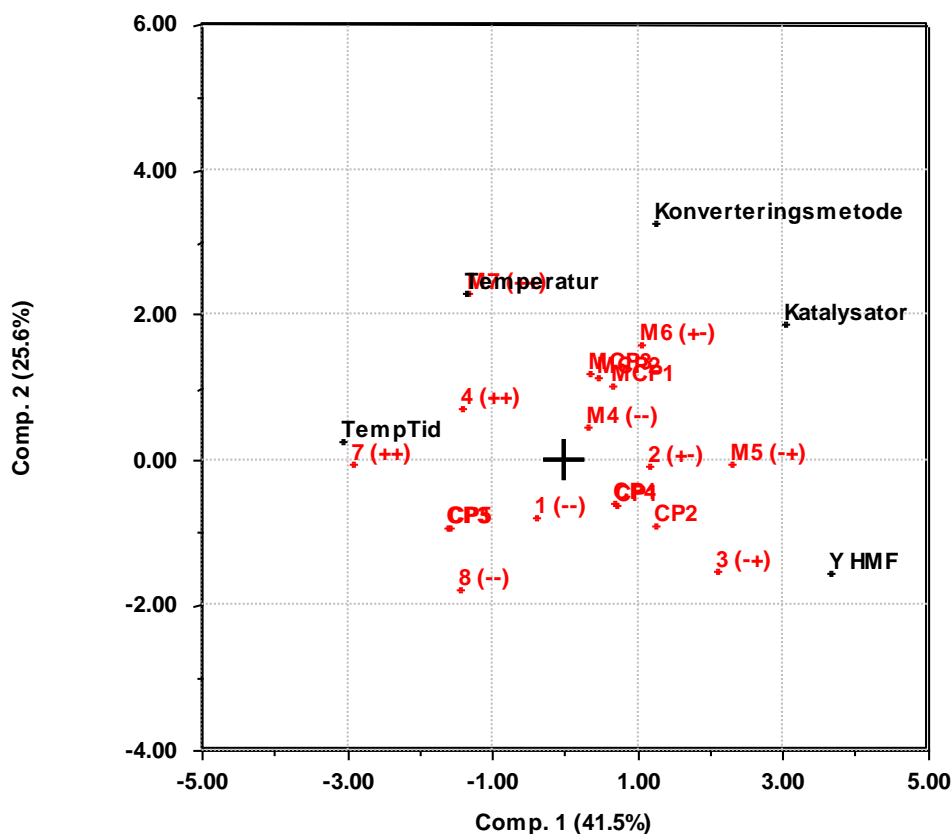
$$Y_{FUR} = -0.714 + 0.277 Temp - 0.149 Kat - 0.763 TempTid \quad (32)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen er $R = 0.786$ ($R^2 = 0.618$). Modellen er nokså dårlig (ref. kapittel 4.2.2), men forbedres noe ved å klassifisere CP2 som en utligger. Det gir følgende modell:

$$Y_{FUR} = -0.828 + 0.304 Temp - 0.220 Kat - 0.838 TempTid \quad (33)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modell (33) er $R = 0.860$ ($R^2 = 0.740$). Modellen er forbedret, men klarer fortsatt ikke å forklare all informasjonen datasettet gir. Modellen gir uansett et innblikk i det totale bildet med tanke på hvilke faktorer som spiller inn, og hvordan disse påvirker den termokjemiske dekomponeringen av fruktresten til FUR. I følge modell (33) vil høye temperaturer, svovelsyre som katalysator og ikke minst en negativ verdi for tofaktoren TempTid gi høyest mulig utbytte av FUR. Men som poengtert tidligere er det gjennomført nokså få eksperimenter i dette forsøkssettet og det er en del usikkerhet i variablene, så dette burde undersøkes nærmere for å videre kunne bekrefte de presenterte resultatene.

For utbyttet av HMF er det fire faktorer som skiller seg ut som mer signifikante (ref. figur 30). Tofaktoren TempTid er også her den mest signifikante faktoren etterfulgt av temperatur, katalysator og konverteringsmetode. Tofaktorene TidKonv og TidKat har så å si ingen signifikans for utbyttet. En PCA hvor kun de fire mest signifikante variablene er inkludert i datasettet gir biplotet illustrert i figur 31. Utbyttet av HMF ser ut til å være positivt korrelert med katalysator, antikorrelert med temperaturen og TempTid, og tilnærmet ikke korrelert med konverteringsmetoden. Altså vil sulfaminsyre som katalysator, lave temperaturer og konvensjonell oppvarming være mest positivt for produksjonen av HMF (ref. figur 30). De to komponentene forklarer til sammen 67.1% av den totale variansen, så noe informasjon blir ikke gjort rede for.



Figur 31: PCA av eksperimentene og tilhørende responser for utbyttet av HMF fra de tre forsøkssettene, basert på de fire mest signifikante variablene. MWAH har verdien +1 og konvensjonell oppvarming i oven har verdien -1. Sulfaminsyre har verdien +1 og svovelsyre verdien -1.

En PLS med tre komponenter, og kun de fire mest signifikante variablene gir følgende modell for responsen:

$$Y_{HMF} = 6.173 - 0.400 Temp + 0.508 Kat - 0.372 Konv - 0.542 TempTid \quad (34)$$

Korrelasjonskoeffisienten for modellen med de mest signifikante variablene, og alle objektene er $R = 0.892$ ($R^2 = 0.796$). Modellen forbedres noe ved å igjen klassifisere senterpunktet med høyest utbytte, CP2, som en utligger. Ved å fjerne CP2 som objekt gir det følgende modell for utbyttet av HMF:

$$Y_{HMF} = 6.642 - 0.443 Temp + 0.470 Kat - 0.304 Konv - 0.603 TempTid \quad (35)$$

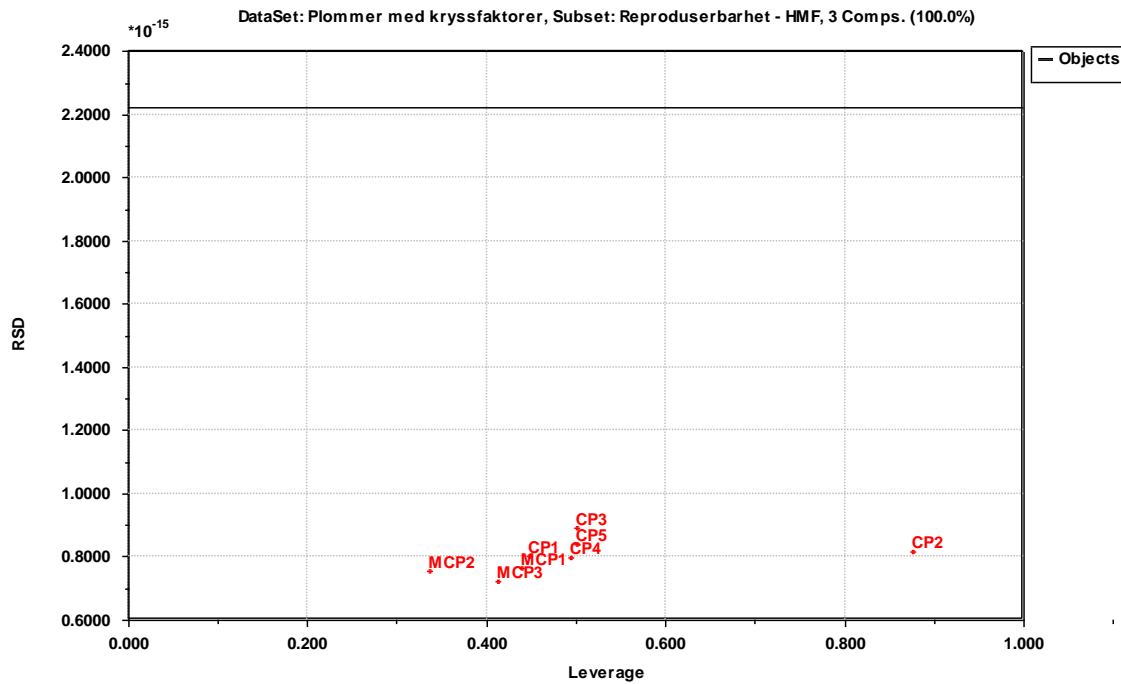
Korrelasjonskoeffisienten for modellen er forbedret til $R = 0.923$ ($R^2 = 0.852$), og modellen anses som moderat (ref. kapittel 4.2.2) for å predikere utbytter av HMF. TempTid har mest betydning for utbyttet, mens konverteringsmetoden ser ut til å ha minst betydning, da av de mest signifikante faktorene. I følge modell (35) vil lave temperaturer, sulfaminsyre som katalysator, konvensjonell oppvarming og en negativ verdi for tofaktoren TempTid gi de beste

utbyttene. Det er gjennomgående at utbyttet av HMF er antikorrelert til tofaktoren TempTid og temperaturen, men som tidligere diskutert kan den positive korrelasjonen til katalysatoren og antikorrelasjonen til konverteringsmetoden være noe mer usikker. Det ble gjennomført få forsøk med svovelsyre som katalysator, og disse hadde de dårligste betingelsene for utbyttet av HMF. Korrelasjonen kunne derfor ha vært annerledes dersom det også ble gjennomført eksperiment med negativ verdi for tofaktoren TempTid. Når det gjelder konverteringsmetode kan, som tidligere nevnt, reaksjonsbetingelsene ha vært for harde for HMF under forsøkssettet med MWAH (ref. kapittel 7.3). Det ser ut til at HMF kan ha reagert videre i større grad, og raskere i mikrobølgeraktoren enn i ovn, så mildere reaksjonsbetingelser kunne muligens bedret produktutbyttet. Ikke minst så er trykket mye høyere i Parr-reaktoren enn i teflonbombene. Dette er nok en viktig faktor for utbyttet, og dersom trykket var likt under de to forsøkssettene kunne kanskje konverteringsmetoden vært mindre signifikant for utbyttet av HMF. Utbyttet kunne eventuelt også vist seg å være positivt korrelert til konverteringsmetode, og da foretrukket mikrobølger som termokjemisk konvertering.

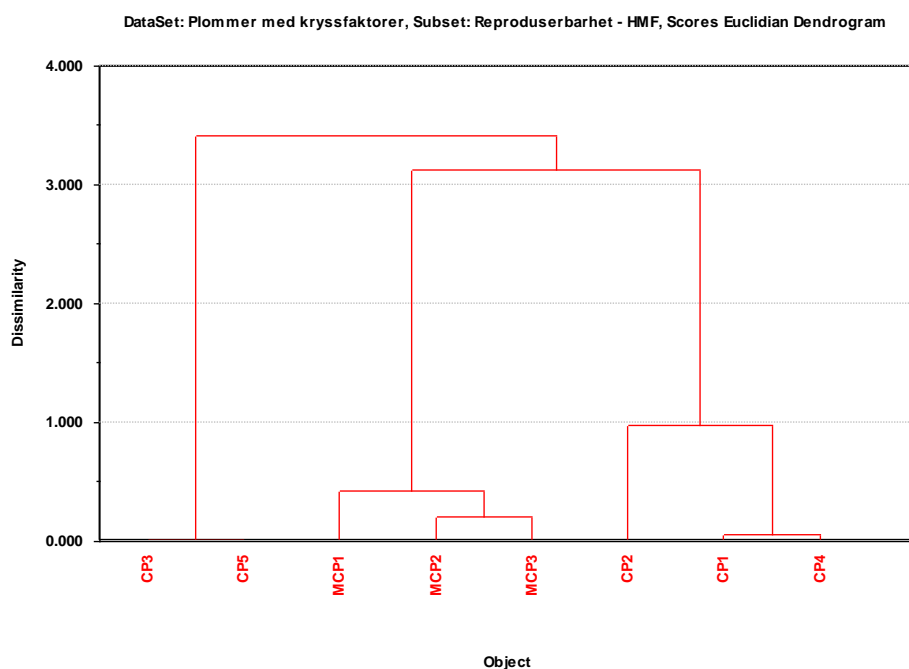
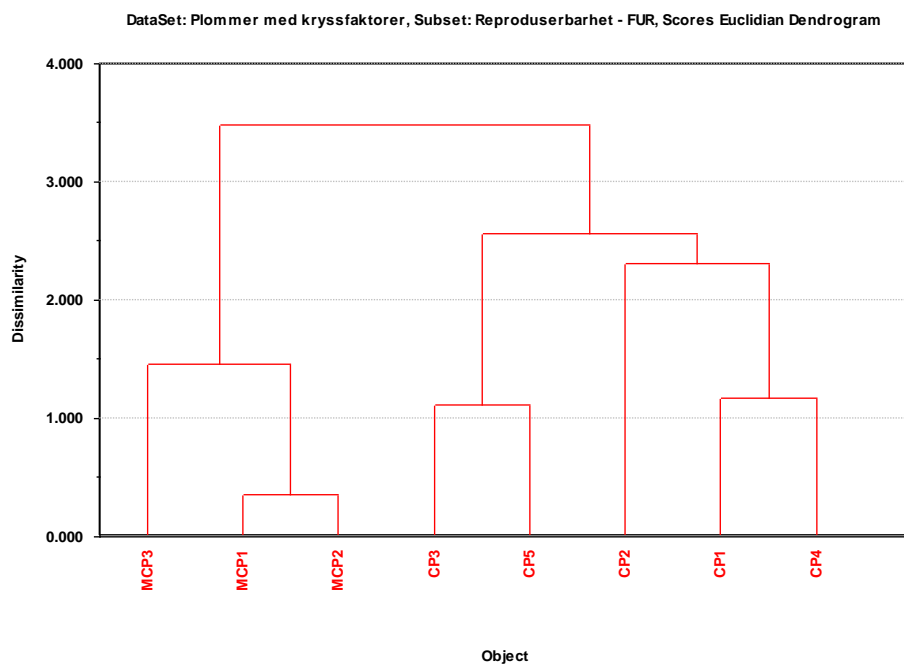
7.6 Reproduserbarhet

For å kunne si noe om reproduserbarheten til de ulike systemene ser en gjerne på replikatene og avviket mellom disse. I dette prosjektet ble det gjennomført tre senterpunktforsøk som replikater i det første og siste forsøkssettet, mens for det andre ble det kun gjennomført to senterpunktforsøk da det var et lite forsøkssett (hovedsakelig gjennomført for å ha sammenligningsgrunnlag med tanke på katalysator). Det estimerte standardavviket for senterpunktene i det første forsøkssettet (CP1, CP2 og CP4) er 4 for utbyttet av HMF og 0.3 for utbyttet av FUR. Senterpunktene gir derfor et utbytte av HMF på 19 ± 4 vekt%, og et utbytte av FUR på 1.1 ± 0.3 vekt%. For det andre forsøkssettet gir senterpunktene (CP3 og CP5) estimerte standardavvik på 0.1 og 0.2 for utbyttet av HMF og FUR. Det gir et utbytte av HMF på 4.0 ± 0.1 vekt% og et utbytte av FUR på 1.1 ± 0.2 vekt%. Senterpunktene (MCP1, MCP2 og MCP3) fra det siste forsøkssettet med MWAH gir et estimert standardavvik på 2 for utbyttet av HMF og 0.2 for utbyttet av FUR. Altså er utbyttet for senterpunktene estimert til 10 ± 2 vekt% HMF og 1.0 ± 0.2 vekt% FUR. Da det er et lavt antall replikater er det også en del usikkerhet i de estimerte standardavvikene, men det er generelt høye standardavvik for systemene, og da spesielt for utbyttet av HMF. Det høyere standardavviket for HMF i forhold til FUR skyldes nok til dels de høyere utbyttene av HMF. De høye standardavvikene tyder på at systemene ikke har særlig god reproduserbarhet. Spesielt det første forsøkssettet har et høyt

estimert standardavviket på 4 for utbyttet av HMF. CP2 med et relativt høyt utbytte i forhold til de to andre senterpunktene (CP1 og CP4) drar standardavviket betraktelig opp, og dersom CP2 anses som en utligger og fjernes fra datasettet vil det estimerte standardavviket gå ned til 0.3 og reproduserbarheten forbedres. Figur 32 viser en utliggerstest hvor CP2 skiller seg ut med høy påvirkning på modellen for utbyttet av HMF (leverage) samtidig som den har lavt residual, altså ser det ut til at CP2 kan være en utligger.



Figur 32: Utliggerstest (RSD vs. Leverage) for senterpunktene i de tre forsøkssettene basert på utbyttet av HMF.



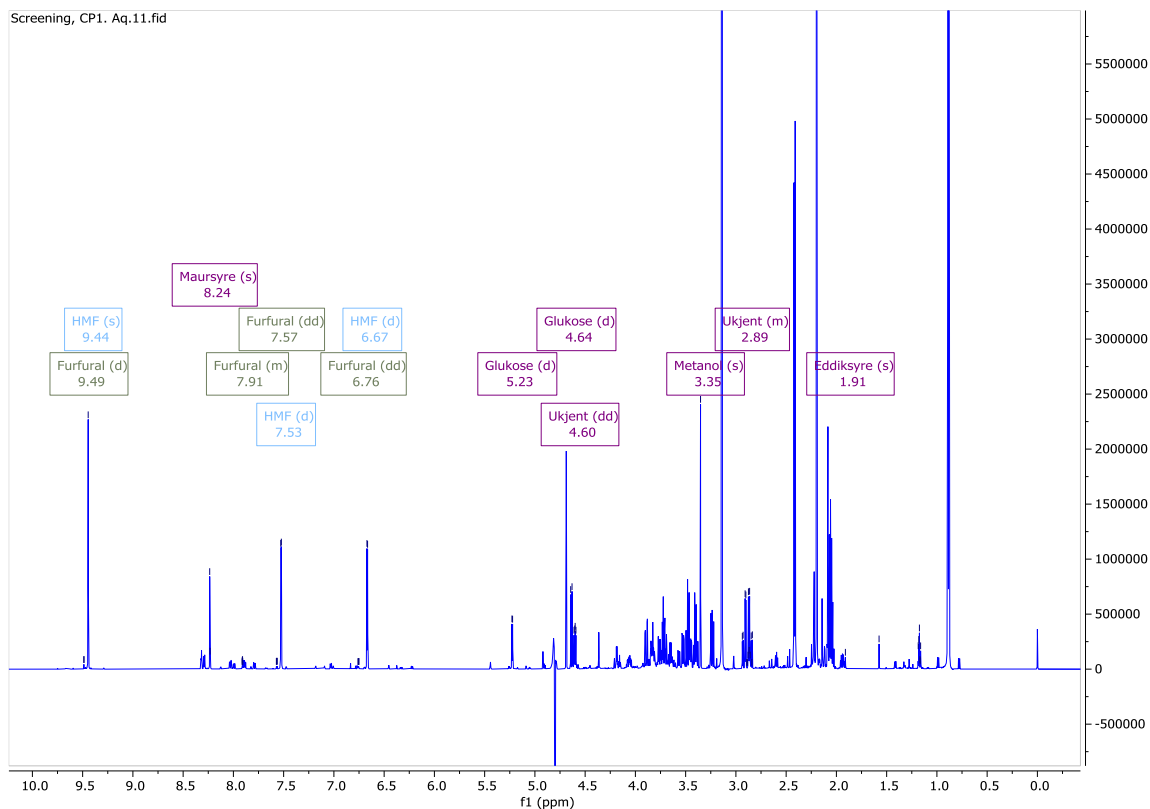
Figur 33: Dendrogram av senterpunktene i de tre forsøkssettene, basert på utbyttet av FUR øverst og utbyttet av HMF nederst.

Dendrogrammene i figur 33 viser en oversikt over hvor like de ulike replikatene er, jo likere senterpunktene er jo lengre ned i dendrogrammet er de koblet sammen. For utbyttet av HMF er senterpunktene fra forsøkssettet med konvensjonell oppvarming og svovelsyre som katalysator (CP3 og CP5) koblet sammen lengst nede, og er dermed de likeste. Etterfulgt av CP1 og CP4 fra forsøkssettet med konvensjonell oppvarming og sulfaminsyre som katalysator, men CP2 skiller seg ut fra de andre replikatene og er koblet sammen med CP1 og CP4 høyere i dendrogrammet. MCP1 skiller seg også noe fra de andre senterpunktene i forsøkssettet med

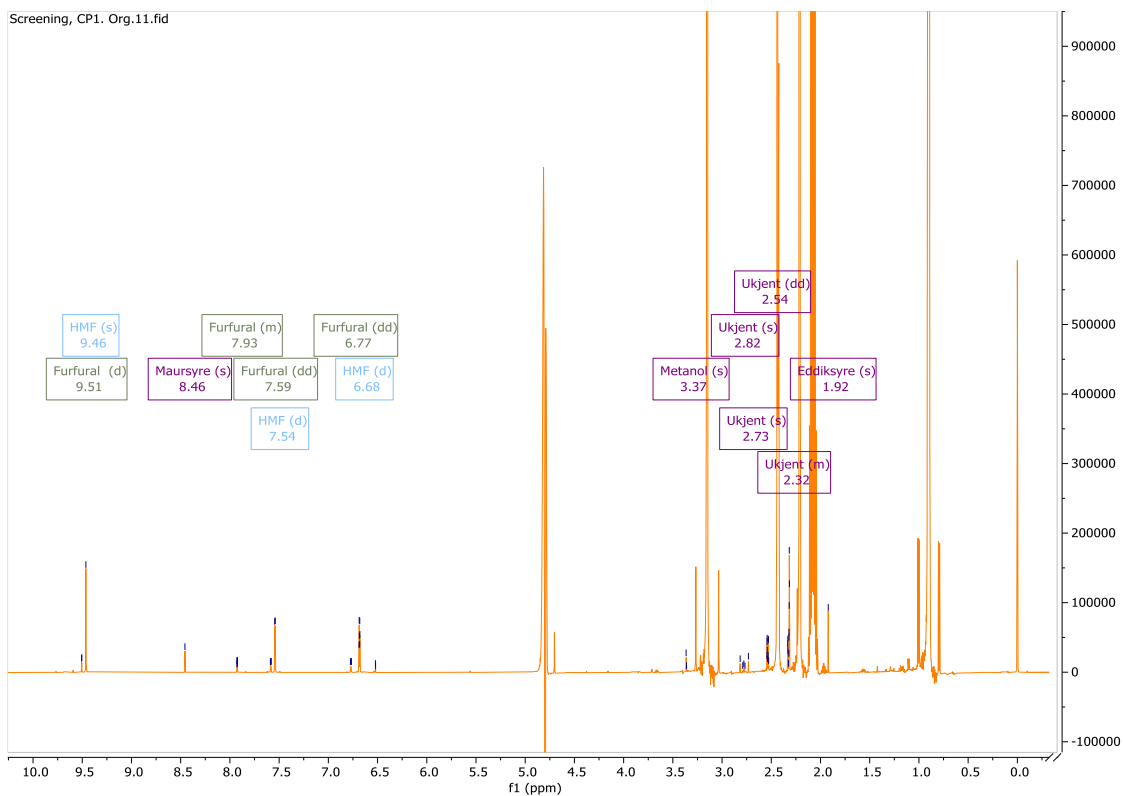
MWAH (MCP2 og MCP3), men er ikke en tydelig utligger (ref. figur 32). For utbyttet av FUR er det MCP1 og MCP2 som er de likeste. Ellers ser det ut til, i følge dendrogrammene i figur 33, at senterpunktene er likere med tanke på utbyttet av HMF i forhold til utbyttet av FUR. Det kan også tyde på at reproduserbarheten for systemene er bedre med hensyn til utbyttet av HMF, selv om de estimerte standardavvikene er høyere enn de for utbyttet av FUR.

7.7 Biprodukt og sukkerrester

For å identifisere mulige biprodukter ble de tydeligste toppene i ^1H -NMR-spektrene i tillegg til de fra de ønskede produktene FUR og HMF undersøkt videre ved å se på standardspektre tilgjengelig i forskergruppen (ref. NMR-data), kjemiske skift for ulike forbindelser (Fulmer et al., 2010; Gottlieb et al., 1997; Molnes, 2021) og databasen BMRB (Løhre et al., 2021). Maursyre, metanol og eddiksyre ble identifisert som biprodukt i alle eksperimentene (sett vekk i fra de med svovelsyre som katalysator da disse ikke ble undersøkt for biprodukter). Figur 34 og 35 viser ^1H -NMR-spekter av vannfase og ekstrahert organisk fase fra CP1. Maursyre, metanol og eddiksyre har også blitt kvantifisert med qNMR, og tabell 9 og 10 viser en oversikt over mengden biprodukt i vekt% i forhold til andel tørrmasse av substratet. Som nevnt i kapittel 2.3.3 er det nødvendigvis ikke negativt at maursyre og eddiksyre dannes som biprodukt da eddiksyre også er et plattformkjemikalie (Jang et al., 2012), og maursyre er en bærekraftig kilde til hydrogen (Valentini et al., 2019). Også dannelsen av metanol kan være verdifull da metanol kan konverteres til blant annet biodrivstoff og andre verdifulle kjemikalier (Zhan et al., 2021).



Figur 34: ^1H -NMR-spekter av vannfasen fra senterpunkt CP1 (konvensjonell oppvarming, sulfaminsyre som katalysator).



Figur 35: ^1H -NMR-spekter av ekstrahert organisk fase fra senterpunkt CP1 (konvensjonell oppvarming, sulfaminsyre som katalysator).

Tabell 9: Total mengde maursyre, metanol og eddiksyre (vekt% basert på tørrmasse av substratet) i prøvene fra eksperimentene i det første forsøkssettet.

Eksperiment	Temperatur (°C)	Tid (min)	Y _{Maursyre} (vekt%)	Y _{Metanol} (vekt%)	Y _{Eddiksyre} (vekt%)
1 (--)	170	30	0.2	0.2	0.18
2 (+-)	210	30	0.8	0.6	0.66
3 (-+)	170	120	0.8	0.4	0.44
4(++)	210	120	1.4	0.5	0.53
CP1	190	75	1.2	0.6	0.57
CP2	190	75	2.5	0.7	0.70
CP4	190	75	1.1	0.4	0.51

Tabell 10: Total mengde maursyre, metanol og eddiksyre (vekt% basert på tørrmasse av substratet) i prøvene fra eksperimentene i det tredje forsøkssettet.

Eksperiment	Temperatur (°C)	Tid (min)	Y _{Maursyre} (vekt%)	Y _{Metanol} (vekt%)	Y _{Eddiksyre} (vekt%)
M4 (--)	170	10	0.3	0.31	0.15
M5 (-+)	170	60	1.0	0.45	0.37
M6 (+-)	210	10	2.7	1.62	0.30
M7 (++)	210	60	3.7	1.00	2.41
MCP1	190	35	2.1	0.44	0.54
MCP2	190	35	2.7	0.47	0.65
MCP3	190	35	2.3	0.47	0.54

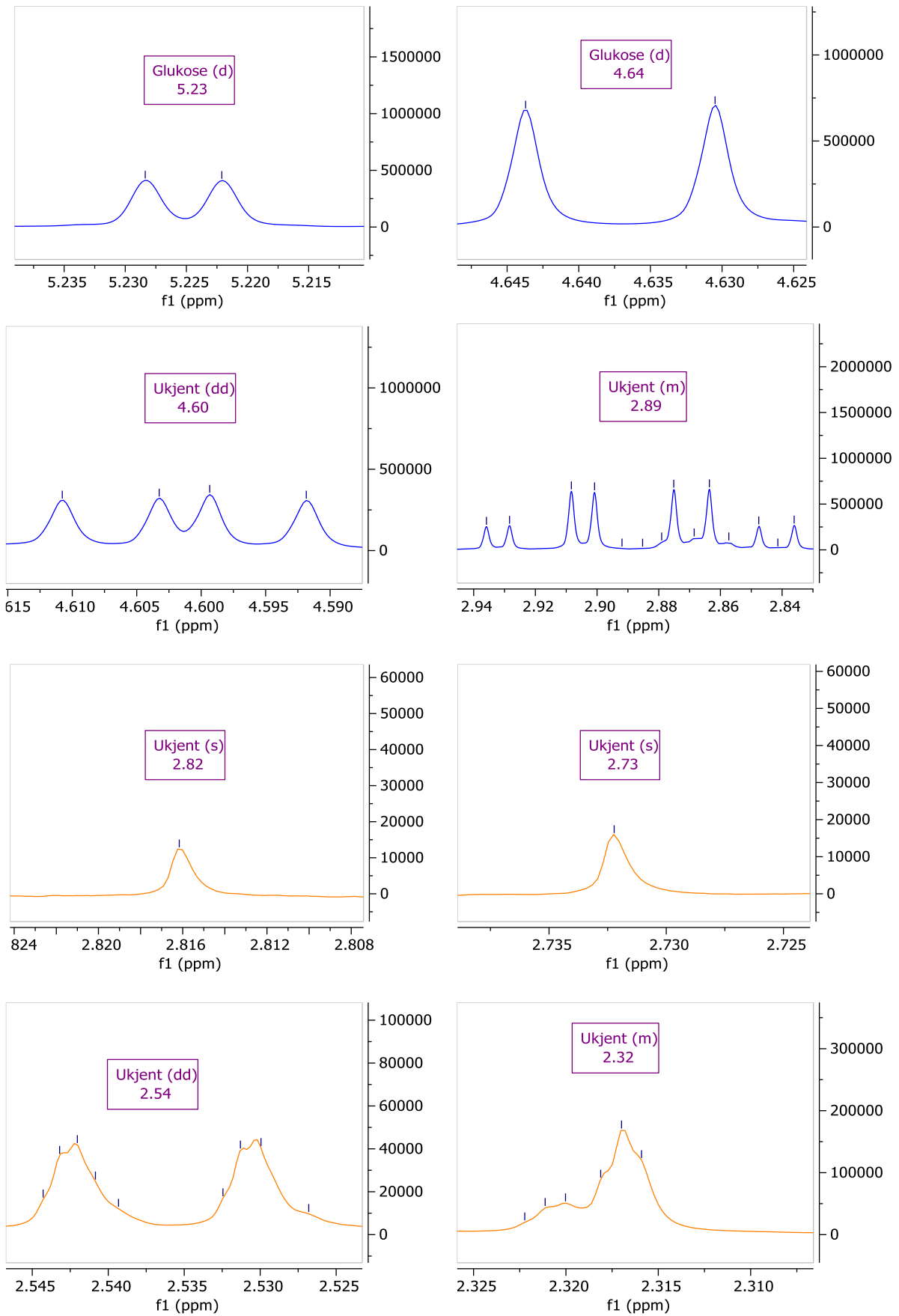
Det ser ut til at mengden maursyre stiger med temperaturen og reaksjonstiden (ref. tabell 9 og 10). Dette samsvarer med Wang et al. (2020) sine funn om at høye temperaturer favoriserer rehydrering av HMF til blant annet maursyre, og en økning i reaksjonstid øker mengden biprodukter. Mengden maursyre er også høyere i forsøkssettet med MWAH enn i det med konvensjonell oppvarming (ref. tabell 9 og 10). Tilstedeværelsen av maursyre i alle eksperimentene tyder på at det har skjedd en 3-OH protonering av glukose (ref. figur 7, kapittel 2.3.3) (Rasmussen et al., 2014). Men det har også blitt dannet huminer (ref. figur 12, 15 og 19, kapittel 7), og ikke minst HMF (ref. tabell 4, 5 og 7, kapittel 7). Det tyder på at glukose også har blitt protonert ved henholdsvis 1-OH og 4-OH, og 2-OH og O (ref. figur 7, kapittel 2.3.3)

(Rasmussen et al., 2014). Altså er, som Rasmussen et al. (2014) foreslo, produksjonen av HMF fra glukose en kompleks prosess og skjer gjerne ved flere samtidige mekanismer.

I tillegg til topper fra maursyre, metanol og eddiksyre (samt de fra FUR og HMF) ble de fire største toppene i vannfase og i ekstrahert organisk fase undersøkt videre for identifisering (ref. figur 34 og 35. Markert med «ukjent» eller «glukose»). Topper i sukkerområdet (definert som 4.5 ppm – 3.18 ppm i dette masterprosjektet) ble ikke undersøkt videre for identifisering da det er mye overlapp mellom signalene og vanskelig å skille de ulike signalene fra hverandre, sett bort i fra signalet på 3.37 ppm som kommer fra metanol. Signalet på 3.37 ppm er en tydelig singlett og er nokså enkel å skille fra de andre toppene i området. Tabell 11 viser en oversikt over de tydeligste toppene (sett vekk ifra de kvantifiserte forbindelsene og sukkerområdet) i de to fasene, og figur 36 illustrerer de samme toppene (hentet fra ¹H-NMR-spektrene av CP1).

Tabell 11: Topper fra mulige biprodukt, i tillegg til de kvantifiserte forbindelsene. De utvalgte toppene var gjengående og tydeligst i de fleste spektrene fra det første og siste forsøkssettet.

Fase	Kjemisk skift (ppm)	Koblingskonstant (Hz)	Multiplisitet	Forbindelse
Vannfase	5.23	4	d	Glukose
	4.64	8	d	Glukose
	4.60	7, 4.5	dd	
	2.89		qd/m	LA?
Ekstrahert organisk fase	2.82		s	
	2.73		s	
	2.54	7, 1	dd	LA?
	2.32		m	



Figur 36: Topper fra mulige biprodukt forstørret fra $^1\text{H-NMR}$ -spektrene av CPI. De med blå farge er fra spekteret av vannfasen og de med orange farge er fra spekteret av ekstrahert organisk fase.

Prøvene og spektrene av dem er komplekse, og det kan være utfordrende å skille de ulike signalene fra hverandre. Derfor skulle det optimalt sett blitt benyttet 2D-spekter (COSY, HMBC eller HSQC) for å identifisere mulige biprodukter. Spekter med to dimensjoner gir økt oppløsning og nyttig strukturell informasjon når man har tette, og eventuelt overlappende topper. Slike spekter vil heller ikke kunne gi all informasjon, men bidra til strukturoppklaringen. Et COSY (Correlation Spectroscopy) spekter er et homonukleært (^1H - ^1H) spektra og vil kunne si noe om hvilke par av protoner i et molekyl som kobler med hverandre. HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) og HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) er heteronukleære (^1H - ^{13}C) spektra, og gir informasjon om hvilke protonmiljø som kobler til de ulike karbonmiljøene. HSQC viser kun koblinger over en bindingslengde, mens HMBC kan vise koblinger over flere bindingslengder og gir mye informasjon (Pavia et al., 2009). Prøvene kunne også blitt «spiket» med rene løsninger av mistenkte biprodukt for å bekrefte eller avkrefte om forbindelsen var til stede i NMR-prøven. Dersom forbindelsen var til stede i den opprinnelige NMR-prøven ville «spiking» ført til en forsterkning av signalene mistenkt å komme fra den aktuelle forbindelsen. «Spiking» ble ikke gjennomført i dette prosjektet. Enda et verktøy som kan bli benyttet i videre identifisering dersom man mistenker spesifikke forbindelser som mulige biprodukt, er ChemDraw. Ved å tegne strukturformelen til forbindelsen i ChemDraw vil programmet kunne forutse nokså nøyaktige NMR-signal for molekylet, både ^1H og ^{13}C . Dette ble gjennomført for blant annet melkesyre som kan dannes under dekomponering av cellulose (Wang et al., 2020), men de teoretiske signalene kalibrert av ChemDraw stemte ikke overens med toppene i tabell 11 og figur 36. Det ble også gjennomført en ^1H -NMR-analyse av litt plommepuré ristet i vann for å se hvilke av signalene i tabell 11 som kunne stamme fra komponenter i substratet, og muligens gjøre identifikasjonsarbeidet noe lettere.

Singletten på 5.23 ppm og dubletten på 4.64 ppm (ref. tabell 11) er også til stede i spekteret av substratet (ref. kapittel 11.1), og ser ut til å stamme fra rester av glukose som ikke ble isomerisert til fruktose og/eller dehydrert til HMF (ref. standardspekter av glukose, kapittel 11.1). Det kunne tenkes at signalet på 2.88 ppm og/eller signalet på 2.54 ppm stammer fra LA da maursyre var til stede og HMF kan dekomponeres til LA og maursyre (Rasmussen et al., 2014; Wang et al., 2020), men toppen på 2.88 ppm er en kvartett av dubletter (qd) (ref. figur 36), og dette stemmer ikke overens med tripletten på 2.85 ppm i standardspekteret av LA (ref. kapittel 11.1). I tillegg er det kjemiske skiftet ikke det samme i standardspekteret og spektrene av prøvene. Dette gjelder også for toppen på 2.54 ppm i spektrene av prøvene og 2.56 ppm i

standardspektret av LA, selv om de begge er dublett av dubletter (dd). Forflytningen av det kjemiske skiftet kan skyldes at NMR-prøvene ikke er pH-justert, og dette kan spesielt påvirke syrer, men det er ikke mulig å konkludere med at signalene stammer fra LA. Det er også noe problematisk å identifisere forbindelser i den ekstraherte organiske fasen ved å sammenligne med standardspektre, kjemiske skift osv. tatt opp i andre kjemiske miljø. Fraværet av LA som biprodukt kan skyldes at det er en nokså ustabil forbindelse og muligens har reagert videre (Rosenfeld et al., 2020).

For å kunne si noe som om hvor mye av sukkeret i plommene som faktisk blir konvertert, har «sukkerområdet» i ¹H-NMR-spektrene blitt integrert og «semi-kvantifisert». Området består av signal fra sukkerrester og ble i dette masterprosjektet satt til 4.5 ppm – 3.18 ppm. Signalet fra metanol befinner seg også i dette området (3.37 ppm), så integralet av dette signalet har blitt trukket fra det samlede integralet av sukkerområdet. Antall proton som gir signalene i det definerte sukkerområdet er ikke kjent, men ifølge BMRB ligger de syv protonene til fruktose i det spesifiserte shift-området. Det har derfor blitt gjort en antagelse om et gjennomsnittlig antall på syv protoner for forbindelsene i sukkerområdet under kvantifiseringen av konsentrasjonen av det samlede signalet. Sukkerrestene har blitt kvantifisert med qNMR og er oppgitt i millimolar (mM) (ref. tabell 12 og 13).

Tabell 12: Total konsentrasjon av identifiserte signal og konsentrasjonen av sukkerrester i de to fasene fra eksperimentene i det første forsøkssettet.

Eksperiment	Identifiserte signal i vannfase (mM)	Sukkerrester i vannfase (mM)	Identifiserte signal i ekstrahert organisk fase (mM)	Sukkerrester i ekstrahert organisk fase (mM)
1 (--)	31	404	1.4	0.69
2 (+-)	66	84	2.8	1.1
3 (-+)	66	112	3.5	0.60
4 (++)	30	19	1.3	0.77
CP1	63	68	2.8	0.78
CP2	94	121	4.1	0.79
CP4	61	57	2.7	0.94

Tabell 13: Total konsentrasjon av identifiserte signal og konsentrasjonen av sukkerrester i de to fasene fra eksperimentene i det tredje forsøkssettet.

Eksperiment	Identifiserte signal i vannfase (mM)	Sukkerrester i vannfase (mM)	Identifiserte signal i ekstrahert organisk fase (mM)	Sukkerrester i ekstrahert organisk fase (mM)
M4 (--)	34	182	1.7	0.74
M5 (-+)	56	82	2.8	0.82
M6 (+-)	66	36	3.1	0.98
M7 (++)	51	25	2.1	0.85
MCP1	54	43	2.3	0.97
MCP2	54	42	2.3	1.5
MCP3	51	39	1.8	4.8

Så å si alle sukkerrester har blitt igjen i vannfasen (ref. tabell 12 og 13), mens det meste av FUR og HMF blir ekstrahert over til den organiske fasen. Ved å sammenligne den totale konsentrasjonen av de identifiserte forbindelsene med den semi-kvantifiserte konsentrasjonen av sukkerrestene i tabell 12 og 13 kan man få et inntrykk av hvor mye som er «gjort rede for» i produksammensetningene. For eksperimentene i både det første og siste forsøkssettet ser det generelt ut til at det er gjort rede for mer enn det som enda ikke er identifisert i produksammensetningen av den ekstraherte organiske fasen. For vannfasen øker andelen som er gjort rede for i forhold til mengden sukkerrester med temperaturen og reaksjonstiden. Noe som ikke er så rart da en større del av sukkerinnholdet har konvertert under hardere reaksjonsbetingelser (ref. tabell 12 og 13). Hvis man sammenligner mengden sukkerrester i eksperimentene fra det første forsøkssettet (ref. tabell 12) og eksperimentene fra det siste forsøkssettet (ref. tabell 13), er det en god del mindre sukkerrester i eksperimentene med MWAH. Sett vekk i fra eksperiment 4 fra det første forsøkssettet (ref. tabell 12), som er eksperimentet med minst sukkerrester og trolig har hatt høyest konvertering av sukkermolekyler til andre forbindelser. Men det er ikke mulig å konkludere med dette da utgangspunktet for mengden av de ulike komponentene i substratet ikke er kjent. Hansen et al. (2009) fant at MWAH og en økning i reaksjonstid økte konverteringsraten av karbohydrater, noe som reflekteres i mengden sukkerrester i de ulike eksperimentene gjennomført i dette masterprosjektet (ref. tabell 12 og 13).

8. Konklusjon

Hovedmålet med dette masterprosjektet var å finne gode metoder for termokjemisk konvertering av fruktresten til plattformkjemikalier (ref. kapittel 5), med hovedfokus på produksjon av HMF da biosammensetningen av plommer er mer egnet for HMF enn FUR og det allerede eksisterer gode, etablerte metoder for produksjonen av FUR. Med bakgrunn i bærekraftsmål 7 og 12, og etterspørsel for mer energieffektive prosesser og grønnere kjemi (ref. kapittel 2.1), ble MWAH testet som en alternativ konverteringsmetode til konvensjonell oppvarming og sulfaminsyre sammenlignet med svovelsyre som katalysator. Hovedmålet ble delt inn i fire mindre delmål.

Ved å benytte qNMR og multivariat analyse under det første delmålet viste det seg at maksimalt produktutbytte av FUR og HMF ble oppnådd med konvensjonell oppvarming og sulfaminsyre som katalysator, på henholdsvis 1.4 vekt% og 24 vekt%. Dette med en temperatur på 190 °C og en reaksjonstid på 75 minutter. Men det har blitt diskutert om og konkludert med at dette eksperimentet (CP2) kan anses som en utligger (ref. kapittel 7). Eksperiment 3 med lav temperatur og lang reaksjonstid ga deretter best produktutbytte av HMF på 22 vekt%. Generelt ser det ut til at utbyttet av FUR er positivt korrelert til temperaturen, mens utbyttet av HMF er antikorrelert til temperaturen. Produktutbyttet av både FUR og HMF er antikorrelert til reaksjonstiden og tofaktoren mellom temperatur og tid (TempTid). Tofaktoren TempTid viste seg å være den mest signifikante faktoren for utbyttet av både FUR og HMF. Reaksjonsbetingelsene for temperatur og tid burde derfor ha motsatt fortegn (+/-1) for å oppnå høyest mulig produktutbytte.

I det andre delmålet ble det undersøkt om den grønnere katalysatoren sulfaminsyre kunne gi like gode, og aller helst bedre utbytter av FUR og HMF enn den industrielt etablerte svovelsyren. Det viste seg at type katalysator ikke hadde særlig stor signifikans for produktutbyttet av FUR, men svovelsyre ga noe bedre utbytter. Type katalysator hadde derimot nokså stor signifikans på produktutbyttet av HMF, og sulfaminsyre ga høyere utbytter enn det svovelsyre gjorde. Dette muliggjør en grønnere produksjon av HMF i laboratoriet, og forhåpentligvis etter hvert i industriell skala. Implementeringen av grønnere kjemikalier, altså kjemikalier med mindre miljøpåvirkninger gjennom livssyklusen sin, er en av måtene den kjemiske industrien kan bidra til en bærekraftig utvikling.

I det tredje delmålet skulle konvensjonell oppvarming sammenlignes med MWAH med tanke på produktutbyttet av FUR og hovedsakelig HMF. Multivariat analyse viste at konvensjonell

oppvarming var den bedre termokjemiske konverteringsmetoden for produksjon av både FUR og HMF. Konverteringsmetode hadde mer signifikans for utbyttet av HMF enn det hadde for FUR. Selv om konvensjonell oppvarming ga bedre utbytter av HMF i dette masterprosjektet er det flere faktorer som kan ha minket utbyttene med MWAH, for eksempel lavere trykk i teflonbombene og for harde reaksjonsbetingelser. MWAH gir muligheten for mer energieffektive prosesser og kortere reaksjonstider, noe som anses som positivt både for industrien og bærekraftmålene. Med videre optimering av reaksjonsbetingelsene har MWAH muligens et stort potensial innen termokjemisk konvertering av fruktrester til plattformkjemikalier.

I og med at plomme og fruktrester er lite forsket på som råstoff i kjemiske prosesser gikk det siste delmålet ut på å initiere kartlegging av dannelsen av biprodukter under den termokjemiske konverteringen til plattformkjemikalier, dette ved hjelp av $^1\text{H-NMR}$. Maursyre, metanol og eddiksyre ble identifisert og kvantifisert i alle eksperimentene fra det første og siste forsøkssettet (forsøkssettet med svovelsyre ble ikke kartlagt for biprodukter). Forbindelsene er ansett som verdifulle biokjemikalier, og dannelsen av de kan være positiv dersom man finner gode metoder for å utnytte disse. Plattformkjemikaliene LA og melkesyre ble ikke identifisert i spektrene i dette masterprosjektet, men det er godt mulig at de dannes under den termokjemiske konverteringen av fruktrester likevel. LA er nemlig en ustabil forbindelse og har gjerne reagert videre. Spektrene er også kompliserte, noe som gjør identifikasjonsarbeidet vanskelig uten å benytte 2D-spekter. $^1\text{H-NMR}$ -spektrene viste at det var noe glukoserester i de fleste vannfasene og alt sukkeret har ikke blitt konvertert. Sukkerrester etter endt reaksjon i eksperimentene fra det første og siste forsøkssettet ble semi-kvantifisert for å kunne si noe om konverteringsgrad. Det var generelt mindre sukkerrester i eksperimentene hvor MWAH ble benyttet, og større andel av sukkeret i substratet ble konvertert.

Summa summarum ser det ut til at fruktrester fra plomme har potensiale som råstoff for den termokjemiske konverteringen til plattformkjemikalet HMF. Kombinasjonen av reaksjonsbetingelsene for temperatur og tid har størst signifikans for utbyttet av HMF, og sulfaminsyre fungerte best som katalysator. MWAH kuttet betraktelig ned på reaksjonstidene og likevel ble det oppnådd et maksimalt produktutbytte av HMF på 19 vekt %. Når CP2 anses som en utligger ble maksimalt utbytte av HMF med konvensjonell oppvarming 22 vekt%. I forhold til rapporterte utbytter av HMF med modellkomponenter som startmateriale (ref. kapittel 2.3.2 og 3.1), tyder både 19 vekt% og 22 vekt% på ganske god selektivitet for systemet med tanke på at ubehandlet biomasse benyttes som startmateriale. Men da

fruktosekonsentrasjonen i substratet ikke er kjent, er det vanskelig å si noe konkret om konverteringsgrad og selektivitet for systemene. Med videre optimering av reaksjonssystem for termokjemisk konvertering av fruktrester til plattformkjemikalier, kan det se ut til at en implementering av avfall som råstoff og energieffektive prosesser i den kjemiske industrien vil kunne bidra til en sirkulær økonomi og bærekraftig utvikling. Det er fortsatt en vei igjen å gå for å komme dit, og konverteringen trenger videre optimalisering, men arbeidet i dette masterprosjektet er en viktig brikke på veien dit.

9. Videre arbeid

Dette masterprosjektet har bidratt med noen steg på veien for å finne gode metoder for termokjemisk konvertering av fruktrester til plattformkjemikalier, men det er fortsatt et stykke igjen til storskala produksjon og industrialisering. Under følger noen forslag til videre arbeid og forskning på området:

- Først og fremst burde det gjennomføres analysearbeid for å bestemme fruktosekonsentrasjonen i substratet da dette er en viktig nøkkel for å kunne sammenligne utbytter, konverteringsgrad og selektivitet for reaksjonssystemene i de tre forsøkssettene, med andre tilsvarende reaksjonssystem. Det nødvendige analysearbeidet ble ikke en prioritering i dette 30 stp. masterprosjektet, men HP-LC (med RI-detektor) og eventuelt LC-MS er eksempler på metoder som kan benyttes for å bestemme fruktosekonsentrasjonen.
- Reaksjonsbetingelsene (tid og temperatur) burde videre optimeres ved bruk av eksperimentelt design og multivariat analyse. For eksempel ved simplex-optimering, gradient-metoden eller responsflate-metodikk (Carlson, 2000; Carlson & Carlson, 2005).
- Trykket burde økes i teflonbombene for å tilsvare trykket i Parr-reaktoren og se om en økning i trykket kan bedre utbyttet av HMF med MWAH. Trykket kan økes i teflonbombene enten ved å tilsette større mengder av substrat, løsemiddel osv. eller ved å benytte ekstrautstyr til teflonbombene. I Ethos 1 sitt tilfelle kan mindre glassrør settes i teflonbombene og derav gjøre volumet mindre og trykket høyere dersom reaktantmengden forblir den samme som i dette masterprosjektet.
- Eksperiment M3 hadde kortere oppvarmingstid enn eksperiment M4, men ellers like reaksjonsbetingelser. Eksperiment M3 ga et produktutbytte av HMF på 16 vekt% og eksperiment M4 et produktutbytte av HMF på 12 vekt%. Det hadde derfor vært interessant å se om kortere oppvarmingstid og en høyere effekt kunne bedret produksjonen av HMF, eventuelt kombinert med kortere reaksjonstider for å forhindre videre reaksjon av HMF.
- Det kan undersøkes om forbehandling av biomassen kan forbedre produktutbyttene av FUR og HMF. Forbehandling, for eksempel ved bruk av mikrobølger eller dampeksplasjon, kan gjøre komponentene i LCB mer tilgjengelig for videre reaksjon til ulike LCB produkter (Luo et al., 2017). Men som Mittal et al. (2020) poengterer burde

forbehandling ikke være en energikrevende prosess når bærekraftig utvikling og energieffektivisering er målet.

- Både substrat og produktfasene burde undersøkes bedre for å identifisere ulike komponenter, for eksempel ved massespektrometri (MS) eller 2D-NMR-spekter. Å bestemme komponentene i substratet og mengden av de ulike kan bidra til å forbedre reaksjonssystemet, med tanke på produktutbyttet av både FUR og HMF. Mengden av de ulike komponentene i substratet, som for eksempel fruktose, kan ha stor påvirkning på produktutbyttet (Hansen 2009).
- Det burde undersøkes om avfall fra andre frukttyper som råmateriale kan gi bedre produktutbytte av FUR og HMF i forhold til plommeavfall. For eksempel nevner Katnić et al. (2022) at fikenrester har noe bedre potensiale som råmateriale i kjemiske prosesser enn det plommer har.
- Det burde gjennomføres en livsløpsanalyse (LCA) av reaksjonssystemet med avfall fra plommer som startmateriale, både for konvensjonell oppvarming og MWAH. En LCA vil kunne se på hvilke miljøpåvirkninger de ulike systemene har, sammenligne disse og oppklare hva som eventuelt kan gjøres for å forbedre energieffektiviteten og minske miljøpåvirkningene av systemene. Noe som er positivt med tanke på grønn kjemi og hvordan den kjemiske industrien kan bidra til å nå de 17 bærekraftmålene.

10. Referanser

- Abdi, H., & Williams, L. J. (2010). Principal component analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(4), 433-459. <https://doi.org/10.1002/wics.101>
- Agutaya, J. K. C. N., Inoue, R., Vin Tsie, S. S., Quitain, A. T., de la Peña-García, J., Pérez-Sánchez, H., Sasaki, M., & Kida, T. (2020). Metal-Free Synthesis of HMF from Glucose Using the Supercritical CO₂–Subcritical H₂O–Isopropanol System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(38), 16527-16538. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03551>
- Carlson, R. (2000). *Design and Optimization in Organic Synthesis* (Vol. 8). Elsevier.
- Carlson, R., & Carlson, J. E. (2005). *Design and optimization in organic synthesis*. Elsevier.
- Choudhary, V., Sandler, S. I., & Vlachos, D. G. (2012). Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media. *ACS Catalysis*, 2(9), 2022-2028. <https://doi.org/10.1021/cs300265d>
- Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16(2). <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>
- Cole-Hamilton, D. (2020). The Role of Chemists and Chemical Engineers in a Sustainable World. *Chemistry*, 26(9), 1894-1899. <https://doi.org/10.1002/chem.201905748>
- Dallinger, D., & Kappe, C. O. (2007). Microwave-Assisted Synthesis in Water as Solvent. *American Chemical Society*, 107, 2563-2591. <https://doi.org/10.1021/cr0509410>
- De, S., Saha, B., & Luque, R. (2015). Hydrodeoxygenation processes: advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresour Technol*, 178, 108-118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.065>
- FN-sambandet. (2020a, 23.02.2022). *Ansvarlig forbruk og produksjon*. FN. <https://www.fn.no/om-fn/fns-baerekraftsmaal/ansvarlig-forbruk-og-produksjon>
- FN-sambandet. (2020b, 23.02.2022). *Ren energi til alle*. FN. <https://www.fn.no/om-fn/fns-baerekraftsmaal/ren-energi-til-alle>
- FN. (2015). *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*. https://www.un.org/en/development/desa/population/migration/generalassembly/docs/globalcompact/A_RES_70_1_E.pdf

- Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., & Goldberg, K. I. (2010). NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*, 29(9), 2176-2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>
- Gottlieb, H. E., Kotlyar, V., & Nudelman, A. (1997). NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.*, 62(21), 7512-7515.
- Guenic, S. L., Delbecq, F., Ceballos, C., & Len, C. (2015). Microwave-assisted dehydration of D-xylose into furfural by diluted inexpensive inorganic salts solution in a biphasic system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 410, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.019>
- Hansen, T. S., Woodley, J. M., & Riisager, A. (2009). Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose. *Carbohydr Res*, 344(18), 2568-2572. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.09.036>
- Harris, D. C. (2016). *Quantitative Chemical Analysis* (9. utg.). W. H. Freeman and Company.
- Iroegbu, A. O., Sadiku, E. R., Ray, S. S., & Hamam, Y. (2020). Sustainable Chemicals: A Brief Survey of the Furans. *Chemistry Africa*, 3(3), 481-496. <https://doi.org/10.1007/s42250-020-00123-w>
- Jang, Y. S., Kim, B., Shin, J. H., Choi, Y. J., Choi, S., Song, C. W., Lee, J., Park, H. G., & Lee, S. Y. (2012). Bio-based production of C2-C6 platform chemicals. *Biotechnol Bioeng*, 109(10), 2437-2459. <https://doi.org/10.1002/bit.24599>
- Katnić, Đ., Marinović-Cincović, M., Porobić, S. J., Vujčić, I., Šaponjić, A., Sikirić, B., & Živojinović, D. (2022). Characterization and kinetics of thermal decomposition behavior of plum and fig pomace biomass. *Journal of Cleaner Production*, 352. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131637>
- Khoo, K. S., Leong, H. Y., Chew, K. W., Lim, J.-W., Ling, T. C., Show, P. L., & Yen, H.-W. (2020). Liquid Biphasic System: A Recent Bioseparation Technology. *Processes*, 8(2). <https://doi.org/10.3390/pr8020149>
- Luo, Y., Fan, J., Budarin, V. L., Hu, C., & Clark, J. H. (2017). Microwave-assisted hydrothermal selective dissolution and utilisation of hemicellulose in *Phyllostachys heterocycla* cv. *pubescens*. *Green Chemistry*, 19(20), 4889-4899. <https://doi.org/10.1039/c7gc02300f>

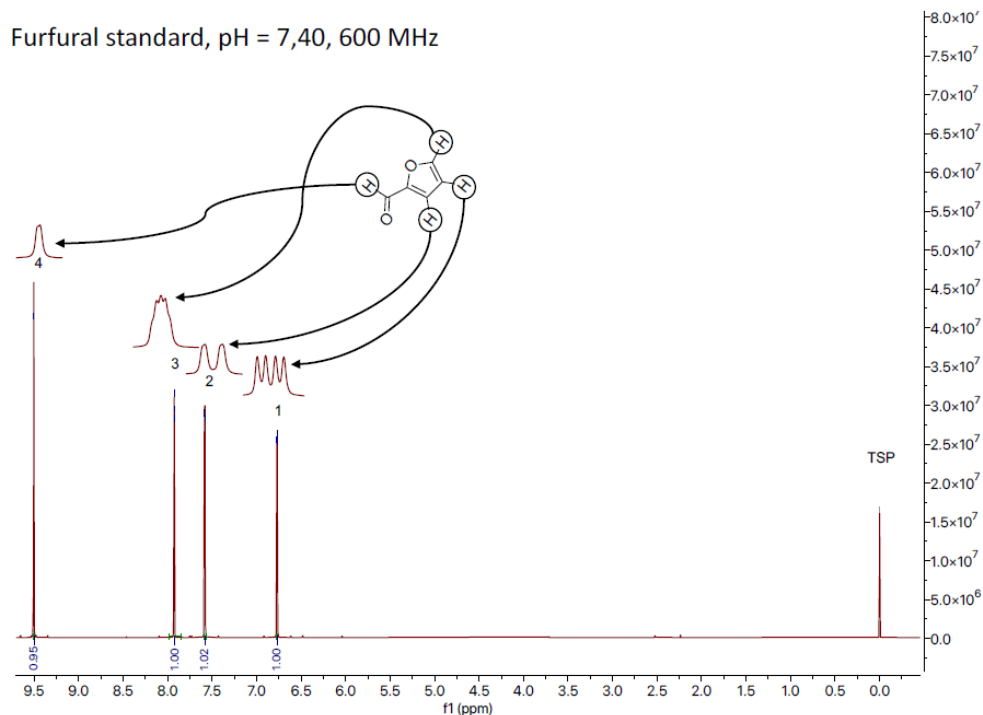
- Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J. H., & Hu, C. (2019). The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*, 319, 14-24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>
- Løhre, C., Underhaug, J., Brusletto, R., & Barth, T. (2021). A Workup Protocol Combined with Direct Application of Quantitative Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Aqueous Samples from Large-Scale Steam Explosion of Biomass. *ACS Omega*, 6(10), 6714-6721. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05642>
- Menon, V., & Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 522-550. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.02.002>
- Mestres, R. (2005). Green chemistry--views and strategies. *Environ Sci Pollut Res Int*, 12(3), 128-132. <https://doi.org/10.1065/espr2005.04.253>
- Milestone (u.å). *Application notes for Digestion* (Rev. 03_04). Milestone Microwave Laboratory Systems.
- Mittal, A., Pilath, H. M., & Johnson, D. K. (2020). Direct Conversion of Biomass Carbohydrates to Platform Chemicals: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) and Furfural. *Energy & Fuels*, 34(3), 3284-3293. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04047>
- Mlynarik, V. (2017). Introduction to nuclear magnetic resonance. *Anal Biochem*, 529, 4-9. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.05.006>
- Molnes, J. L. (2021). *Fueling the Future with Sustainable Chemistry: Furfural Synthesis from Xylose, Plums and Cherries in a Biphasic Reaction System for Renewable Fuel and Chemicals Production* [Masteroppgave, Universitetet i Bergen].
- Owczarek, A., Klys, A., & Olszewska, M. A. (2019). A validated ¹H qNMR method for direct and simultaneous quantification of esculin, fraxin and (-)-epicatechin in Hippocastani cortex. *Talanta*, 192, 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.036>
- Park, J. M., Kondo, A., Chang, J. S., Perry Chou, C., & Monsan, P. (2013). Biorefineries. *Bioresource Technology*, 135, 1. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.132>
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2009). *Introduction to Spectroscopy*. Brooks/Cole, Cengage Learning.
- Rasmussen, H., Sorensen, H. R., & Meyer, A. S. (2014). Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. *Carbohydr Res*, 385, 45-57. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2013.08.029>

- Rocha, S., Marzialetti, T., Kopp, M., & Cea, M. (2021). Reaction Mechanism of the Microwave-Assisted Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Sucrose in Sugar Beet Molasses. *Catalysts*, *11*(12). <https://doi.org/10.3390/catal11121458>
- Rosenfeld, C., Konnerth, J., Sailer-Kronlachner, W., Solt, P., Rosenau, T., & Herwijnen, H. W. G. v. (2020). Current Situation of the Challenging Scale-Up Development of Hydroxymethylfurfural Production. *ChemSusChem*, *13*(14), 3544-3564. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000581>
- Sener, C., Motagamwala, A. H., Alonso, D. M., & Dumesic, J. A. (2018). Enhanced Furfural Yields from Xylose Dehydration in the gamma-Valerolactone/Water Solvent System at Elevated Temperatures. *ChemSusChem*, *11*(14), 2321-2331. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800730>
- Sheldon, R. A. (2014). Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chem.*, *16*(3), 950-963. <https://doi.org/10.1039/c3gc41935e>
- Shi, N., Liu, Q., Ju, R., He, X., Zhang, Y., Tang, S., & Ma, L. (2019). Condensation of alpha-Carbonyl Aldehydes Leads to the Formation of Solid Humins during the Hydrothermal Degradation of Carbohydrates. *ACS Omega*, *4*(4), 7330-7343. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00508>
- Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Wolfe, J. (2008). *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples - Laboratory Analytical Procedure (LAP)*.
- Sun, J., Yuan, X., Shen, Y., Yi, Y., Wang, B., Xu, F., & Sun, R. (2015). Conversion of bamboo fiber into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by sulfamic acid with microwave assistance in biphasic system. *Industrial Crops and Products*, *70*, 266-271. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.044>
- Sweygers, N., Depuydt, D. E. C., Van Vuure, A. W., Degrève, J., Potters, G., Dewil, R., & Appels, L. (2020). Simultaneous production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from bamboo (*Phyllostachys nigra* “Boryana”) in a biphasic reaction system. *Chemical Engineering Journal*, *386*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123957>
- Tobias, R. D. (1995). An Introduction to Partial Least Squares Regression. *Proceedings of the twentieth annual SAS users group international conference*, *20*, 1250-1257.
- Valentini, F., Kozell, V., Petrucci, C., Marrocchi, A., Gu, Y., Gelman, D., & Vaccaro, L. (2019). Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. *Energy & Environmental Science*, *12*(9), 2646-2664. <https://doi.org/10.1039/c9ee01747j>

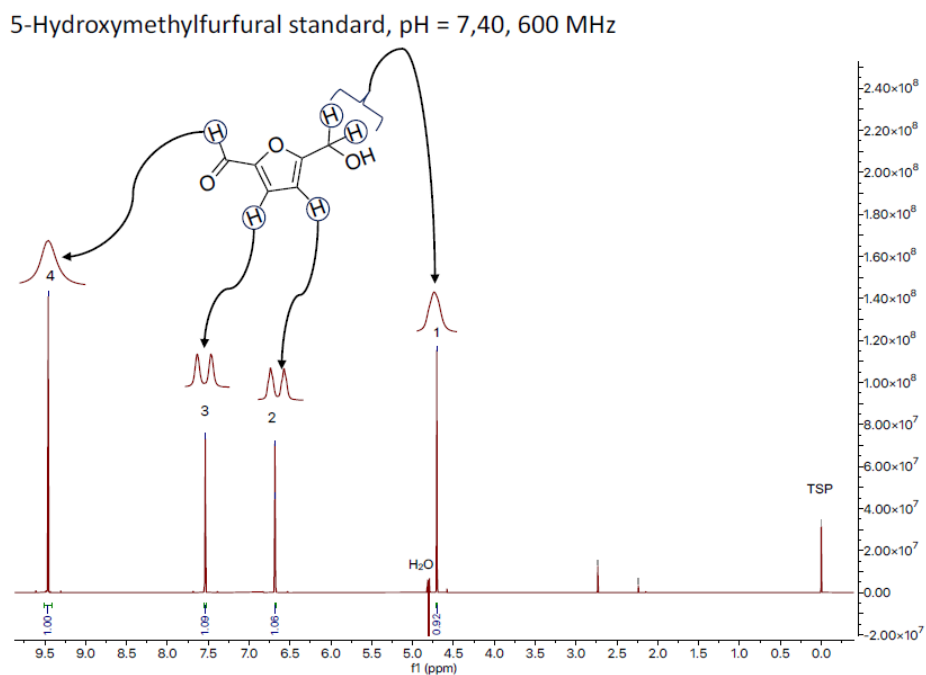
- Wang, Y., Zhang, Y., Li, C., Wang, M., Cui, H., Yi, W., Song, F., Sun, X., & Fu, Q. (2020). Temperature-responsive Solid Acid Catalyst for Cellulose Hydrolysis to HMF. *ChemistrySelect*, 5(14), 4136-4142. <https://doi.org/10.1002/slct.202000099>
- Weingarten, R., Cho, J., Conner, J. W. C., & Huber, G. W. (2010). Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. *Green Chemistry*, 12(8). <https://doi.org/10.1039/c003459b>
- Wrigstedt, P., Keskiaväli, J., & Repo, T. (2016). Microwave-enhanced aqueous biphasic dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural. *RSC Advances*, 6(23), 18973-18979. <https://doi.org/10.1039/c5ra25564c>
- Xu, C., Paone, E., Rodriguez-Padron, D., Luque, R., & Mauriello, F. (2020). Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chem Soc Rev*, 49(13), 4273-4306. <https://doi.org/10.1039/d0cs00041h>
- Yang, T., Zhou, Y. H., Zhu, S. Z., Pan, H., & Huang, Y. B. (2017). Insight into Aluminum Sulfate-Catalyzed Xylan Conversion into Furfural in a gamma-Valerolactone/Water Biphasic Solvent under Microwave Conditions. *ChemSusChem*, 10(20), 4066-4079. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701290>
- Yue, Z., Sun, L. L., Sun, S. N., Cao, X. F., Wen, J. L., & Zhu, M. Q. (2022). Structure of corn bran hemicelluloses isolated with aqueous ethanol solutions and their potential to produce furfural. *Carbohydr Polym*, 288, 119420. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119420>
- Zhan, C., Li, X., Yang, Y., Nielsen, J., Bai, Z., & Chen, Y. (2021). Strategies and challenges with the microbial conversion of methanol to high-value chemicals. *Biotechnol Bioeng*, 118(10), 3655-3668. <https://doi.org/10.1002/bit.27862>
- Zhang, Q., Wang, C., Mao, J., Ramaswamy, S., Zhang, X., & Xu, F. (2019). Insights on the efficiency of bifunctional solid organocatalysts in converting xylose and biomass into furfural in a GVL-water solvent. *Industrial Crops and Products*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.017>
- Zheng, B., Fang, Z., Cheng, J., & Jiang, Y. (2010). Microwave-assisted Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by ZnCl₂. *Z. Naturforsch*, 65b, 168-172. <https://doi.org/0932-0776/10/0200-0168>

11. Tabeller og andre vedlegg

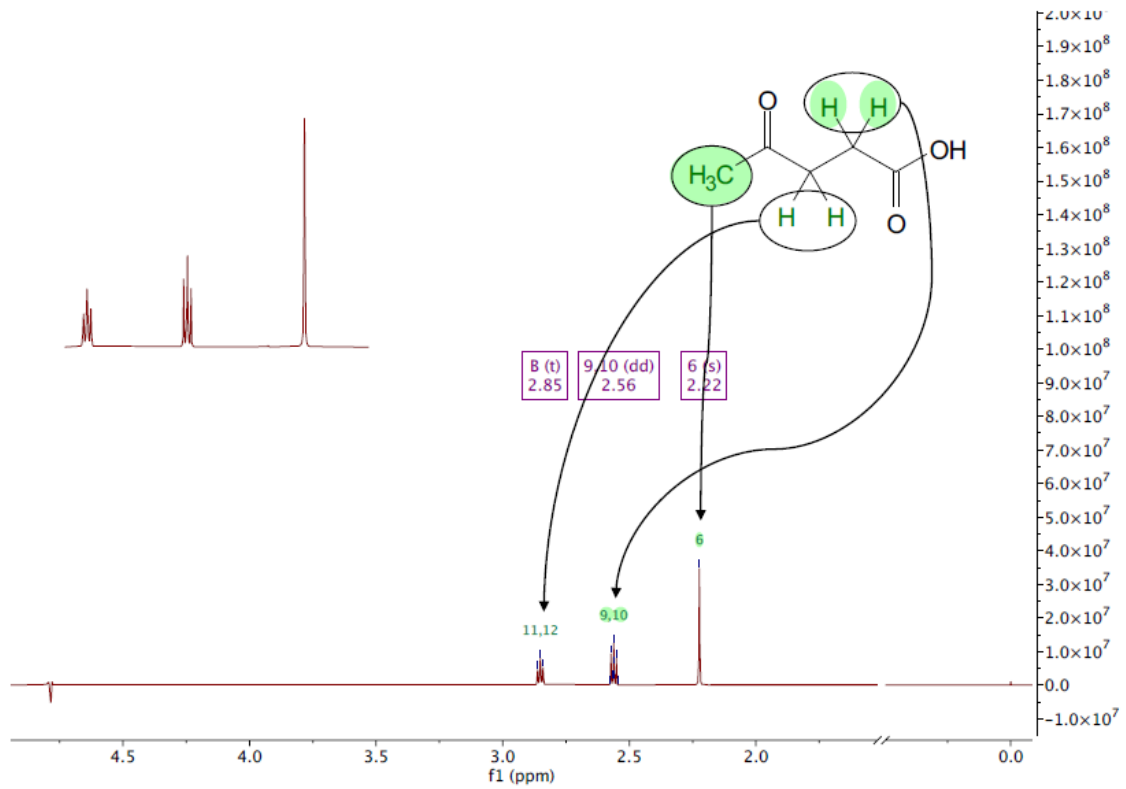
11.1 NMR-data



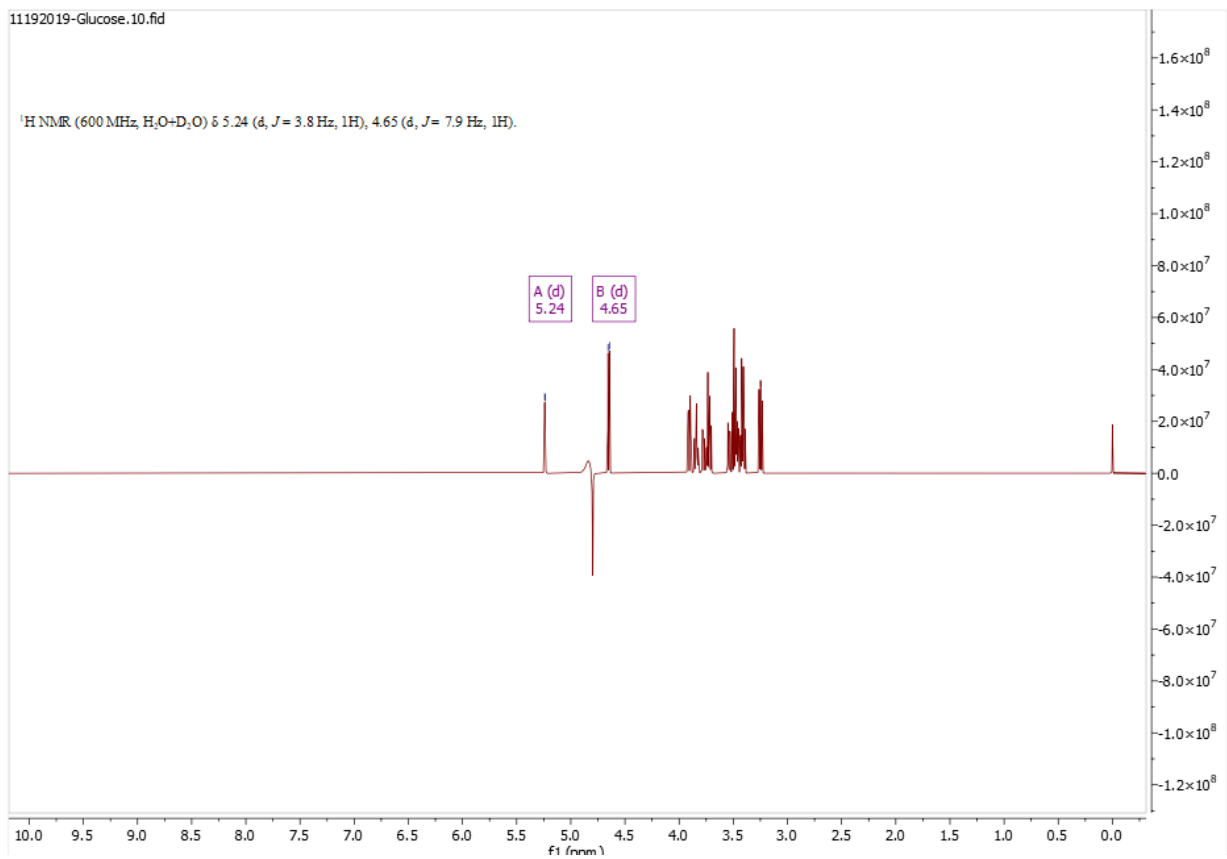
Figur 37: ^1H -NMR-spekter av FUR standard (pH justert til 7.4). Gjengitt med tillatelse av Molnes (2021).



Figur 38: ^1H -NMR-spekter av HMF standard (pH justert til 7.4). Gjengitt med tillatelse av Molnes (2021).



Figur 39: ¹H-NMR-spekter av LA standard. Gjengitt med tillatelse av Molnes (2021).



Figur 40: ¹H-NMR-spekter av glukose standard.

11.2 Fremgangsmåte for MWAH fra «kokeboken» til Ethos 1

GROUND VEGETABLE



Application field: Agriculture

Digestion Application Note **DG-AG-03**

SUMMARY

This method provides for the acid digestion of the ground vegetable sample in a closed vessel device using temperature control microwave heating for the metal determination by spectroscopic methods.

MICROWAVE EQUIPMENT

Milestone ETHOS labstation with easyWAVE or easyCONTROL software, and HPR1000/10S high pressure segmented rotor.

SAMPLE AMOUNT

0.5 g

REAGENTS

7 ml of HNO₃ 65%, 1 ml of H₂O₂ 30%

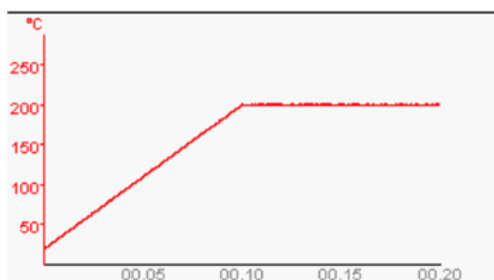
PROCEDURE

1. Place a TFM vessel on the balance plate, tare it and weigh of the sample.
2. Introduce the TFM vessel into the HTC safety shield.
3. Add the acids; if part of the sample stays on the inner wall of the TFM vessel, wet it by adding acids drop by drop, then gently swirl the solution to homogenize the sample with the acids.
4. Close the vessel and introduce it into the rotor segment, then tighten by using the torque wrench.
5. Insert the segment into the microwave cavity and connect the temperature sensor
6. Run the microwave program to completion.
7. Cool the rotor by air or by water until the solution reaches room temperature.
8. Open the vessel and transfer the solution to a marked flask.

MICROWAVE PROGRAM

Step	Time	Temperature	Microwave power
1	10 minutes	200°C	Up to 1000 Watt*
2	10 minutes	200°C	Up to 1000 Watt*

TEMPERATURE PROFILE



NOTES

*Use up to 500 Watt for operations with 3 or less vessels simultaneously.

This procedure is only a guideline and it may need to be modified or changed to obtain the required results on your sample. Always use hand, eye and body protection when operating with the microwave system.

Figur 41: Utdrag fra kokeboken til «Ethos 1». Denne fremgangsmåten ble benyttet som utgangspunkt for forsøkene med MWAH. (Milestone, u.å.)

11.3 qNMR-data

Tabell 14: Integrasjonsverdier, teoretiske konsentrasjoner og kalkulte utbytter for alle eksperiment gjennomført i prosjektet.

Eksperiment	Forbindelse	Protone	Vannfase				Ekstrahert organisk fase			
			Integral	Konsentrasjon (mM)	Faktor	Utbytte (vekt%)	Integral	Konsentrasjon (mM)	Faktor	Utbytte (vekt%)
1	FUR	1	0.0040	0.3712	-	0.043	0.0006	0.0568	-	0.19
	HMF	1	0.2428	22.4223	-	3.4	0.0120	1.1960	-	5.2
	DMSO ₂	6	6.0000	92.2158	0.0108	-	6.0000	98.8402	0.0101	-
	Maursyre	1	0.0255	2.3515	-	0.13	0.0005	0.0494	-	0.078
	Metanol	3	0.1611	4.9520	-	0.19	0.0013	0.0428	-	0.047
	Eddiksyre	3	0.0254	0.7808	-	0.056	0.0018	0.0593	-	0.12
	Sukkerreste	7	30.6989	404	-	-	0.0486	0.69	-	-
2	FUR	1	0.0169	1.5806	-	0.23	0.0028	0.2750	-	0.98
	HMF	1	0.4827	45.6012	-	8.6	0.0202	2.0252	-	9.5
	DMSO ₂	6	6.0000	93.3877	0.0107	-	6.0000	100.0115	0.0100	-
	Maursyre	1	0.0820	7.6578	-	0.53	0.0018	0.1800	-	0.31
	Metanol	3	0.3243	10.0952	-	0.48	0.0024	0.0800	-	0.096
	Eddiksyre	3	0.0265	0.8249	-	0.074	0.0079	0.2634	-	0.59
	Sukkerreste	7	6.2867	84	-	-	0.0765	1.1	-	-
3	FUR	1	0.0095	0.8676	-	0.12	0.0022	0.2170	-	0.71
	HMF	1	0.5433	49.9652	-	9.4	0.0284	2.8390	-	12
	DMSO ₂	6	6.0000	91.8141	0.0108	-	6.0000	99.7887	0.0100	-
	Maursyre	1	0.0774	7.1064	-	0.49	0.0019	0.1896	-	0.30
	Metanol	3	0.2464	7.5410	-	0.36	0.0017	0.0565	-	0.062
	Eddiksyre	3	0.0153	0.4683	-	0.042	0.0058	0.1929	-	0.40
	Sukkerreste	7	8.5331	112	-	-	0.0421	0.60	-	-
4	FUR	1	0.0052	0.3744	-	0.056	0.0017	0.1652	-	0.54
	HMF	1	0.0914	8.7604	-	1.7	0.0049	0.4883	-	2.1
	DMSO ₂	6	6.0000	96.0045	0.0104	-	6.0000	98.6522	0.0101	-
	Maursyre	1	0.1306	12.5382	-	0.89	0.0031	0.3058	-	0.48
	Metanol	3	0.2704	8.6532	-	0.43	0.0013	0.0427	-	0.046
	Eddiksyre	3	0	0	-	0	0.0079	0.2598	-	0.53
	Sukkerreste	7	1.3564	19	-	-	0.0545	0.79	-	-
CPI	FUR	1	0.0122	1.2282	-	0.19	0.0027	0.2629	-	0.90
	HMF	1	0.3940	39.9470	-	8.1	0.0198	1.9691	-	8.8
	DMSO ₂	6	6.0000	100.8763	0.0099	-	6.0000	99.1992	0.0100	-
	Maursyre	1	0.1069	10.7837	-	0.80	0.0023	0.2282	-	0.37

	Metanol	3	0.3022	10.1616	-	0.53	0.0020	0.0661	-	0.075
	Eddiksyre	3	0.0244	0.8205	-	0.080	0.0070	0.2315	-	0.50
	Sukkerreste r	7	4.7402	68	-	-	0.0552	0.78	-	-
CP2	FUR	1	0.0157	1.5075	-	0.21	0.0035	0.3509	-	1.2
	HMF	1	0.5751	54.6242	-	10	0.0285	2.9137	-	14
	DMSO ₂	6	6.0000	95.8656	0.0104 3	-	6.0000	101.6997	0.0098 3	-
	Maursyre	1	0.2501	23.9760	-	1.6	0.0049	0.4983	-	0.84
	Metanol	3	0.4102	13.1080	-	0.62	0.0027	0.0915	-	0.11
	Eddiksyre	3	0.0308	0.9842	-	0.087	0.0083	0.2814	-	0.62
	Sukkerreste r	7	8.8231	121	-	-	0.0544	0.79	-	-
CP4	FUR	1	0.0103	0.9996	-	0.13	0.0020	0.2031	-	0.72
	HMF	1	0.4203	41.1339	-	7.1	0.0203	2.0407	-	9.5
	DMSO ₂	6	6.0000	97.2893	0.0102 8	-	6.0000	100.2790	0.0099 7	-
	Maursyre	1	0.1074	10.4489	-	0.66	0.0024	0.2407	-	0.41
	Metanol	3	0.2472	8.0166	-	0.35	0.0015	0.0501	-	0.059
	Eddiksyre	3	0.0152	0.4929	-	0.041	0.0064	0.2139	-	0.47
	Sukkerreste r	7	4.1233	57	-	-	0.0653	0.94	-	-
5	FUR	1	0.0080	0.7777	-	0.12	0.0012	0.1229	-	0.44
	HMF	1	0.1411	13.4652	-	2.8	0.0069	0.6974	-	3.3
	DMSO ₂	6	6.0000	96.9065	0.0103 2	-	6.0000	100.3388	0.0099 7	-
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-
6	FUR	1	0.0070	0.4797	-	0.075	0.0021	0.2136	-	0.74
	HMF	1	0.0057	0.4912	-	0.10	0.0002	0.0201	-	0.091
	DMSO ₂	6	6.0000	91.8141	0.0108 9	-	6.0000	100.5269	0.0099 5	-
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-
7	FUR	1	0.0055	0.4042	-	0.064	0.0019	0.1828	-	0.61
	HMF	1	0.0029	0.2303	-	0.048	0.0001	0.0099	-	0.043
	DMSO ₂	6	6.0000	97.9972	0.0102 0	-	6.0000	98.8152	0.0101 2	-
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-

8	FUR	1	0.0085	0.8356	-	0.14	0.0008	0.0758	-	0.25
	HMF	1	0.2481	24.2982	-	5.5	0.0103	1.0566	-	4.6
	DMSO ₂	6	6.0000	98.0163	0.0102	-	6.0000	101.1097	0.0098	-
					0				9	
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
CP3	FUR	1	0.0111	1.0375	-	0.16	0.0032	0.3160	-	1.1
	HMF	1	0.0889	7.9964	-	1.6	0.0052	0.5226	-	2.3
	DMSO ₂	6	6.0000	93.4702	0.0107	-	6.0000	99.5377	0.0100	-
					0				5	
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
CP5	FUR	1	0.0093	0.6779	-	0.11	0.0025	0.2499	-	0.90
	HMF	1	0.0876	8.2892	-	1.7	0.0049	0.4900	-	2.3
	DMSO ₂	6	6.0000	96.8364	0.0103	-	6.0000	98.9805	0.0101	-
					3				0	
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
1-test	FUR	1	0.0020	0.1944	-	0.063	0.0002	0.0224	-	0.21
	HMF	1	0.1072	10.3940	-	4.4	0.0057	0.5764	-	6.9
	DMSO ₂	6	6.0000	97.1857	0.0102	-	6.0000	99.3763	0.0104	-
					9				6	
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-test	FUR	1	0.0070	0.6885	-	0.15	0.0017	0.1623	-	0.95
	HMF	1	0.1433	14.0925	-	4.1	0.0077	0.7671	-	5.9
	DMSO ₂	6	6.0000	98.0009	0.0102	-	6.0000	98.3522	0.0101	-
					0				7	
	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
M3	FUR	1	0.0062	0.5951	-	0.094	0.0014	0.1332	-	0.47
	HMF	1	0.3573	34.4148	-	7.1	0.0191	1.9048	-	8.7
	DMSO ₂	6	6.0000	95.5966	0.0104	-	6.0000	98.6954	0.0101	-
				6				3		

	Maursyre	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Eddiksyre	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sukkerreste r	7	-	-	-	-	-	-	-	-
M4	FUR	1	0.0046	0.4420	-	0.071	0.0012	0.1136	-	0.40
	HMF	1	0.2636	25.5560	-	5.4	0.0145	1.4471	-	6.6
	DMSO ₂	6	6.0000	96.6018	0.0103	-	6.0000	98.7807	0.0101	-
					5				2	
	Maursyre	1	0.0240	2.3184	-	0.18	0.0005	0.0494	-	0.082
	Metanol	3	0.1501	4.8333	-	0.26	0.0013	0.0428	-	0.050
	Eddiksyre	3	0.0146	0.4701	-	0.047	0.0015	0.0494	-	0.11
Sukkerreste r	7	13.161 9	182	-	-	0.0525	0.74	-	-	
M5	FUR	1	0.0092	0.8965	-	0.15	0.0022	0.2137	-	0.80
	HMF	1	0.4044	39.7203	-	8.5	0.0220	2.1962	-	11
	DMSO ₂	6	6.0000	97.7130	0.0102	-	6.0000	99.3763	0.0100	-
					3				6	
	Maursyre	1	0.0866	8.4619	-	0.66	0.0018	0.1789	-	0.32
	Metanol	3	0.2058	6.7031	-	0.37	0.0020	0.0663	-	0.083
	Eddiksyre	3	0.0200	0.6514	-	0.067	0.0039	0.1292	-	0.30
Sukkerreste r	7	5.8563	82	-	-	0.0578	0.82	-	-	
M6	FUR	1	0.0128	1.2597	-	0.20	0.0030	0.3022	-	1.1
	HMF	1	0.2643	25.8245	-	5.3	0.0138	1.4004	-	6.4
	DMSO ₂	6	6.0000	98.6045	0.0101	-	6.0000	100.7484	0.0099	-
					4				3	
	Maursyre	1	0.2552	25.1639	-	1.9	0.0048	0.4836	-	0.81
	Metanol	3	0.3966	13.0355	-	0.68	0.0032	0.1075	-	0.94
	Eddiksyre	3	0.0200	0.6574	-	0.065	0.0241	0.8093	-	0.23
Sukkerreste r	7	2.5567	36	-	-	0.0678	0.98	-	-	
M7	FUR	1	0.0049	0.3580	-	0.055	0.0010	0.1018	-	0.35
	HMF	1	0	0	-	0	0	0	-	0
	DMSO ₂	6	6.0000	97.4253	0.0102	-	6.0000	99.2958	0.0100	-
					6				7	
	Maursyre	1	0.3485	33.9527	-	2.5	0.0071	0.7050	-	1.2
	Metanol	3	0.4927	16.0005	-	0.82	0.0048	0.1589	-	0.18
	Eddiksyre	3	0.0217	0.7047	-	0.068	0.0329	1.0889	-	2.3
Sukkerreste r	7	1.8052	25	-	-	0.0597	0.85	-	-	
MCP1	FUR	1	0.0107	1.0440	-	0.16	0.0025	0.2544	-	0.90
	HMF	1	0.2593	25.4540	-	5.2	0.0136	1.3939	-	6.5
	DMSO ₂	6	6.0000	98.0318	0.0102	-	6.0000	101.7477	0.0098	-
					0				3	
	Maursyre	1	0.1982	19.4299	-	1.4	0.0040	0.4070	-	0.69
	Metanol	3	0.2164	7.0714	-	0.37	0.0017	0.0577	-	0.068
	Eddiksyre	3	0.0198	0.6470	-	0.063	0.0063	0.2137	-	0.47

	Sukkerreste r	7	3.0839	43	-	-	0.0670	0.97	-	-
MCP2	FUR	1	0.0108	1.0942	-	0.17	0.0027	0.2747	-	0.97
	HMF	1	0.2047	20.7635	-	4.3	0.0108	1.1249	-	5.2
	DMSO ₂	6	6.0000	101.7817	0.0098	-	6.0000	103.6752	0.0096	-
	Maursyre	1	0.2336	23.7762	-	1.8	0.0051	0.5287	-	0.89
	Metanol	3	0.2266	7.6879	-	0.40	0.0017	0.0587	-	0.069
	Eddiksyre	3	0.0179	0.6073	-	0.059	0.0078	0.2696	-	0.59
	Sukkerreste r	7	2.8645	42	-	-	0.1041	1.5	-	-
MCP3	FUR	1	0.0112	1.0678	-	0.16	0.0020	0.1834	-	0.64
	HMF	1	0.2033	19.4739	-	3.9	0.0095	0.9028	-	4.1
	DMSO ₂	6	6.0000	95.3432	0.0104	-	6.0000	94.0375	0.0106	-
	Maursyre	1	0.2406	22.9396	-	1.7	0.0041	0.3856	-	0.65
	Metanol	3	0.2261	7.1857	-	0.37	0.0029	0.0909	-	0.11
	Eddiksyre	3	0.0192	0.6102	-	0.058	0.0070	0.2194	-	0.48
	Sukkerreste r	7	2.8946	39	-	-	0.3598	4.8	-	-