

Kombinert utvinning av furfural, HMF og fenoler fra sukker og lignin

En tre trinns prosess for full utnyttelse av et fornybart råmateriale, dampeksplodert spon i en gran og furu blanding



Masteroppgave i kjemi

Forfatter: Mariell M. Svåsand

Veileder: Solmaz Ghoreishi

Biveileder: Tanja Barth

Universitetet i Bergen

Kjemisk institutt

Oktober 2022

FORORD

Først og fremst vil jeg takke min hovedveileder Solmaz Ghoreishi for fantastisk veiledning gjennom min masteroppgave. Du har vært til god hjelp og en god støtte i både lab-arbeid, tolkning av resultater og skrivning av oppgaven.

Jeg vil også takke min biveileder Tanja Barth for god veiledning, gode råd og tilbakemeldinger på mitt arbeid.

Stian Hegdahl vil jeg takke for god hjelp og masse tips og triks i både lab-arbeid, bearbeiding av resultater og skrivning av oppgaven, jeg har lært mye av deg. Jeg vil også takke deg for alle de fine samtalene vi har hatt.

Jeg vil også takke de ansatte på Kjemisk institutt for hjelp i opplæring på instrumenter og hjelp til analyser.

Anne Guldbrandsen Frøystein for assistanse med UV-Vis instrument

Inger Johanne Fjellanger for opplæring på pakking av prøver til elementanalyse samt kjøring og datainnsamling av prøvene

Egil Nodland for opplæring på nær-infrarød spektroskopi (NIR) og infrarød spektroskopi (IR)

Kristoffer Herdlevær for tolkning av data fra NIR og IR i din kalibreringsmodell

Jarl Underhaug og Jose Carlos Reyes Guerrero for opplæring og assistanse på kjernemagnetisk resonans spektroskopi (NMR) instrumentet

Solmaz Ghoreishi for assistanse på gaskromatografi-massespektrometri (GC-MS) instrumentet

Cecilie Sævdal Dybsland for opplæring på GC-MS-instrumentet under bachelor-oppgaven

Aksel Bergsnov Lorentzen fra forskningsgruppen vil jeg takke for å ha kjørt Rock-Eval analyse av prøvene mine

Jeg vil også takke Joakim Lindgaard Molnes for god opplæring og hjelp i tillaging av NMR-prøver og hjelp til tolkning av NMR spektre. Jeg vil også takke deg for tillatelse til å bruke de fine figurene du lagde i din master-oppgave.

Jeg vil også rekke en stor takk til hele forskningsgruppen for god støtte, gode samtaler og hyggelige lunsjtunder sammen.

Til slutt vil jeg takke familie og venner for god støtte gjennom denne oppgaven og for å hatt troen på meg.

Tusen takk!

Bergen, Oktober 2022
Mariell M. Svåsand

SAMMENDRAG

Det er et stort behov for energi og kjemikalier i dagens samfunn og dette er noe vi vil være avhengige av også i fremtiden. Hele 85% av kommersiell energi og 95% av verdens kjemikalieproduksjon kommer i dag fra ikke-fornybare ressurser. Dette er hverken bærekraftig eller bra for miljøet og en endring må skje. FN's bærekraftsmål og teorien om grønn kjemi legger til rette for å snu denne trenden og legger grunnlag for en fornybar verden.

Biomasse er en fornybar ressurs som kan bidra til bærekraftig energi og kjemikalier. Slike ressurser kan være trevirke og avfall fra husholdning, kloakk eller matproduksjon. Lignocellulosisk biomasse er råmaterialer som i store deler består av cellulose, hemicellulose og lignin tett bundet sammen. Disse komponentene har store bruksområder dersom de blir utnyttet, hvor de blant annet kan brukes til å produsere viktige kjemikalier som i dag blir utvinnet fra råolje. Cellulose og hemicellulose kan blant annet konverteres til henholdsvis furfural (FUR) og 5-hydroksymetoksyfurfural (HMF), mens lignin er en stor kilde for fornybare aromater og kan konverteres til blant annet fenoler.

For å kunne utnytte lignocellulosisk biomasse må den forbehandles, og dette kan gjøres på en rekke ulike måter. En slik forbehandlingsmetode er dampeksplasjon som åpner opp strukturen i lignocellulosisk biomasse og gjør de tre hovedkomponentene cellulose, hemicellulose og lignin mer tilgjengelig for konverteringsprosesser. Syrehydrolyse, dehydrering og hydrotermisk omdanning til væske (HTL) er eksempler på prosesser for konvertering av biomasser til kjemikalier og er de metodene som er benyttet i denne oppgaven.

I denne oppgaven er dampeksplodert spon i en gran og furu blanding fra ArbaOne bioraffineri benyttet som råmateriale. Målet med oppgaven er å få en full utnyttelse av råmaterialet i form av en tre trinns prosess. Disse tre trinnene går ut på å:

1. Ekstrahere karbohydrater fra råmaterialet ved hjelp av syrehydrolyse med oksalsyre.
2. Konvertere karbohydrater til de verdifulle kjemikaliene FUR og HMF gjennom en dehydrering av filtratet fra syrehydrolysen.
3. Gjøre en HTL konvertering av rest-biomassen fra syrehydrolysen for å produsere bio-olje.

Gjennom prosjektet er det benyttet en rekke analyse-metoder. Disse inkluderer UV-Vis spektroskopi, nærinfrarød spektroskopi (NIR), infrarød spektroskopi (IR), elementanalyse, kvantitativ kjernamagnetisk resonans (qNMR), gasskromatografi-massespektrometri (GC-MS) og Rock-Eval.

Resultater fra analysene viste at karbohydrater ble ekstrahert fra biomassen under syrehydrolyse, med et potensial for bedre ekstraksjon. Dehydreringen av filtratet fra syrehydrolysen ga full konvertering av karbohydratene og FUR og HMF ble produsert. HTL av rest-biomassen ga et oljeutbytte på ca. 50 masse%, som tilsier at syrehydrolyse har en positiv effekt som en forbehandlingsmetode på biomasse. Bio-oljene hadde en brennverdi på ca. 30 MJ/kg og bestod for det meste av fenoler.

ABSTRACT

There is a great need for energy and chemicals in today's society and this is something we will depend on in the future as well. As much as 85% of commercial energy and 95% of the world's chemical production today comes from non-renewable resources. This is neither sustainable nor good for the environment and a change must take place. The UN's sustainability goals and the theory of green chemistry make it possible to reverse this trend and lay the foundations for a renewable world.

Biomass is a renewable resource that can contribute to sustainable energy and chemicals. Such resources can be wood and waste from households, sewage or food production. Lignocellulosic biomass is a raw material that largely consists of cellulose, hemicellulose and lignin tightly bound together. These components have large areas of application if they are utilized, where they can be used, among other things, to produce important chemicals that today are extracted from crude oil. Cellulose and hemicellulose can for instance be converted into furfural (FUR) and 5-hydroxymethoxyfurfural (HMF), respectively, while lignin is a major source of renewable aromatics and can be converted into phenols.

In order to utilize lignocellulosic biomass, it must be pre-treated and this can be done in a number of different ways. One such pretreatment method is steam explosion, which opens up the structure of LCB and makes the three main components cellulose, hemicellulose and lignin more accessible for conversion processes. Acid hydrolysis, dehydration and hydrothermal liquefaction (HTL) are examples of processes for conversion to chemicals and are the methods used in this thesis.

In this thesis, steam-exploded chips in a spruce and pine mixture from the ArbaOne refinery are used as raw material. The aim of the task is to make full use of the raw material in the form of a three-step process. These three steps consist of:

1. Extract carbohydrates from the raw material using acid hydrolysis with oxalic acid.
2. Convert carbohydrates into the valuable chemicals FUR and HMF through a dehydration of the filtrate from the acid hydrolysis.
3. Make an HTL conversion of the residual biomass from the acid hydrolysis to produce bio-oil.

Throughout the project, several analysis methods have been used. These include UV-Vis spectroscopy, near-infrared spectroscopy (NIR), infrared spectroscopy (IR), elemental analysis, quantitative nuclear magnetic resonance (qNMR), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and Rock-Eval.

Results from the analyzes showed that carbohydrates were extracted from the biomass during acid hydrolysis, with a potential for better extraction. The dehydration of the filtrate from the acid hydrolysis gave full conversion of the carbohydrates and FUR and HMF were produced. HTL of the residual biomass gave an oil yield of approx. 50 mass%, which indicates that acid hydrolysis has a positive effect as a pretreatment method on biomass. The bio-oils had a higher heating value of approx. 30 MJ/kg and mostly consisted of phenols.

Innholdsfortegnelse

FORORD	I
SAMMENDRAG	II
ABSTRACT	III
FORKORTNINGER	VI
1. BAKGRUNN	1
1.1 GRØNN KJEMI	1
1.2 BIOMASSE	2
1.3 LIGNOCELLULOSISK BIOMASSE	2
1.3.1 Cellulose	4
1.3.2 Hemicellulose	5
1.3.3 Lignin	6
1.4 FORBEHANDLINGER OG KONVERTERINGSMETODER	8
1.4.1 Dampekspløsning	9
1.4.2 Syrehydrolyse	10
1.4.3 Dehydrering	10
1.4.4 HTL	10
1.5 KJEMIKALIER / PRODUKTER	11
1.5.1 Furfural	11
1.5.2 HMF	12
1.5.3 Komponenter i HTL-olje	13
2. MÅLET MED OPPGAVEN	15
3. MATERIALER, METODER OG EKSPERIMENTELT	16
3.1 MATERIALER	16
3.2 METODER	16
3.2.1 UV-Vis spektrofotometri	16
3.2.2 Elementanalyse	16
3.2.3 FT-IR	17
3.2.4 NIR	17
3.2.5 qNMR	18
3.2.6 GC-MS	19
3.2.7 Rock-Eval	20
3.3 EKSPERIMENTELT	21
3.3.1 Tørrstoffbestemmelse	21
3.3.2 Trinn 1 – Syrehydrolyse	22
3.3.3 Trinn 2 – Dehydrering	24
3.3.4 Trinn 3 – HTL	26
3.3.5 UV-Vis	29
3.3.6 Elementanalyse	29
3.3.7 IR	30
3.3.8 NIR	30
3.3.9 qNMR	30
3.3.10 GC-MS	31
3.3.11 Rock-Eval	32
4. RESULTATER OG DISKUSJON	33
4.1 TØRRSTOFFBESTEMMELSE	33
4.2 TRINN 1 – SYREHYDROLYSE	33
4.2.1 Glukose-innhold / sukkerprøver	33
4.2.2 Biomassen før/etter syrehydrolyse	36
4.3 TRINN 2 – DEHYDRERING	46
4.4 TRINN 3 – HTL	49

4.4.1 Utbytter	49
4.4.2. Sammenligning av oljene: master vs. bachelor (syrehydrolyse vs. uten syrehydrolyse)	50
4.5.3 Sammensetning av oljene	51
4.4.4 Kvalitet på olje og koks	55
5. KONKLUSJON	58
6. VIDERE ARBEID	60
7. REFERANSER	61
8. VEDLEGG	65
VEDLEGG A – TRINN 1, SYREHYDROLYSE	65
A1 – Innputt og utbytte fra syrehydrolyse	65
A2 – UV-Vis analyse	66
A3 – NMR-spektre av filtrat fra syrehydrolyse	68
A4 – resultater fra elementanalyse	78
A5 – Predikert lignin innhold fra kalibreringsmodell (NIR)	81
A6 – Predikert lignin innhold fra kalibreringsmodell (IR)	82
A7 – Data fra Rock-Eval analyse	83
VEDLEGG B – TRINN 2, DEHYDRERING	84
B1 – Innputt i reaksjoner og utbytter	84
B2 – NMR spektre av vannfase og organisk fase	86
VEDLEGG C – TRINN 3, HTL	103
C1 – Betingelser, innputt og utbytter for HTL	103
C2 – GC-MS kromatogrammer av oljene etter HTL	104
C3 – Data fra bacheloroppgaven for sammenligning av resultater	109
C4 – Resultater av elementanalyse	110
VEDLEGG D – POSTER FRA MASTEROPPGAVEN PUBLISERT PÅ EUBCE KONFERANSE, VÅR 2022	115

1. Bakgrunn

Solen er kilden til 99 % av energien som varmer jorden og gjør den levelig og er en viktig kilde til alt plantemateriale på jorden. For å supplere solens livsopprettsholdende energi benytter vi oss av mye kommersiell energi, som er energi produsert fra ikke-fornybare og fornybare ressurser. Ikke-fornybare ressurser kan være fossilt brensel (råolje, naturgass og kull) og finnes i en begrenset mengde da det tar mange millioner år å danne disse. Fornybare ressurser kan være sol, vind og biomasse som er ressurser som etterfylles ved naturlig prosess over en kortere tidsperiode. I 2017 kom 85 % av verdens kommersielle energi fra ikke-fornybare ressurser mens resten, kun 15 %, kom fra fornybare ressurser. Råolje må prosesseres for å kunne utnyttes og dette skjer gjennom et raffineri hvor komponenter fra råoljen separeres. Kun 2 % av produktene fra raffineringen, kalt petrokjemikalier, blir brukt som råmateriale for å lage industrielle organiske kjemikalier, plast, medisiner og mange andre produkter. Samtidig så er olje og naturgass råmateriale for produksjon av 95 % av verdens kjemikalieproduksjon.^{1,2} En dag vil de ikke-fornybare ressursene ta slutt og behovet for erstatninger er stort og med tanke på miljøet så trengs det en endring raskt. Teorien om grønn kjemi og bærekraft er en god retning å gå for å nå dette.

1.1 Grønn kjemi

I løpet av de siste 20 årene har kjemi endret vår levemåte betraktelig når det gjelder medisin, transport, klær, sikkerhet og mat med mer og man er helt avhengig av kjemien. Det har ikke vært kjemikeres og ingeniører sin hensikt å skape kjemiske produkter og prosesser som skader miljøet eller helse, men ulykker som Bhopal, Deepwater Horizon, Thalidomid og global oppvarming har gjort at det er blitt et større fokus på trygge og skadelige produkter og prosesser. Tanken om bærekraftig utvikling formulert av Brundtland kommisjonen, "... møte dagens behov uten å gå på bekostning av fremtidige generasjoners evne til å møte sine egne behov." har også påvirket tankegangen i dannelsen av produkter og prosesser og skapt en interesse for å finne erstatninger til ikke-fornybare kilder og produkter. Slike kilder kan for eksempel være fossile brensler da disse finnes i en begrenset mengde og er skadelige på miljøet.³

US Environmental Protection Agency (EPA) definerte tidlig på 1990-tallet uttrykket grønn kjemi "for å fremme innovative kjemiske teknologier som reduserer eller eliminerer bruk eller generering av farlige stoffer i design, produksjon og bruk av kjemiske produkter". Grønn kjemi er en tilnærming til å utføre kjemi og prosjektering på en bærekraftig måte og de 12 prinsippene for grønn kjemi utviklet av P.C. Anastas og J.C. Warner i 1998 bidrar til å vise hvordan det kan oppnås. Disse prinsippene kan deles inn i tre hovedkategorier som går ut på følgende:

- Å minimere avfall gjennom effektiv utnyttelse av råvarer.
- Å unngå helse-, sikkerhets- og miljøproblemer ved å unngå bruk av giftige og/eller farlige stoffer, inkludert løsemidler.
- Bruk av fornybare råstoff i stedet for ikke-fornybare fossile råvarer i form av råolje, kull eller naturgass.

Prinsipp nr 7 av P.C. Anastas og J.C. Warner sier at et råmateriale eller råstoff bør være fornybart når dette er teknisk og økonomisk praktisk mulig. Et slikt råstoff kan være lignocellulosisk biomasse.^{3,4}

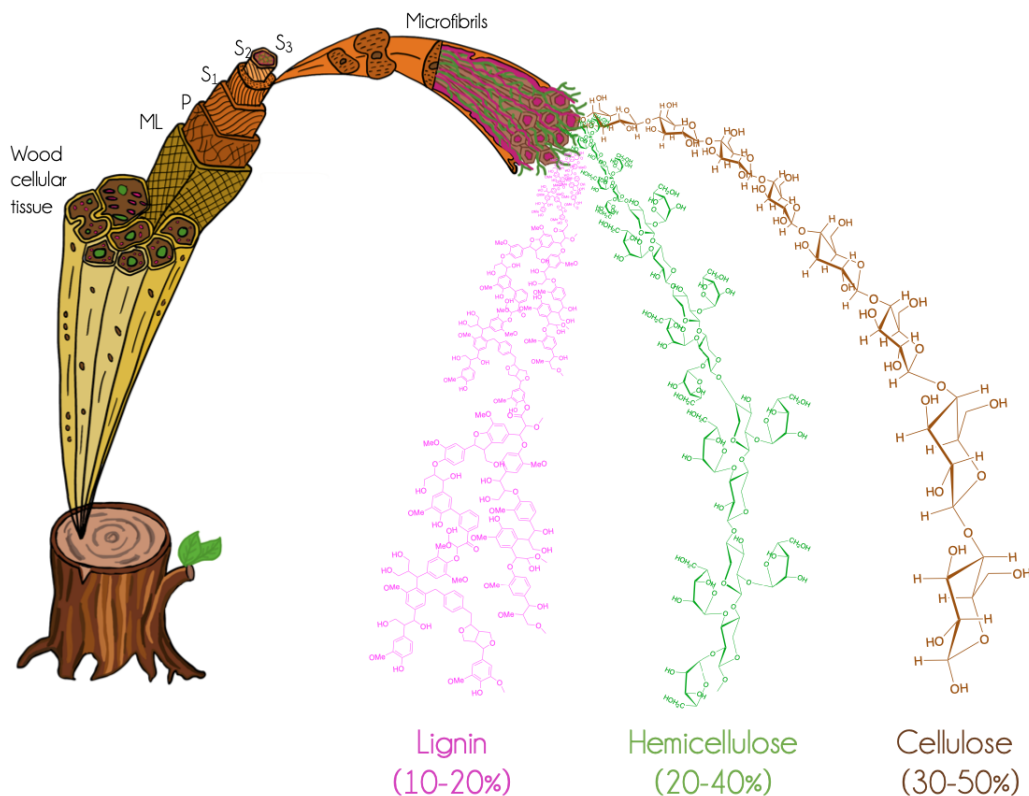
1.2 Biomasse

Biomasse er per definisjon ethvert organisk materiale som er tilgjengelig på et tilbakevendende grunnlag, slik som trevirke, avlinger og avfall. Disse ressursene blir generelt sett på som fornybare siden de kontinuerlig regenereres og karbondioksid som tas opp fra luften når de vokser returneres til luften ved endt liv og dermed skaper en lukket krets.² Biomasse fra avlinger konkurrerer med matproduksjonen og strider derfor med FN's bærekrafts mål nummer 2⁵ som går på å utrydde sult. Dette gjør at biomasse fra trevirke og avfall er bedre løsninger.

Faste biomasser kan brennes for varme, matlaging og for å generere energi. Biomasse til varme og matlaging står for 10% av verdens energiforbruk mens det i de fattigste landene i verden står for hele 95% av energiforbruket. En viktig ting å huske på er at trevirke kun er fornybart dersom det ikke høstes mer enn det produseres, noe som kan være problematisk i land hvor trevirke står for store deler av energiproduksjonen. En løsning på dette har vært å plante hurtig-voksende trær ol, men gjentatte sykluser av dette kan tømme jorden for viktige næringsstoffer samt at det kan bidra til spredning av fremmede arter i området det plantes i. Dette sammen med rydding av skog og gressletter for produksjon av biomasse til energi ol. kan ødelegge biodiversiteten, noe som strider mot FN's bærekrafts-mål nummer 15 (livet på land)⁵, samt begrense mengden vegetasjon som ellers ville fanget opp CO₂.¹ Med disse tankene i bakhodet er biomasse fra avfall det bedre valget generelt, spesielt med tanke på at mye av dette avfallet er ubenyttet materiale eller materiale som ikke blir fullt utnyttet i dag hvor mye kun går til burning for energi eller dumpes. Avfallsbiomasse kan inkludere avfall fra skogindustrien, slik som grener og spon, matavfall fra for eksempel husholdning og fruktprodusenter og kloakkslam for å nevne noen. I denne oppgaven er avfall fra skogindustrien i form av spon fra gran og furu brukt som råmateriale.

1.3 Lignocellulosisk biomasse

Levende systemer produserer et stort antall organiske molekyler som karbohydrater, fett og oljer, voks, steroider og proteiner for å nevne noen. Av disse er karbohydrater det primære molekylet for energilagring og er også de viktigste strukturelle komponentene i celleveggen til planter hvor polymerne hemicellulose og cellulose er tett bundet til lignin. Alle materialer som er rike på cellulose, hemicellulose og lignin blir ofte referert til som lignocellulosisk biomasse (LCB) og kan f.eks. være tre, gress og rester fra kornproduksjon. LCB er det mest utbredte biofornybare ressursen på jorden og har et stort potensial for en bærekraftig produksjon av kjemikalier og olje.⁶



Figur 1-1: Generell struktur av LCB. P = primær cellevegg, S1, S2, S3 = sekundær cellevegglag, ML = mellom lamell. Bildet er gjengitt med tillatelse av Joakim Lindgaard Molnes.

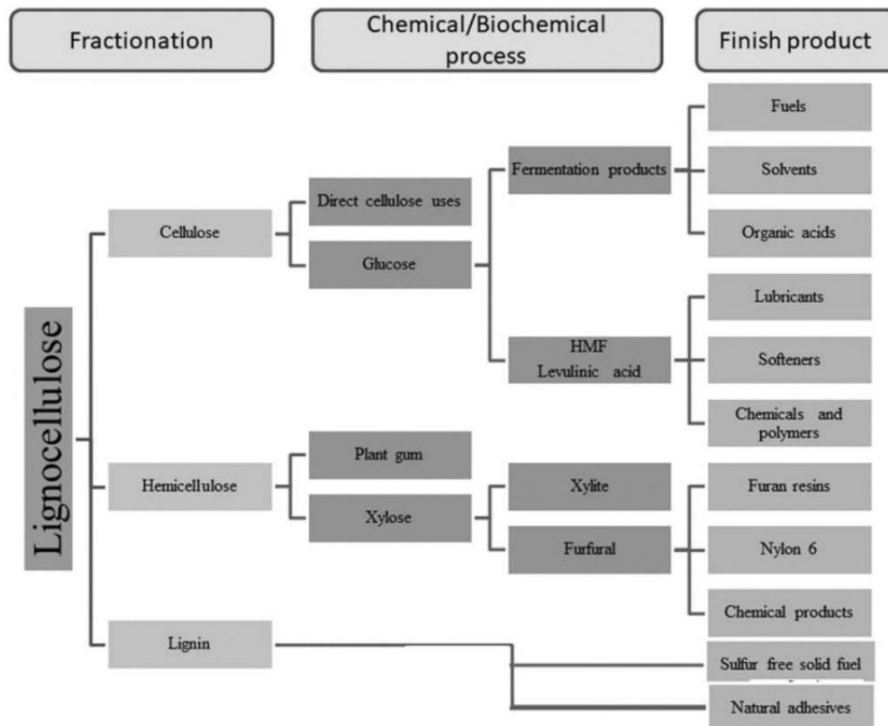
Hovedkomponentene i LCB er som nevnt cellulose, hemicellulose og lignin hvor mikrofibriller av cellulosepolymerer er bundet sammen av hydrogen- og van der Waals bindinger og blir beskyttet av hemicellulose og lignin (Figur 1-1). Karbohydratene, som er hovedkomponenten i cellulose og hemicellulose, representerer råstoffet til mange av de mest lovende bio-baserte byggesteinene og kjemiske mellomprodukter uavhengig av konverteringsmetode og står for rundt 70% av tørrvekten til LCB, mens lignin står for rundt 25 % av tørrvekten til LCB. Hvor stor andel de tre hovedkomponentene har i LCB varierer fra materiale til materiale og Tabell 1-1 viser hvordan denne fordelingen kan være. ⁷

Tabell 1-1: Fordeling av cellulose, hemicellulose og lignin i ulike lignocellulosiske materialer. Adaptert fra (Yousuf et al.,2019)⁷.

Råmateriale	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
Energiavlinger	21 – 54	5 – 30	5 – 10
Gress	25 – 40	25 – 50	10 – 30
Bartre	45 – 50	25 – 35	25 – 35
Hardved	45 – 55	24 – 40	18 – 25

LCB kan benyttes som råmateriale i bioraffineri, som er analogt med petroleums raffineri, hvor det kan produseres brensel, energi og kjemikalier med ulike teknologier. Hovedforskjellen på disse er at bioraffineri benytter fornybare plantebaserte materialer som blant annet ikke påvirker miljøet i form av CO₂ utslipp like mye som petroleumsbasert raffineri. Teknologiene som er basert på konseptet av bioraffineri kan gi stor variasjon i biobaserte produkter som biodrivstoff, biomaterialer og en rekke biokjemikalier (Figur 1-2).

LCB har dermed et bredt spekter av bruksområder som alternativ til petroleum, noe som gjør den til en anerkjent og verdifull råvare over hele verden.⁷

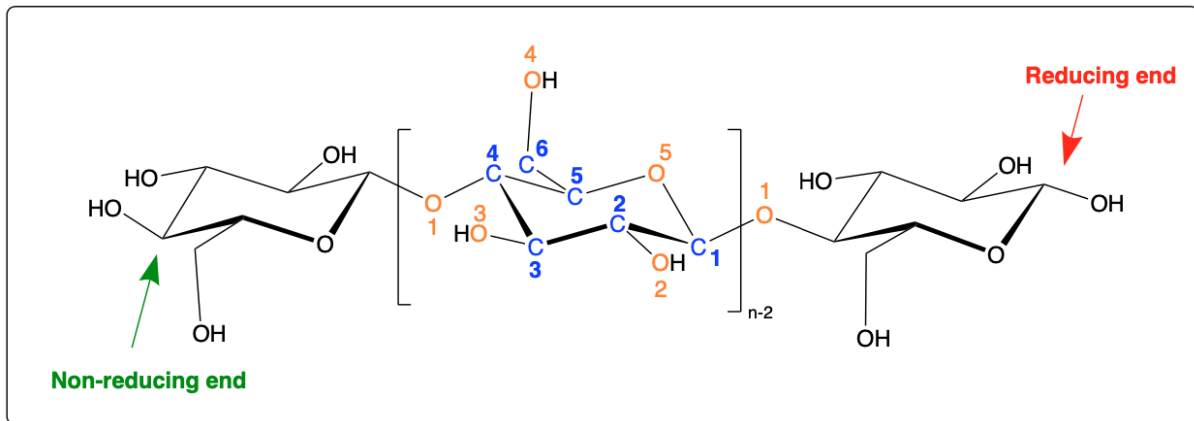


Figur 1-2: Bioraffineri av LCB for å skaffe forskjellige produkter. Tatt fra (Yousuf et al., 2019)⁷

1.3.1 Cellulose

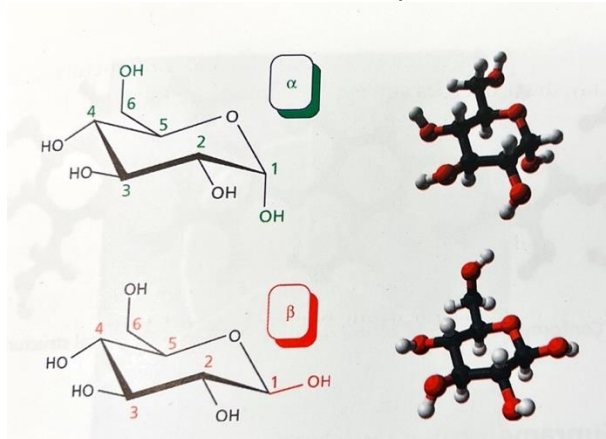
Cellulose er den vanligste organiske forbindelsen som finnes naturlig, og finnes i mer enn en tredjedel av planter hvor den står for 40-60% i trevirke. Noen planter har veldig høyt innhold av cellulose, for eksempel er det mer enn 90% i rå bomull (99.9% i rensset bomull) og lin. Trevirke har lenge vært brukt til verktøy, bygninger, møbler, tekstiler, papir, brensel med mer, og bomull og lin har blitt brukt til klær i 10 000 år. Det var ikke før i første halvdel av 1900-tallet at cellulose ble anerkjent som en kjemisk forbindelse.⁸

Cellulose er en lineær polymer av D-anhydroglukopyranose (glukose, $C_6H_{12}O_6$) enheter som er koblet sammen av β -1,4-glukosid bindinger og denne sammensetningen kan også kalles β -1,4-D-glukan. Strukturen har den energetisk foretrukne stolkonformasjonen. Figur 1-3 viser den molekylære strukturen av cellulose hvor det kan sees at cellulose har en reduserende ende med en substituert hemiacetal og en ikke-reduserende ende med en hydroksylgruppe.⁹



Figur 1-3: Den generelle strukturen av cellulose, vises med den reduserende enden og den ikke-reduserende enden. Gjengitt med tillatelse av Joakim Lindgaard Molnes, adaptert fra (Wertz og Bédoué, 2013)

Det finnes to naturlig forekomne strukturer av D-glukose; pyranose, som er en seksring, og furanose, som er en femring, hvorav pyranose er en mer stabil form. Ringdannelse med det hemiacetale punktet genererer et asymmetrisk karbon på C1, et anomerisk senter, som gir de to anomerene α og β Figur 1-4. For α -D-glukose er hydroksylgruppen på det anomeriske senteret aksialt, mens det for β -D-glukose er ekvatorialt.

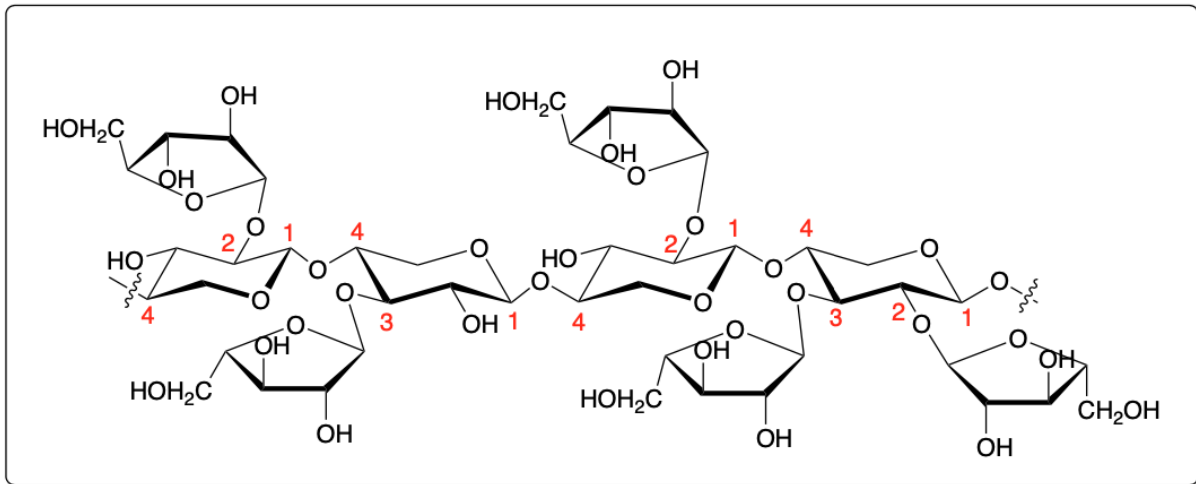


Figur 1-4: Haworth prosjeksjoner og "ball-and-stick" modell av α -D-glukopyranose (topp) og β -D-glukopyranose (bunn). Takk fra (Wertz og Bédoué, 2013).

1.3.2 Hemicellulose

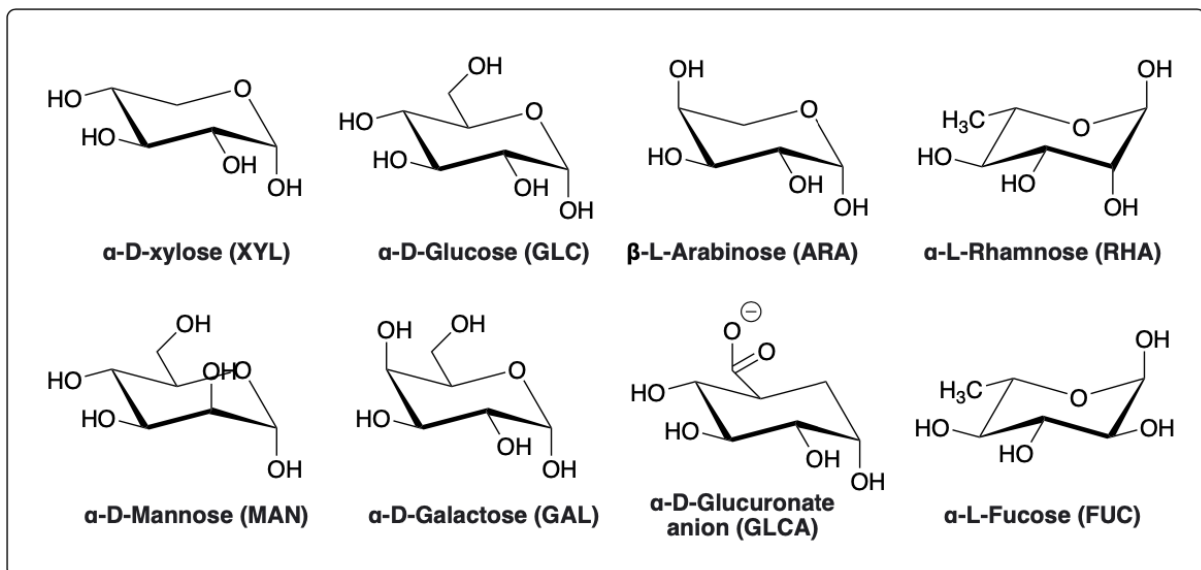
Hemicellulose, som er en av de tre hovedkomponentene av biomasse, utgjør rundt 20-40 % av vekten til biomassen og er uløselig i vann. Den viktigste biologiske rollen er dens bidrag til en styrket cellevegg via interaksjoner med cellulose og i noen tilfeller lignin.

Strukturelt er hemicellulose en forgrenet polymer bestående av mange ulike typer sukkermonomerer bundet sammen av β -1,4-glukosid-bindinger i en grunnstruktur med forgreninger av andre sukkermonomerer. Den generelle strukturen til hemicellulose er vist i Figur 1-5.



Figur 1-5: Den generelle strukturen av hemicellulose. Gjengitt med tillatelse fra Joakim Lindgaard Molnes.

Monomerne i hemicellulose kan være både pentoser (seks-ringet struktur med fem karbon og et oksygen) og heksoser (seks-ringet struktur med seks karbon og et oksygen) samt oksider av sukker i form av syrer. De vanligste monomerne til hemicellulose er vist i Figur 1-6. Xylose er den nest vanligste sukkeret i biosfæren og er den som finnes i størst kvanta i hemicellulose. Hemicellulose deles videre inn i fire kategorier basert på ulike sammensetninger av monomerne i grunnstrukturen og forgreningene.^{2,9}

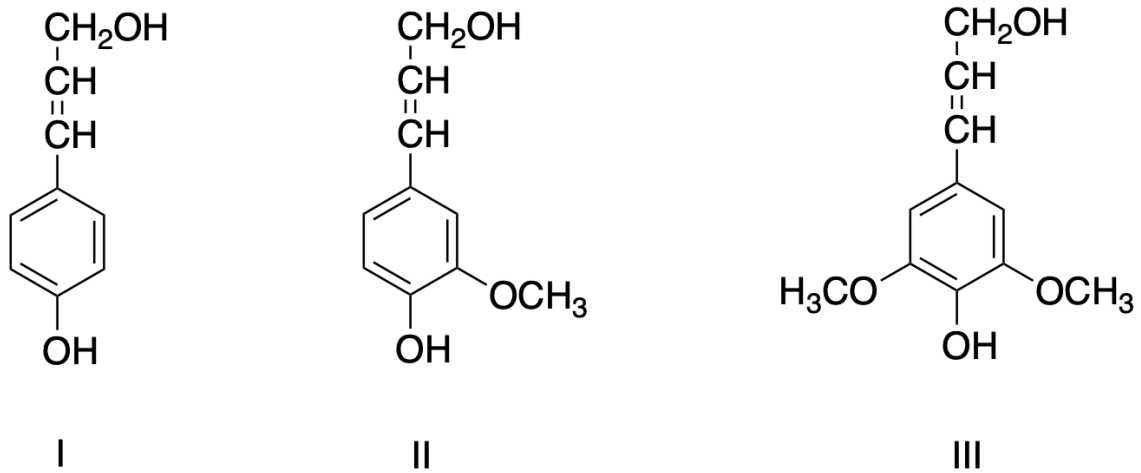


Figur 1-6: Vanlige monomeriske sukker fra hemicellulose. Gjengitt med tillatelse av Joakim Lindgaard Molnes, adaptert fra (Wertz og Bédoué, 2013)

1.3.3 Lignin

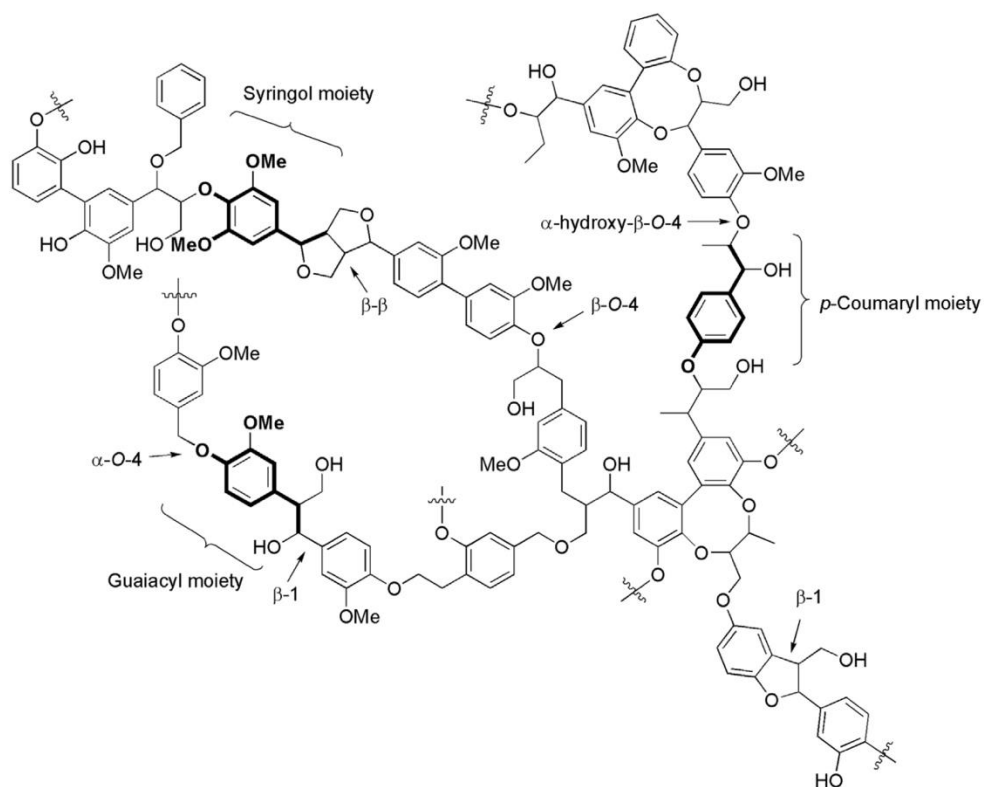
Lignin er den eneste fornybare kilden til aromater, er den tredje største strukturelle polymeren funnet i planter cellvegg og står for ca. 20-30% av lignocellulosisk biomasse. Lignin binder seg til hemicellulose og cellulose i planter cellvegger og bidrar til styrke, stivhet og hydrofobitet i planter sekundære cellvegg i tillegg til å skjerme for enzymatisk og kjemisk nedbrytning. Strukturelt er lignin en kompleks fenolisk polymer bestående av de

tre forløperne p-coumarylalkohol (I), coniferylalkohol (II) og sinapylalkohol (III) (Figur 1-7) som en bundet sammen av eter og karbon-karbon bindinger. ^{2, 9-11}



Figur 1-7: Forløperne til lignin, p-coumarylalkohol (I), coniferylalkohol (II) og sinapylalkohol (III). Strukturene er tegnet i Chemdraw.

Forekomsten og strukturen av lignin varierer mellom ulike biomasser hvor det har høyest forekomst i bartre (23-33%) og lavest i urteaktige planter. For hardved ligger forekomster av lignin på 16-25%. Guaiacyl lignin er et resultat av polymerisering av en større del av coniferyl-enheter (II) og er hovedsakelig å finne i bartre, mens Guaiacyl-syringyl lignin er en kopolymer av coniferyl (II) og sinapyl(III) enheter og finnes hovedsakelig i hardved. Gran og furu, som benyttes i dette prosjektet, er begge av typen bartre og deler av strukturen til bartre er vist i Figur 1-8. ^{12, 13}



Figur 1-8: Skjematisk representasjon av et lignin makromolekyl i bartre, tatt fra (Holmlid et al., 2017)¹¹

Den biobaserte industrien er voksende, hvor nye produkter og erstatte for petroleumbaserte produkter blir laget, og er forventet å vokse videre. Bioraffinerier som fokuserer på biodrivstoff foretrekker råmaterialer med mye sukker som for eksempel bagasse. Cellulose og hemicellulose kan enkelt prosesseres videre når de er ekstrahert fra trevirke, mens lignin, som er en mer kompleks polymer, er blitt sett på som et lav-kvalitets og lav-verdi materiale.

For eksempel ble det i 2010 estimert at tremasse- og papirindustrien alene produserte rundt 50 millioner tonn av ekstrahert lignin hvor kun 2 prosent (1 million tonn) ble kommersielt brukt til lav-verdi produkter som for eksempel bindemiddel. Resten ble brent som lav-verdi brensel, noe som ikke er bra for miljøet og sløsing med potensielt verdifulle ressurser. I biosfæren er det tilgjengelig omtrent 300 milliarder tonn lignin med en årlig økning på rundt 20 milliarder tonn, det er altså en stor mengde ubrukt potensiale tilgjengelig.^{9, 14}

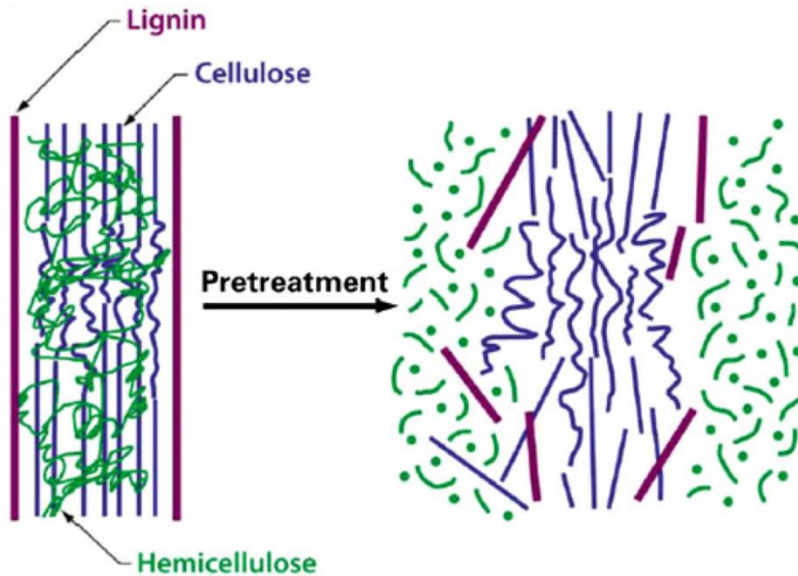
Lignin kan ha en rekke bruksområder, for eksempel som sement- og asfalttilsetning, råmateriale for vanillin produksjon, byggesteiner for å lage karbonfibre, UV-stabilisator, harpiks, farmasøytiske applikasjoner og absorberende middel, samt at lignin kan brukes som en kilde til flere viktige kjemikalier som for eksempel fenoler, aromater, guaiakol, hydroksybenzaldehyd gjennom depolymeriseringsteknikker som pyrolyse, katalytisk hydrogenolyse og løsemiddelpolymerisering.^{9, 14, 15}

1.4 Forbehandlinger og konverteringsmetoder

På grunn av den sterke strukturen til lignocellulosisk biomasse er det nødvendig å bruke forbehandling for å kunne utnytte materialene fra råstoffet. I denne oppgaven er det brukt

ulike former for behandlings og konverteringsmetoder for å kunne utnytte ulike deler av biomassen.

Hovedmålet med forbehandling er å fjerne eller åpne opp strukturene til lignin og hemicellulose, øke porøsiteten til lignocellulose materialet og redusere krystalliniteten til cellulose (Figur 1-9). Forbehandlingen bør følge flere krav som at det bør ha lav kapital- og driftskostnad, resultere i gjenvinning av de fleste komponentene fra lignocellulosen i en brukbar form, unngå dannelse av biprodukter og nedbrytning eller tap av karbohydrater og ha et lavt energiforbruk.¹⁶



Figur 1-9: Skjematisk fremstilling av forbehandlingseffekt på lignocellulosisk biomasse. Tatt fra (Bajpai, P. 2016)¹⁶ og basert på (Mosier et al. 2005)

1.4.1 Dampekspløsjon

Dampekspløsjon er en teknikk for forbehandling av biomasse som ble introdusert og patentert av William H. Mason i 1926¹⁷ og er en av de mest omfattende studerte og anvendte fysisk-kjemiske metoden.¹⁸ Under dampekspløsjon blir biomasse utsatt for høytrykksmettet damp med en temperatur på 160-240 °C og et trykk mellom 0.7 og 4.8 MPa i flere sekunder til noen minutter etterfulgt av dekompresjon. Dette er en prosess der nedbrytning av strukturelle komponenter i det lignocellulosiske materialet blir hjulpet av varme i form av damp, brytningskrefter som følge av ekspansjon av fuktighet og hydrolyse av glykosidbindinger.^{9, 18, 19}

Prosessten kan beskrives som en sammensetning av to deler; dampekspløsjon (sammenbrudd av komplekse molekyler til mindre molekyler) og eksplosiv dekompresjon. I det første steget penetrerer høytrykksdamp i strukturen til materialet hvor dampen kondenseres og fukter materialet. Kondenseringen sammen med den høye temperaturen initierer hydrolyse av syregruppene koblet til hemicellulose som videre fører til depolymerisering av hemicellulose. I det andre steget fører den eksplosive dekomprimeringen til en plutselig fordampning av den kondenserte fuktigheten i strukturen. Utvidelsen av vanddampen utøver en brytningskrefter på den omkringliggende strukturen og dersom disse kreftene er høye nok så vil dampen forårsake en mekanisk nedbrytning av den lignocellulosiske strukturen. Gjennom disse to punktene vil dermed hemicellulose

hydrolyseres, cellulosen blir mer tilgjengelig og ligninet kan smeltes og bli delvis depolymerisert gjennom spalting av den dominerende β -O-4-eterbindingen. Faktorer som påvirker graden av forbehandlinger er temperatur, tid og partikkelstørrelse av biomassen.^{9, 18-20}

Fordeler ved bruk av dampekspløsjon er at det ikke brukes kjemikalier (unntatt vann), har godt utbytte av hemicellulose og lav grad av biprodukter, korrosjon av utstyr er på et minimum grunnet mild pH, stadier av syrehåndtering og syregjenvinning unngås og det krever lav energitilførsel uten resirkulering eller miljøkostnader. Dampekspløsjon brukes for eksempel til forbehandling av tre i produksjon av pellets og bidrar til å økte varmeverdien, bindeegenskapene og hydrofobiteten til treet som da gir stabile og holdbare pellets. Det er oppmykning av ligninet, som da legger seg på utsiden av råmaterialet, som gir pelletene disse egenskapene og pellets som har vært gjennom denne prosessen vil ha en mørk brun farge.¹⁹ Denne prosessen brukes hos ArbaOne på Østlandet der de produserer brune pellets som kan erstatte kull i varmekraftanlegg.

1.4.2 Syrehydrolyse

Syrehydrolyse er en prosess hvor spalting av kjemiske bindinger skjer som følge av en reaksjon mellom et organisk molekyl og vann, hvor denne spaltingen blir katalysert av en protisk syre.²¹

Syrehydrolyse kan benyttes på lignocellulosisk biomasse for produksjon av sukker og biobaserte plattform kjemikalier. Både hemicellulose og cellulose brytes ned via hydrolyse under fortynnet syreforbehandling. Hemicellulose hydrolyseres til sukker (glukose, xylose, mannose og galaktose) samt til organiske syrer (maursyre og eddiksyre). Cellulose har en høyere stabilitet som forhindrer hydrolyse under milde forhold, men ved bruk av syre kan cellulose hydrolyseres til glukose. Under syrekatalysert behandling kan også små mengder av lignin fjernes i form av løselige fragmenter. Reaksjonshastigheten for hydrolyse avhenger av tid, temperatur, syrekonsentrasjon, substrat- konsentrasjon og sammensetning. Vom Stein et al., 2010, har benyttet oksalsyre for å hydrolysere cellulose til blant annet glukose.²²⁻²⁴

1.4.3 Dehydrering

Dehydrering er en reaksjon hvor vann-molekyler spaltes av substratmolekyler og nye molekyler blir dannet. Både furfural og HMF (begge forklart i kapittel 2.5) blir dannet ved dehydrering av xylose og glukose som er dannet under syrehydrolyse. Dehydrering kan både være en del av syrehydrolyse, men også som et eget trinn i videre konverteringer.

1.4.4 HTL

Hydrotermisk omdanning til væske (HTL; hydrothermal liquefaction) er en termokjemisk omdanning av biomasse til flytende drivstoff og kjemikalier ved å prosessere det i et varmt og trykksatt vandig miljø for å bryte ned den faste bipolymerstrukturen til hovedsakelig flytende komponenter. I motsetning til metoder som forbrenning, pyrolyse og gassifisering kan det benyttes vått materiale i HTL, noe som sparer kostnader, tid og energi ved en

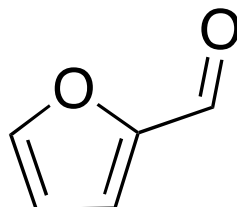
tørkeprosess av materialet. HTL kjøres under milde forhold med en høy temperatur på 250-400 °C og et høyt trykk på 120-200 bar i vandig medium hvor det høye trykket bidrar til å holde vannfasen i et subkrittisk stadium.²⁵⁻²⁷

En HTL-prosess består av flere reaksjoner som hydrolyse, solvolyse, dehydrering, pyrolyse, hydrogenering, fragmentering med mer, hvor det hele kan komprimeres ned til hoveddeler; depolymerisering, dekomponering og rekombinasjon. Kombinasjonen av høy temperatur og høyt trykk bidrar til økt ioneaktivitet som fører til en rekke komplekse endringer i strukturen til råmaterialet. Makromolekyler vil depolymeriseres og dekomponeres til molekyler med lavere molekylvekt som grunnet sin ustabilitet vil repolymeriseres til oljeprodukter med ulik sammensetning. HTL-prosessen resulterer i en oljefase (bio-olje, som er hovedproduktet), en vannfase med oppløste organiske forbindelser, en gassfase og en fast restfase (koks).²⁵⁻²⁷

1.5 Kjemikalier / produkter

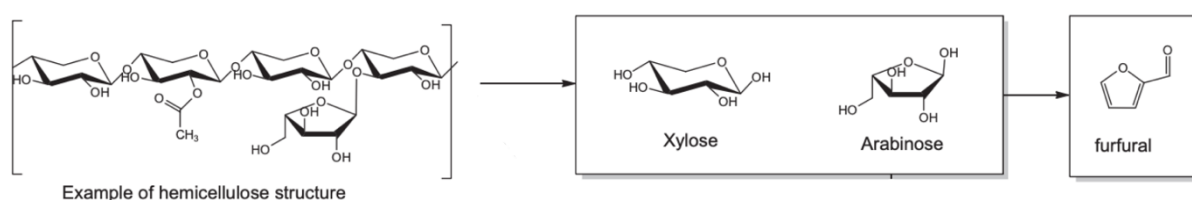
1.5.1 Furfural

Furfural (furan-2-karbaldehyd, FUR) er en furan-avledet heterosyklisk aldehyd og er et naturlig dehydreringsprodukt fra xylose som finnes i hemicellulose fra lignocellulosisk biomasse. Den er en fargeløs oljeaktig væske og har en lukt av mandel i ren form som får en gul til brunaktig farge ved kontakt med luft grunnet reaksjon med oksygen. FUR er lett løselig i organiske løsemidler og kun delvis løselig i vann og alkaner.^{28, 29} Figur 1-10 viser strukturen til FUR.



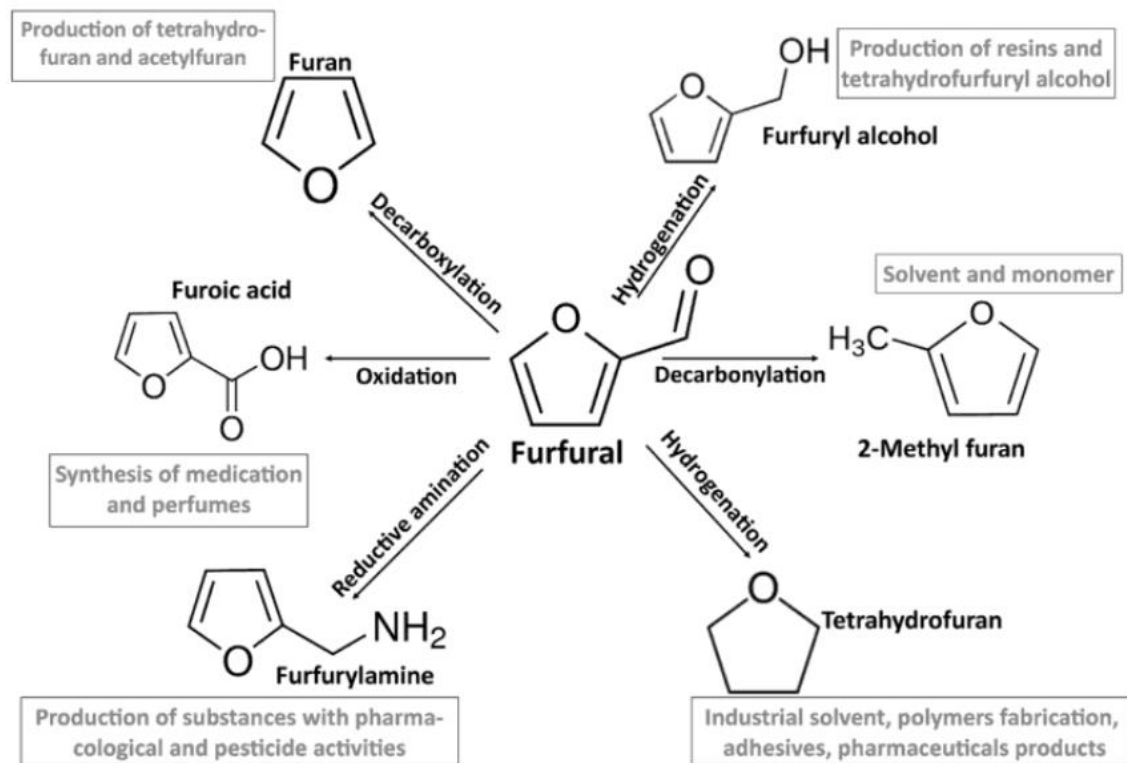
Figur 1-10: Strukturen til furfural

Furfural produseres utelukkende fra lignocellulosisk biomasse ved å dehydrere pentose, dette kan skje gjennom en ett-trinns eller en to-trinns prosess. I ett-trinns prosessen hydrolyseres pentose til xylose og deretter dehydrert til furfural samtidig. I to-trinns prosessen blir pentose hydrolysert under milde forhold etterfulgt av en dehydrering av xylosen til furfural etterpå. To-trinns prosessen gir en fordel ved at det produseres større mengder furfural enn ved ett-trinns prosessen.³⁰ Figur 1-11 viser reaksjonsruten fra pentose til FUR.



Figur 1-11: Enkelt fremstilling av reaksjonsruten fra hemicellulose (pentose) til furfural gjennom hydrolyse til xylose og dehydrering til FUR. Bildet er tatt fra (Rasmussen et al., 2013)³¹

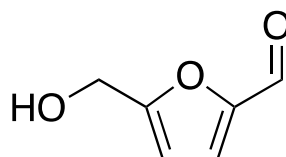
Furfural er sett på som en sovende kjempe blant alle bio-fornybare kjemikalier, bioplast og polymerer og er av US Department of Energy (DOE) identifisert som en av de 12 mest verdifulle kjemikaliene. Den globale etterspørselen av furfural var i 2013 på 300 kilotonn med en forventet økning til 652.5 kilotonn innen 2020. Furfural og dens derivater har et stort spenn i bruksområder, alt i fra plast til smaksforstereke og farmasøytiske produkter, se Figur 1-12.^{29, 30, 32}



Figur 1-12: Derivater av FUR og den noen av den applikasjoner. Tatt fra (Bhaskar et al., 2018.)²⁹

1.5.2 HMF

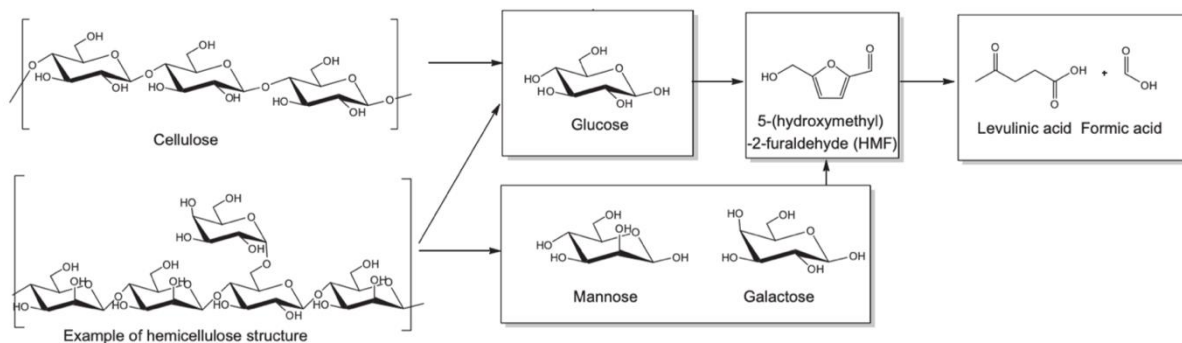
5-hydroksymetylfurfural (HMF) er et seks-karbon heterosyklisk aldehyd avledet fra furan med de to funksjonelle gruppene aldehyd og alkohol på posisjon 2 og 5 i furan ringen (Figur 1-13). Den er et fast stoff i en gulaktig farge som er lettløselig i vann og har et lavt smeltepunkt.²⁹



Figur 1-13: Strukturen til HMF.

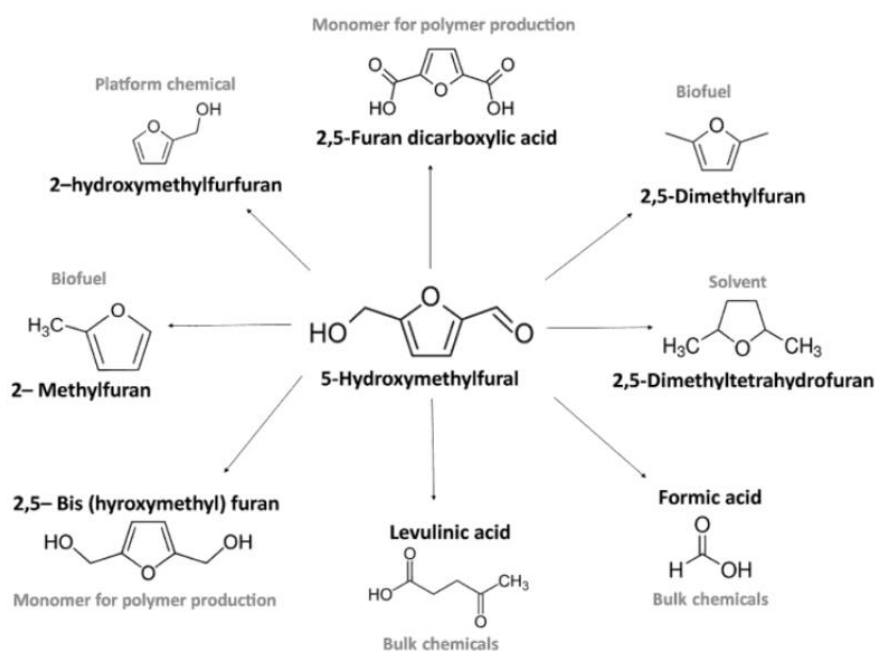
HMF finnes naturlig i de fleste honninger og i andre matvarer som tørket frukt, kaffe og bake produkter.³³ Den kan også dannes fra LCB da den kan konverteres fra heksosier, altså både fra cellulose og hemicellulose. Dannelsen av HMF kan virke enkel da den syntetiseres ved tap av tre vannmolekyl fra en heksose i en syrekatalysert reaksjon. Under forbehandling av biomasse kan D-glukose ekstraheres fra cellulose som videre kan dehydreres til HMF som videre kan dehydreres til levulinsyre og maursyre. Ved en reaksjon mellom HMF og glukose

dannes det mørke stoffer kalt huminer. En generell reaksjonsvei er vist i Figur 1-14. I virkeligheten er HMF-dannelse fra glukose en kompleks reaksjon hvor flere reaksjonsveier og mekanismer er foreslått.^{31, 33, 34}



Figur 1-14: Enkel fremstilling av reaksjonsruten fra cellulose og heksoser fra hemicellulose gjennom glukose, mannose og galaktose til HMF og videre til levulinsyre. Bildet er tatt fra (Rasmussen et al., 2013)³¹

HMF blir som furfural sett på som en sovende kjempe innenfor biobaserte produkter og er en av de viktigste og mest allsidige plattformkjemikaliene. Mer enn 175 verdifulle biobaserte kjemikalier er avledet fra HMF og brukes til blant annet plast, farmasøytiske produkter, mat og kjemisk industri. Derivatene fra HMF kan fungere som startmaterialer til nye produkter og som erstatning for kjemikalier avledet fra petroleumsolje. Figur 1-15 viser noen av derivatene fra HMF og deres applikasjoner.^{29, 34}



Figur 1-15: HMF derivater og deres applikasjoner. Tatt fra (Bhaskar et al., 2018.)²⁹

1.5.3 Komponenter i HTL-olje

Sammensetningen av oljer fra HTL kan variere stort mellom ulike råstoff. I lipidrike biomasser kan det forventes en stor andel av fettsyrer i produktet, mens biomasser som inneholder stor andel av hemicellulose og cellulose resulterer i en sammensetning av blant annet små organiske syrer som maursyre, eddiksyre og melkesyre med mer. Biomasser som har en stor

andel lignin til stede har vist seg å gi en stor andel oksygenert aromatiske forbindelser slik som fenol, kreosol og guaiakol.³⁵ I en studie fra Kleinert og Barth (2008) ble det funnet at fenoler var en stor andel av komponentene i olje fra lignin.³⁶

Flere studier på HTL og LTL (lignin til væske) støtter opp at oljene i stor grad inneholder fenoler. Komponenter som går igjen er blant annet 2-metoksyfenol (Guaiakol), 4-etyl-2-metoksy fenol, katekol og 4-metylfenol (Kreosol) for å nevne noen.^{11, 37-40}

2. Målet med oppgaven

Oppgaven tar for seg tre trinn for å kunne utnytte et lignocellulosisk råmateriale på en god måte. Råmaterialet er dampeksplodert spon i en gran- og furu blanding fra ulike batcher hos ArbaOne bioraffineri anlegg på Østlandet.

1. Syrehydrolyse

I det første trinnet skal det undersøkes om karbohydrater kan ekstraheres ut fra råmaterialet ved å gjennomføre en syrehydrolyse med oksalsyre. Det skal testes på ulike batcher av råmaterialet og om økning av konsentrasjon til oksalsyre og reaksjonstid har en effekt på mengden karbohydrater som eventuelt ekstraheres. Det blir tatt filtratprøver underveis i syrehydrolyse for å kunne indentifisere mengden karbohydrater som ekstraheres. Filtratprøver analyseres med UV-vis og qNMR for å bestemme mengden karbohydrater (med størst vekt på glukose) som er ekstrahert.

Biomassen før og etter syrehydrolyse analyseres ved bruk av IR, NIR, Rock-Eval og elementanalyse for å kunne se hvilke effekt syrehydrolyse har hatt og for å se hvilken biomasse som har høyest lignin igjen etter syrehydrolysen. Biomassen med høyest lignininnhold vil bli brukt videre i trinn 3.

2. Dehydrering

I det andre trinnet skal filtratet fra syrehydrolysen i trinn 1 brukes som substrat i en dehydreringsprosess som ble optimalisert av Joakim Lindgaard Molnes i hans masteroppgave. Målet med dehydreringsprosessen er å konvertere karbohydrater til de verdifulle kjemikaliene FUR og HMF. Her benyttes de optimaliserte verdiene for temperatur, tid og katalysator hvor det skal undersøkes om FUR og HMF blir dannet og om det er forskjeller for de ulike filtratene. qNMR er benyttet for analyse av vann- og organisk fase produktene.

3. HTL

I det siste trinnet skal det gjennomføres en HTL prosess for å danne olje av den gjenværende biomassen etter syrehydrolysen i trinn 1. Det skal undersøkes om syrehydrolysen, reaksjonstemperatur og reaksjonstid har hatt en effekt på oljeutbyttet og på den molekylære sammensetningen av oljene. Oljenes molekylære sammensetning analyseres ved bruk av GC-MS og både oljer og koks analyseres ved bruk av elementanalyse.

3. Materialer, metoder og eksperimentelt

3.1 Materialer

Tabell 3-1: Liste over kjemikalier brukt i prosjektet med deres forkortelser og kjemiske formler.

Kjemikalie	Forkortelse	Kjemisk formel
Oksalsyre		$(\text{HOOC-COOH})_2$
Sulfaminsyre		H_3NSO_3
Metylisobetylketon	MIBK	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$
Maursyre		CH_2O_2
Etylacetat		$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
Aceton		CH_3COCH_3
Deuteriumoksid	D_2O	D_2O
Dimetylsulfon	DMSO ₂	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$
Heksadekan		$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
Glukose array kit		
MiliQ vann		H_2O
Destillert vann		H_2O

3.2 Metoder

I dette kapittelet blir de analytiske metodene som er brukt i prosjektet forklart teoretisk. De eksperimentelle metodene (syrehydrolyse, dehydrering og HTL) er blitt forklart teoretisk i kapittel 2.4 i innledningen.

3.2.1 UV-Vis spektrofotometri

Spektrofotometri er enhver teknikk som bruker lys til å måle kjemiske konsentrasjoner⁴¹ og UV-Vis spektrofotometri bruker ultrafiolett lys (UV)- og synlig lys (Vis)- regionene.

Et spektrofotometer består av en lyskilde, monokromator, kyvetterom, detektor og en forsterker med en indikatorenhet. Det målte lyset blir splittet opp i dets konstituerende bølgelengder av et prisme eller gittermonokromator. Med en deuteriumlampe for UV regionen og en tungsten (tungsten-halogen) lampe for den synlige regionen (Vis) tillater disse instrumentene en kontinuerlig variasjon over hele spektralområdet hvor de fleste instrumenter dekker et område fra 190 til 900 nm.⁴²

Det skilles mellom enkeltstråle- og dobbeltstråle instrumenter, hvor er enkeltstråle instrument generelt opererer på et substitusjons prinsipp hvor referanse- og målekyvettene blir plassert etter hverandre i lysets bane. I et dobbeltstråle instrument blir den primære lysstrålen splittet og delt langs to baner som krysser vekselvis mellom referanse- og målekyvetten som er plassert med 10-15cm mellomrom.⁴²

3.2.2 Elementanalyse

Elementanalyse er en forbrenningsanalyse hvor prøven brennes i et overskudd av oksygen som produserer produkter som CO_2 og H_2O . Dette gjør at man kan måle hvilke komponenter

en prøve består av og er vanligvis brukt for å identifisere karbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), svovel (S) og halogener i organisk materiale. Moderne instrumenter bruker blant annet termisk ledningsevne, infrarød spektroskopi og flammefotometri for å måle produkter istedenfor å veie dem. For å gjøre denne analysen blir prøven pakket inn i en tinn eller sølv kapsel og en strøm av helium går gjennom instrumentet for å fjerne rester av O_2 , H_2O og CO_2 . En kjent mengde O_2 blir tilsatt heliumstrømmen før kapselen med prøven blir sluppet oppi en forhåndsvarmet smeltedigel. Her smeltes kapselen før prøven raskt blir oksidert. Blandingen av gassene blir separert ved gass kromatografi og hver komponent blir deretter målt med termisk ledningsevne. En hovedfaktor for elementanalyse er dynamisk flash-forbrenning som skaper et kort utbrudd av gassformige produkter slik at separasjonen av de ulike stoffene skal bli gode nok siden kromatografiske analyser krever at hele prøven injiseres på en gang. Når man kjenner til komponentene som er tilstede i prøven fra elementanalysen kan man også finne verdier av oksygen (O) ved å anta at denne er den gjenværende massen.⁴¹ For å kunne benytte denne analysen er det viktig å vite eksakt vekt av prøven for å få riktige tall for de ulike komponentene.

3.2.3 FT-IR

Infrarød spektroskopi (IR) er en av de viktigste analyse-teknikkene man har nå til dags og har en stor fordel ved at bokstavelig talt alle prøver kan analyseres ved bruk av IR, alt fra væsker, fibre, pulver, gass og overflater.⁴³

Fourier-transformasjon infrarød spektroskopi (FT-IR) er basert på interferometri og bruker hele kildespekteret fremfor individuelle bølgelengde som er generert av gitter og/eller prismesystemer som brukes i konvensjonelle IR-spektroskopier. Et interferometer bruker en strålesplitter for å dele stråling fra kilden i to deler som reflekteres til et fast og et bevegelig speil og de to strålene gjennomgår så konstruktive og destruktive forstyrrelser som rekombineres ved stråledeleren. Intensitetssvingningene som produseres av interferenseffekten måles av detektoren, digitalisert i sanntid og resulterer i et interferogram som inneholder all spektral informasjonen relatert til prøven. En fourier-transformasjonsalgoritme som er en integrert komponent i alle FT-IR instrumenter konverterer den digitale interferogrammet til konvensjonell IR- emittansspektrum for at det skal bli tolkbar informasjon. Emittansspekteret kan igjen konverteres til transmittans- og absorpsjons-spekter mot et bakgrunnsemittansspekter, vanligvis løsemiddel eller luft. FT-IR har store fordeler i forhold til andre dispersive instrumenter da den gir en dramatisk forbedring i signal-til-støy-forholdet mens multiplekseringsegenskapene gjør at alle frekvenser kan detekteres samtidig, noe som igjen reduserer skannetiden uten tap av oppløsning. Høyere energigjennomstrømming, overlegen bølgelengdeoppløsning og bølgelengdenøyaktighet oppnådd ved bruk av en intern laser er andre fordeler ved FT-IR-instrument.⁴⁴

3.2.4 NIR

IR regionen er energetisk ganske bred og varierer fra 150 til 0.12 kJ mol^{-1} ($12.500\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$) hvor forskjellen i energi mellom enden av den høyeste bølgelengden og den laveste bølgelengden er over 1000 ganger. Derfor deles IR-regionen i dag inn i tre deler; NIR regionen ($12.500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, $800\text{-}2500 \text{ nm}$), IR regionen (mid-IR: $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, $2500\text{-}25.000 \text{ nm}$) og langt-IR regionen (FIR: $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$, $25 \mu\text{m}\text{-}1 \text{ mm}$). I NIR-området $12.500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ forventes det at det vises bånd som oppstår fra elektroniske overganger så vel som bånd som oppstår fra overtoner og kombinasjoner av normale vibrasjonsmoduser. Mens UV-

spektroskopi er elektronisk spektroskopi og infrarød (IR) spektroskopi er vibrasjonsspektroskopi er NIR både elektronisk- og vibrasjons-spektroskopi da den ligger mellom den elektroniske og vibrasjonelle regionen.⁴⁵

Fordeler ved bruk av NIR spektroskopi er at det er en in situ analyse som ikke ødelegger prøven hvor man også kan utforske innsiden av materialer, den tillater både berøringsfri analyse og analyse med optiske fibre og den kan benyttes til prøver i ulike tilstander, former og tykkelser. NIR spektroskopi er allsidig i bruk hvor den brukes blant annet i laboratorier, sykehus, fabrikker, bygningsplasser og i atmosfæren og det kan analysere nesten all slags materialer for eksempel faste stoffer, gasser, krystaller og fibre mm.⁴⁵

3.2.5 qNMR

Kjernemagnetisk resonans (NMR) er en analysemetode som måler i radioområdet av det elektromagnetiske spektrum og benytter seg av kjernespinnet og magnetismen til isotopene i prøven som analyseres. Resultatene fra analysen kan fortelle hvilke forbindelser som er i prøven, strukturformler kan avdekkes og mengde av hver forbindelse kan bestemmes. Hver forbindelse har en unik spektral signatur, noe som gjør det lett å kunne identifisere kjemiske strukturer og forbindelser ved å sammenligne med disse signatur spektrene. NMR er en av de vanligste analysemetodene for den moderne kjemiker og særlig i organisk kjemi. Det finnes mange NMR aktive isotoper som kan analyseres, men det mest vanlige er å bruke hydrogen og karbon hvor ¹H-NMR er den mest sensitive og er generelt nyttig å bruke.⁴⁶⁻⁴⁹

Alle kjerner har ladning og masse, men mange atomkjerner har også en egenskap kalt spinn som vil si at en kjerne oppfører seg som om den spinner. Hver atomkjerne som har odde masse og/eller odde atomnummer har et kvantifisert spinn vinkelmoment og et magnetisk moment, μ . Antall tillatte spinn tilstander en kjerne kan ha er kvantifisert og bestemmer av kjernens spinn kvantenummer I som er en fysisk konstant hvor det er $2I + 1$ tillatte spinn tilstander med integrerte forskjeller fra $+I$ til $-I$. Hver kjernefysisk grunn tilstand er karakterisert med kun en verdi for I , dersom $I = 0$ har ikke kjernen noe magnetisk moment. Dersom en kjerne har spinnkvantenummer $I = \frac{1}{2}$, som for et proton (hydrogen kjerne), så har kjernen to tillatte spinn tilstander [$2(\frac{1}{2}) + 1 = 2$]; $-\frac{1}{2}$ og $+\frac{1}{2}$. I fravær av et påført magnetfelt har alle spinn tilstandene til en gitt kjerne ekvivalent energi og i en samling av atomer skal det være lik fordeling av spinn tilstandene. I nærvær av et påført magnetfelt har spinn tilstandene til en gitt kjerne ulik energi hvor en spinn tilstand ($+\frac{1}{2}$) er med magnetfeltet og har den lavere energien mens den andre spinn tilstanden ($-\frac{1}{2}$) er mot magnetfeltet og har en høyere energi.^{47, 50}

Det kjernemagnetiske resonans fenomenet oppstår når en kjerne som er i retning med det appliserte feltet absorberer energi og dermed endrer spinn tilstanden med hensyn til det appliserte feltet. Energi absorpsjonen er en kvantifisert prosess og energien som absorberes må være lik energi-forskjellen mellom de to tilstandene som er involvert og er da en funksjon av styrken til det appliserte magnetiske feltet B_0 . Jo sterkere det appliserte magnetiske feltet B_0 er jo større er energidifferansen mellom de mulige spinn tilstandene. Størrelsen på separasjonen i energinivå er også avhengig av den enkelte kjernen som er involvert da hver kjerne (f.eks. hydrogen, klor mm) har forskjellige forhold av magnetisk moment til vinkelmoment siden hver kjerne har ulik ladning til masse. Dette forholdet kalles

for det magnetogyriske forhold γ , er en konstant for hver kjerne og bestemmer energi avhengigheten av magnetfeltet.⁴⁷

3.2.6 GC-MS

Kromatografi er den mest brukte separasjonsteknikken i laboratorier hvor den brukes til analyse, isolering og rensing samt at den brukes som et ledd i liten- og stor skala produksjon i den kjemiske prosess industrien. Kromatografi er en fysisk metode for å separere komponenter i en blanding og baserer seg på de ulike komponentenes interaksjon mellom to faser; mobilfase og stasjonærfase.⁵¹ Mobilfasen, som er den fasen som beveger seg gjennom kolonnen, er vanligvis en væske eller en gass mens stasjonærfasen, den fasen som er inni kolonnen, ofte er en viskøs væske som er kjemisk bundet til innsiden av kapillærrøret eller utenpå overflaten til faste partikler pakket i kolonnen, alternativt kan de faste partiklene i seg selv være den stasjonære fasen. Separasjonen kommer av gjentagende interaksjoner mellom mobilfasen og stasjonærfasen og det kreves en signifikant forskjell i styrken til den fysiske interaksjonen for komponentene i prøven for å få separasjon. Komponenter som bruker lengre tid i den stasjonære fasen elueres saktere ut av kolonnen enn komponenter som bruker mindre tid i den stasjonære fasen.^{41, 52}

Gasskromatografi er en separasjonsteknikk hvor mobilfasen er en gass, kalt bæregass, og er alltid utført i en kolonne.⁵³ Gasskromatografi deles videre inn i to underklasser som skiller på hvilke stasjonær fase som benyttes. Dersom stasjonærfasen er et fast stoff kalles det for gass-faststoff gasskromatografi (GSC) og er en absorpsjonskromatografi, og dersom stasjonærfasen er en væske kalles det for gass-væske kromatografi (GLC) og er en partisjonskromatografi. Av disse to er det GLC som er den mest utbredte.

I gasskromatografi injiseres en flyktig væske eller gassholdig prøve gjennom en septum og inn i en varmeport hvor prøven rask fordampes. Dampen blir så tatt gjennom kolonnen av bæregassen, som ofte er He, N₂ eller H₂, og separerte analytter strømmer gjennom en detektor og respons vises på en datamaskin. For at analyttene skal elueres gjennom kolonnen innen rimelig tid er det viktig at kolonnen er varm nok for å gi et tilstrekkelig damptrykk. Detektoren holdes ved en høyere temperatur enn kolonnen slik at analyttene vil være gassformige ved deteksjon. Det er også viktig å ha en stasjonærfase som gir en god separasjon av komponentene, er termisk stabil og ikke reagerer irreversibelt med prøven. Siden det brukes gass som mobilfase er det viktig at systemet er innesluttet og lekkasjefritt og dette løses med en glass eller metall tube, kolonnen, som inneholder stasjonærfasen på innsiden. De fleste analyser benytter en lang åpen kapillærkolonne laget av smeltet silika belagt med polymid på innsiden for støtte og beskyttelse fra atmosfærisk fuktighet. Åpne kapillærkolonner gir høyere oppløsning, kortere analysetid og større følsomhet enn pakkede kolonner. Den vanligste kolonnen å bruke i gass kromatografi er kolonne med en 0.1-5 μm tykk film av stasjonær væske fase med høy molekylvekt på innsiden av kolonnens innervegger. Innerdiameteren på kolonnen er vanligvis 0.1-0.53 mm og har en lengde på 15-100 meter, hvor 30 meter er det vanligste. Kolonnen er kveilet for å passe inn kompakt temperaturkontroller ovn hvor både injektor og detektor finnes på utsiden av ovnen.^{41, 54}

Gasskromatografi-massespektrometri (GC-MS) er gasskromatografi med massespektrometer som detektor. Massespektroskopi er studie av systemer ved å forårsake dannelse av gassformige ioner, med eller uten fragmentering, som deretter karakteriseres av deres

masse-til-ladning-forhold og relative overflod.⁵⁵ Hver enkelt forbindelse blir fragmentert på en særegen måte slik at de får sitt eget fragmenteringsmønster, et slags fingeravtrykk, som gjør prosessen med å karakterisere forbindelsene lettere. Det finnes biblioteker med mange forbindelser som kan brukes for sammenligning og identifisering. Mengden ioner som blir detektert er proporsjonal med mengde stoff i prøven og på denne måten kan GC-MS brukes som en kvantitativ analysemetode.^{47, 56}

Fra GC-MS analysen får man et kromatogram hvor hver topp i kromatogrammet har et eget masse-spektrometer.

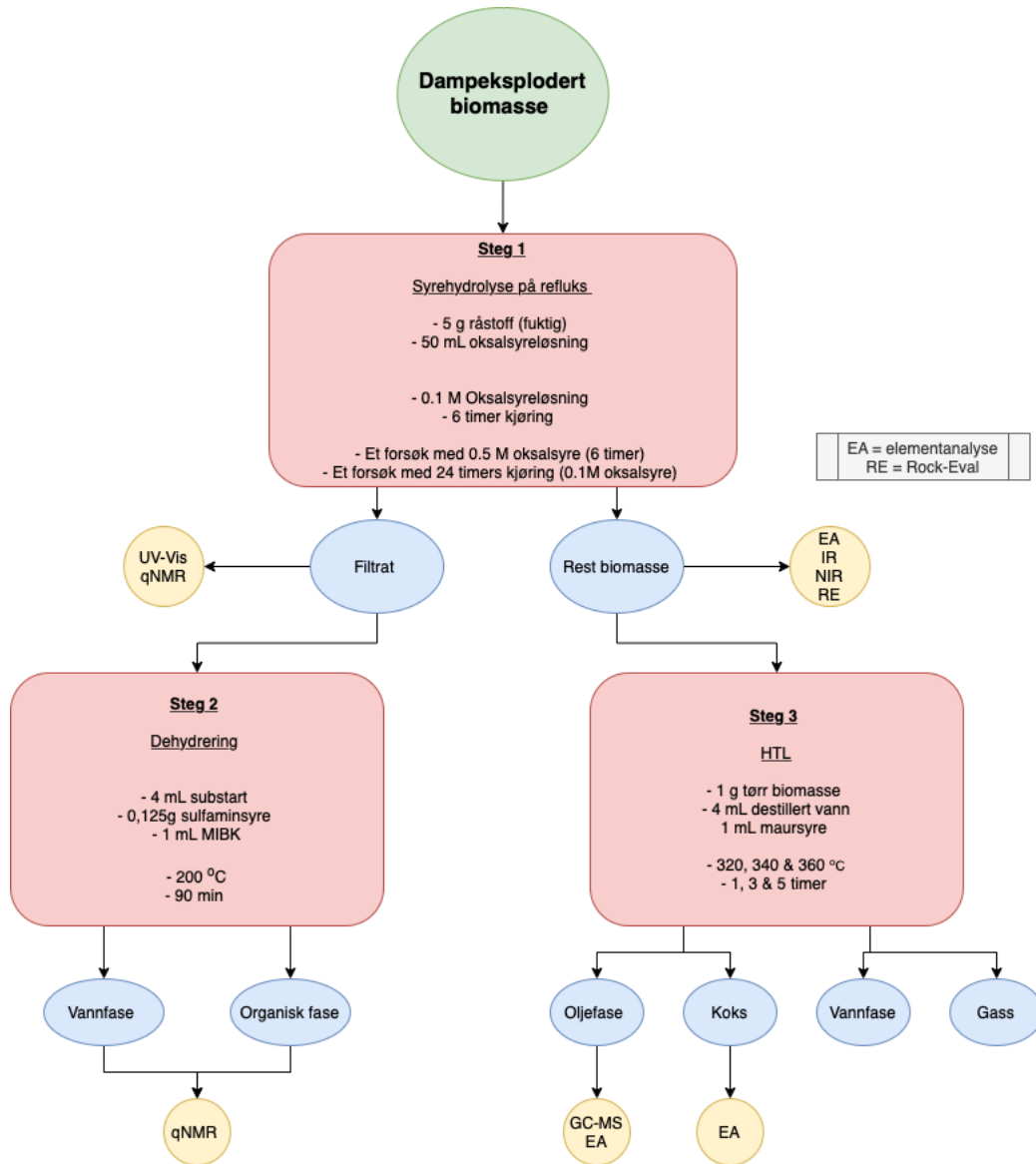
3.2.7. Rock-Eval

Rock-Eval er en pyrolysemetode som er mye brukt i olje- og gassindustrien i leting etter olje og gass i sedimenter fra havbunnen over hele verden og trenger kun en liten mengde stein eller kull til analysen. Ved å bruke en temperaturprogrammert oppvarming av en liten mengde prøve, ca. 70 mg for stein og 30-50 mg for kull, i en inert atmosfære (helium eller nitrogen) bestemmes mengden frie hydrokarboner som er til stede (S1-topp) og mengden av hydrokarboner som potensielt kan frigjøres etter modning (S2), altså S2 kan fortelle om potensialet for å danne olje fra prøven. Det måles en T_{max} verdi hvor S2-toppen når sitt maksimum og denne parameteren brukes som en modenhetsparameter for fossilt organisk materiale. Disse parameterne beskriver kvaliteten på det organiske materialet og ved å bruke Rock-Eval 6 kan man også beregne totalt organisk karbon (TOC) og mineralt karbon (MinC) da denne versjonen er utstyrt med en ovn som forbrenner prøverestene etter pyrolyse og har en infrarød celle som har en kontinuerlig overvåking av CO og CO₂ som frigjøres under både pyrolyse og forbrenning.⁵⁷

3.3 Eksperimentelt

Det eksperimentelle arbeidet er delt inn i tre separate trinn hvor

Figur 3-1 viser en oversikt over de ulike trinnene, produkter og analysemetoder brukt i et flytskjema.



Figur 3-1: Flytskjema over det eksperimentelle arbeidet.

3.3.1 Tørrstoffbestemmelse

Tørrstoffbestemmelse var det første som ble gjort i dette eksperimentet og er nødvendig for å kunne regne ut utbytter i de ulike trinnene.

En mengde råstoff (ca. 5 g i dette tilfelle) ble overført til et forhåndsveid prøveglass og plassert i en varmeovn på ca. 60 °C i 48 timer. Prøvene ble så plassert 1 time i eksikator og deretter veid. Denne prosessen ble gjentatt, videre med et døgn i varmeskapet, til konstant vekt ble oppnådd. Tørrstoffmengden ble så regnet ut.

3.3.2 Trinn 1 – Syrehydrolyse

I dette trinnet er det benyttet dampeksplodert sponmiks av gran og furu fra ulike batcher som råstoff.

Tabell 3-2: oversikt over biomassene benyttet i prosjektet. Alle biomassene er spon i en blanding av gran og furu i ukjent blandingsforhold. Alle biomassene har gjennomgått dampekspløsning.

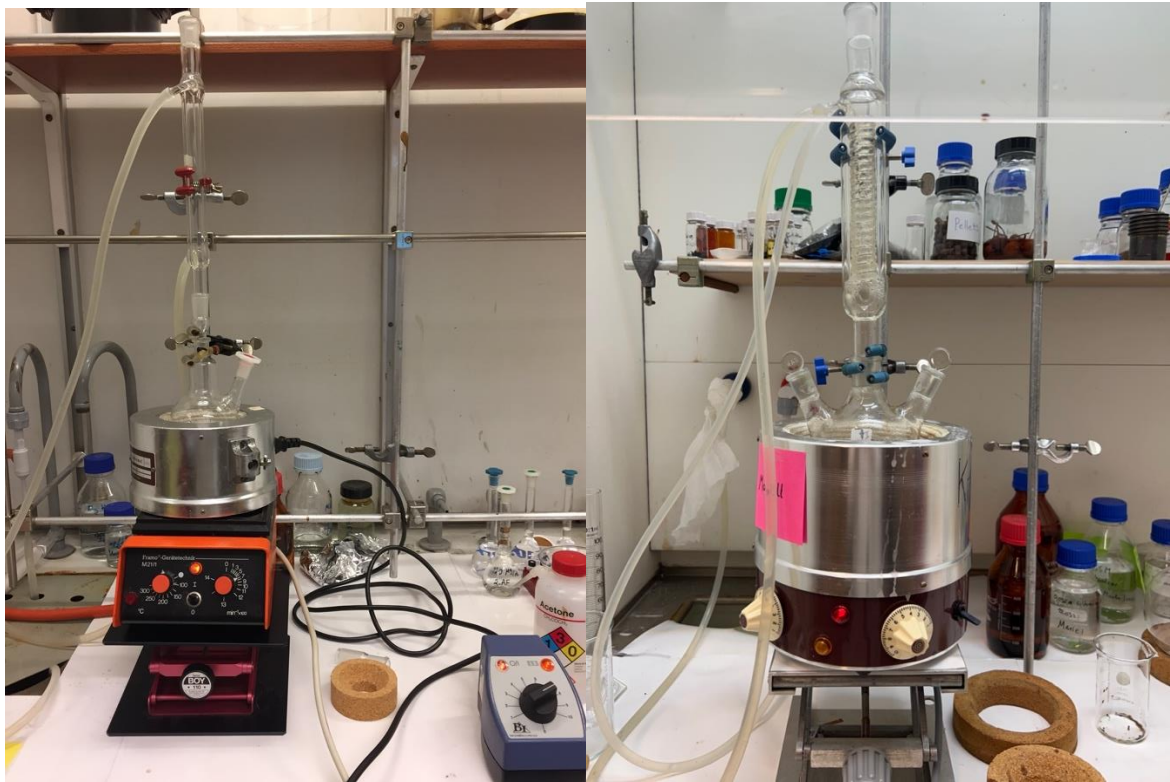
Biomasse	Info om biomassen	Reaksjonsbetingelser
Siktet	25.08.21 Partikkelstørrelse 2 mm	21 bar
Ikke siktet	25.08.21	500 sekunder
Bachelor biomasse		
Test 0	10.05.21 Reaktor 1	Ca. 211-213 °C, styres etter trykk
Test 1	19.05.21 Reaktor 3	
Test 5	19.05.21 Reaktor 4	

Råstoff (5 g) ble tilsatt en rundkolbe med minst to halsar hvor halsar utenom hoved-halsen ble tettet med kork, etterfulgt av oksalsyreløsning i destillert vann (50 mL) og en magnet, se Tabell 3-3 for reaksjonsbetingelser. En kjøler med dobbel kjøling ble festet til rundkolbens hoved-hals og rundkolben plassert i en varmekappe. Varmekappen ble varmet opp til middels varme med røring og tiden for reaksjonen ble startet når det begynte å reflukse fra kjøleren. Det ble tatt prøveuttak til UV-vis og qNMR analyser underveis i reaksjonen. Etter reaksjonsstopp ble kolben avkjølt til romtemperatur til neste dag for opparbeiding.

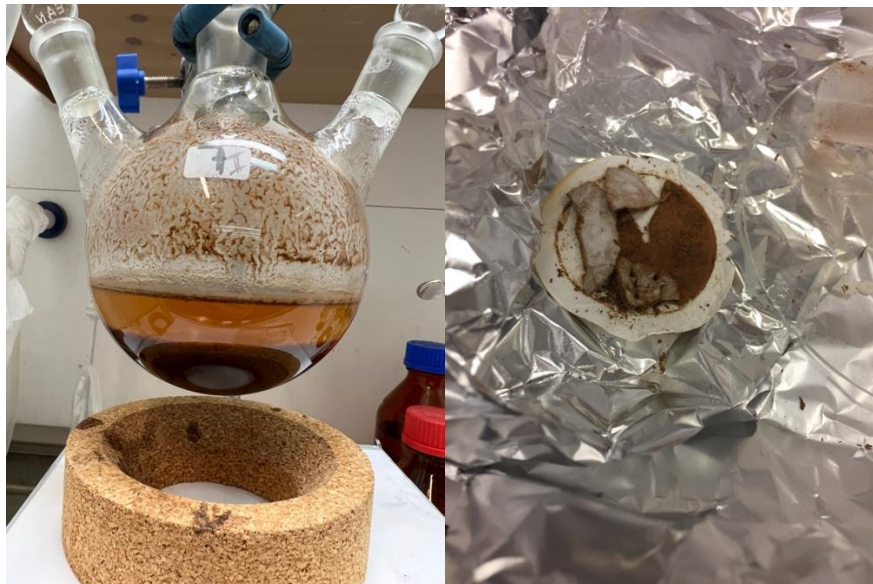
Tabell 3-3: Reaksjonsbetingelser benyttet i syrehydrolysene, hvor de varierende parameterne er konsentrasjon av oksalsyreløsningen og tid. Det er også benyttet ulike biomasser for den første raden av betingelser

Råstoff (g)	Konsentrasjon oksalsyre (M)	Oksalsyreløsning (mL)	Reaksjonstid (timer)	Prøveuttak
5	0.1	50	6	Hver time etter 2 timer for UV-Vis Hver annen time for qNMR
5	0.5	50	6	Hver time etter 2 timer for UV-Vis Hver annen time for qNMR
5	0.1	50	24	Etter 6 t og etter 24 t for begge prøveuttakene

Den gjenværende biomassen ble filtrert ved hjelp av glassfilterdigel med glassfilterpapir og satt på tørk. Filtratet fra filtreringen ble samlet opp for videre bruk. I opparbeidingen ble det benyttet ca. 50mL destillert vann for å få med all biomasse fra rundkolben.



Figur 3-2: Oppsettet til syrehydrolyse. Kjøleren ble byttet ut med kjøleren på bildet til høyre med dobbel kjøling. Bilde til venstre, nedenfra: liten jekk, røremagnet, varmekappe, kolbe med kjøletårn. Bilde til høyre, nedenfra: liten jekk, varmekappe med røring, rundkolbe med kjøletårn.



Figur 3-3: til venstre: rundkolben etter syrehydrolyse, noe av biomassen har satt seg på siden av kolben. Dette ble fjernet ved bruk av destillert vann ved filtrering.

Kommentarer til forsøkene

- Under første forsøk ble det først benyttet kokesteiner for røring og oljebad for oppvarming. På grunn av lang oppvarmingstid ble dette raskt byttet ut med en varmekappe. Kokesteinene ble senere byttet ut til røremagnet for bedre og jevnere røring.
- Det ble etter hvert byttet fra en enkel kjøler til en kjøler med dobbel kjøling (inni og utenpå) for å sikre at det ikke fordampet ut gjennom apingen på kjøleren.
- Tilgang på flere varmekapper gjorde det etter hvert mulig å bytte til en varmekappe som hadde røring for magnet innebygget
- Det ble i de fleste forsøkene glemt å måle nøyaktig hvor mye som ble tatt ut fra kolben under prøveuttakene og derfor ble det laget et estimat på hvor mye som ble tatt ut hver gang.
- Noe av biomassen satt fast i filterpapir fra filtreringen etter tørk. Dette hadde ikke noe å si for beregning av vekt etter syrehydrolyse da filterpapiret også var veid før filtrering. Dette påvirker kun hvor mye av biomassen som tas vare på i etterkant.
- Siktet (0.1 M, 6 timer): Tok den siste sukkerprøven (for uttak etter 6 timer) i varmeskap 1-2 min før veiing ved en feil. Siden det var så kort tid, skal det ikke ha hatt stor påvirkning.
- Ikke siktet (0.1 M, 6 timer): Korkene til sukkerprøvene ble litt forflyttet på når prøvene stod til tørk i varmeskap, men er ganske sikker på at riktige korker kom på riktige glass.
- Test1 (0.1 M, 6 timer): Uttaket etter 6 timer til qNMR analyse stod ca. et døgn i kjøleskap før det ble veid. Dette bør ikke ha hatt stor betydning da den stod med kork på.

3.3.3 Trinn 2 – Dehydrering

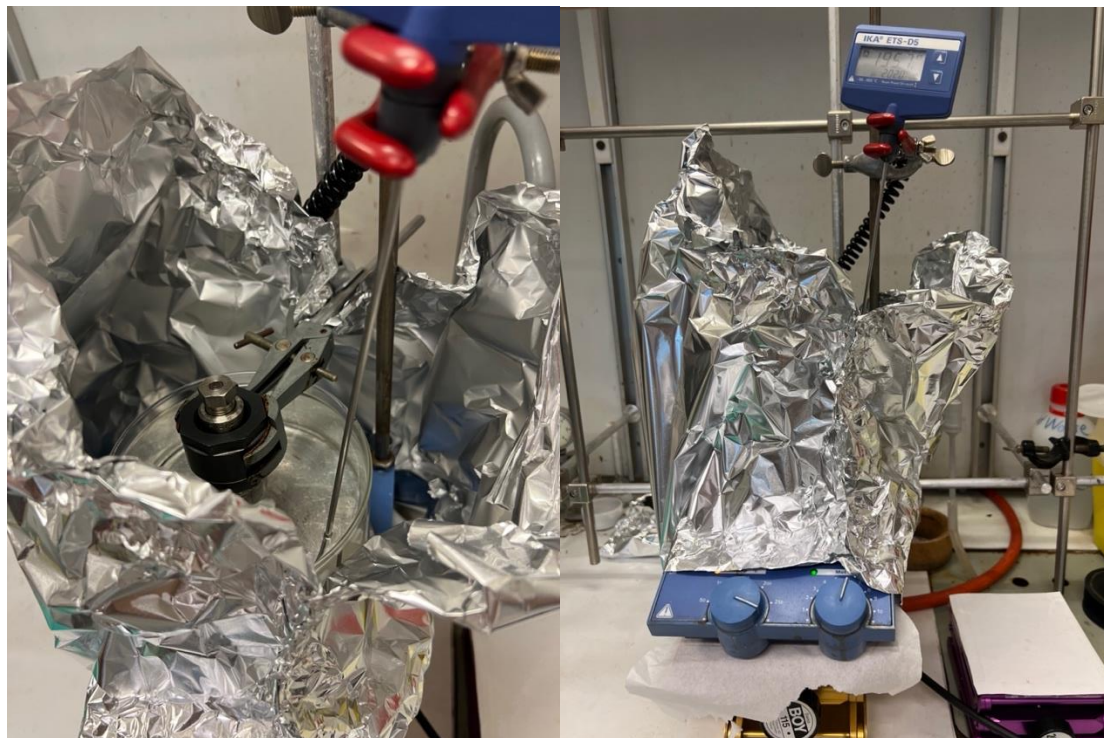
Filtratet fra trinn 1 er benyttet som substrat i dette trinnet og alle forsøkene er utført i en 20 mL Parr reaktor (se Figur 3-4).

Katalysator (Sulfaminsyre, 0,125 g) ble tilført reaktoren etterfulgt av substrat (4 mL) og organisk fase (MIBK, 1 mL) samt en magnet for røring. Reaktoren ble lukket og satt på røring i ca. 5 minutter for å forsikre at alt av katalysatoren var løst opp. Reaktoren ble deretter senket ned i oljebad på 200 °C i 90 minutter før reaksjonen ble stoppet ved å føre reaktoren ned i et isbad til reaktoren var romtemperert. Reaktoren ble åpnet og innholdet ført over i en 10 mL målesylinder og organisk fase ble separert fra vannfase ved bruk av en pasteurpipette. Deretter ble 500uL av den organiske fasen overført til en 10 mL målekolbe hvor det ble tilsatt destillert vann til merke og deretter ble kolben ristet og satt i kjøleskap til

tydelig faseseparasjon. Vannfase fra målesylindren og vannfase fra målekolben (referert som organisk fase i oppgaven) ble analysert ved bruk av qNMR.



Figur 3-4: Reaktoren benyttet i trinn 2 -dehydrering. Til venstre: åpen reaktor. Til høyre: lukket reaktor.



Figur 3-5: Reaktoren i oljebadet, tildekket med aluminiumsfolie for jevn temperatur i oljebadet.

Kommentarer til forsøkene

- Det ble først gjennomført tre forsøk hvor det ble tilsatt ca. 1,41 mL av filtrat fra trinn1, 4 mL destillert vann og ca. 0,025 g katalysator. Dette ble endret til 4 mL filtrat og ca. 0,025 g katalysator. Grunnen for økning av filtrat mengde og fjerning av tilsatt destillert vann er at filtratene allerede inneholder store mengder destillert vann. De tre første forsøkene ble dermed forkastet og resultatene er ikke benyttet i oppgaven.

- Under første forsøk, som senere ble forkastet, ble det oppdaget at temperaturen i oljebadet sank jevnt etter at reaktoren ble satt i. Dette gjorde at de resterende forsøkene er kjørt med aluminiumsfolie rundt oljebadet og reaktoren for å holde temperaturen i oljebadet stabil.
- Test 1 (6t,0.1M) Reaktoren falt ned i oljebadet etter reaksjon når den skulle flyttes over i isbad. Dette antas å ikke ha en signifikant effekt på forsøket da reaktoren er helt lukket og det dermed ikke skal komme olje inn i reaktoren. Ved åpning av reaktor så dette ut til å stemme da det ikke ble observert lekkasje av olje inn i reaktoren. Etter forsøket ble hele reaktoren vasket grundig og pakningen ble byttet.

3.3.4 Trinn 3 – HTL

Den tørkede restbiomassen fra trinn 1 er blitt kvernet til fine partikler og benyttet som råstoff i dette trinnet. For å kunne sammenligne faktorene tid og temperatur ble det kun benyttet syrehydrolysert biomasse av råstoffet kalt bachelor-biomasse. Råstoff (1g) ble tilført reaktoren etterfulgt av destillert vann (4mL) og maursyre (1mL) ved bruk av finnpipette. Reaktoren ble så lukket ved hjelp av en momentstang hvor skruene ble strammet på tvers med en økende styrke på momentstangen for en jevn stramming. Reaktoren ble deretter satt i en forvarmet ovn på ønsket temperatur i en ønsket tid hvor tiden for reaksjonen startet når ovnen var nådd opp igjen til den ønskede temperaturen. Reaktoren ble deretter tatt ut av ovnen og satt på stein for nedkjøling til romtemperatur. Reaktoren ble veid før og etter gassventilering for å bestemme gasmengden produsert under reaksjonen. Deretter ble reaktoren åpnet, og resten av innholdet ble tatt ut ved bruk av spatel og pasteurpipette og filtrert for å fjerne koksen. Under hele opparbeidingen er etylacetat benyttet som løsemiddel. Væskefasene blir deretter overført til en skilletrakt for å separere vannfasen fra oljefasen før oljefasen blir satt på røring med tørkesalt i ca. 1 time for å fjerne eventuelle vannrester. Saltet fjernes ved filtrering med butchner-trakt og oljefasen ble overført til en rundkolbe hvor løsemiddelet ble dampet av ved hjelp av rotavapor (40 °C, 225-215 mbar) og deretter under en strøm av nitrogen til over natten.

Tabell 3-4: Betingelsene brukt ved HTL hvor de varierende faktorene er temperatur og tid. Det samme råstoffet er benyttet i alle forsøkene

Råstoff (g)	Destillert vann (mL)	Maursyre (mL)	Temperatur (°C)	Tid (t)
1	4	1	320	3
1	4	1	340	3
1	4	1	340	1
1	4	1	340	5
1	4	1	360	3



Figur 3-6: Åpen reaktor benyttet i trinn 3, sett fra siden og ovenfra. Dette var en helt ny, ubrukt reaktor.



Figur 3-7: Lukket reaktor. Venstre: Skruene er ikke skrudd helt ned. Høyre: reaktoren i varmeovn.



Figur 3-8: Bilder fra opparbeiding. Venstre: Koksen i reaktoren etter åpning. Høyre: Vannfase og oljefase i skilletrakt før separasjon.

Kommentarer til forsøkene

- Koksen var relativt seig i alle forsøkene sammenlignet med bachelor-oppgaven.
- Forsøk T3.340.3.P1: Når den seige koksen skulle løses opp med etylacetat ble det sølt et par dråper ut fra reaktoren. Sett i ettertid på tallene fra alle forsøkene var dette tapet minimalt.
- Forsøk T3.340.3.P2 og T3.320.3.P1: Filterpapir satt fast i glassfilterdigelen, og den måtte skrapes av. Dette kan ha gitt et lite massetap, men ikke av stor signifikans.
- Forsøk T3.360.3.P1: Brukte buchnertrakt isteden for glassfilterdigel. Dette førte til at små mengder av koks kom gjennom filterpapiret som ble filtrert vekk senere sammen med tørkesalt. Dette kan ha gitt noe massetap med tanke på koks utbyttet. Filtringen gikk ganske tregt når buchnertrakt ble brukt til filtrering.
- Forsøk T3.340.3.P3: Filterpapir ble glemt å veies før filtrering og derfor mangler det verdi på utbytte av koks. Det ble benyttet større buchnertrakt enn ved forrige forsøk for raskere filtrering.
- Forsøk T3.360.3.P2: det ble observert litt mørk «gugge/støv» i oljefasen når den ble overført til rundkolbe før den ble satt på rotavapor. Årsaken til dette er ikke funnet ut.



Figur 3-9: Viser utfordringene ved filtrering av koks. Filterpapiret sitter fast i glassfilterdigelen.

3.3.5 UV-Vis

For å analysere glukoseinnholdet i sukkerpørver tatt under syrehydrolyse ble et Glucose (HK) Assay Kit (GAHK20) fra Sigma-Aldrich benyttet. Pakken inneholdt en liten flaske Glucose (HK) Assay Reagent som ble tilsatt 20 mL destillert vann og en mindre flaske med en glukose standard løsning. Begge flaskene var utstyrt med septum. Glukose standardløsningen inneholdt D-glukose, 1.0 mg/mL i 0.1 % benzosyre. Glukose-regenten ferdig blandet med destillert vann inneholdt 1.5 mM NAD, 1.0 mM ATP, 1.0 enhet/mL av hexokinase og 1.0 enhet/mL av glukose-6-fosfat dehydrogenase med natriumbenzoat og kaliumsorbat som konserveringsmiddel.

Løsninger til standardkurve ble tillaget ved å veie inn glukose standardløsning og tilsette glukosereagent og miliQ-vann. Løsningene inneholdt henholdsvis 10 µg, 30 µg og 50 µg glukose standardløsning.

Sukkerprøvene fra syrehydrolyse ble først tilsatt MiliQ-vann og satt i varmeovn for å løse opp de faste prøvene. Prøvene ble så overført til et prøveglass, tilsatt mer miliQ-vann til en konsentrasjon på rundt 2 mg/mL og deretter tilsatt 1 mL glukose reagent. Noen prøver ble videre fortynnet dersom de havnet utenfor området til kalibreringskurvene.

Prøvene ble analysert ved bruk av Shimadzu UV-1800 med programvare UVProbe 2.50.

3.3.6 Elementanalyse

Prøve (4-10 mg, ideelt rundt 5 mg) ble tilført en forhåndsveid tinnkapsel som deretter ble brettet til en kompakt og tett pakke før pakken ble veid og vekt av prøve notert ned. Det ble tatt to paralleller av hver prøve. Det er gjennomført elementanalyse av dampeksplodert biomasse før og etter syrehydrolyse fra trinn 1, og av oljer og koks fra trinn 3.

Analysene er gjennomført på Vario EL III, Elemental analysis (micro analysis instrument) fra Elementar (produsert i 2005) for C-, H-, N- og S-analyser. Det aktuelle instrumentet er ikke

kalibrert for svovel og måler dermed karbon, hydrogen og nitrogen. Acetanilid er brukt til å kalibrere instrumentet og for å sjekke at målinger underveis er korrekte og helium er brukt som bæregass.

Analysene og datainnsamling er gjennomført av ingeniør Inger Johanne Fjellanger på Kjemisk institutt, Universitetet i Bergen.

3.3.7 IR

Alle biomassene ble kvernet på forhånd for å få homogene prøver for analyse.

Prøvene ble analysert ved bruk av Nicolet iS 50R FTIR utstyrt med en ATR diamant.

En liten mengde prøve ble plassert på krystallen og spekteret ble tatt opp. Det ble analysert to paralleller av hver prøve.

Uthentet data ble behandlet av Kristoffer Herdlevær ved hjelp av en kalibreringsmodell utviklet av ham for predikasjon av lignininnhold⁵⁸.

3.3.8 NIR

Alle biomassene ble kvernet på forhånd for å få homogene prøver for analyse.

Prøvene ble analysert ved bruk av NIRSystems™ Holographic Grating model 6500 med en OptiProbe system fra Nerliens. Proben ble ført ned i prøveglass med prøvene og et spekter ble tatt. Det ble analysert 6 paralleller av hver prøve. Prøveglassene med innhold ble ristet mellom hver parallell for å få dekket en større variasjon av prøvene.

Uthentet data ble behandlet av Kristoffer Herdlevær ved hjelp av en kalibreringsmodell utviklet av ham for predikasjon av lignininnhold⁵⁸.

3.3.9 qNMR

Prøver fra trinn 1 – syrehydrolyse

Prøver fra syrehydrolyse tatt etter 2 timer og 4 timer (1.5 mL) ble fortynnet til 28.5 mL med destillert vann. Prøver fra syrehydrolyse etter 6 timer ble tatt etter filtrering av biomasse og er blitt fortynnet med ca. 50 mL destillert vann brukt under filtrering.

Prøve (4 mL eller 8 mL) ble overført til prøveglass og pH ble målt. Deretter ble DMSO₂ (5 µL eller 10 µL) og 20% D₂O-løsning (4.005 mL eller 8.010 mL) tilsatt prøveglasset og pH ble justert til ca. 7.4 (7.36-7.44) med en 1.0 M HCl eller 1.0 M NaOH løsning. pH justering ble utført ved hjelp av en Metrohm 798 MPT Titrino auto-titrator.

Prøvene ble så filtrert med Acrodisk 13 mm, 2 µm Nylon filter for å fjerne eventuelle partikler og 600-650 µL av hver prøve ble overført til 5.0 mm x 7" Wilmad 528 NMR-rør.

Prøvene ble analysert ved bruk av et 600 MHz Bruker AVANCE NEO NMR-spektrometer utstyrt med en QCI CryoProbe med fire RF-kanaler. Spektrene ble tolket ved bruk av MestReNova v14.1.2-25024. NMR-innsamlingsparametere brukt i denne oppgaven er beskrevet i studiet rapportert av Løhre et al., 2021⁵⁹.

Prøver fra trinn 2 – dehydrering

Både vannfase og organisk fase fra dehydrering er blitt analysert ved bruk av NMR hvor prosedyren for prøvetillaging er lik for begge prøvetypene.

Prøve (1 mL) ble overført til prøveglass og deretter ble DMSO₂ (25 µL) og 20% D₂O-løsning (1.025 mL) tilsatt. Molnes konkluderte i sitt masterprosjekt at prøvene fra dehydrering ikke var nødvendig å pH-justere da det ga minimale endrede skift i NMR-spekteren. På grunnlag av dette er ikke disse prøvene blitt pH-justert. Prøvene ble så filtrert ved bruk av Acrodisk 13 mm, 2 µm Nylon filter for å fjerne eventuelle partikler hvor ca. 600 µL av prøveløsningen ble overført til 5.0 mm x 7" Wilmad 528 NMR-rør.

Prøvene ble analysert ved bruk av et 600 MHz Bruker AVANCE NEO NMR-spektrometer utstyrt med en QCI CryoProbe med fire RF-kanaler. Spektrene ble tolket ved bruk av MestReNova v14.1.2-25024. NMR-innsamlingsparametere brukt i denne oppgaven er beskrevet i studiet rapportert av Løhre et al., 2021⁵⁹

3.3.10 GC-MS

En liten mengde olje ble overført til et prøveglass og tilsatt løsemiddel til en konsentrasjon lik 2 mg/mL olje. Løsemiddelet som ble benyttet var etylacetat tilsatt heksadekan som indrestandard med en konsentrasjon lik 4 µL/L. Løsningene ble filtrert ved bruk av glass-sprøyte med Acrodisk 13 mm, 2 µm Nylon filter for å fjerne eventuelle partikler. Glass-sprøyte ble benyttet fremfor plastsprøyte for å forhindre eventuelle plast-partikler i prøvene.

Prøvene ble analysert ved bruk av Aligent Technologies 7890A GC-system med auto-sampler koblet med en Aligent 5977A MSD. Injektoren ble kjørt i en splitless-modus på 280 °C på en 30 m HP-5ms kolonne med 250 µm ID og en tykkelse på 25 µm fra Aligent Technologies.

Følgende GC-MS temperaturprogram ble benyttet:

Start temperatur: 40 °C (5min)

Oppvarmingshastighet 1: 6°C/min
Endelig temperatur 1: 280°C (holdes i 0 min)

Oppvarmingshastighet 2: 40°C/min
Endelig temperatur 2: 300°C (holdes i 5 min)

Ionkilde temperatur (MS): 230°C
Masse rekkevidde: 45-400 Da

GC-MS løsemiddelforsinkelse var satt til 6 minutter og MS detektoren opererte i en positiv modus på 70 eV. Komponenter ble indentifisert ved bruk av Enhanced MSD Chemstation software F.01.00.1903 og NIST 2.0 bibliotek.

3.3.11 Rock-Eval

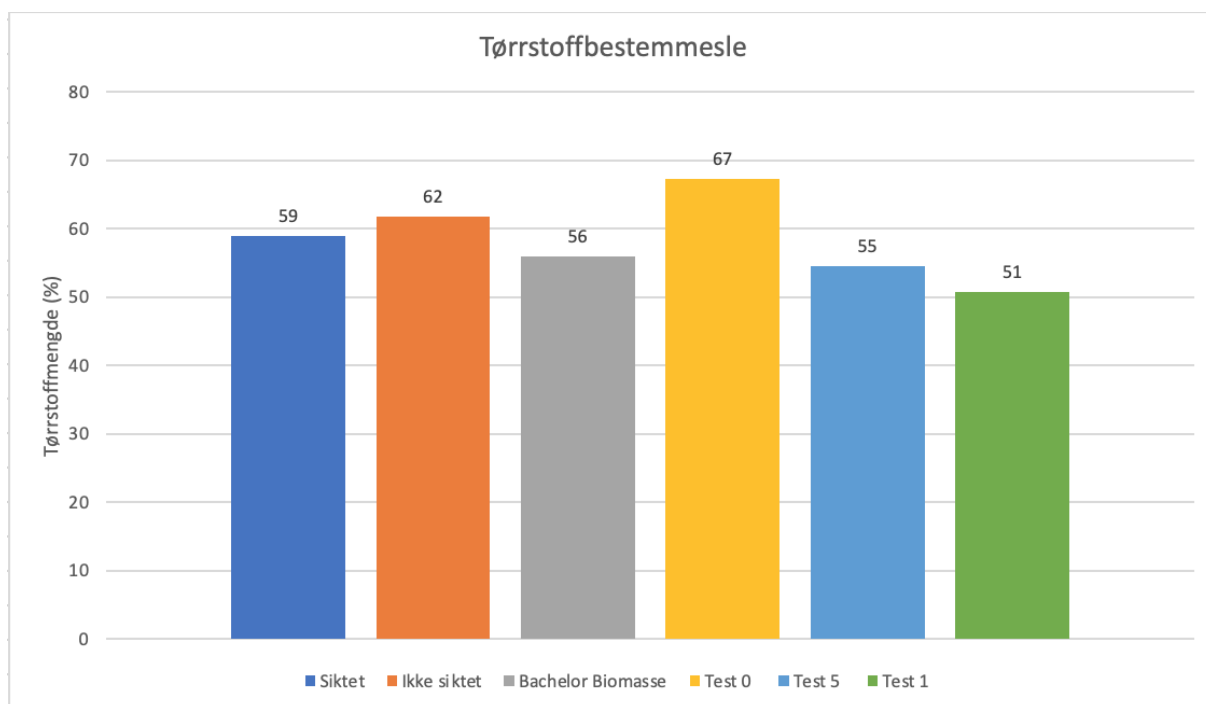
Det er gjennomført Rock-Eval analyser av dampeksplodert spon av gran/furu blanding før og etter syrehydrolyse (Trinn 1). Dette ble gjennomført av Axel Bergsnov Lorentzen i hans bacheloroppgave «Kartlegging av biomateriale fra restprodukter ved bruk av Rock-Eval 6». Resultatene som er valgt ut fra disse analysene er S2 (olje-potensial), TOC (totalt organisk karbon), HI (hydrogen indeks) og OI (oksygen indeks).

Temperaturinstillingene som er brukt er beskrevet i Behar et al., 2001⁵⁷, under punkt 2.1.2 og vist i figur 3.a i artikkelen.

4. Resultater og diskusjon

4.1 Tørrstoffbestemmelse

Figur 4-1 viser de beregnede tørrstoffmengdene (%) for de ulike batchene av dampeksplodert spon. Disse verdiene er brukt i utregning av tørrstoffmassen i de ulike forsøkene for å kunne regne ut utbytter fra startmaterialet.



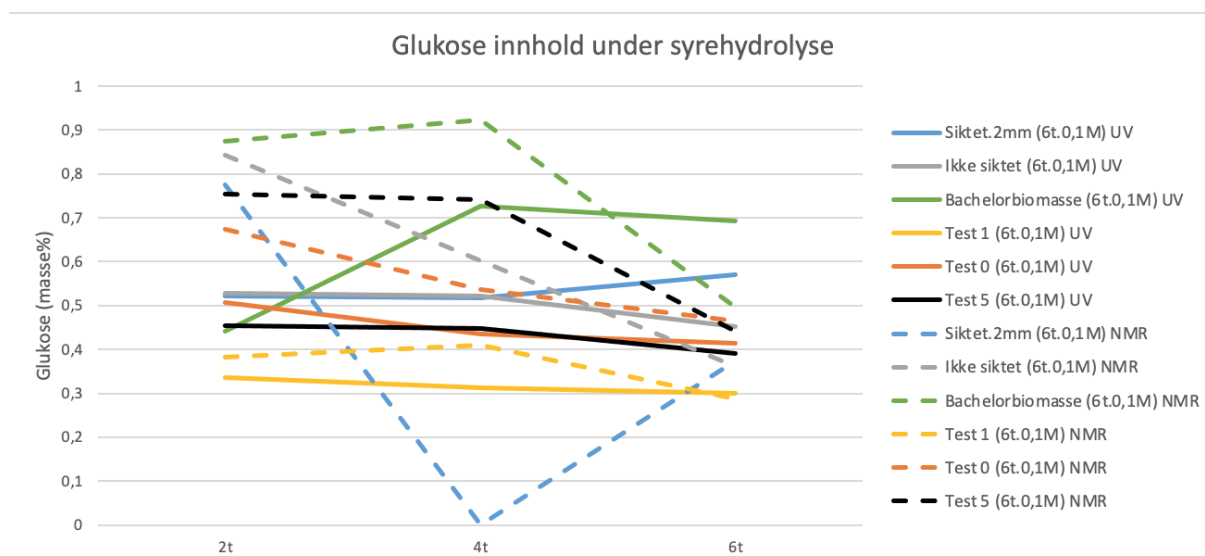
Figur 4-1: Tørrstoffbestemmelse av råmateriale oppgitt i masse %.

Tørrstoffmengden for de ulike prøvene ligger omtrent i det samme området, fra 51-67 %, noe som ikke er overraskende da alle prøvene er blandinger av gran og furu som har gjennomgått den samme prosessen, men med noen ulikheter i blandingsforholdene mellom gran og furu. Fra Figur 4-1 kan det sees at råstoffet Test 1 har lavest tørrstoffmengde mens råmaterialet Test 0 har høyest.

4.2 Trinn 1 – syrehydrolyse

4.2.1 Glukose-innhold / sukkerprøver

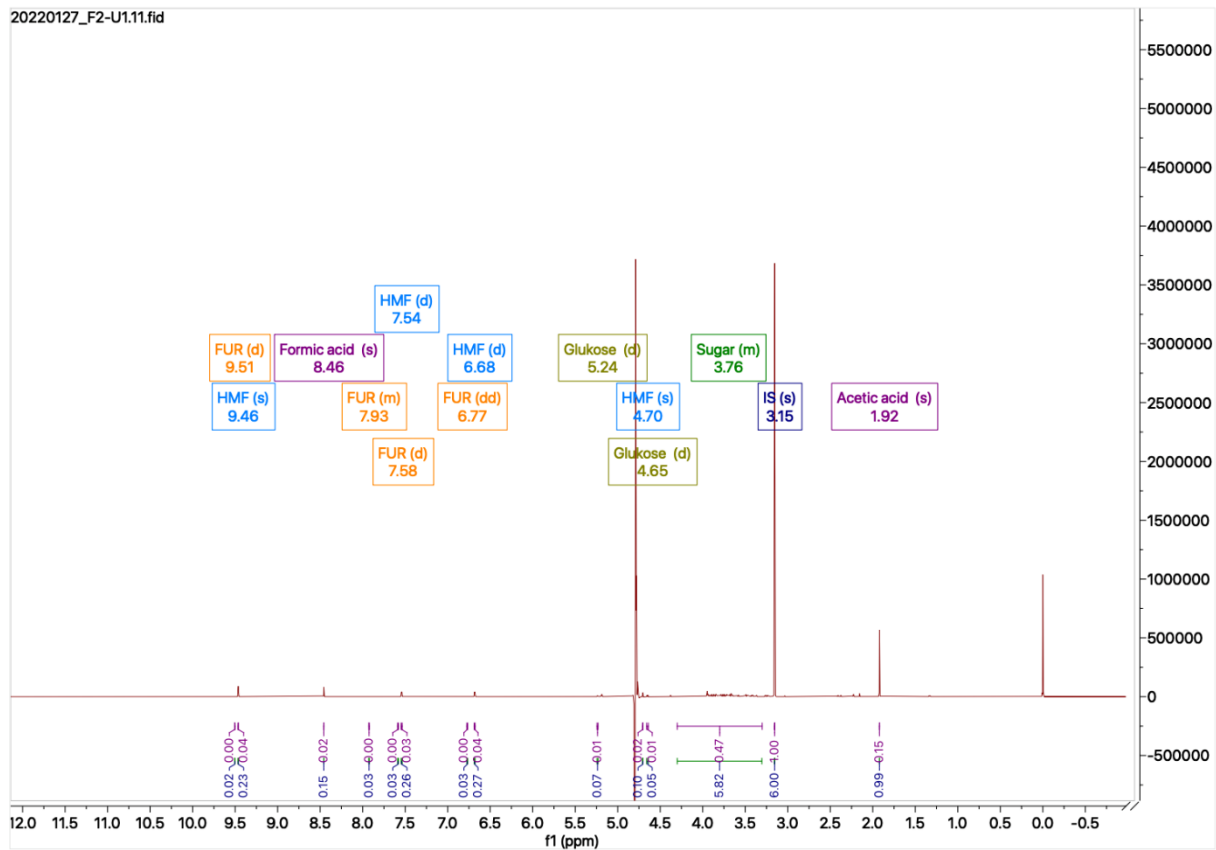
Glukoseinnholdet ble målt i filtratet under og etter syrehydrolyse med både UV-Vis og qNMR. Resultatene er vist i Figur 4-2.



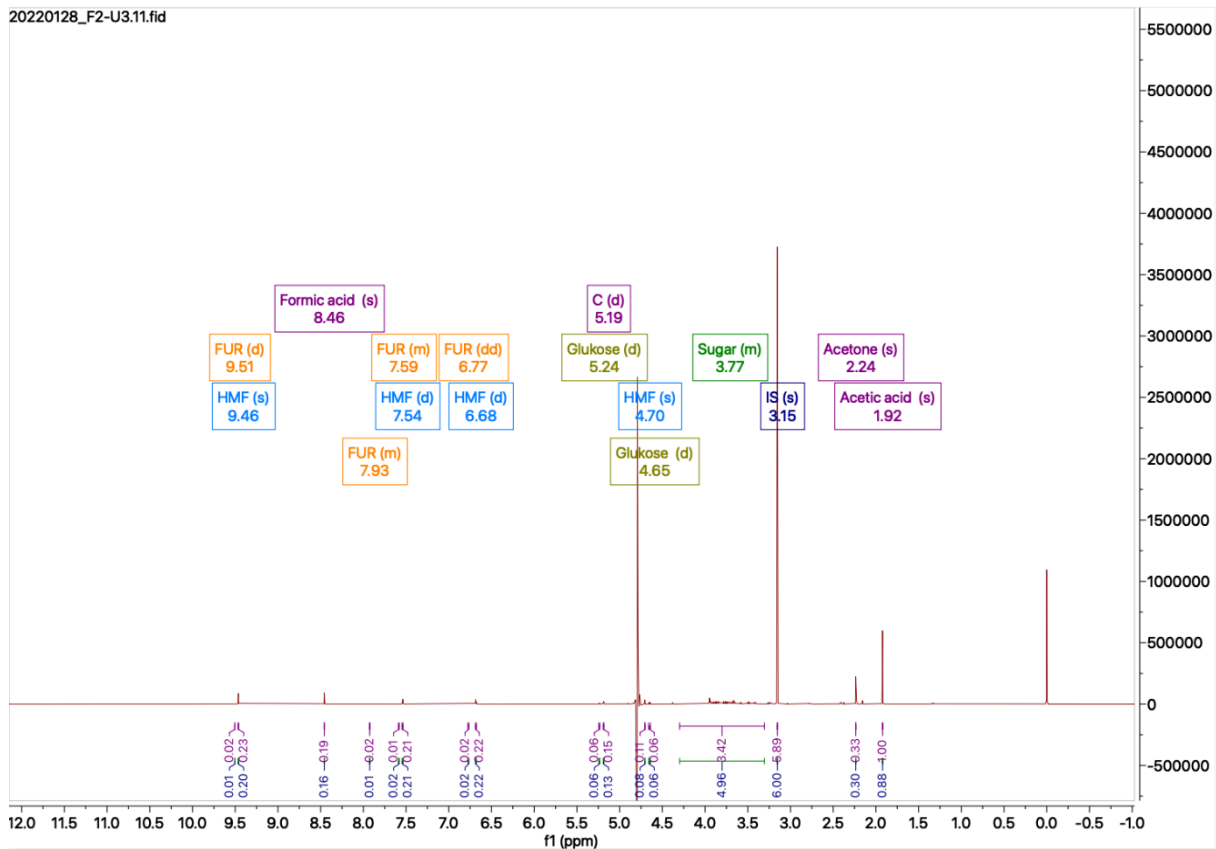
Figur 4-2: Glukose ved ulike uttak under syrehydrolyse målt ved bruk av UV-Vis og qNMR. Glukose er angitt i masse% ut fra tørr input biomasse. 0-verdien for siktet.2mm (6t.0,1M) NMR ved 4t kommer av en manglende måling ved dette punktet.

Figur 4-2 viser at det er noe forskjeller i målt glukose-innhold ved bruk av UV-Vis og qNMR men at verdiene generelt er lave. Dette forteller oss at det er lave mengder glukose som er ekstrahert ut fra biomassen under syrehydrolyse. Det kan sees at for alle målingene, utenom Bachelorbiomasse UV (grønn hel strek) og Siktet.2mm UV (blå hel strek), så har glukosemengden minket fra målingene gjort ved 2 timer til målingene gjort ved 6 timer. Dette tyder på at mengden glukose ekstrahert har minket med økende reaksjonstid, mens det forventede var at det skulle øke. Dette kan komme av at det er tatt ut flere prøver under syrehydrolyse, hver med en mengde glukose i seg, som har gitt en reduksjon i mengden glukose igjen i filtratet etter hvert prøveuttak. En mulig årsak til denne observasjonen kan være det at noe av glukosen kan ha blitt konvertert til andre produkter.

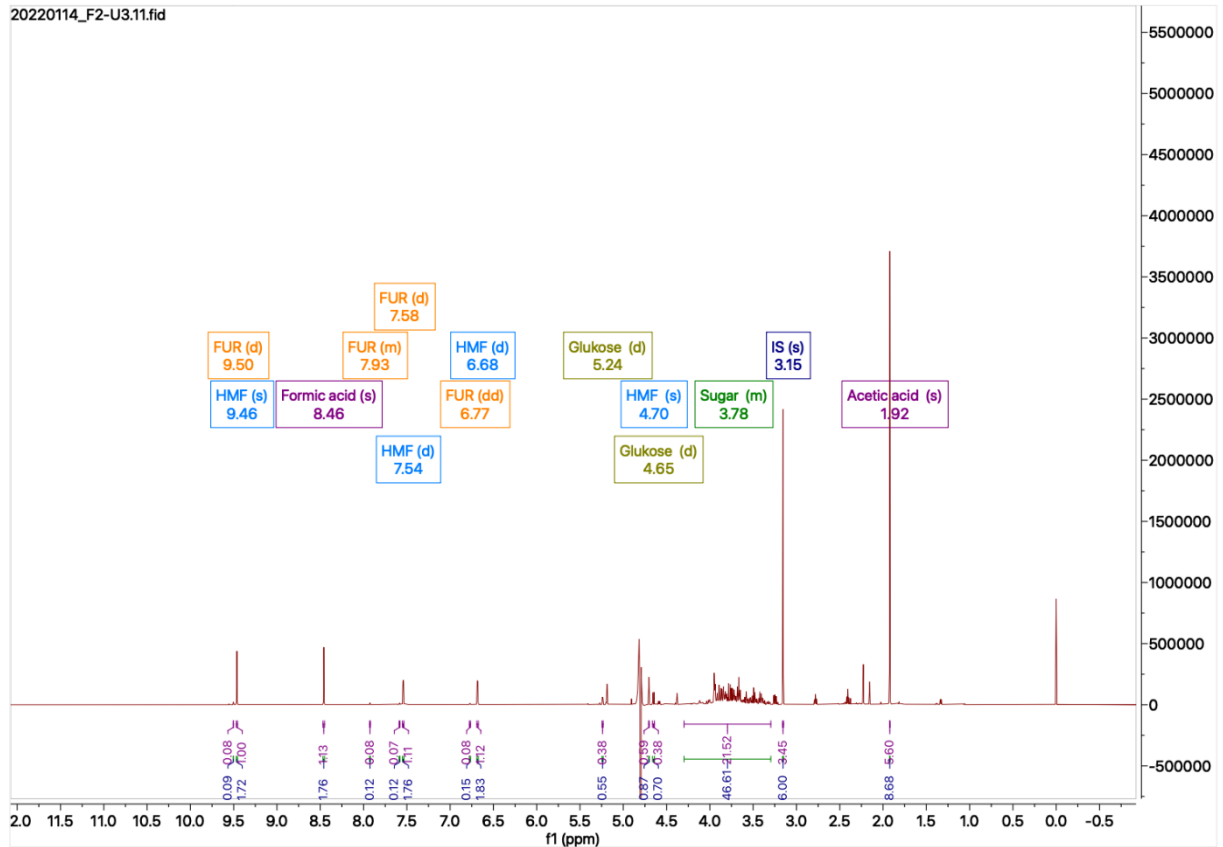
Figurene 5-3, 5-4 og 5-5 viser qNMR spektre av filtratene etter henholdsvis 2, 4 og 6 timer. Det kan sees at det ikke kun er sukker som er ekstrahert fra biomassen, men også FUR, HMF, maursyre og eddiksyre. Fra spektrene kan det se ut til at mengden sukker øker jo lengre syrehydrolysen kjøres. Det er verdt å merke seg at det siste uttaket ikke har samme fortynningsfaktor som prøvene tatt ved 2 og 4 timer, som kan gi ulike konsentrasjoner ved NMR-analyse. Det at det er FUR, HMF, maursyre og eddiksyre til stede kan komme av to grunner. Den ene er at noe av sukkeret har reagert videre til disse komponentene, og den andre grunnen kan være det at disse komponentene har vært adsorbent på overflaten av den dampeksploderte biomassen etter dampeksplasjon og dermed bare fjernet fra overflaten og dermed ble bare ekstrahert fra biomassen.



Figur 4-3: NMR spekter av uttak etter 2 timer med syrehydrolyse for forsøk Ikke-siktet(0,1M.6t).



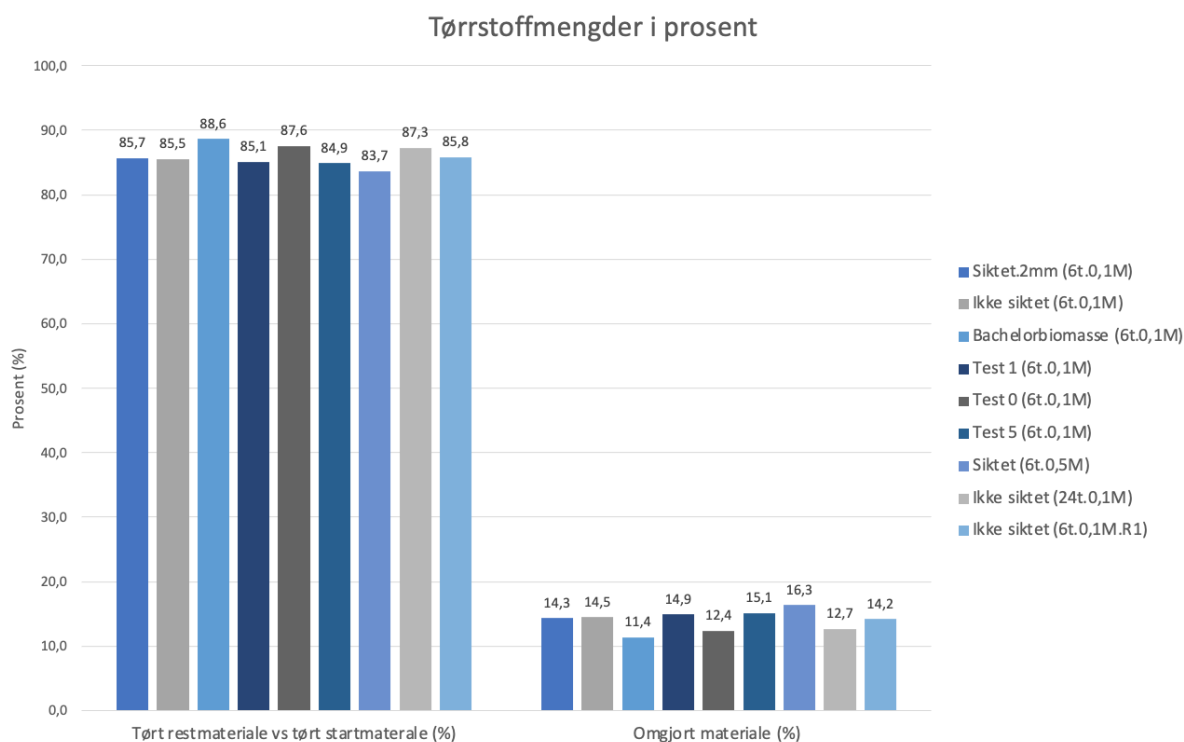
Figur 4-4: NMR spekter av uttak etter 4 timer med syrehydrolyse for forsøk Ikke-siktet(0,1M.6t).



Figur 4-5: NMR spekter av uttak etter 6 timer med syrehydrolyse for forsøk Ikke-siktet(0,1M.6t).

4.2.2 Biomassen før/etter syrehydrolyse

På bakgrunn av tørrstoffmengden til hver biomasse fra Figur 4-1 er det beregnet hvor mye av materialet som er omdannet under syrehydrolysen (Figur 4-6).

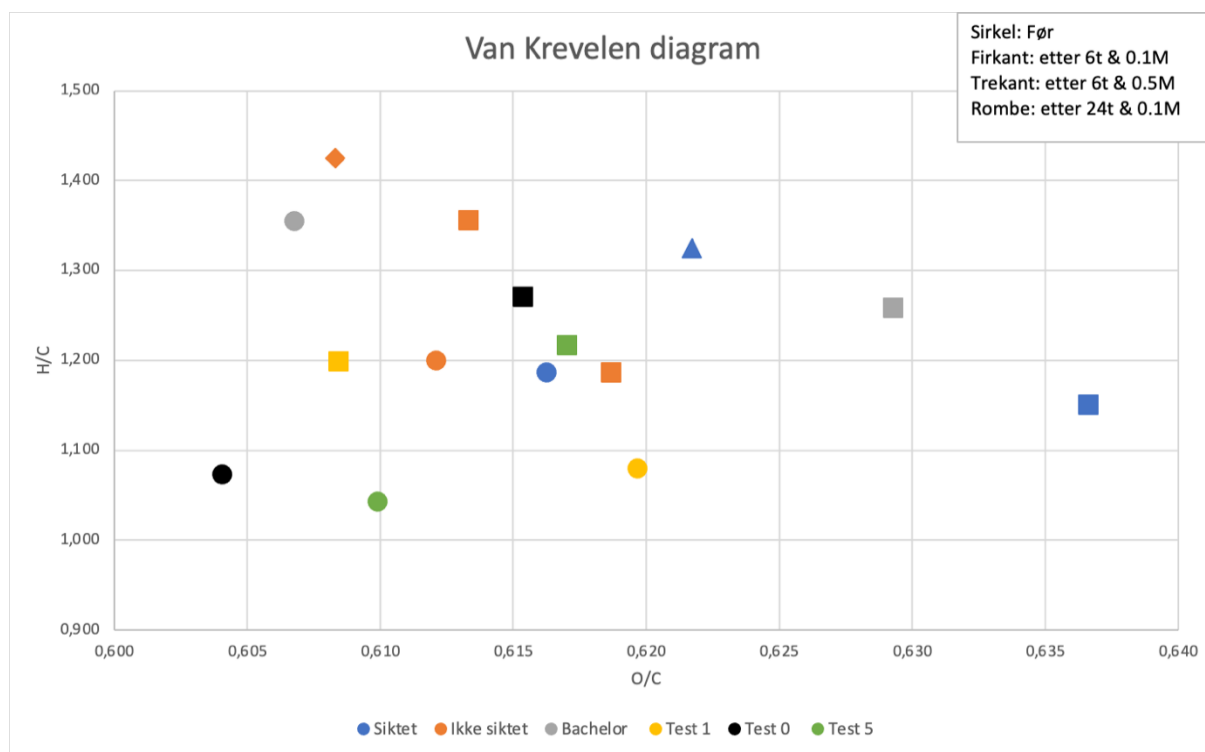


Figur 4-6: Tørrstoffmengdene etter syrehydrolyse samt hvor stor andel som er omgjort under syrehydrolysen.

Fra Figur 4-6 kan man se at det ikke er store mengder av biomassen som er omdannet under syrehydrolysen. Mengden omgjort materiale utgjør 11.4-16.3 % av startmaterialet og dette tilsvarer rundt 0.32-0.48 g. Dette kan tyde på at det enten er lite karbohydrater i biomassen eller at oksalsyre ikke er best egnet til å trekke karbohydratene ut fra biomassen. Alt omgjort materiale trenger heller ikke å være karbohydrater, dette vil sees nærmere på i qNMR-analysene av filtratene fra syrehydrolysene.

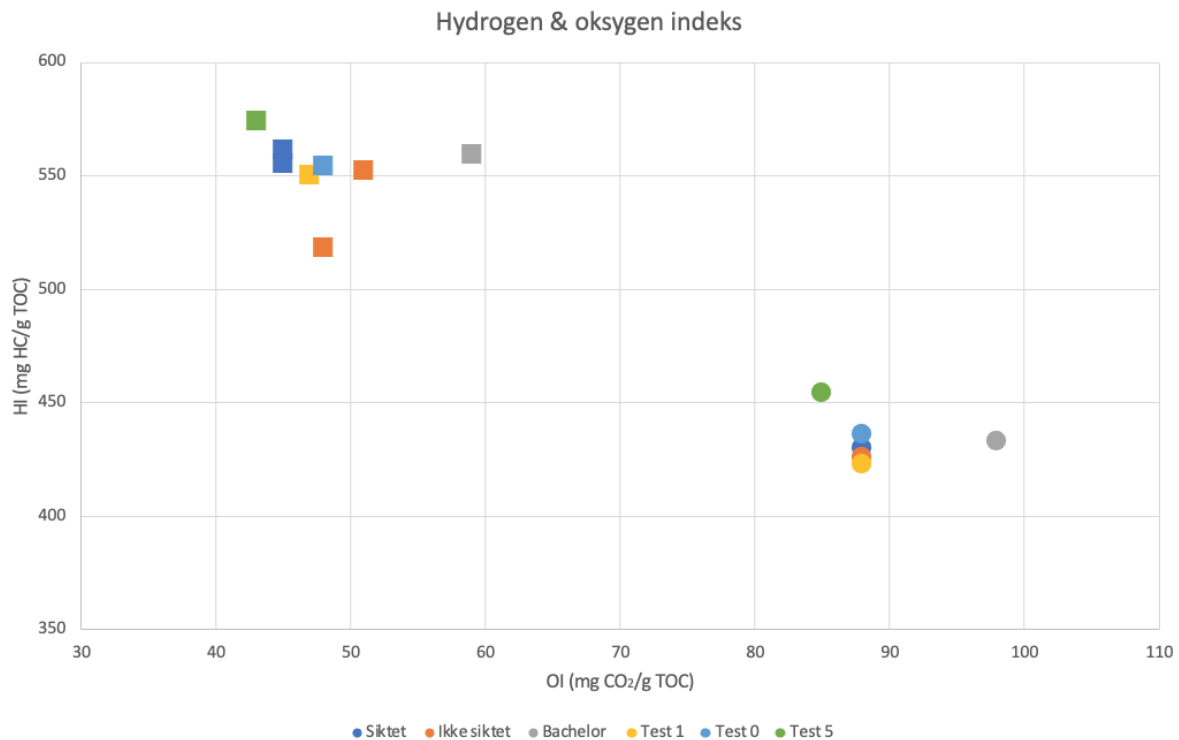
Det ble tatt elementanalyse av alle biomassene før og etter syrehydrolyse for å kunne se på eventuelle endringer i sammensetningen til biomassene. Denne analysen viste at det er små variasjoner mellom hver enkel biomasse og mellom biomassene før og etter syrehydrolyse. Den generelle sammensetningen av biomassene består stort sett av karbon og oksygen, litt hydrogen og tilnærmet ingen nitrogen.

Resultater fra elementanalyse kan brukes til å finne ut hydrogen til karbon (H/C) og oksygen til karbon (O/C) forholdene i biomassen før og etter syrehydrolyse og dette er fremstilt i Figur 4-7. Et H/C og O/C forhold kan også hentes fra Rock-Eval analysen av biomassene og er vist i Figur 4-8.



Figur 4-7: Van Krevelen diagram som viser H/C og O/C forhold før og etter syrehydrolyse av biomasse av de ulike batchene. Hver batch av biomasse er markert i egen farge, hvor sirkler er før syrehydrolyse og resterende tegn er etter syrehydrolyse med ulike variabler.

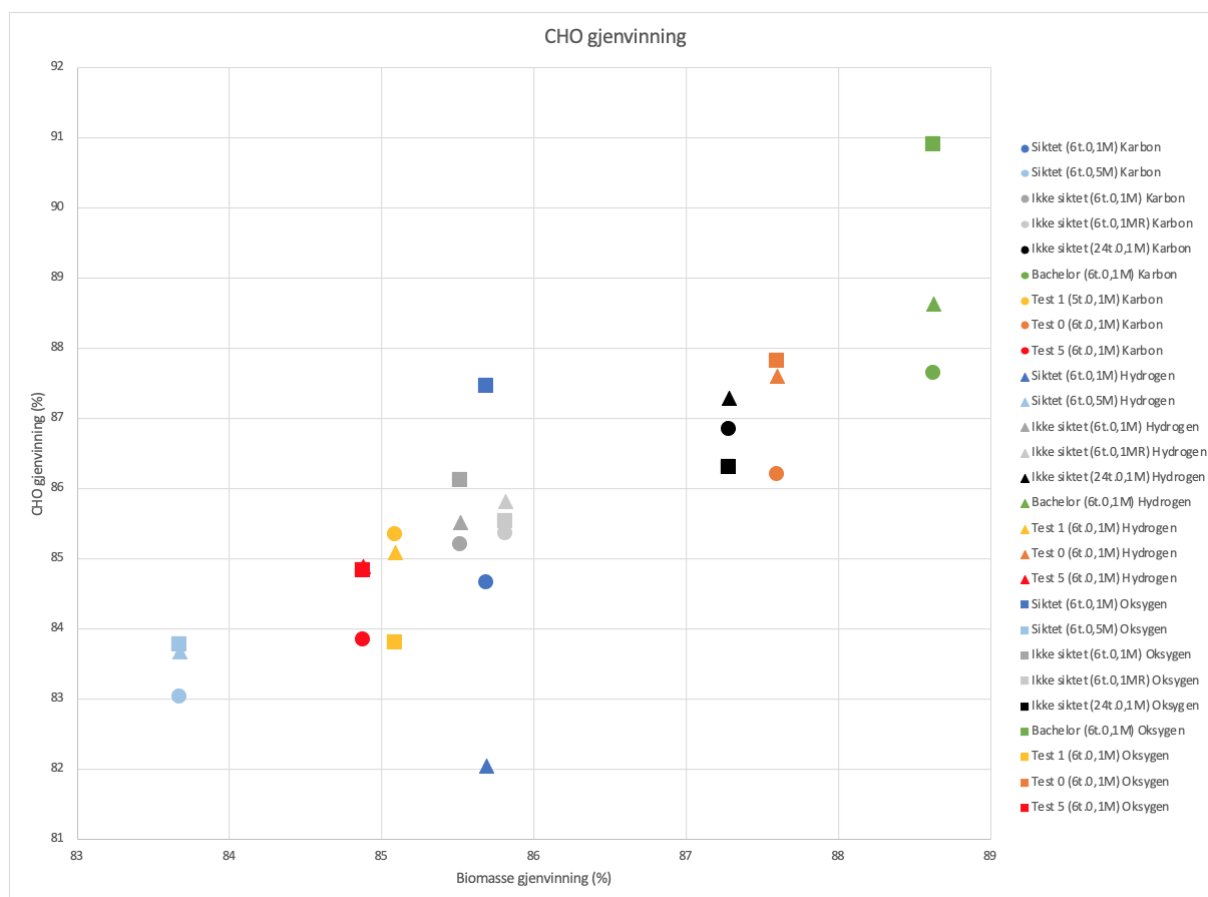
Fra Figur 4-7 kan man se at det ikke er stor forskjell på hydrogen til karbon og oksygen til karbon forholdene før og etter syrehydrolyse og spesielt for oksygen til karbon er det liten endring å se. For alle biomassene utenom test 1 (gul firkant) og 24t (oransje rombe) kan man se at O/C forholdene øker noe etter syrehydrolyse. Når det gjelder H/C kan det sees at verdien øker etter syrehydrolyse for test 0 (svart), test 5 (grønn) og test 1 (gul) mens den minker for bachelor-batchen (grå). For siktet og ikke siktet biomasse kan det sees at H/C varierer noe på de ulike forsøkene, hvor den for siktet biomasse (blå) minker ved bruk av 0.1 M oksalsyreløsning mens den øker ved bruk av 0.5 M oksalsyreløsning. For ikke siktet biomasse (oransje) kan det sees at det ved bruk av 0.1 M oksalsyreløsning (firkant) både er en minkende H/C og en økende H/C for to parallelle syrehydrolyserte biomassen. Disse parallellene har også en forskjell i O/C og disse funnene kan tyde på at forsøkene ikke er reproducerbare. H/C forholdet øker også ved forsøk kjørt i 24 timer med 0.1 M oksalsyreløsning.



Figur 4-8: Hydrogen- og oksygen indeks for biomasser før (sirkel) og etter (firkant) syrehydrolyse. Tallene er hentet fra Rock-Eval analyse av biomassene.

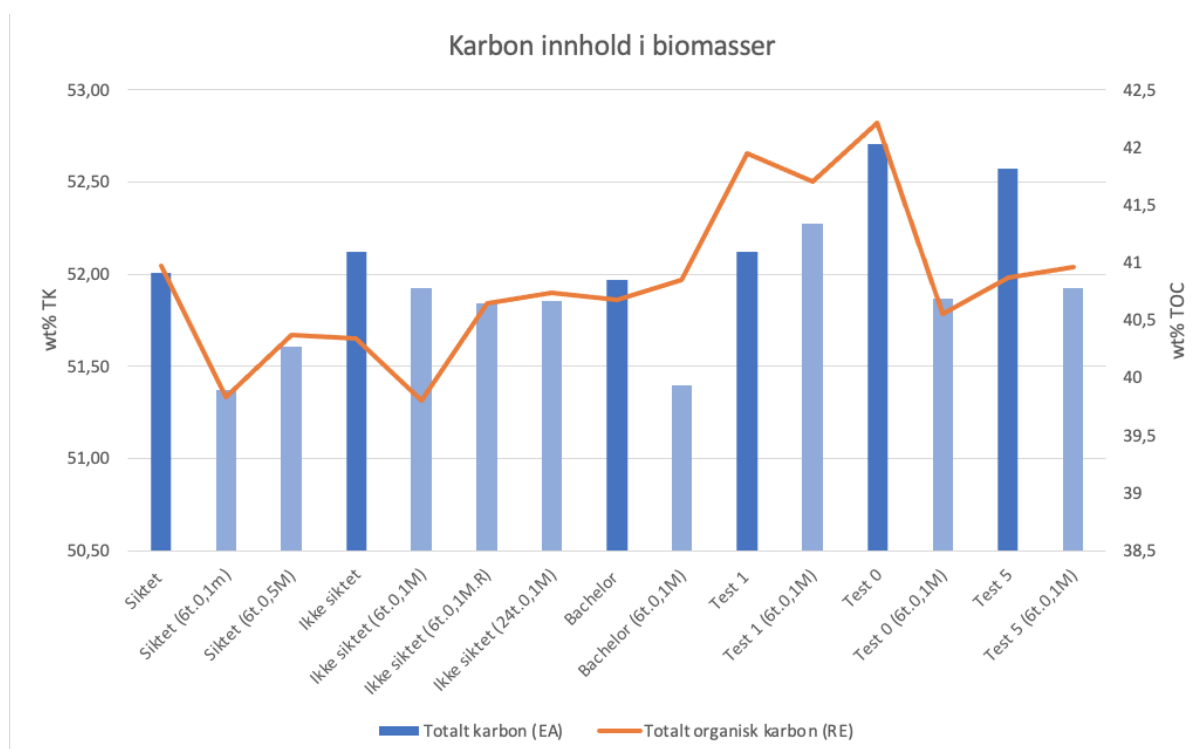
Rock-Eval analysene viser at hydrogen-indeksen, mengden hydrogen til organisk karbon, øker for alle biomassene etter syrehydrolyse. Sammenlignet med hydrogen til karbon forholdene vist i Figur 4-7 kan det sees at resultatene fra disse to analysene ikke stemmer overens. Imidlertid er det verdt å merke seg at i elementanalyse (Figur 4-7) er det forholdet mellom hydrogen og karbon som beregnes, mens i Rock-Eval (Figur 4-8) er det forholdet mellom hydrogen og organisk karbon som måles og utelukker dermed mineralt karbon. Det samme gjelder for oksygenindeksen hvor det kun tas utgangspunkt i organisk karbon og ikke mineralt karbon. Oksygen til organisk karbon forholdene vist i Figur 4-8 tyder på at mengden oksygen minker etter syrehydrolyse for alle biomassene, mens resultatene fra elementanalyse viser at oksygen til karbon forholdet øker for nesten alle biomassene etter syrehydrolyse.

Ved å se på hvor mye biomasse som gikk inn og ut av reaksjonen kan det regnes ut massegjenvinning av biomassen fra syrehydrolysen og kombinert med resultatene for C, H og O fra EA kan det også regnes ut graden av gjenvinning på de ulike komponentene. Dette er vist i Figur 4-9.



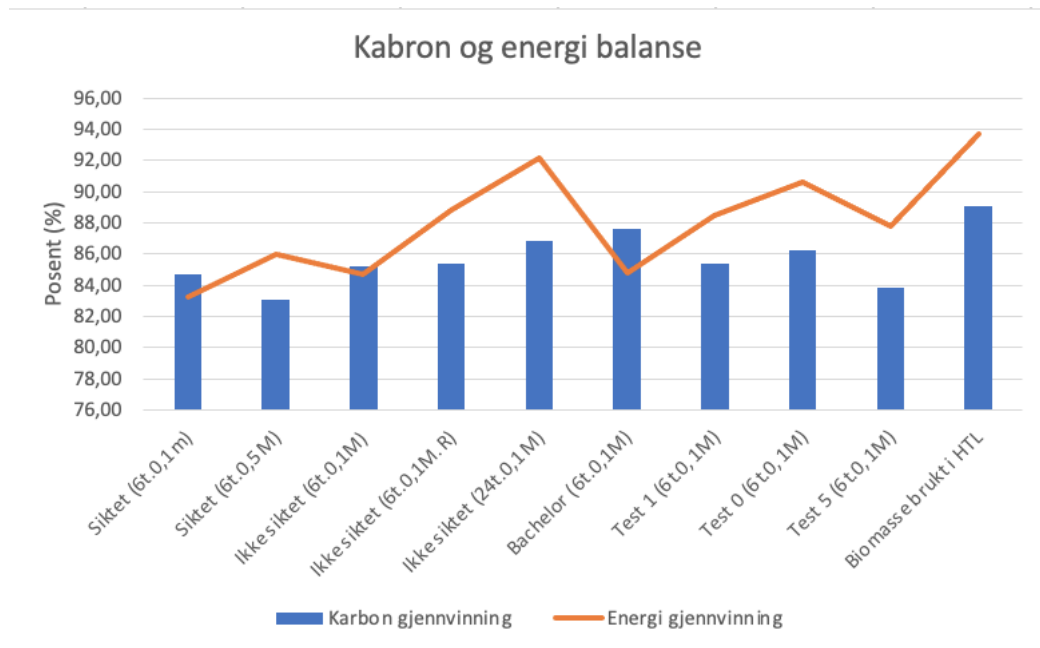
Figur 4-9: Karbon (sirkel), hydrogen (trekant) og oksygen (firkant) gjenvinningen i biomassene etter syrehydrolyse. Verdiene er beregnet ut fra resultater av elementanalyse og veide verdier av biomassen.

Fra Figur 4-9 kan det sees at bachelor-biomassen er det råstoffet med størst gjenvinning av både karbon, hydrogen og oksygen. Denne biomassen har også vist seg å ha størst gjenvunnet tørrstoffmengde etter syrehydrolyse. Gjenvinning av elementer er avhengig av massen til biomasse gjenvunnet etter syrehydrolyse. Derfor vil biomasse med høyest masse gjenvunnet etter syrehydrolyse ha størst gjenvinning av karbon, oksygen og hydrogen.



Figur 4-10: Totalt karbon (TK, blå) og totalt organisk karbon (TOC, oransje) før og etter syrehydrolyse. For TK er blå før syrehydrolyse mens lys blå er etter syrehydrolyse. TK er beregnet ut fra elementanalyser (EA) og TOC er beregnet fra Rock-Eval (RE) analyser. TK vises på venstre y-akse mens TOC vises på høyre y-akse.

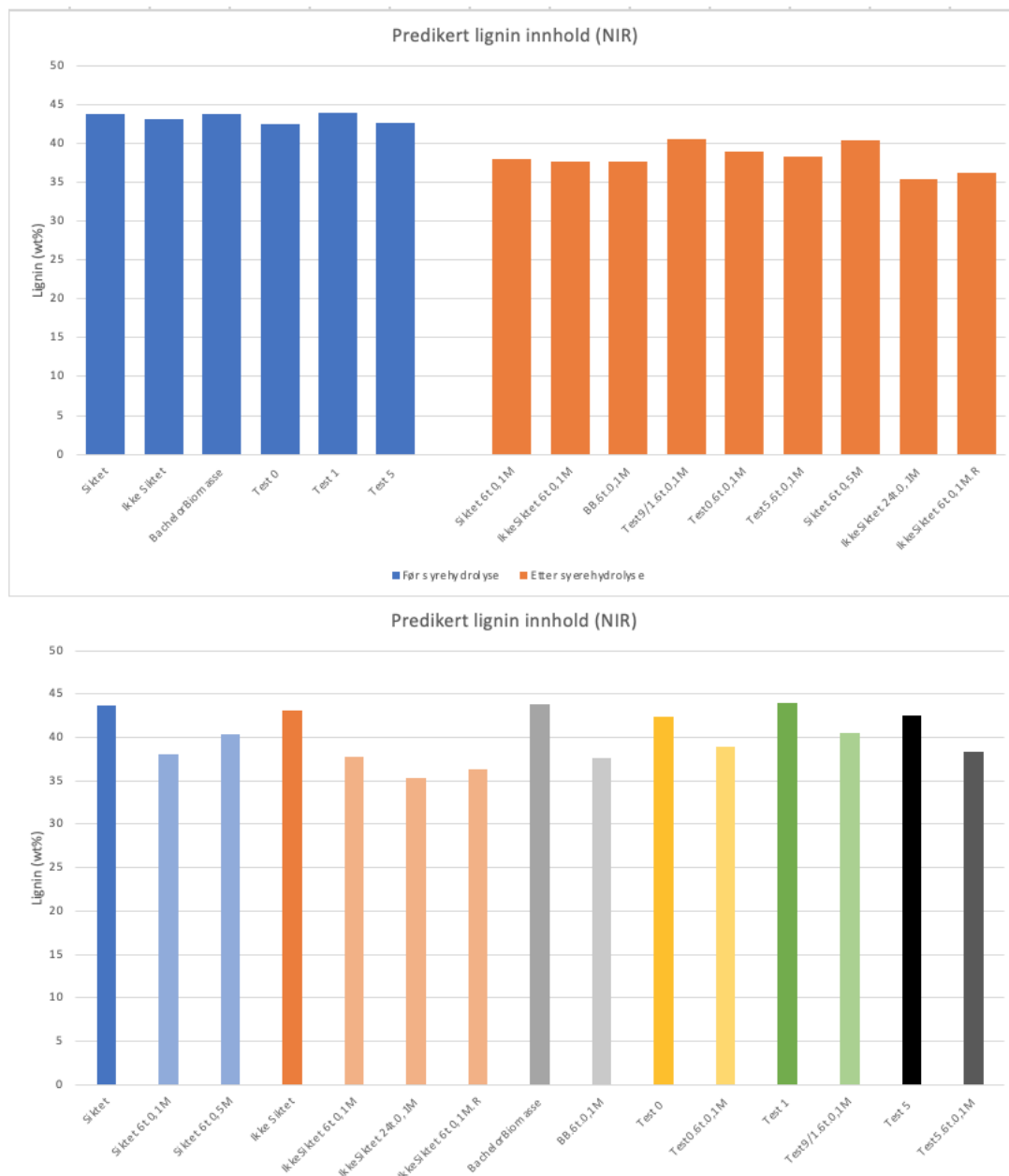
Fra Figur 4-10 kan det sees at TOC (totalt organisk karbon) verdiene er lavere enn TK (totalt karbon) verdiene og dette kommer av at i Rock-Eval beregnes det kun totalt organisk karbon siden metoden ikke tar hensyn til mineralt karbon, mens det i elementanalyse registreres alt karbon som er tilstedte, også mineralt karbon. Fra figuren kan det sees at begge målingene følger noenlunde samme trend og variasjonene fra laveste måling til høyeste måling er minimale. Fra Figur 4-10 ved at TOC verdiene ligger på rundt 40-42 masse% mens TK ligger på rundt 51-53 masse%. Variasjonen mellom TOC og TK ligger på rundt 10 til 12%.



Figur 4-11: Viser karbongjenvinning og energibalanse for biomassene etter syrehydrolyse sammenlignet med biomassen før syrehydrolyse.

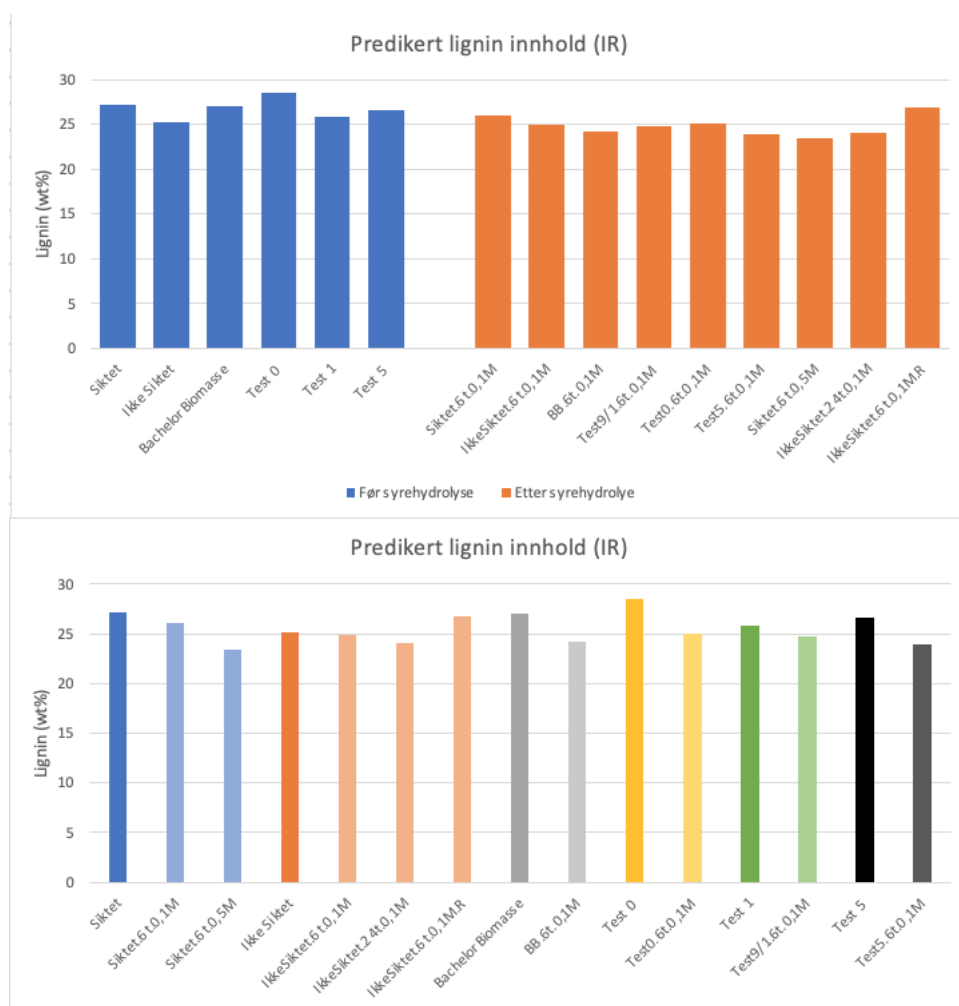
Figur 4-11 viser karbongjenvinning og energibalanse for biomassene etter syrehydrolyse sammenlignet med biomassene før syrehydrolyse. Det kan sees at rundt 84-88 % karbon er gjenvunnet som kan stemme med mengden omgjort materiale vist i Figur 4-6.

For å finne ut hvilken biomasse som hadde best potensiale for å bli omdannet til olje ble det tatt NIR og IR analysene av prøvene, i tillegg til Rock-Eval analysene. Spektrene fra både NIR og IR analyse ble lagt inn i en kalibreringsmodell designet og håndtert av Kristoffer Herdlevær og resultatene er presentert i Figur 4-12 og Figur 4-13.



Figur 4-12: Viser det beregnede lignininnholdet i biomasser før og etter syrehydrolyse. I den nedre grafen er hver biomasse markert i egen farge hvor biomasse før syrehydrolyse er mørkere i fargen enn biomassene etter syrehydrolysen.

Fra Figur 4-12 kan det sees at det predikerte lignininnholdet ikke varierer stort, men at det minker etter syrehydrolyse for alle biomassene. Formålet med syrehydrolysen var i utgangspunktet å ekstrahere ut karbohydrater fra biomassen og dermed var det forventet at lignininnholdet (%) i biomassen ville øke etter syrehydrolysen som følge av at biomassen har tapt andre forbindelser. Grunnen til at det motsatte ble observert kan være på grunn av at noe av lignin kan ha blitt nedbrutt eller oppløst under syrehydrolysen. Den predikerte modellen brukt i utregningen av lignininnholdet i biomassen er laget basert på analyse resultater oppnådd fra ubehandlet råmateriale mens råmaterialet brukt i dette prosjektet har gjennomgått dampeksplasjon, noe som kan ha gjort at dette råmaterialet ikke har passet godt nok inn i modellen med tanke på ulikheter i sammensetning av materialet.



Figur 4-13: Viser det beregnede lignininnholdet i biomasser før og etter syrehydrolyse. I den nedre grafen er hver biomasse markert i egen farge hvor biomasse før syrehydrolyse er mørkere i fargen enn biomassene etter syrehydrolysen.

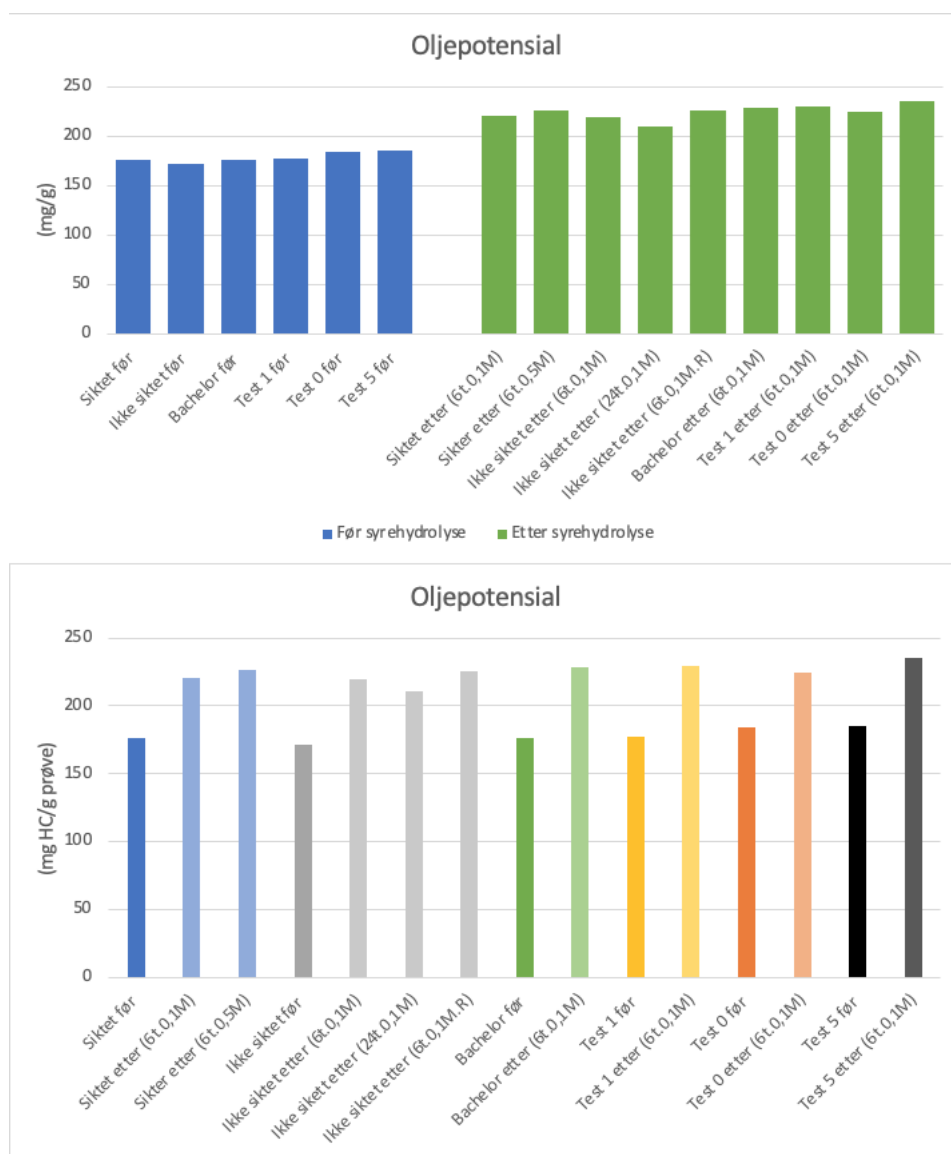
Fra Figur 4-13 kan man se at det beregnede lignininnholdet ikke varierer stort og at det stort sett går ned etter syrehydrolyse. Sammenlignes man Figur 4-12 (NIR) og Figur 4-13 (IR) ser man en forskjell i trendene før og etter syrehydrolyse. Mens det i Figur 4-12 (NIR) er ganske tydelig at lignininnholdet i alle biomassene etter syrehydrolyse er lavere enn før syrehydrolyse, kan det sees i Figur 4-13 (IR) at det her glir litt mer om hverandre, men at det for det meste er lavere lignininnhold i biomasser etter syrehydrolyse enn før syrehydrolyse.

Det er også verdt å merke at lignininnholdet predikert på bakgrunn av de to analysemetodene er signifikant ulike. Mens det fra NIR-analysene er predikert et lignininnhold på 35-44% og det for IR-analysen predikert et lignininnhold på 23-32%. Dette indikerer at kalibreringsmetoden basert på resultater fra de to analyse metodene ikke gir en god nok prediksjon av lignininnhold og resultatene må vurderes hvor vidt de kan brukes. Dette kan komme av flere årsaker som for eksempel at kalibreringsmodellen er relativt ny og ikke utforsket for mange nok biomassetyper og forbehandlingsprosesser.

Ser man på resultatene fra NIR og IR separat fra hverandre så er det liten forskjell på det predikerte lignininnholdet etter syrehydrolyse for de ulike biomassene. Det er altså ingen av biomassene som skiller seg ut som den beste å benytte videre i HTL konverteringen. Disse analyse-resultatene ble dermed ikke veiet stort i beslutningen om hvilken biomasse som

skulle brukes videre slik intensjonen med analysen var. Lavere lignininnhold etter syrehydrolyse kan føre til at det vil bli dannet lavere mengde av lignin-baserte oljer i HTL-prosessen.

Som sagt i metode-delen ble Rock-Eval analyse av biomassene brukt i denne oppgaven utført av Axel Bergsnov Lorentzen som en del av hans bachelor prosjekt. Rock-Eval analyse gir informasjon om råmaterialets potensiale for å produsere olje. Siden Rock-Eval analyse ble utført en periode etter NIR og IR analysene var utført, så var det allerede bestemt hvilken biomasse som skulle brukes i HTL-prosessen når resultatene fra Rock-Eval analysene var tilgjengelig. Resultatene er likevel tatt med da de er både relevante og interessante for denne oppgaven og er vist i Figur 4-14.



Figur 4-14: Viser potensialet for olje i de ulike biomassene og er hentet fra S2 toppen i Rock-Eval analyse. I den nedre grafen vises hver biomasse i en egen farge hvor mørk farge er før syrehydrolyse og lys farge er etter syrehydrolyse.

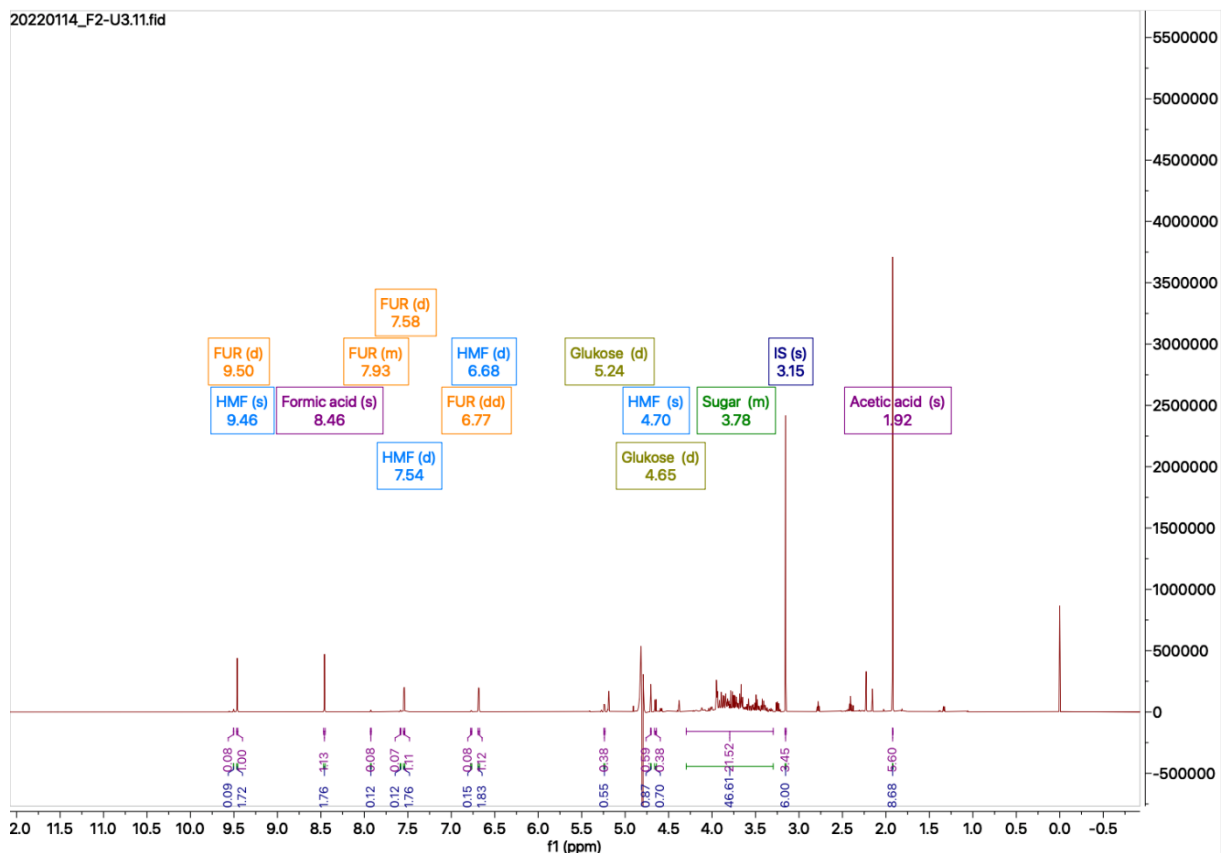
I Figur 4-14 kan det sees at potensialet for oljedannelse er høyere for alle biomassene etter syrehydrolyse enn før syrehydrolyse, noe som kan sees ekstra tydelig i den øvre grafen i figuren. Dette tyder på at syrehydrolyse kan ha en positiv effekt på oljeutbyttet ved HTL.

Oljepotensialet i Rock-Eval analysen er basert på mengden hydrokarboner som kan frigjøres etter modning (S2-toppen) som vil si at oljepotensialet ikke kun er basert på lignin. Under svak syre hydrolyse fjernes det meste av hemicellulose, gir tilsynelatende ingen effekt på cellulose og kan føre til minimale endringer på ligninstrukturen. Dette vil si at det er blant annet cellulose igjen i biomassen som kan gi utslag for Rock-Eval analysen. Dette gjør at IR, NIR og Rock-Eval analysen ikke vil samsvare med tanke på et mulig oljeutbytte.

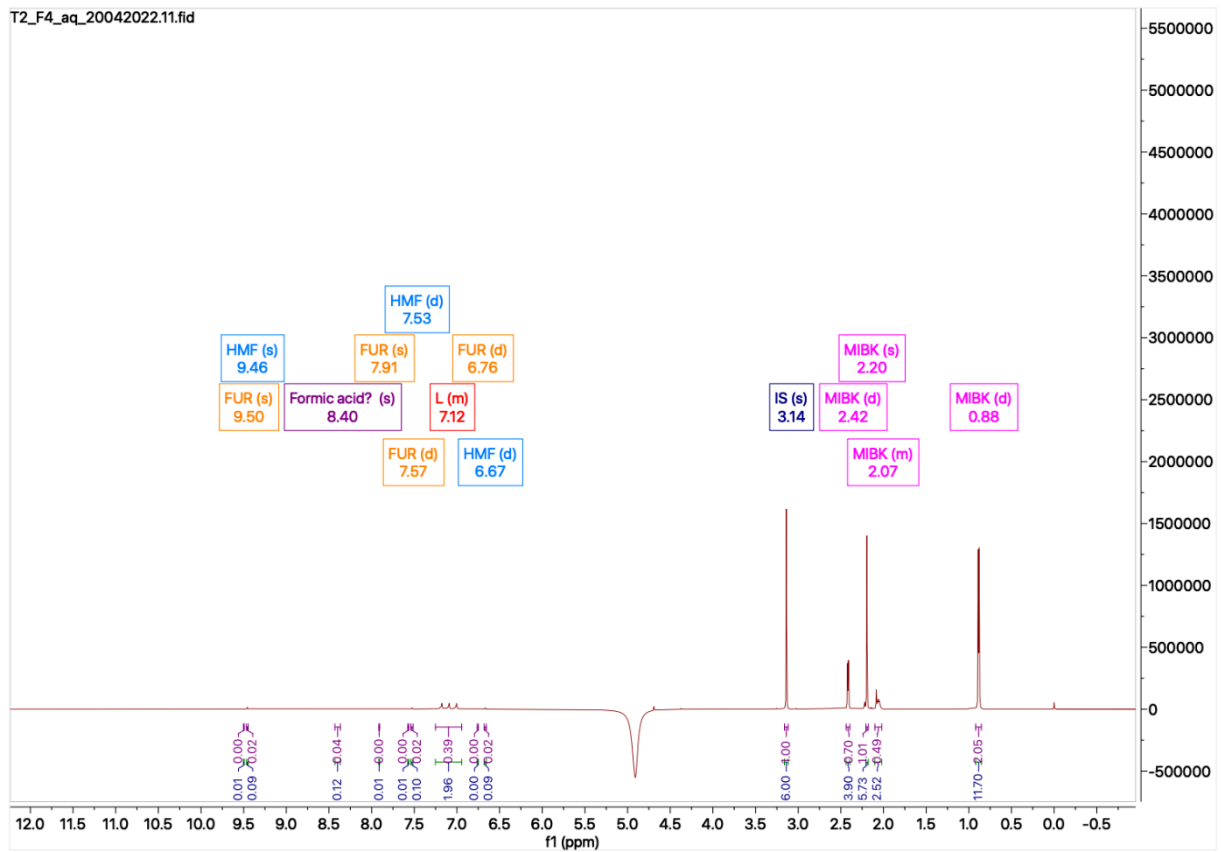
4.3 Trinn 2 – dehydrering

Formålet med dette trinnet var å konvertere de løste karbohydratene som finnes i filtratet fra syrehydrolysen til de verdifulle kjemikaliene FUR og HMF gjennom en dehydrering (se Figur 3-1). For indentifisering og kvantifisering av furfural (FUR) og 5-hydroksymetoksyfurfural (HMF) produsert under dehydreringstrinnet er qNMR brukt som analysemetode.

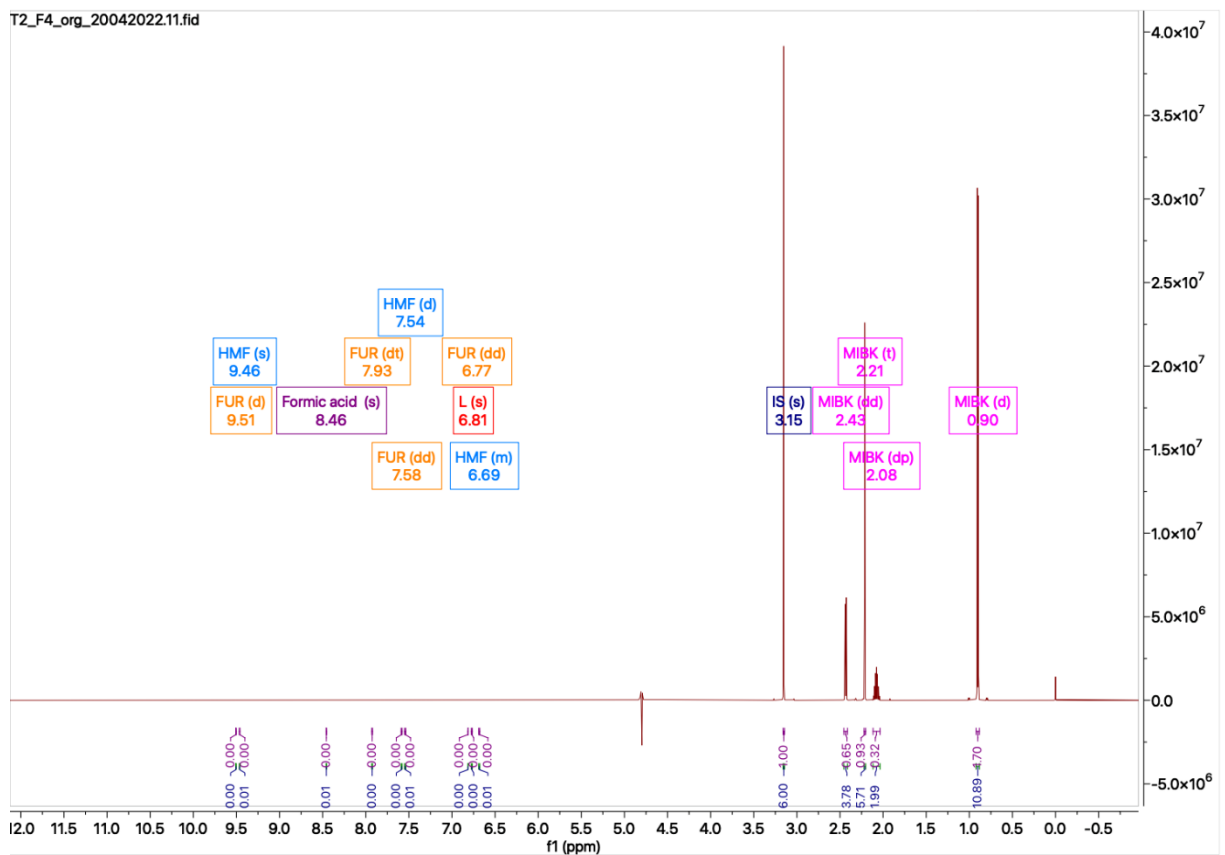
Figur 4-15, Figur 4-16 og Figur 4-17 viser NMR spektrere av henholdsvis filtratet etter syrehydrolyse og vannfase og organisk fase etter dehydreringen av filtratet fra syrehydrolyse.



Figur 4-15: NMR spekter av filtratet etter syrehydrolyse.



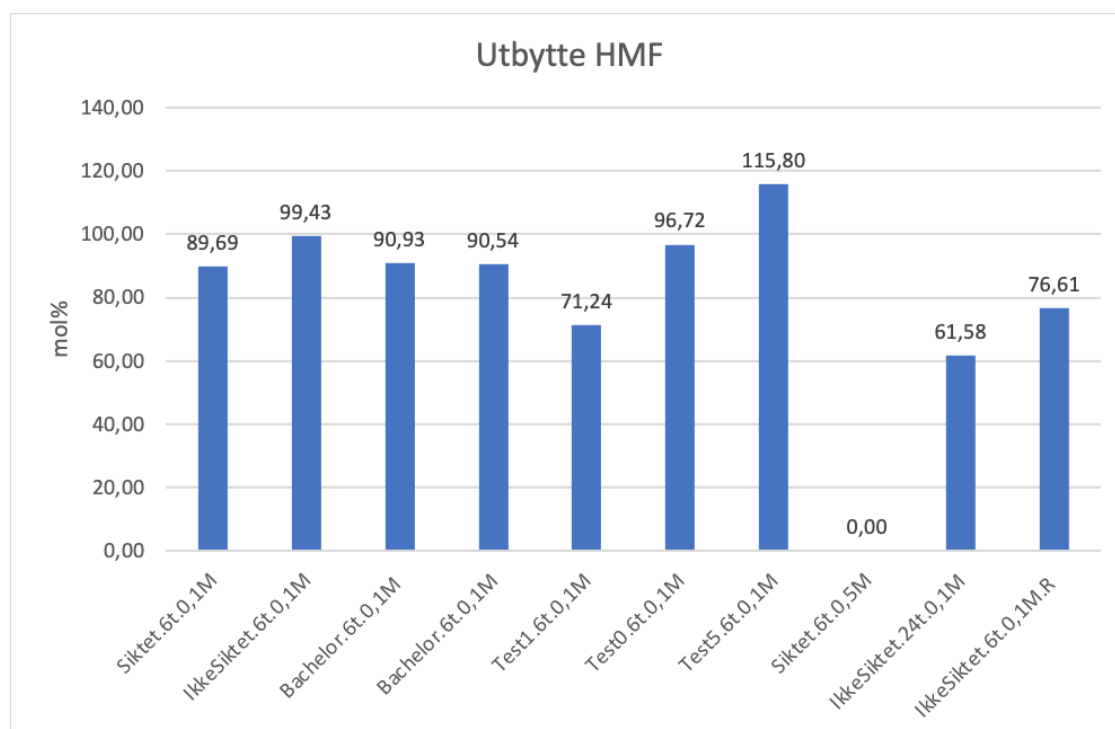
Figur 4-16: NMR spekter av vannfase etter dehydrering av filtrat fra trinn 1.



Figur 4-17: NMR spekter av organisk fase etter dehydrering av filtrat fra trinn 1.

Fra figurene kan det sees at sukkerområdet i Figur 4-15 er helt borte i både vannfasen (Figur 4-16) og den organiske fasen (Figur 4-17) etter dehydrering. Dette tyder på full konvertering av karbohydratene under prosessen, noe som var hensikten med dette trinnet. I NMR spektrene fra vannfase og organisk fase etter dehydreringen (Figur 4-16 og Figur 4-17) er det detektert HMF, furfural og maursyre i tillegg til en ukjent topp rundt 7.12 og 6.81 ppm. Den ukjente toppen ble sjekket opp mot biprodukter av HMF og furfural, slik som levulinsyre som er et produkt fra nedbrytning av HMF, men det ble ikke funnet noen forbindelser som samsvarte med det ukjente signalet og ble derfor ikke tatt i betraktning. Siden det er flere ulike sukkermonomerer i filtratene som er brukt som substrat i dehydreringsprosessene kan det tenkes at denne ukjente toppen stammer fra produkt fra en sukkermonomer som ikke nødvendigvis er glukose eller xylose.

Det er vanskelig å skille mellom de ulike sukkermonomerne i spektrene grunnet mye overlapp så det er blitt tatt utgangspunkt i glukose da denne hadde to tydelige topper uten overlapp. Siden FUR ikke blir dannet fra glukose og hadde mye lavere konsentrasjoner i fasene så er det ikke blitt regnet ut utbytte på dette produktet. Det kan sees fra figurene (5-15, 5-16 og 5-17) at HMF og maursyre er til stedet i alle fasene, noe som gjør det utfordrende å regne ut HMF utbytte fra dehydreringen nøyaktig. Noe av HMF'en fra substratet kan ha reagert videre til maursyre, mens noe av HMF'en i substratet kan ha blitt værende igjen i produktene etter dehydrering. Dannelse av svarte partikler under dehydreringen kan tyde på at noe av HMF kan ha polymerisert til huminer. For å få en indikasjon på HMF-utbyttet etter dehydreringen ble det besluttet å regne ut utbyttet basert på både mengden glukose og HMF i substratet, siden HMF i produktfasene må stamme fra disse to komponentene i substratet. Dette ble regnet ut i mol%. De beregnede utbyttene av HMF (mol%) fra dehydrering av filtratene fra trinn 1 vises i Figur 4-18. Formelen for utregning er vist i vedlegg.



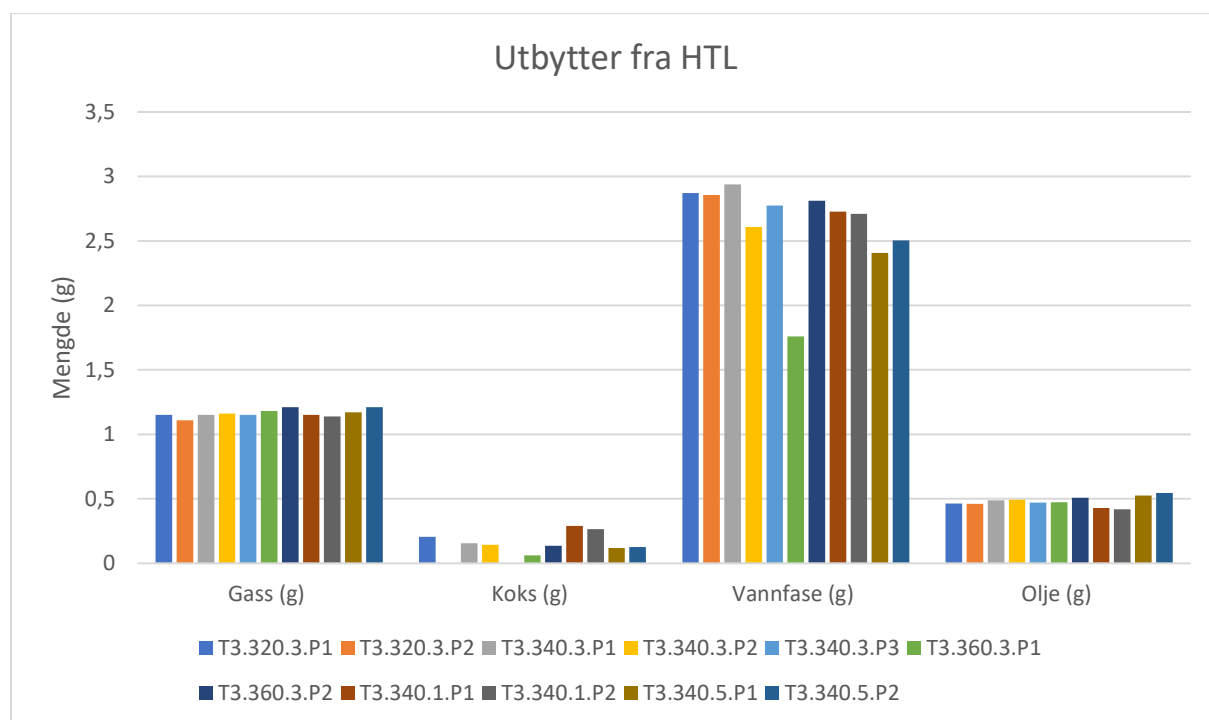
Figur 4-18: Beregnede utbytter av HMF etter dehydrering.

Fra Figur 4-18 kan det sees at utbyttene for HMF er gode hvor de fleste av substratene med 0.1 M oksalsyre gir HMF utbytte på ca. 90-99 %. Substratet med 0.5 M oksalsyre viser 0 % utbytte og kommer av at det ikke ble detektert HMF etter dehydrering i qNMR-spekteret.

4.4 Trinn 3 – HTL

4.4.1 Utbytter

Figur 4-19 viser utbyttene fra HTL prosessen. For to av forsøkene, T3.320.2.P2 og T3.340.3.P3, mangles det utbytte av koks.

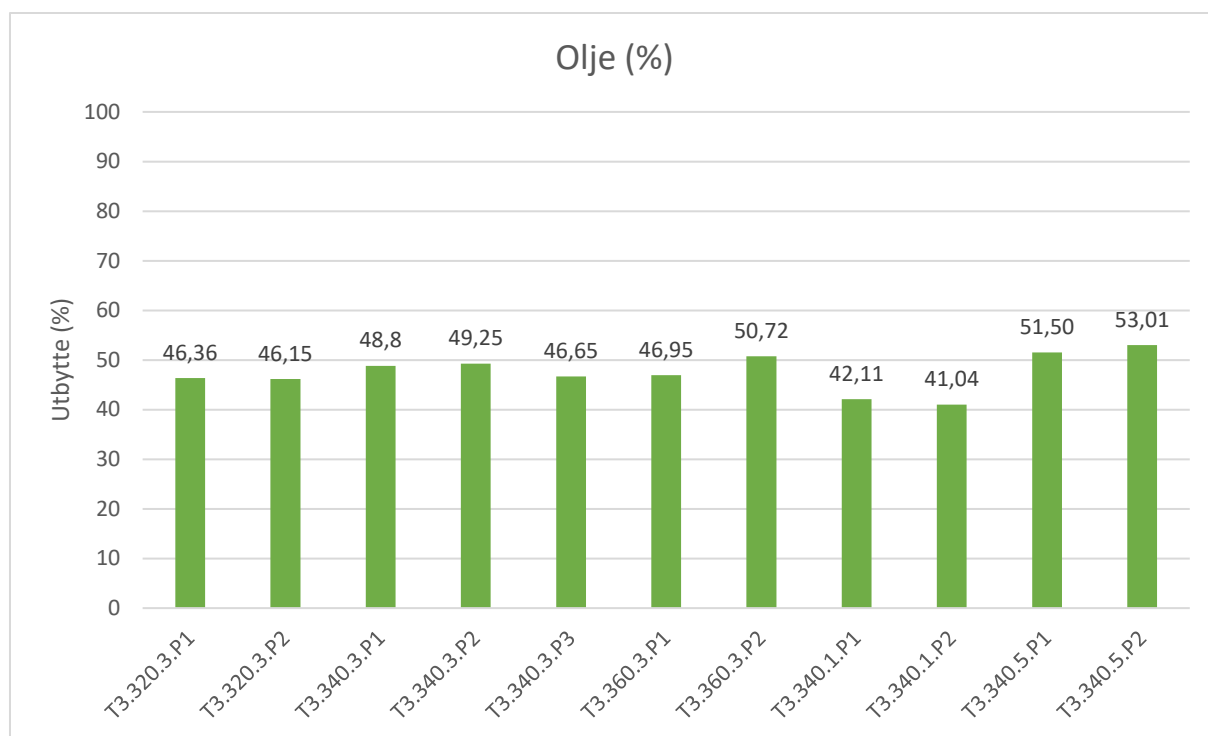


Figur 4-19: Utbytter fra HTL-prosessen.

Figur 4-19 viser at utbyttene for gass og olje er jevne, mens det finnes noe større variasjoner i utbyttene for koks og vannfase. Ulikheten i utbyttene fra vannfasen kan komme av at det under separasjon av oljefase og vannfase med skilltrakt kan være ulike mengder vannfase som er igjen og tas ut med oljefasen for å deretter fjernes med tørkesalt.

Fra figuren kan det sees at mengden gass etter HTL ligger på rundt 1.1-1.2 g som er omtrent den samme mengde maursyre som ble brukt i reaksjonen. Tidligere resultater har vist at det meste av maursyren er konvertert til gass under prosessen.

I denne oppgaven er det oljeutbyttene som er av størst interesse for dette steget og i Figur 4-20 vises oljeutbyttene fra forsøkene ut ifra tørrvekten av startmaterialet brukt i dette trinnet.



Figur 4-20: Oljeutbyttene fra HTL-prosessen. Forsøkene er navngitt følgende: T3.temperatur.tid i timer.parallel.

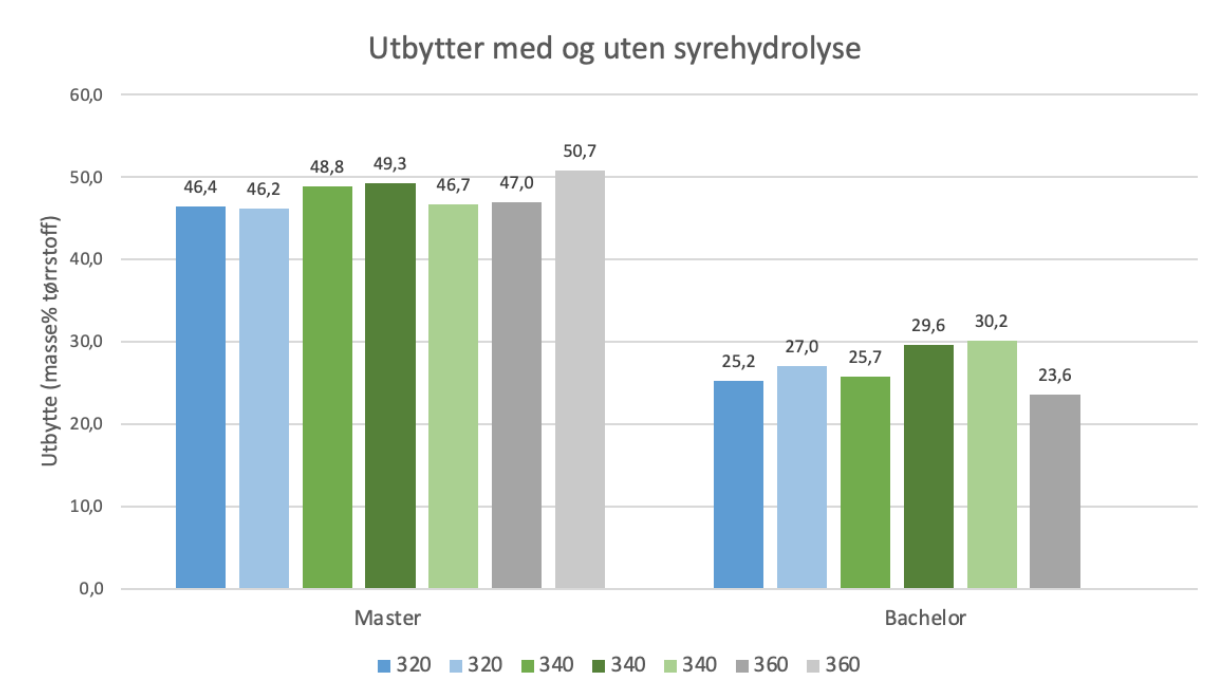
Figur 4-20 viser at oljeutbyttene er ganske jevne gjennom alle forsøkene hvor de varierer mellom 41-53%. De minste utbyttene finnes ved en reaksjonstid på 1 time, mens en reaksjonstid på 5 timer gir de høyeste utbyttene. Sammenligner man alle utbyttene for 340 °C sees det at lengre reaksjonstid gir høyere utbytter og at dette stiger jevnt. Sammenlignes forsøkene hvor reaksjonstiden er 3 timer og temperaturen endres kan det sees at oljeutbyttene er ganske jevne og at de høyere oljeutbyttene ligger ved 340 °C og 360 °C hvor det høyeste er ved 360 °C.

4.4.2. Sammenligning av oljene: master vs. bachelor (syrehydrolyse vs. uten syrehydrolyse)

Siden råstoffet som ble benyttet i dette trinnet er det samme råstoffet som ble benyttet i bacheloroppgaven min «HYDROTERMISK OMDANNING AV DAMPFORBEHANDLET SPON (GRAN OG FURU BLANDING) TIL VÆSKE» er det mulig å sammenlikne effekten syrehydrolyse har som forbehandling av råmaterialet. I Figur 4-21 vises oljeutbyttene for HTL av biomasse som har gjennomgått dampeksplasjon og syrehydrolyse og HTL av biomasse som kun har gått gjennom dampeksplasjon. Det er kun valgt ut utbytter fra begge prosjektene hvor reaksjonstid og reaksjonstemperatur er like, altså 3 timer ved 320, 340 og 360 °C. En signifikant forskjell mellom disse forsøkene, er at det i bachelor-prosjektet ble benyttet vått råstoff i reaktoren mens det i dette prosjektet er benyttet tørket råstoff hvor det i tillegg er blitt kvernet til mindre partikler. Det at det ble benyttet tørket råstoff er kompensert ved å tilsette en større andel destillert vann (4 mL) her enn det ble gjort ved vått råstoff i bachelor-prosjektet (2 mL). Mengden maursyre er lik i begge prosjekter.

Tabell 4-1: Viser mengder av råstoff, destillert vann og maursyre tilsatt reaktoren i de to prosjektene, hvor råstoffet i prosjekt Master er tørket og kvernet mens råstoffet i prosjekt Bachelor er vått med en tørrvekt på 56%.

Prosjekt	Råstoff (g)	Destillert vann (mL)	Maursyre (mL)
Master	1	4	1
Bachelor	5	2	1



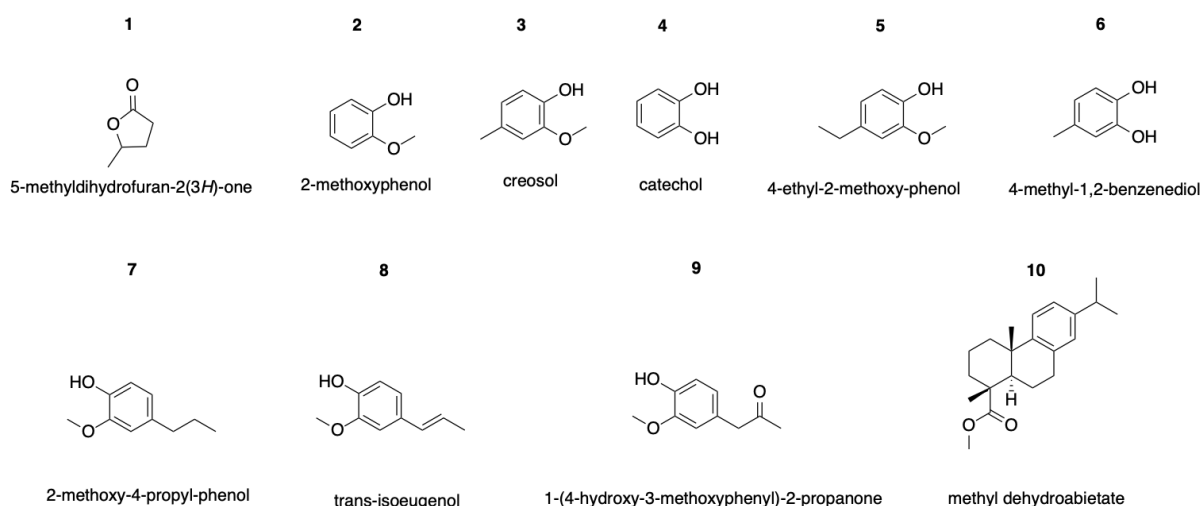
Figur 4-21: Viser oljeutbytter i trinn 3 fra master-oppgave hvor biomassen har gjennomgått både dampeksplasjon og syrehydrolyse og oljeutbytter fra bachelor-oppgave hvor biomasse kun har gjennomgått dampeksplasjon. Den manglende lys gråe søylen for bachelor-resultatene kommer av at det kun ble gjennomført et forsøk ved 360 °C, den representerer altså ikke et utbytte på 0 %.

Figur 4-21 viser at det er en signifikant forskjell på oljeutbyttene. I de forsøkene hvor syrehydrolyse er benyttet er oljeutbyttene ca. 20 masse% høyere enn oljeutbyttene hvor syrehydrolyse ikke er benyttet. Dette viser at syrehydrolyse kan virke som er god forbehandlingsprosess for å nå høyere oljeutbytter.

Biomassen brukt i masteren var også kvernet før HTL, noe den ikke var i Bachelor serien. Dette kan også ha gitt en effekt på utbytter da mindre partikkelstørrelse vil gjøre at det er et større overflateareal som kan benyttes og det gjør også at lignin er enda mer tilgjengelig.

4.5.3 Sammensetning av oljene

Oljeprøvene er analysert ved bruk av GC-MS for å avdekke innholdet og kvaliteten. Figur 4-22 og Tabell 4-2 viser et utvalg av forbindelser som var til stede og forekomsten av de i de ulike oljeprøvene.



Figur 4-22: Strukturene til komponentene med høyest intensitet på toppene som er detektert i oljeprøvene fra HTL.

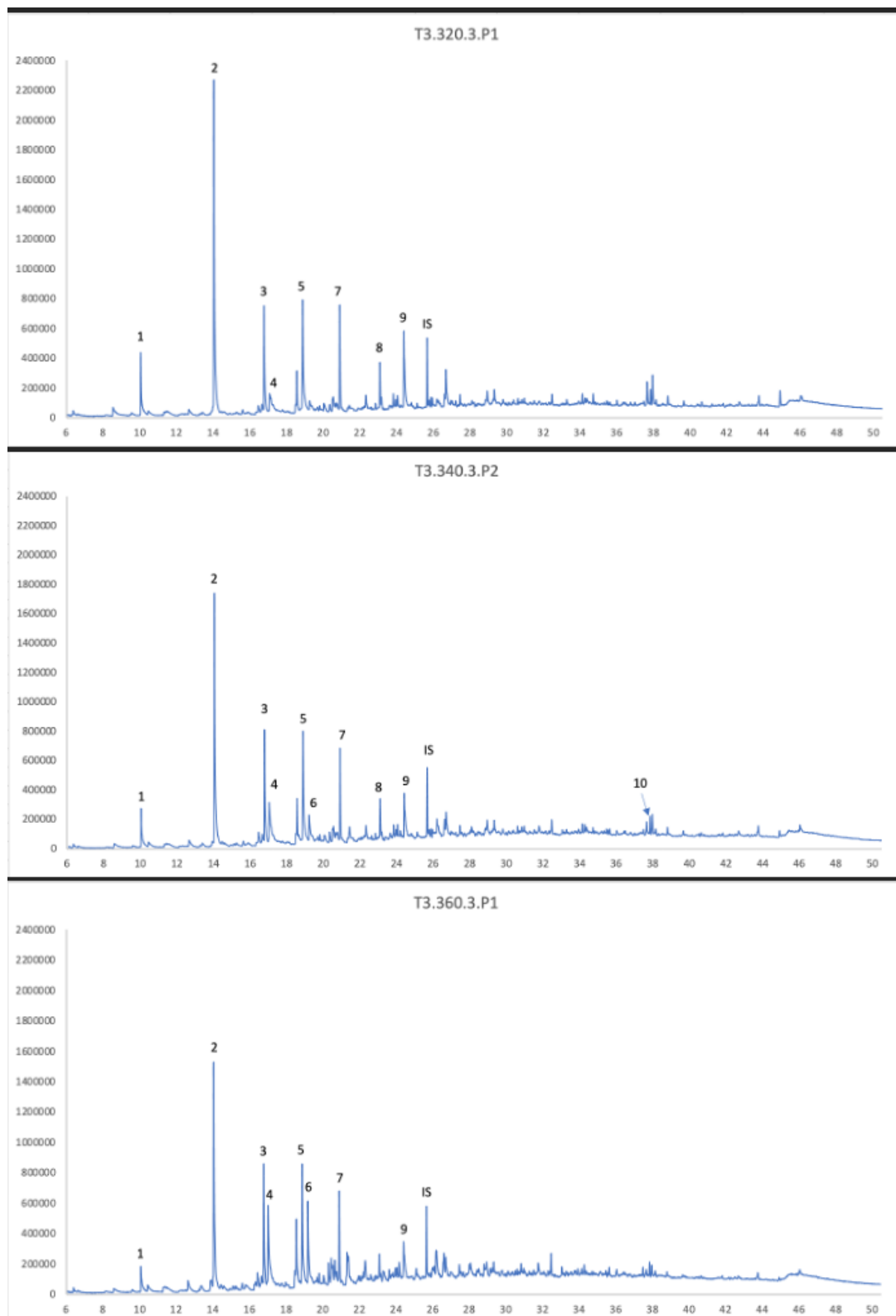
Figur 4-22 viser strukturene til komponentene med høyest intensitet på toppene som ble funnet i oljene ved bruk av GC-MS. Målet for dette trinnet var å danne fenoler fra lignin og som det kan sees i Figur 4-22 er dette oppnådd da det er dannet mange typer fenoler.

Tabell 4-2 viser forekomsten av de ulike forbindelsene i de ulike oljeprøvene. Her kan man se at forbindelse 1, 2, 3, 5, 7 og 9 fremkommer i alle oljeprøvene mens forbindelse 4, 6, 8 og 10 er fraværende i noen av prøvene. Ser man nærmere på tabellen kan man se tydelige trender for fraværet av enkelte forbindelser, f.eks. at forbindelse 4 (Katekol) kun er fraværende i HTL gjort ved en varighet på 1 time mens forbindelse 8 (trans-isoeugenol) kun er fraværende ved høyere temperatur (360 °C). Dette viser at det kan være viktig å velge riktig reaksjonstid og reaksjonstemperatur dersom man er ute etter spesifikke forbindelser.

Tabell 4-2: Forekomsten av strukturene i de ulike oljene hvor struktur 1,2,3,5,7 og 9 fremkommer i alle oljeprøvene. Se Figur 4-22 for strukturoppklaring.

Struktur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T3.320.3.P1	x	x	x	x	x		x	x	x	
T3.320.3.P2	x	x	x	x	x		x	x	x	x
T3.340.3.P1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
T3.340.3.P2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
T3.340.3.P3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
T3.360.3.P1	x	x	x	x	x	x	x		x	
T3.360.3.P2	x	x	x	x	x	x	x		x	
T3.340.1.P1	x	x	x		x		x	x	x	
T3.340.1.P2	x	x	x		x		x	x	x	
T3.340.5.P1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
T3.340.5.P2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

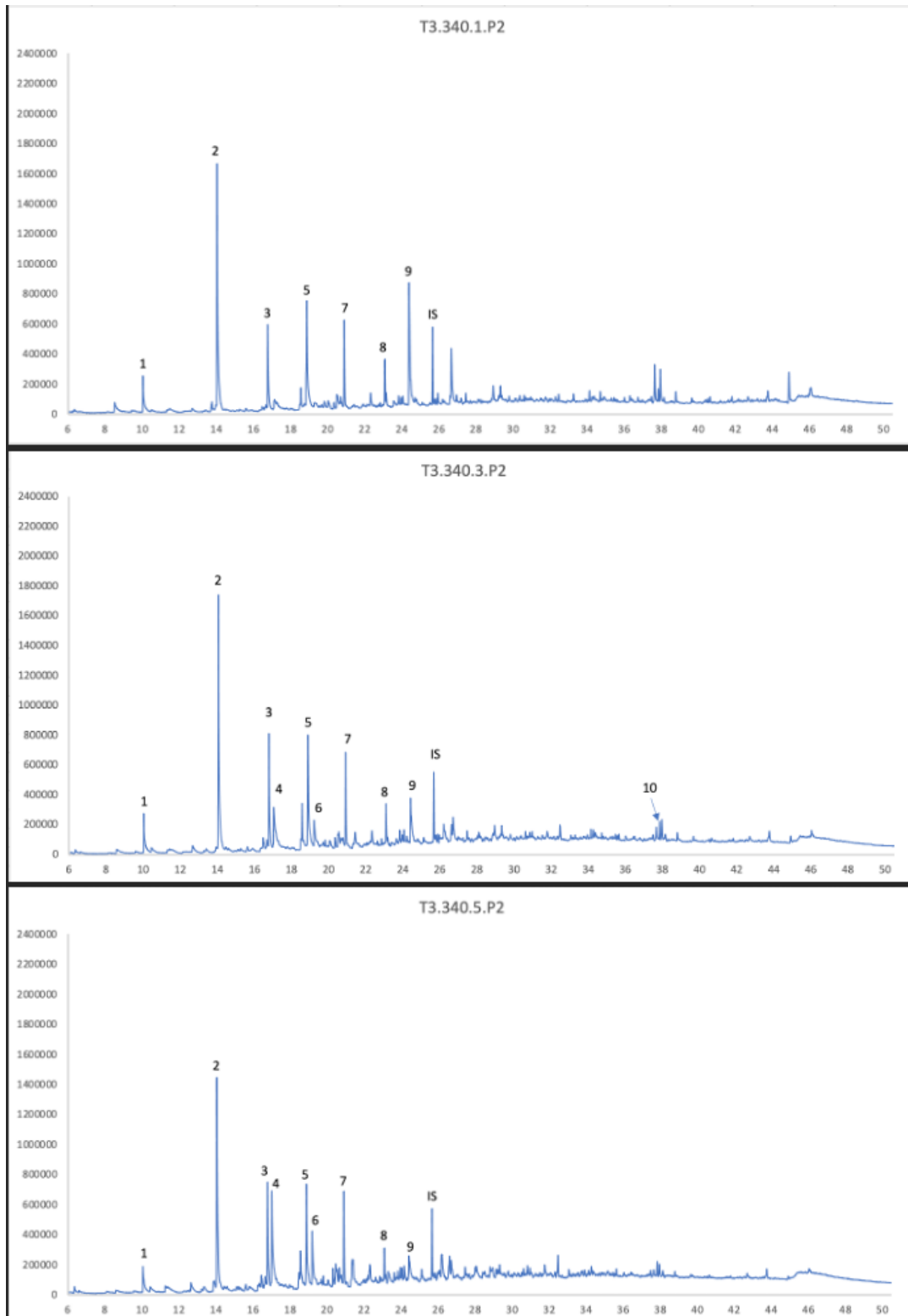
Noen av kromatogrammene er vist i Figur 4-23 og Figur 4-24 hvor henholdsvis reaksjonstemperaturer og reaksjonstider er sammenlignet.



Figur 4-23: Sammenligner kromatogrammer til reaksjoner med samme reaksjonstid (3t) og med ulik reaksjonstemperatur (320, 340 og 360 °C)

Fra Figur 4-23 kan man se at ved høyere temperaturer minker konsentrasjonen av de ulike komponentene. Dette kan observeres dersom man sammenligner intensiteten på de identifiserte toppene med indre standard (IS) toppen. Forekomsten av de ulike toppene varierer noe, men det kan sees at forbindelse nr. 2 (2-metoksyfenol) har den høyeste forekomsten for alle temperaturene og sammenliknes dette med Figur 4-24, som fremstiller

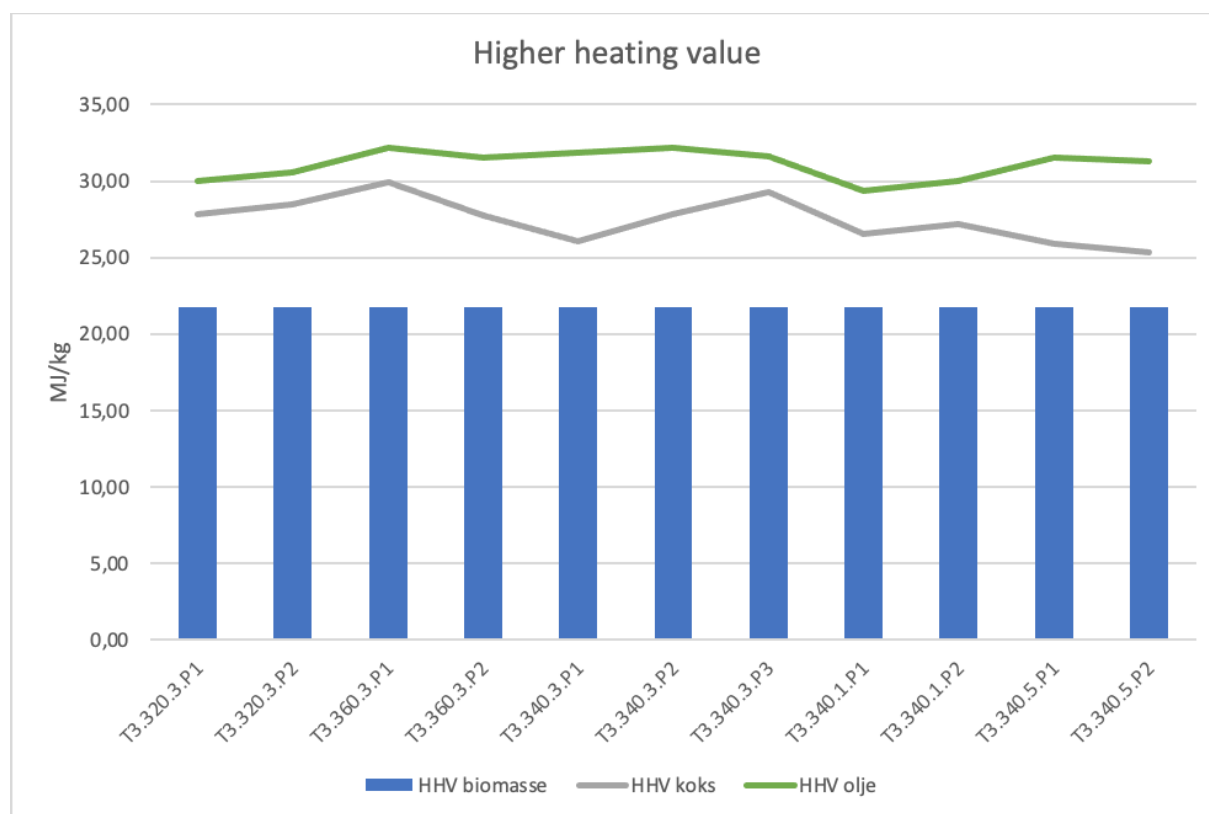
forskjeller i reaksjonstid, så ser man den samme trenden der 2-metoksyfenol har den høyeste konsentrasjonen av alle komponentene. I tillegg kan det sees fra Figur 4-24 at konsentrasjonen av komponentene reduseres som en funksjon av lengre reaksjonstid. Fra figurene kan det også sees at høyere reaksjonstemperaturer og lengre reaksjonstider gir mer støy i kromatogrammene.



Figur 4-24: Sammenligner kromatogrammer til reaksjoner med lik reaksjonstemperatur (340 °C) og ulike reaksjonstid (1, 3 og 5 timer)

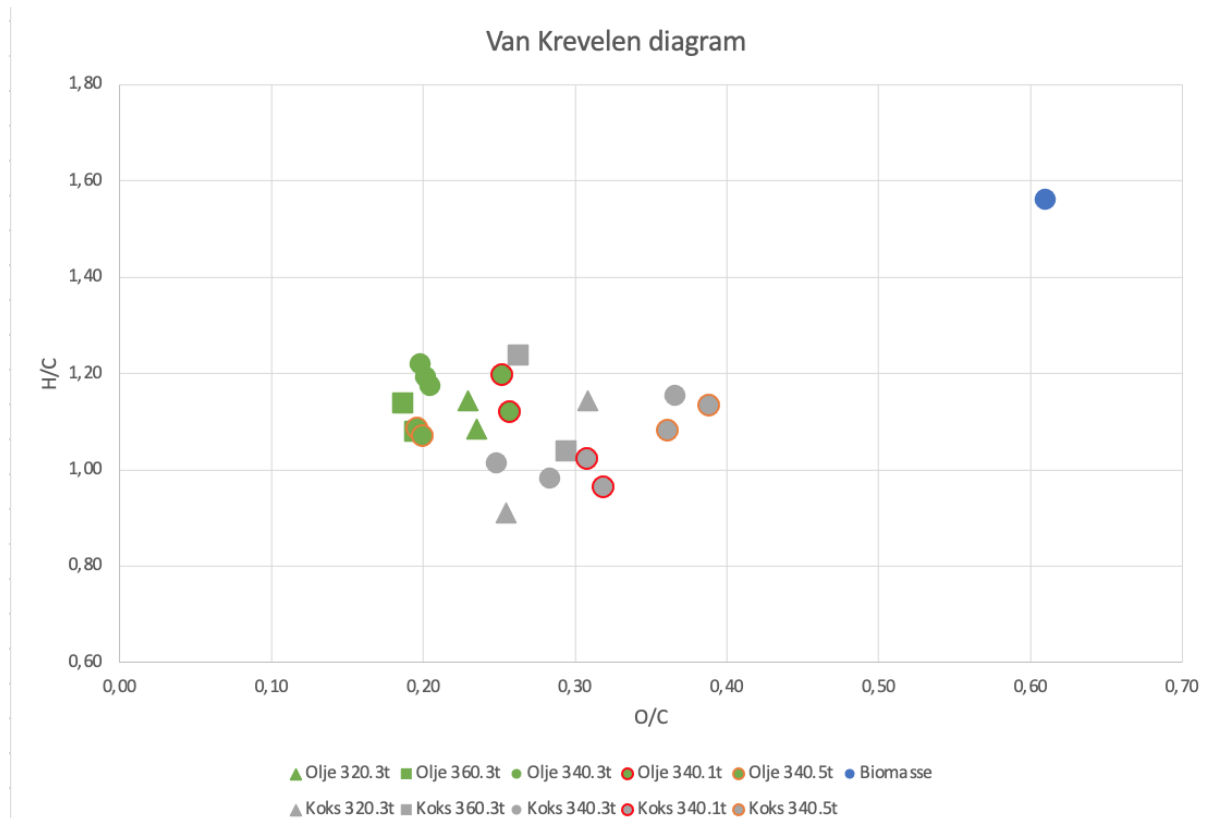
4.4.4 Kvalitet på olje og koks

Brennverdi (HHV, higher heating value) er et tall på den varmen som blir frigjort ved forbrenning og sier dermed noe om hvor egnet et produkt er for forbrenning, for eksempel som drivstoff. HHV for olje, koks og biomassen brukt i HTL er vist i Figur 4-25.



Figur 4-25: Brennverdi (HHV) til biomasse før HTL og olje og koks etter HTL.

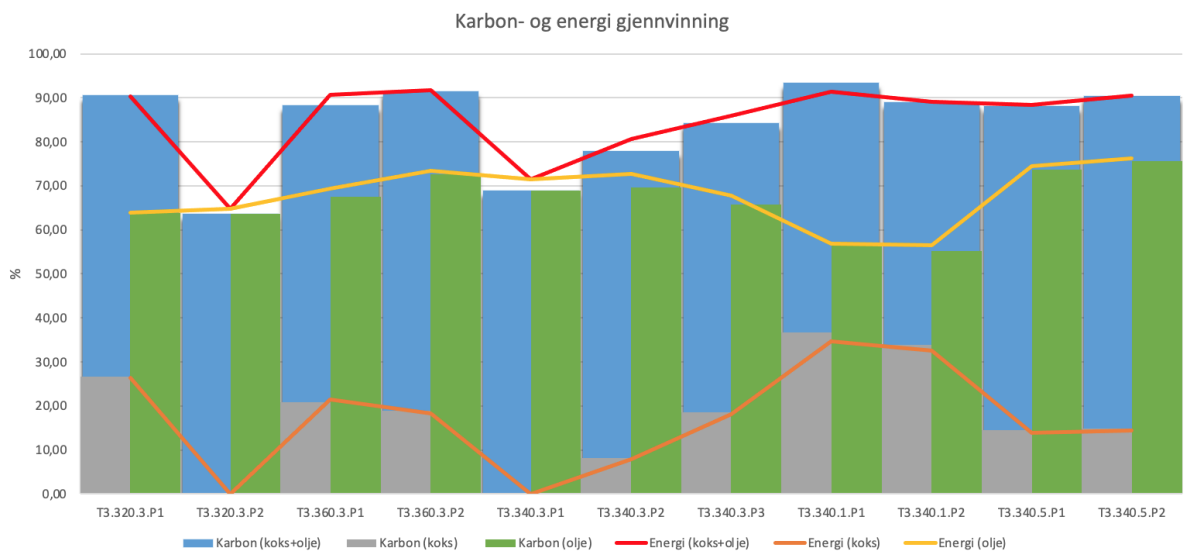
Figur 4-25 viser at HHV for både olje og koks etter HTL er høyere enn biomassen brukt i HTL. Dette er positivt og betyr at brennverdien har økt. Råolje har en brennverdi på 42-47 MJ/kg⁶⁰, så biooljen har fortsatt forbedringspotensial for å kunne erstatte råolje. Brennverdien har sammenheng med mengden oksygen og hydrogen i produktet, hvor lavere oksygen innhold og høyere hydrogen innhold gir en bedre brennverdi. Oksygen og hydrogen innholdet i olje og koks kan sees i Figur 4-26.



Figur 4-26: Van Krevelen diagram av olje og koks etter HTL.

Fra Figur 4-26 kan det sees at både H/C og O/C har minket betraktelig for både olje og koks fra HTL konverteringen sammenlignet med biomassen brukt i HTL. Det kan sees at oljen generelt har lavere O/C enn koksen mens H/C er ganske likt for dem begge. Hos oljeprøvene ligger de punktene med lik temperatur eller lik tid veldig nære hverandre mens det hos koksen er litt større avstand til punktene med like parametere.

Dersom en olje skal brukes som drivstoff så er det ønskelig med lavest mulig oksygen innhold og et høyt hydrogeninnhold. O/C har hos oljene minket fra en verdi på rundt 0.6 til 0.2 som er en betydelig reduksjon. H/C har for oljen minket fra rundt 1.6 til 1.2 som ikke er en like stor reduksjon som det er hos O/C. Det er fortsatt forbedringspotensial her for å komme på samme nivå som råolje, som har mellom 0.0-0.1 i O/C forhold og opp til 2.0 i H/C forhold.⁶¹



Figur 4-27: Karbon- og energigjenvinning for olje og koks etter HTL.

Figur 4-27 viser karbon og energi gjenvinningen i olje og koks etter syrehydrolyse i forhold til biomassen som er brukt i HTL. Både karbon og energi gjenvinningen er høye i olje+koks, opp i hele 90 %, og det kan sees at disse to følger trendene til hverandre. Verdiene er høyest i oljene. På grunn av den høye gjenvinningen av karbon kan det tenkes at det meste av biomassen er blitt konvertert til olje og koks og at det dermed er sannsynlig at det kun er små mengder organisk forbindelser i vannfasen (men dette må sjekkes opp med analyse av vannfase, noe som ikke er gjennomført i dette prosjektet).

5. Konklusjon

Trinn 1

Analyser viser at karbohydrater var til stede i filtratene etter syrehydrolyse som vil si at karbohydrater er blitt ekstrahert fra biomassen. Verdiene for glukose tilsvarte under 1 masse%, så det er store potensialer for forbedring, enten ved endringer i forhold av oksalsyre og reaksjonstid eller ved å bytte til andre syrer. Selv om syrehydrolysen ser ut til å ha hatt en liten effekt på ekstraksjon av karbohydrater har den vist seg positivt som en forbehandlingsmetode for oljeutbytter ved HTL.

Den forbehandlede biomassen ser ut til å ikke passe godt inn i den nyetablerte kalibreringsmodellen for lignin da resultatet fra NIR og IR hadde store forskjeller i predikert utbytte. På tross av ulikhetene ga begge analysene samme trend i at predikert lignininnhold gikk ned etter syrehydrolyse. Dette var motsatt enn først antatt, men litteraturen sier at noe lignin kan endres under syrehydrolyse og da gir disse resultatene mening. Grunnet ulikhet i predikert lignininnhold ble ikke disse resultatene tatt i særlig betraktning i valg av biomasse til HTL.

Resultatene av Rock-Eval analysene ble fremlagt etter valget av biomasse til HTL. Resultatene viser til et økt oljepotensiale etter syrehydrolyse, noe som ble bekreftet i utbyttene fra HTL konverteringene. Denne metoden kan dermed være en god analyse å gjøre i forkant av en HTL konvertering for å for eksempel bestemme hvilket råstoff som er best egnet for oljeproduksjon.

Trinn 2

I qNMR analyser av produktfasene (vann og organisk fase) fra dehydreringen er det ingen signaler fra glukose eller resten av sukkerområdet som vil si at det har vært full konvertering av karbohydratene under reaksjonene, som var en del av målet med trinnet.

qNMR analyser har vist at både substratet (filtratet fra syrehydrolyse) og produktfasene fra dehydreringen (vann- og organisk fase) inneholder FUR, HMF og maursyre. Dette har gitt utfordringer i beregning av utbytte da ukjente mengder kan ha reagert videre og ukjente mengder kan ha polymerisert seg og gitt utfelling. På grunnlag av dette ble HMF-utbyttet regnet ut fra mengden glukose og HMF til stede i substratet. Dette ga HMF utbytter på 0-99 mol%, hvor de fleste substrater med 0.1M oksalsyreløsning ga et utbytte på ca. 90-99 mol%. Resultatene viser at syrehydrolyse med 0.5M oksalsyreløsning gir et utbytte på 0 mol%, mens syrehydrolyse over 24 timer gir et utbytte på 61 mol%. Resultatene tyder dermed på at lavere konsentrasjoner for oksalsyre og lavere reaksjonstid er bedre for utbytte av HMF under dehydrering.

Trinn 3

Siden analyser av biomassen etter syrehydrolyse ikke ga noen klare indikasjoner på hvilke biomasse som var best egnet til HTL konvertering ble Bachelor biomassen valgt ut for å kunne sammenligne resultater med og uten syrehydrolyse.

Resultatene fra HTL konverteringen viser til et oljeutbytte på ca. 50 masse%. Dette er et godt utbytte og sammenlignet med oljer fra HTL under bachelorprosjektet (som var opp til 30 masse%) er dette utbyttet en stor forbedring. Syrehydrolyse og mindre partikkelstørrelse ser ut til å ha positiv effekt på oljeutbyttet.

GC-MS analyser av oljene viste at de for det meste bestod av fenoler, hvor 2-metoksyfenol var den komponenten med høyest konsentrasjon i alle oljene. Oljene inneholder flere viktige forbindelser, for eksempel 2-metoksyfenol, katekol og 4-etyl-2-metoksy fenol, som kan erstatte petroleumsbaserte kjemikalier og dermed være en god kilde for grønne og bærekraftige produkter.

Elementanalyse av oljene og koksen viser at begge komponentene har fått en reduksjon i mengden oksygen og økning i mengden hydrogen i forhold til biomassen. Som følge av dette har også brennverdien økt, som er positivt sett i tanke på erstatning for drivstoff. Verdiene er ikke på samme nivå som råolje fra petroleum så det er fortsatt rom for forbedringer, men dette er et positivt skritt i riktig retning. Fra elementanalyse kan det også sees at olje og koks sammen har en karbon- og energigjenvinning på opp til 90 % som tyder på at det meste av biomassen er blitt konvertert og lite blir tapt til vann- og gassfase. Det er også positivt at oljefasene har de høyere verdiene for karbon- og energigjenvinning da dette er det ønskede produktet fra konverteringen og et produkt som kan ha mange bruksområder.

Disse tre trinnene sammen gir grunnlag for god utnyttelse av råmateriale og med videre forskning kan ha et enda bedre potensiale for full utnyttelse. Ved å gjennomføre flere trinn for prosessering av råmaterialet kan nyttige produkter i form av både kjemikalier og drivstoff kan produseres.

6. Videre arbeid

Det er flere ting som kan være interessante å teste videre for å forbedre metoder og produkter.

- Teste ut flere parametere for syrehydrolyse av biomasser for ekstrahering av karbohydrater og effekten syrehydrolyse har på oljeutbytte ved HTL-konvertering. Dette kan være ulike konsentrasjoner av oksalsyre, ulike reaksjonstider, undersøke om det er nok å kun vaske biomassen i syreløsning, undersøke hvilken effekt det kan ha å vaske biomassen i destillert vann før syrehydrolyse, teste ut flere typer syrer, undersøke om tilsetning av salter i syrehydrolyse kan ha en effekt.
- Utvikle metode for å bedre kartlegge og kvantifisere sukkerområdet som er ekstrahert under syrehydrolyse
- Test ut flere parametere for konvertering av karbohydrater til FUR og HMF, slik som å endre temperatur, tid, mer/mindre MIBK, sulfaminsyre og substrat.
- Teste ut/utvikle metoder for å fjerne HMF og FUR fra filtratet etter syrehydrolyse før det brukes som substrat i dehydreringsprosessen.
- Utvikle bedre metoder for beregning av utbytter når produkt også er til stede i substrat
- Bedre sammenligning av oljeutbytter med og uten syrehydrolyse. Hvor alle parametere som tørr/vått råstoff, kvernet/ikke kvernet, vann i reaktor ol er helt like.
- Teste flere syrehydrolyserte biomasser i HTL
- Teste andre forbehandlingsmetoder for å øke oljeutbyttet i HTL.
- Minke O/C og øke H/C forholdene i oljene fra HTL slik at de får mer lik verdi som råolje
- Fragmentere ut kjemikalier funnet i oljene
- Undersøke vannfasen fra HTL, kan det finnes nyttige og verdifulle kjemikalier her?
- Utvikle andre analysemetoder for oljene fra HTL da GC-MS kun fanger opp en liten del av komponentene i oljene.

7. Referanser

1. Miller, G. T.; Spoolman, S. E., *Living in the environment*. Twentieth edition. ed.; National Geographic Learning Cengage Learning: Boston, Massachusetts, 2020.
2. Clark, J. H.; Deswarte, F., *Introduction to Chemicals from Biomass*. 1. Aufl., 1st ed. ed.; New York: Wiley: New York, 2008.
3. Lancaster, M., *Green Chemistry - An Introductory Text* 3ed.; The Royal Society of Chemistry 2016.
4. Sheldon, R. A., Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chemistry* **2014**, *16* (3), 950-963.
5. FN-Sambandet FNs bærekraftsmål <https://www.fn.no/om-fn/fns-baerekraftsmaal> (accessed 16.10.2022).
6. Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J., Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (11), 5588-5617.
7. Yousuf, A.; Sannino, F.; Pirozzi, D., *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*. Elsevier Science: 2019.
8. Kamide, K., *Cellulose and cellulose derivatives*. Elsevier: 2005.
9. Wertz, J.-L.; Bédué, O., *Lignocellulosic Biorefineries* EPFL Press: 2013.
10. Kang, S.; Li, X.; Fan, J.; Chang, J., Hydrothermal conversion of lignin: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *27*, 546-558.
11. Holmelid, B.; Barth, T.; Brusletto, R.; Kleinert, M., Production of monomeric phenols by formic acid assisted hydrous liquefaction of lignin. *Biomass and Bioenergy* **2017**, *105*, 298-309.
12. Mohan, D.; Pittman Jr, C. U.; Steele, P. H., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels* **2006**, *20* (3), 848-889.
13. Rowell, R. M., *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC press: 2012.
14. Smolarski, N., High-value opportunities for lignin: unlocking its potential. *Frost & Sullivan* **2012**, *1*, 1-15.
15. Souza, R.; Gomes, F.; Brito, E.; Costa Lelis, R., A review on lignin sources and uses. *J. Appl. Biotechnol. Bioeng* **2020**, *7* (3), 100.
16. Bajpai, P., Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Pretreatment of lignocellulosic biomass for Biofuel Production*, Springer: 2016; pp 17-70.
17. Mason, W. H. Process and apparatus for disintegration of wood and the like. US1578609A, 1926.
18. Agbor, V. B.; Cicek, N.; Sparling, R.; Berlin, A.; Levin, D. B., Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances* **2011**, *29* (6), 675-685.
19. Stelte, W., Steam explosion for biomass pre-treatment. *Danish Technological Institute* **2013**, 1-15.
20. Ghoreishi, S.; Løhre, C.; Hermundsgård, D. H.; Molnes, J. L.; Tanase-Opedal, M.; Brusletto, R.; Barth, T., Identification and quantification of valuable platform chemicals in aqueous product streams from a preliminary study of a large pilot-scale steam explosion of woody biomass using quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2022**, 1-19.
21. Speight, J. G., *Reaction mechanisms in environmental engineering: analysis and prediction*. Butterworth-Heinemann: 2018.

22. Świątek, K.; Gaag, S.; Klier, A.; Kruse, A.; Sauer, J.; Steinbach, D., Acid hydrolysis of lignocellulosic biomass: Sugars and furfurals formation. *Catalysts* **2020**, *10* (4), 437.
23. Lenihan, P.; Orozco, A.; O'Neill, E.; Ahmad, M.; Rooney, D.; Walker, G., Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156* (2), 395-403.
24. vom Stein, T.; Grande, P.; Sibilla, F.; Commandeur, U.; Fischer, R.; Leitner, W.; de María, P. D., Salt-assisted organic-acid-catalyzed depolymerization of cellulose. *Green Chemistry* **2010**, *12* (10), 1844-1849.
25. Sahu, S.; Sahoo, N.; Naik, S.; Mahapatra, D., Advancements in hydrothermal liquefaction reactors: overview and prospects. *Bioreactors* **2020**, 195-213.
26. Gollakota, A.; Kishore, N.; Gu, S., A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 1378-1392.
27. Brown, R. C.; Brown, R. C., *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power (Wiley series in renewable resources)*. Hoboken: WILEY: Hoboken, 2011.
28. Granados, M. L.; Alonso, D. M., *Furfural: An Entry Point of Lignocellulose in Biorefineries to Produce Renewable Chemicals, Polymers, and Biofuels*. World Scientific: 2018; Vol. 2.
29. Bhaskar, T.; Pandey, A.; Mohan, S. V.; Lee, D.-J.; Khanal, S. K., *Waste biorefinery: potential and perspectives*. Elsevier: 2018.
30. Eseyin, A. E.; Steele, P. H., An overview of the applications of furfural and its derivatives. **2015**.
31. Rasmussen, H.; Sørensen, H. R.; Meyer, A. S., Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. *Carbohydrate research* **2014**, *385*, 45-57.
32. Luo, Y.; Li, Z.; Li, X.; Liu, X.; Fan, J.; Clark, J. H.; Hu, C., The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today* **2019**, *319*, 14-24.
33. Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F.; Afonso, C. A., 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green chemistry* **2011**, *13* (4), 754-793.
34. Menegazzo, F.; Ghedini, E.; Signoreto, M., 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) production from real biomasses. *Molecules* **2018**, *23* (9), 2201.
35. Madsen, R. B.; Bernberg, R. Z.; Biller, P.; Becker, J.; Iversen, B. B.; Glasius, M., Hydrothermal co-liquefaction of biomasses—quantitative analysis of bio-crude and aqueous phase composition. *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1* (4), 789-805.
36. Kleinert, M.; Barth, T., Phenols from lignin. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* **2008**, *31* (5), 736-745.
37. Ghoreishi, S.; Barth, T.; Derribsa, H., Formic acid assisted liquefaction of lignin in water and ethanol, investigated for a 0.025 and a 5 L batch reactor: Comparison of yields and compositions of the products. *Biomass and Bioenergy* **2019**, *124*, 1-12.
38. Ghoreishi, S.; Barth, T.; Derribsa, H., Stirred and non-stirred lignin solvolysis with formic acid in aqueous and ethanolic solvent systems at different levels of loading in a 5-L reactor. **2019**.
39. Løhre, C.; Laugerud, G.-A. A.; Huijgen, W. J.; Barth, T., Lignin-to-liquid-solvolysis (LTL) of organosolv extracted lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (3), 3102-3112.

40. Løhre, C.; Barth, T.; Kleinert, M., The effect of solvent and input material pretreatment on product yield and composition of bio-oils from lignin solvolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *119*, 208-216.
41. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*. Macmillan Learning: 2015.
42. Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media: 2013.
43. Fan, M.; Dai, D.; Huang, B., Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis* **2012**, *3*, 45-68.
44. Van de Voort, F., Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International* **1992**, *25* (5), 397-403.
45. Ozaki, Y.; Huck, C.; Tsuchikawa, S.; Engelsen, S. B., *Near-infrared spectroscopy: theory, spectral analysis, instrumentation, and applications*. Springer: 2021.
46. Evilia, R. F., Quantitative NMR spectroscopy. *Analytical Letters* **2001**, *34* (13), 2227-2236.
47. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A., *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning: 2014.
48. Pedersen, B. kjernemagnetisk resonans (NMR) [https://snl.no/kjernemagnetisk resonans \(NMR\)](https://snl.no/kjernemagnetisk_resonans_(NMR)) (accessed 08.09.2022).
49. Maggio, R. M.; Calvo, N. L.; Vignaduzzo, S. E.; Kaufman, T. S., Pharmaceutical impurities and degradation products: Uses and applications of NMR techniques. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* **2014**, *101*, 102-122.
50. Bovey, F. A.; Mirau, P. A.; Gutowsky, H., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Elsevier: 1988.
51. McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; Chalk, S. J., IUPAC. Compendium of Chemical Terminology - Chromatography. In *The Gold Book* [Online] 2 ed.; Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01075> (accessed 29.09.2022).
52. Poole, C. F., *Handbook of Methods and Instrumentation in Separation Science: Volume 1*. Academic Press: 2009; Vol. 1.
53. McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; Chalk, S. J., IUPAC. Compendium of Chemical Terminology - Gas chromatography (GC) In *The Gold Book* [Online] 2 ed.; Blackwell Scientific Publications, Oxford 1997. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/G02578> (accessed 29.09.2022).
54. McNair, H. M.; Miller, J. M.; Snow, N. H., *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons: 2019.
55. McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; Chalk, S. J., IUPAC. Compendium of Chemical Terminology - Mass spectroscopy In *The Gold Book* [Online] 2 ed.; Blackwell Scientific Publications, Oxford 1997. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/M03748> (accessed 29.09.2022).
56. NTNU GC-MS. <https://www.ntnu.no/wiki/display/medtekipedia/GC-MS> (accessed 26.05.21).
57. Behar, F.; Beaumont, V.; Penteado, H. D. B., Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology* **2001**, *56* (2), 111-134.
58. Herdlevær, K. M.; Løhre, C.; Nodland, E.; Barth, T., Comparison of calibration models for rapid prediction of lignin content in lignocellulosic biomass based on infrared and near-infrared spectroscopy. *Results in Chemistry* **2022**, *4*, 100496.

59. Løhre, C.; Underhaug, J.; Brusletto, R.; Barth, T., 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* **2021**, *6* (10), 6714-6721.
60. World Nuclear Association Heat Values of Various Fuels <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx> (accessed 14.10.22).
61. Kleinert, M.; Barth, T., Towards a lignocellulosic biorefinery: direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (2), 1371-1379.

8. Vedlegg

Vedlegg A – Trinn 1, Syrehydrolyse

A1 – Innputt og utbytte fra syrehydrolyse

Tabell A1-1: Innveide verdier for biomasse og oksalsyreløsning inn i syrehydrolysen samt betingelser av tid og konsentrasjon.

Biomasse	Reaksjonstid (timer)	Oksalsyreløsning (M)	Innveid vått materiale (g)	Innveid tørt materiale (g)	Innveid oksalsyreløsning (g)
Siktet	6	0.1	5.0089	2.9537	49.076
Ikke siktet	6	0.1	5.003	3.0928	49.482
Bachelor	6	0.1	5.040	2.8224	49.330
Test 1	6	0.1	5.020	2.5442	49.389
Test 0	6	0.1	5.007	3.3677	49.133
Test 5	6	0.1	5.01	2.7318	49.283
Siktet	6	0.5	5.032	2.9673	49.815
Ikke siktet	24	0.1	5.027	3.1077	49.081
Ikke siktet	6	0.1	5.044	3.1182	49.314

Forsøkene fra Tabell A1-1 ble navngitt følgende: biomasse (reaksjonstid, konsentrasjon oksalsyreløsning). For eksempel er forsøket øverst i tabellen navngitt Siktet (6t,0.1M)

Tabell A1-2: Mengde vann brukt i filtrering, tørrvekt biomasse etter syrehydrolyse og mengde filtrat etter syrehydrolyse (før filtrering).

Forsøk	Mengde destillert vann brukt i filtrering (g)	Tørr biomasse etter syrehydrolyse (g)	Filtrat etter syrehydrolyse (g)
Siktet (6t,0.1M)	49.784	2.5324	29.914
Ikke Siktet (6t,0.1M)	49.738	2.6527	33.229
Bachelor (6t,0.1M)	50.025	2.5014	31.727
Test 1 (6t,0.1M)	49.955	2.1785	33.495
Test 0 (6t,0.1M)	50.044	2.9386	32.292
Test 5 (6t,0.1M)	50.806	2.3383	30.201
Siktet (6t,0.5M)	50.011	2.4841	31.201
Ikke Siktet (24t,0.1M)	50.024	2.7205	31.548
Ikke Siktet (6t,0.1M)R	50.188	2.6836	21.216

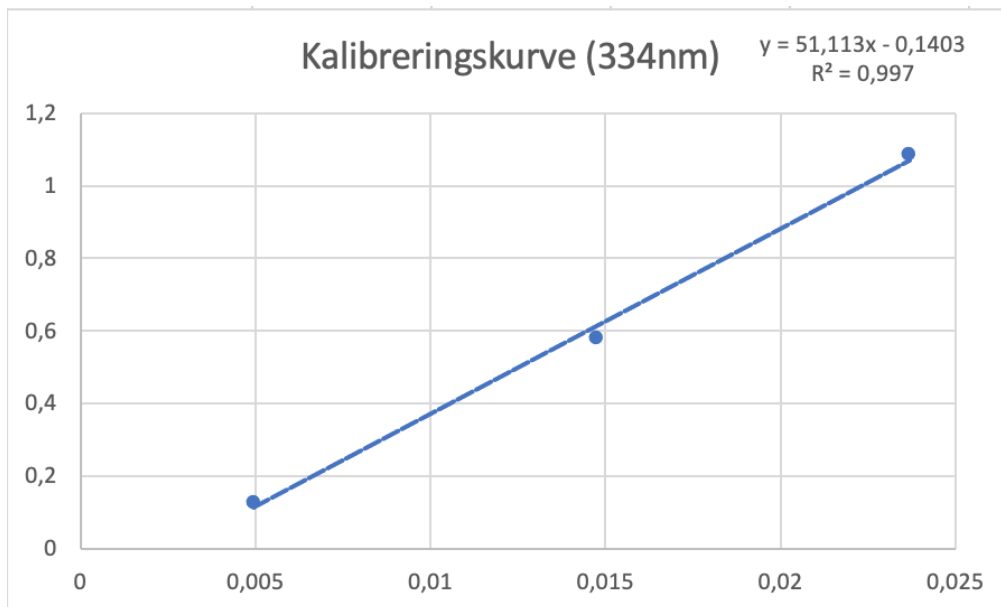
A2 – UV-Vis analyse

Tabell A2-3: Verdier for standardløsningene ved 334nm.

10 µg	30 µg	50 µg
0.127	0.584	1.086

Tabell A2-4: Verdier for sukkerprøvene fra syrehydrolyse målt ved 334nm.

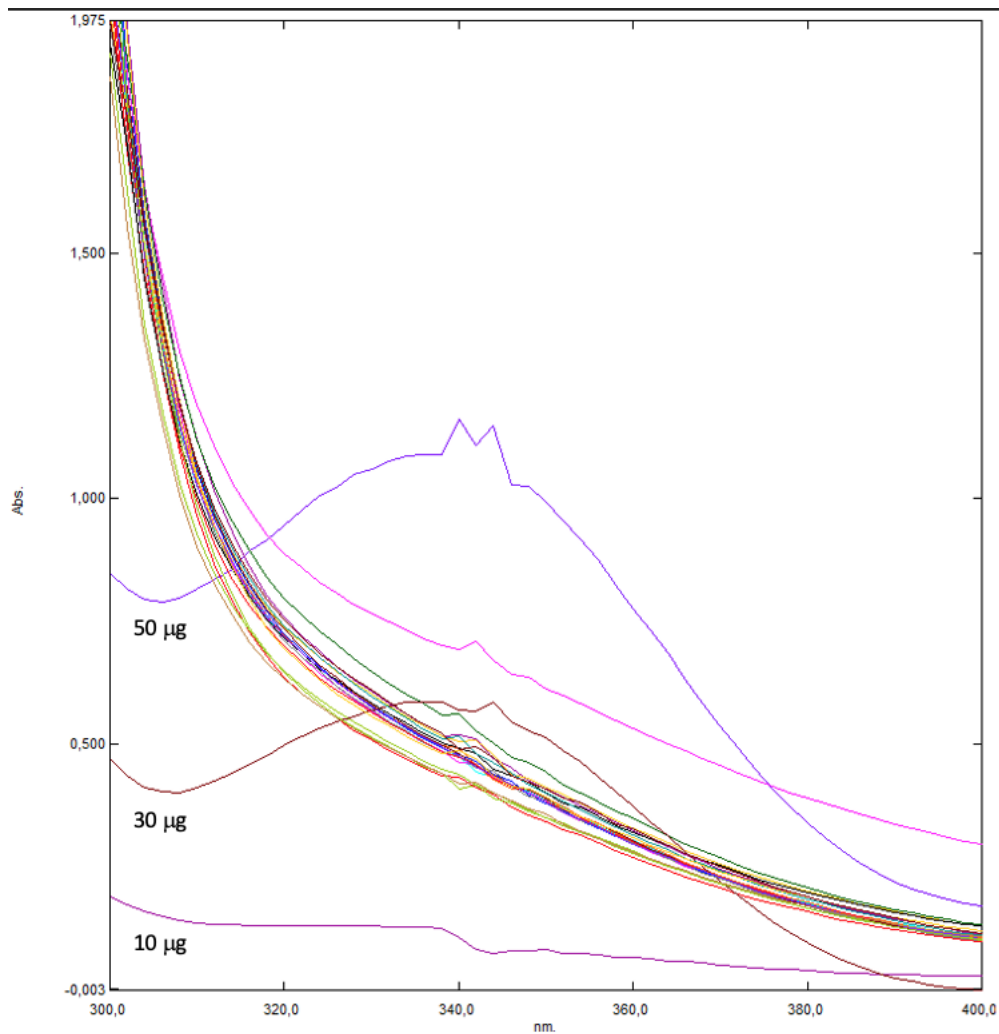
Forsøk	Uttak 2 timer	Uttak 3 timer	Uttak 4 timer	Uttak 5 timer	Uttak 6 timer
Siktet (6t,0.1M)	0.655	0.582	0.687	0.602	0.934
Ikke Siktet (6t,0.1M)	0.666	0.740	0.737	0.561	0.643
Bachelor (6t,0.1M)	0.475	0.514	0.733	0.469	0.981
Test 1 (6t,0.1M)	0.532	0.522	0.535	0.531	0.601
Test 0 (6t,0.1M)	0.560	0.537	0.525	0.553	0.533
Test 5 (6t,0.1M)	0.475	0.485	0.556	0.543	0.522



Figur A2-1: Kalibreringskurven fra standardløsningene.

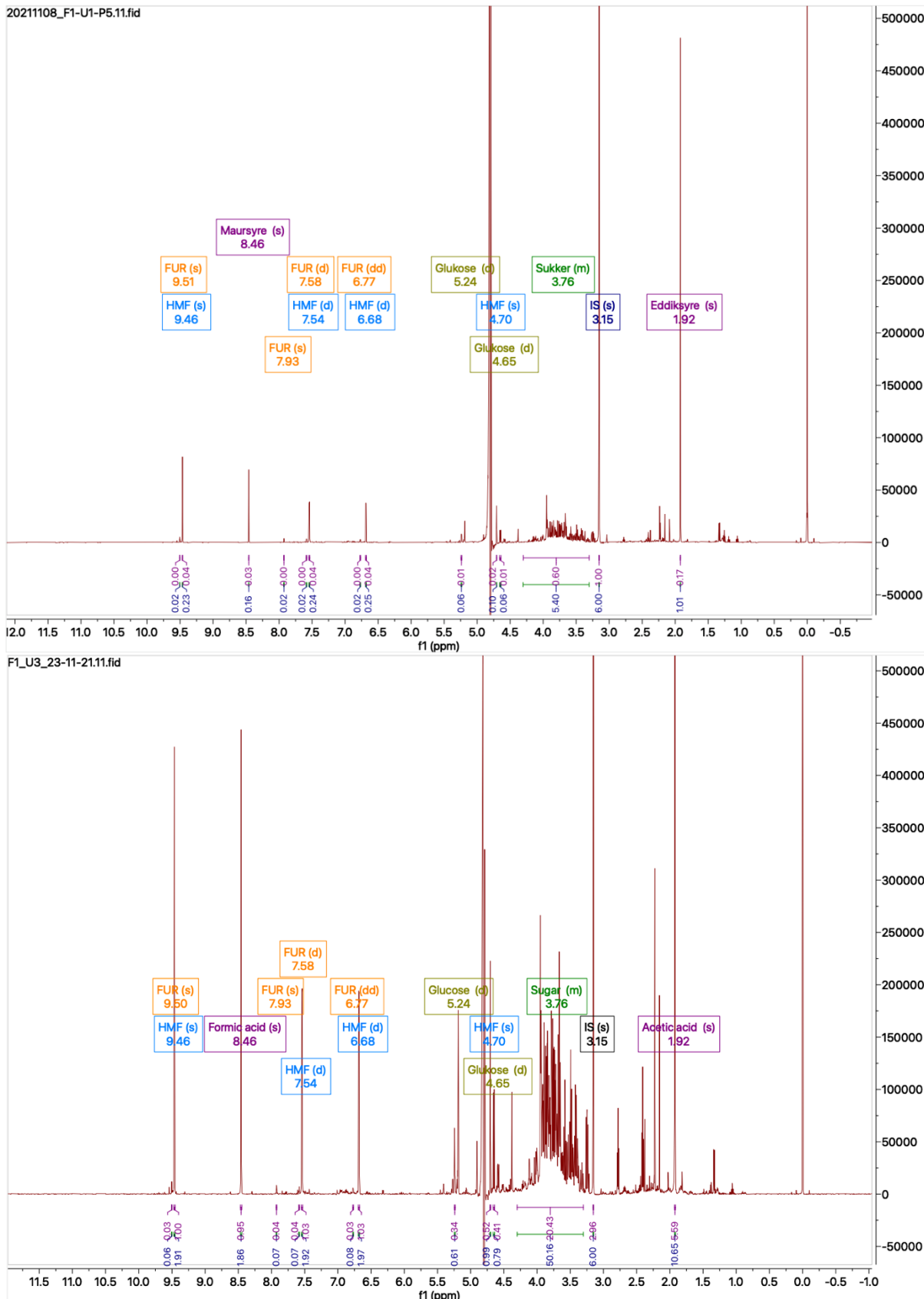
Tabell A2-5: De beregnede verdiene av glukose under syrehydrolyse.

Forsøk	Uttak 2 timer	Uttak 4 timer	Uttak 6 timer
Siktet (6t,0.1M)	0.522	0.517	0.571
Ikke Siktet (6t,0.1M)	0.529	0.522	0.452
Bachelor (6t,0.1M)	0.442	0.727	0.693
Test 1 (6t,0.1M)	0.337	0.314	0.300
Test 0 (6t,0.1M)	0.507	0.435	0.414
Test 5 (6t,0.1M)	0.454	0.448	0.391

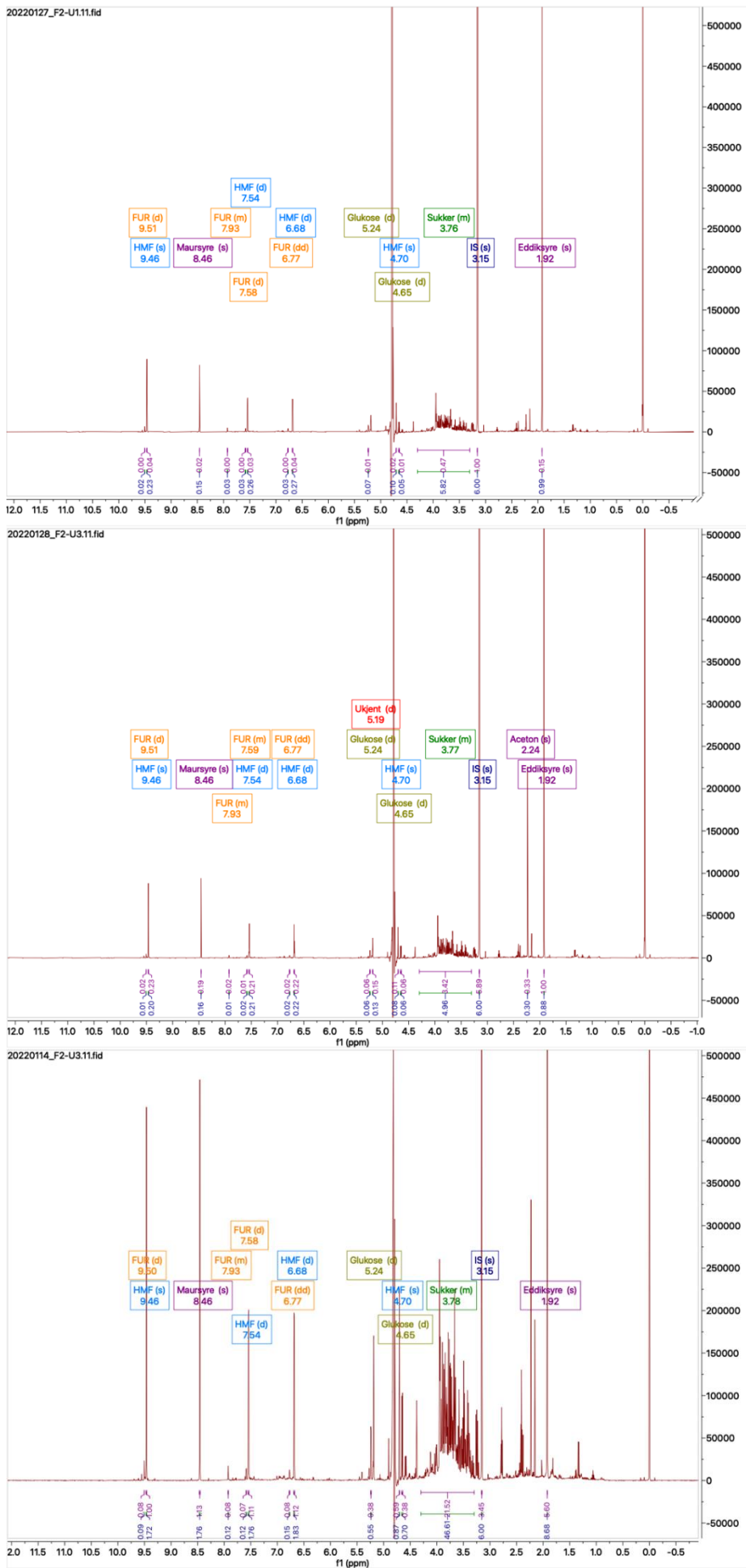


Figur A2-2: Et utsnitt av UV-Vis spekteret med standardløsningene og noen av sukkerprøvene.

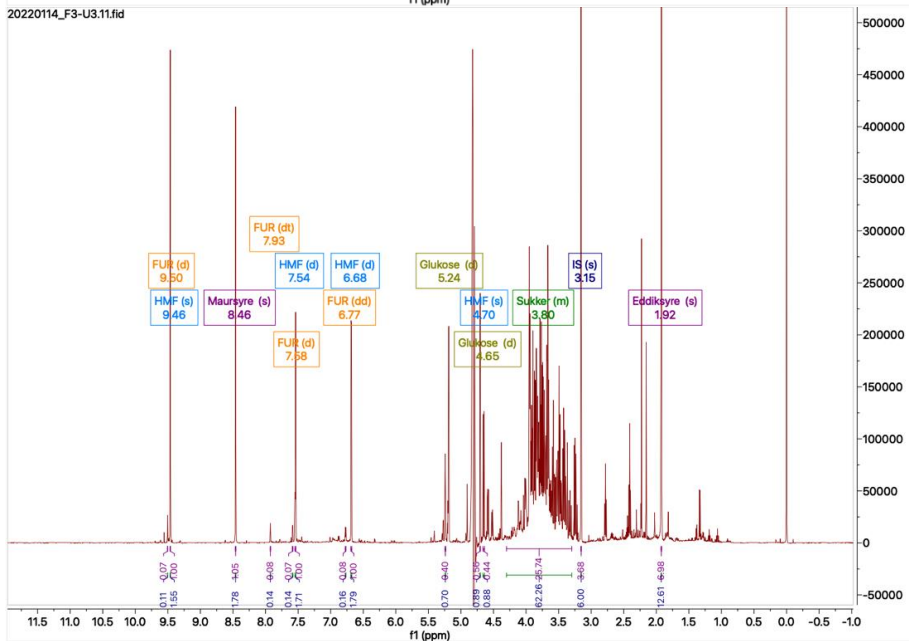
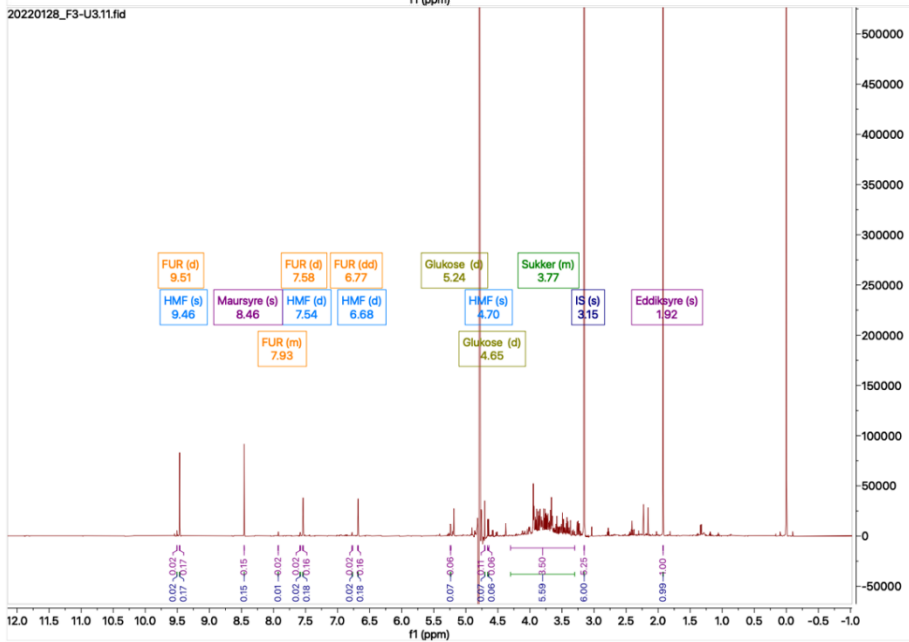
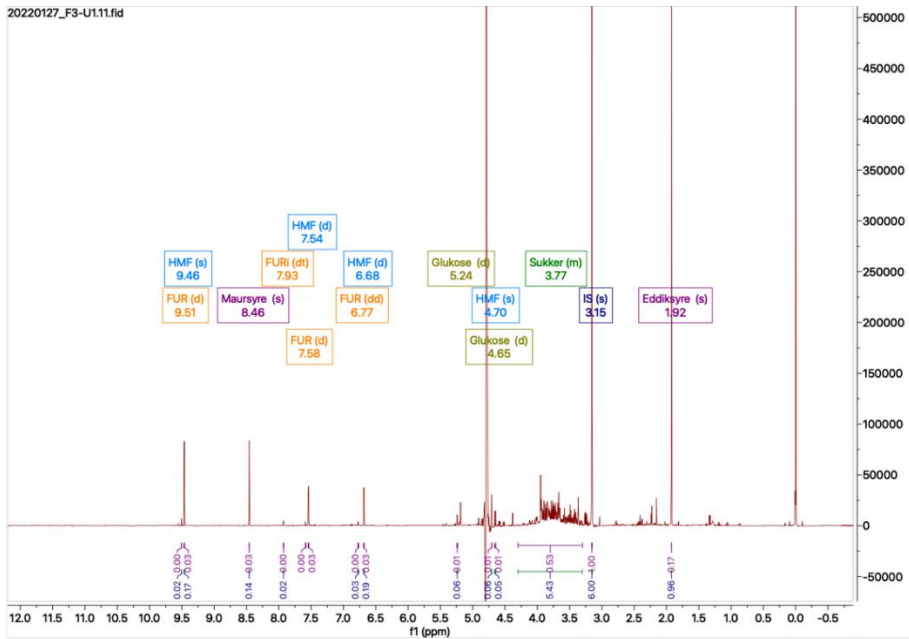
A3 – NMR-spektre av filtrat fra syrehydrolyse



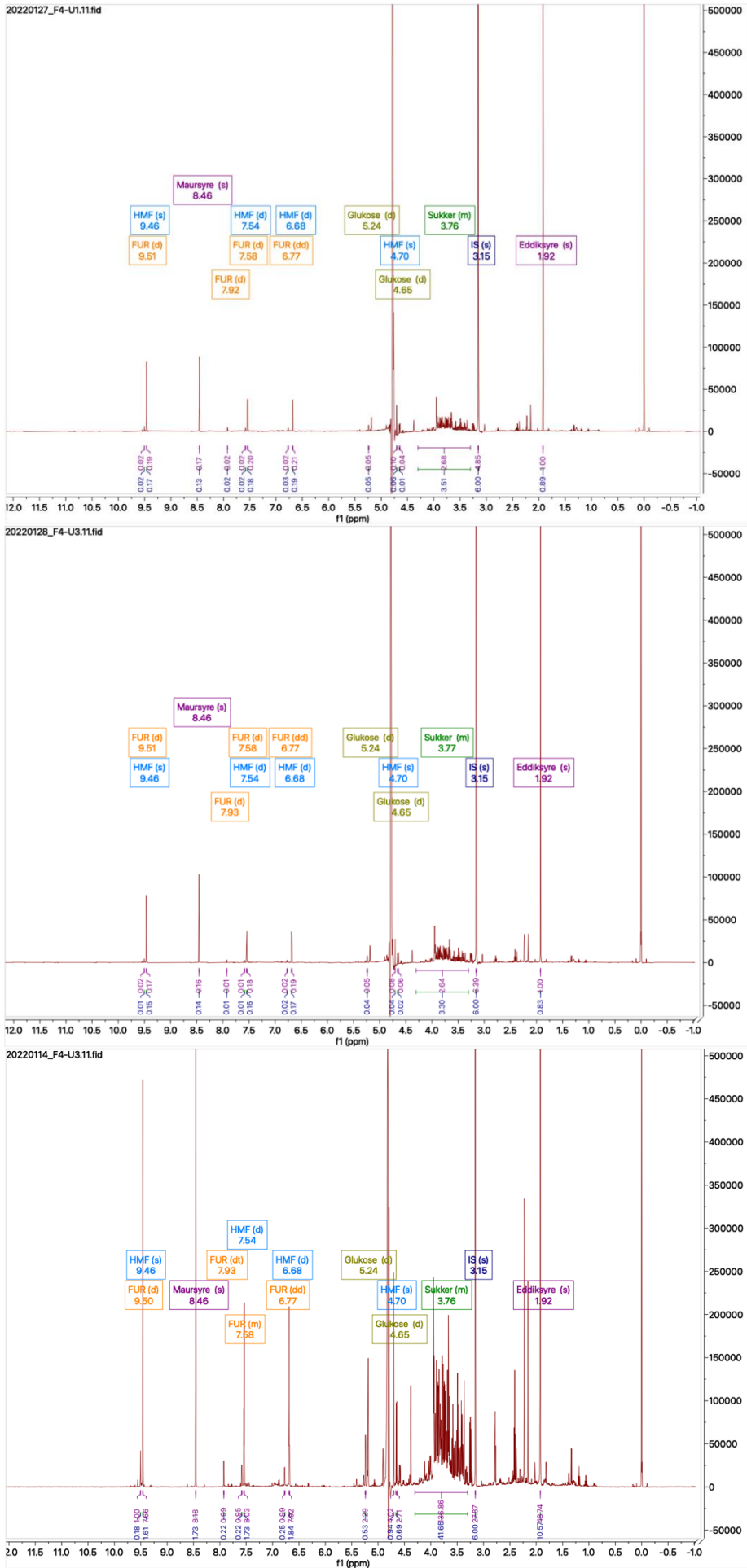
Figur A3-3: Spektre av Siktet (6t,0.1M). Fra topp: uttak etter 2 og 6 timer.



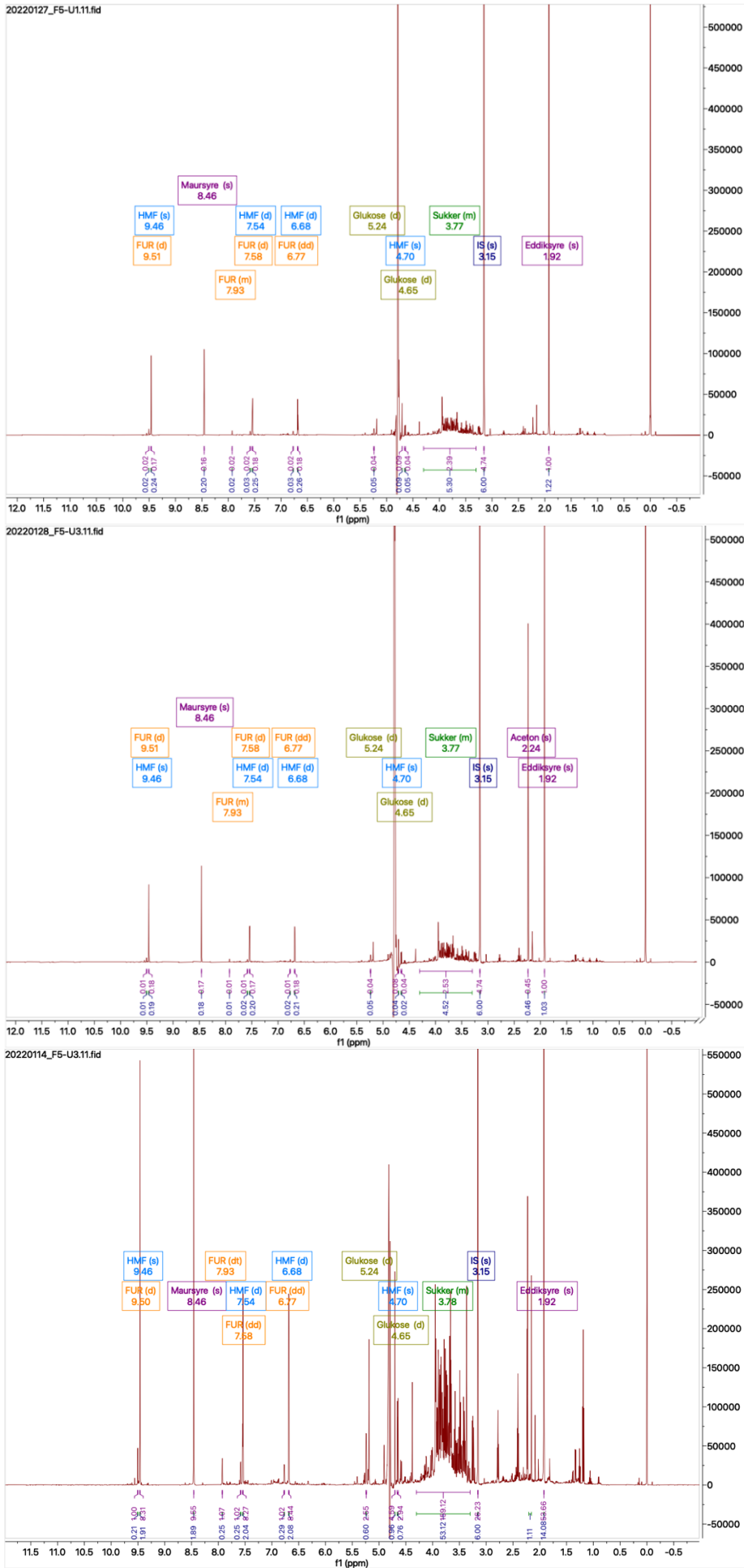
Figur A3-4: Spektre fra Ikke Siktet (6t,0.1M). Fra topp: uttak etter 2, 4 og 6 timer syrehydrolyse.



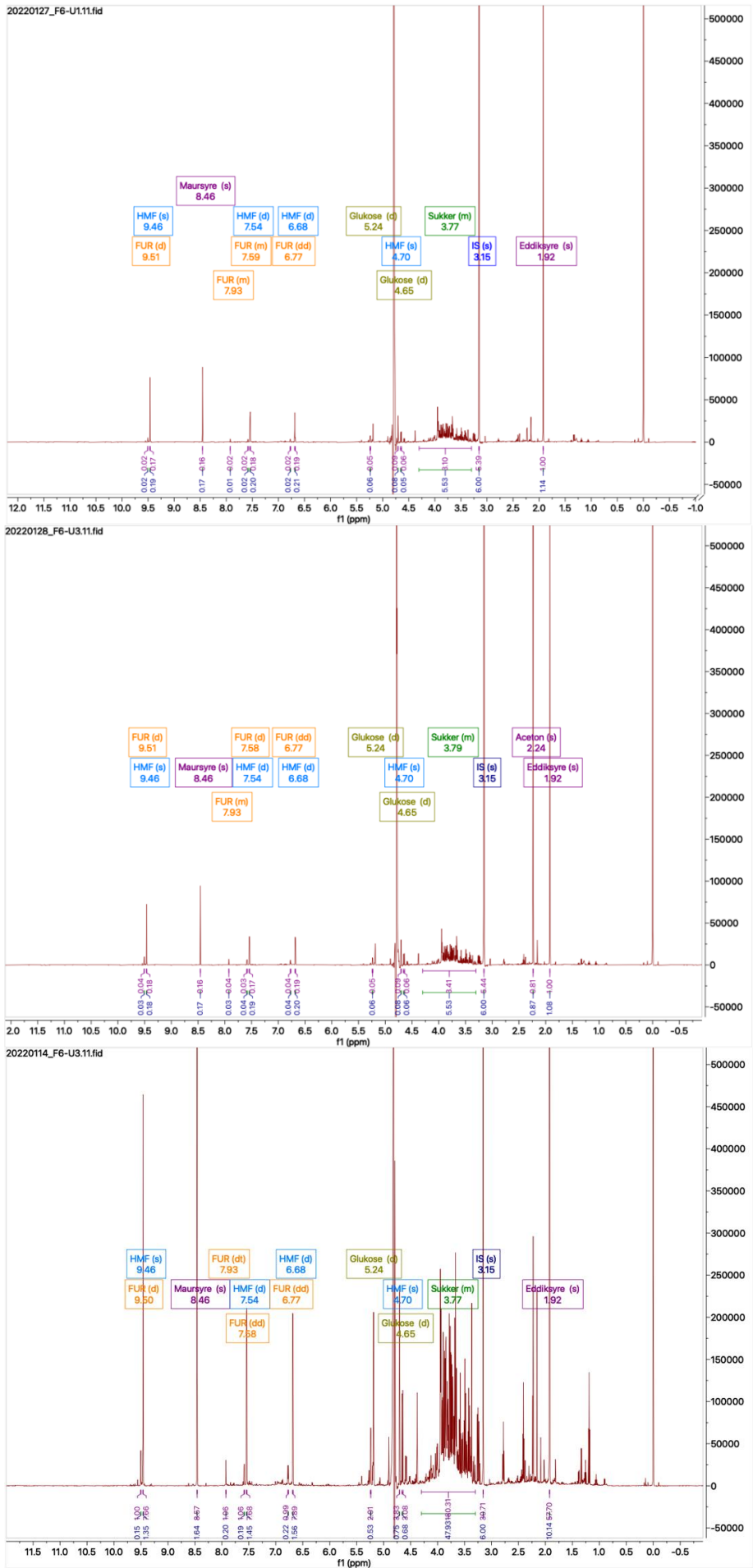
Figur A3-5: Spektre fra Bachelor (6t,0.1M). Fra topp: Uttak etter 2, 4 og 6 timer syrehydrolyse.



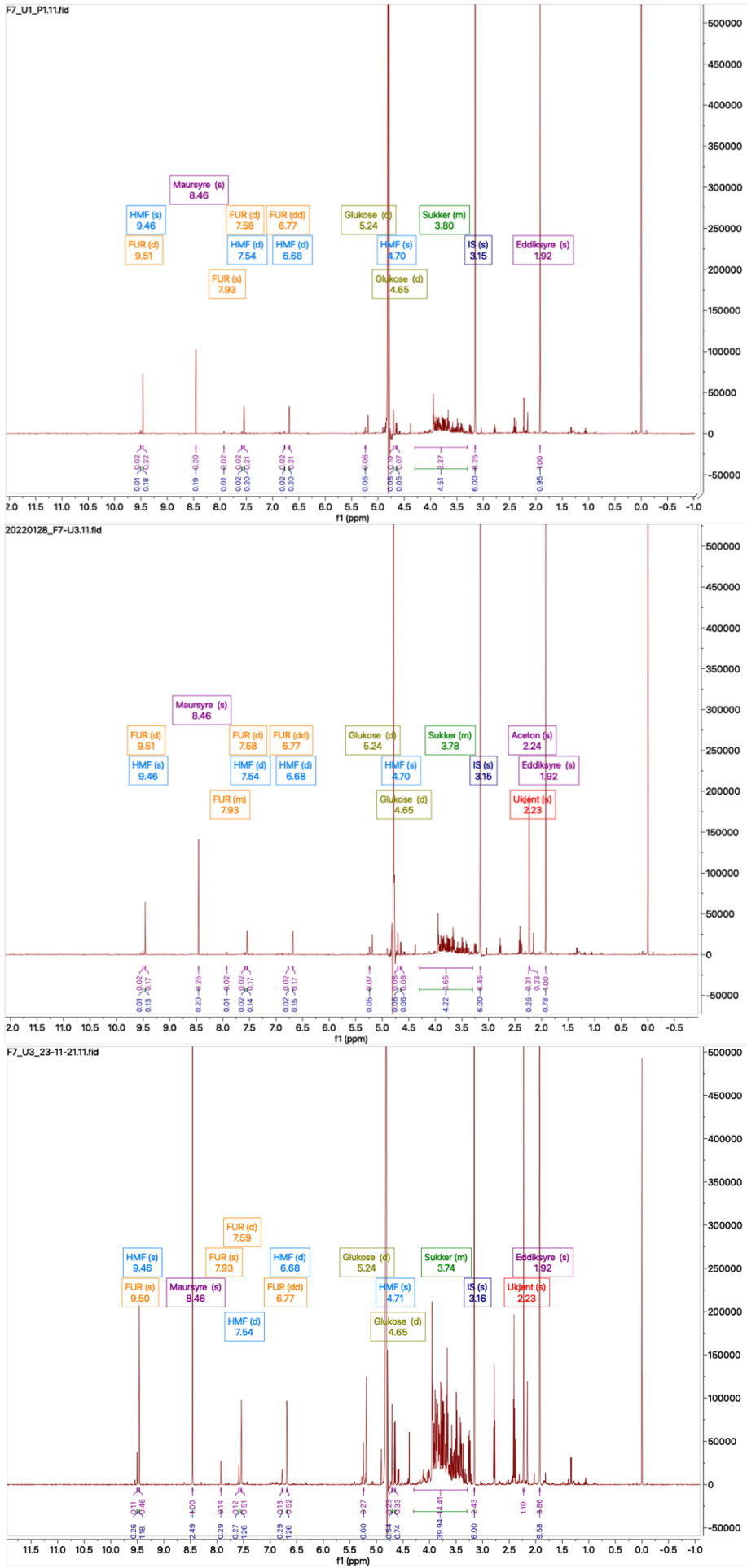
Figur A3-6: Spektre fra Test 1 (6t,0.1M). Fra topp: uttak etter 2, 4 og 6 timer syrehydrolyse.



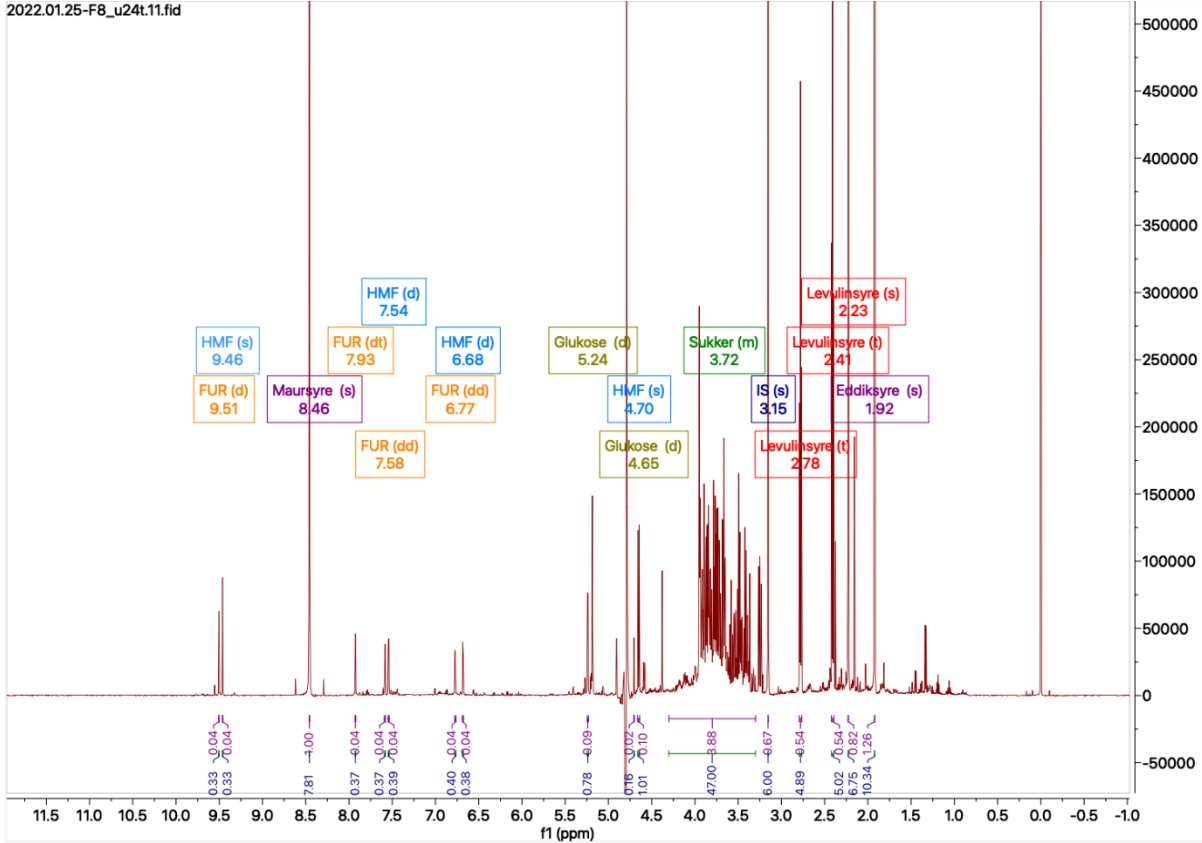
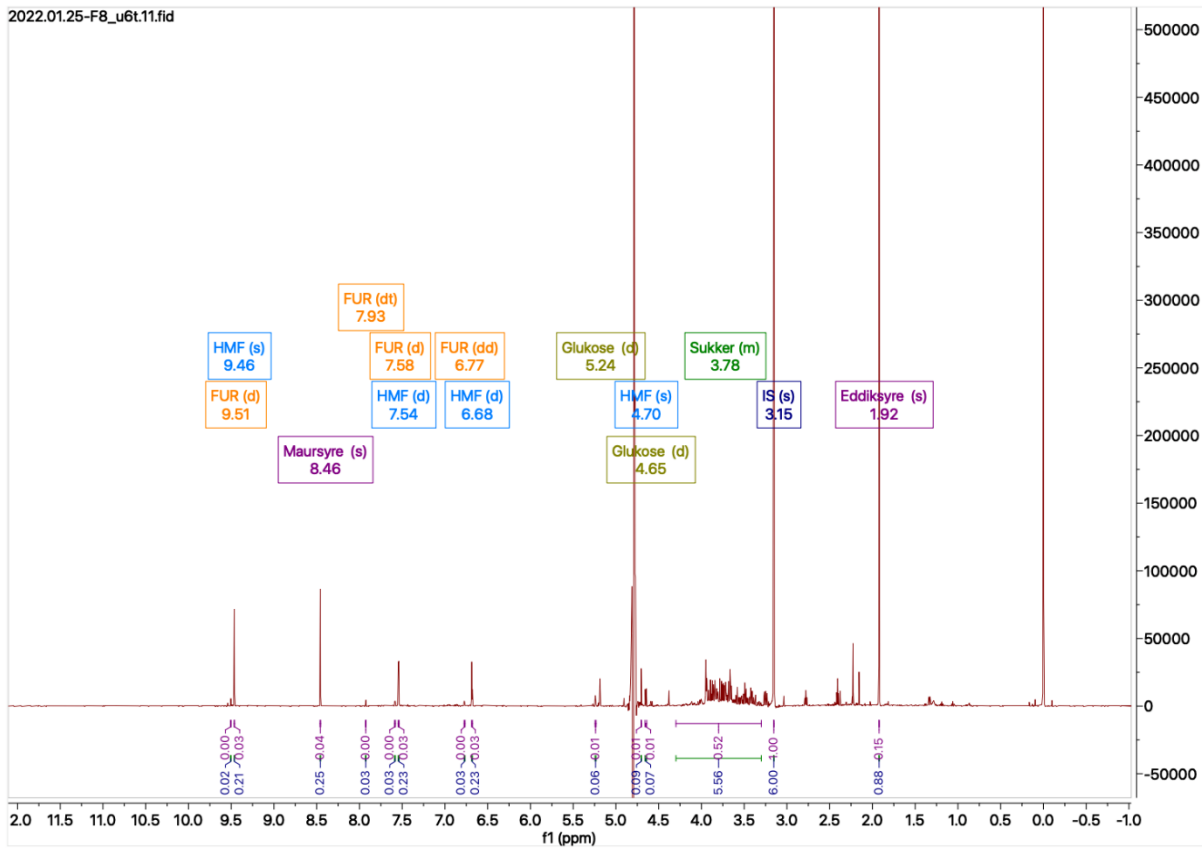
Figur A3-7: Spektre av Test 0 (6t,0.1M). Fra topp: uttak etter 2, 4 og 6 timer syrehydrolyse.



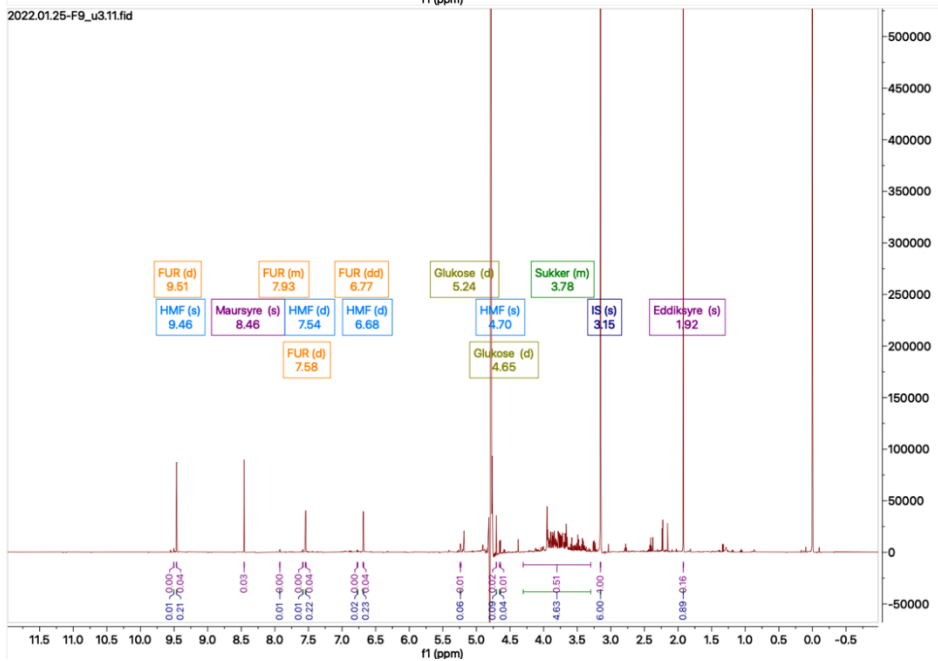
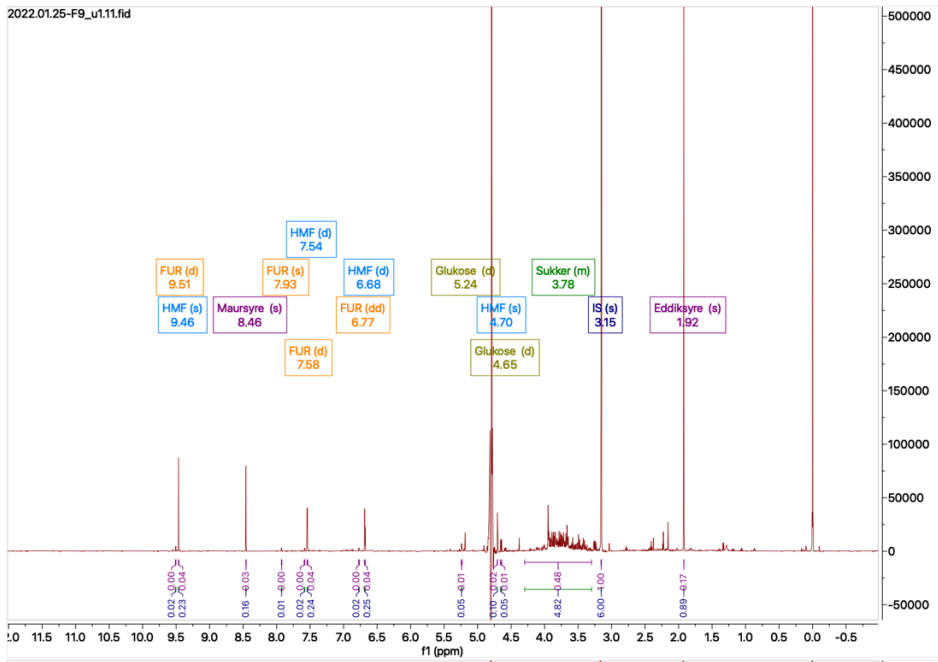
Figur A3-8: Spektre fra Test 5 (6t, 0.1M). Fra topp: uttak etter 2, 4 og 6 timer syrehydrolyse.

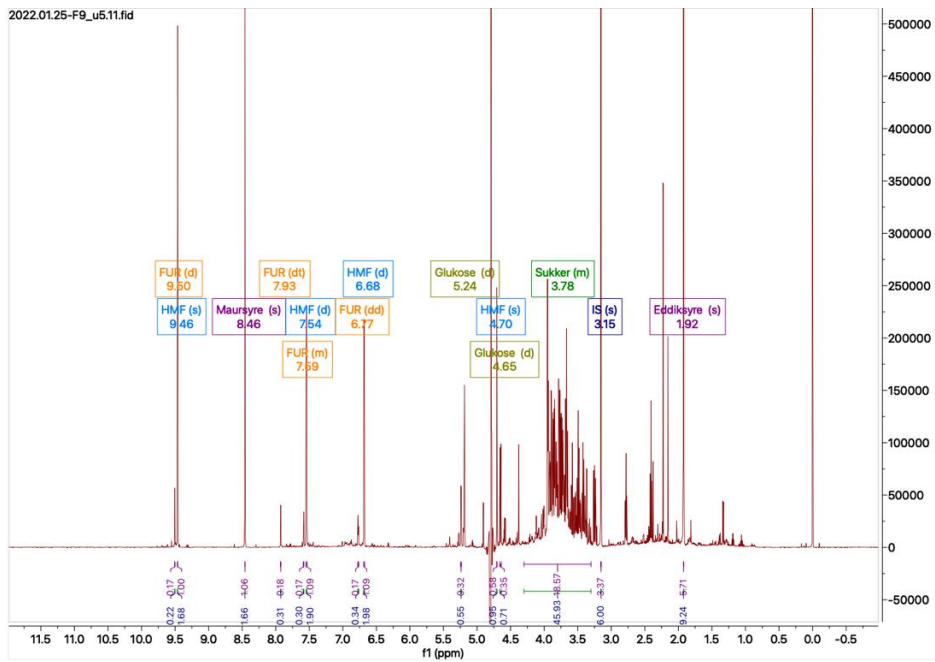


Figur A3-9: Spektre fra Siktet (6t,0.5M). Fra topp: Uttak etter 2, 4 og 6 timer syrehydrolyse.



Figur A3-10: Uttak fra Ikke Siktet (24t,0.1M): Fra topp: Uttak etter 6 og 24 timer syrehydrolyse.





Figur A3-11: Spektre av Ikke Siktet (6t,0.1M, Replikat). Fra topp: Uttak etter 2, 4 og 6 timer syrehydrolyse.

A4 – resultater fra elementanalyse

Tabell A4-6: Resultater fra elementanalyse av biomasser før og etter syrehydrolyse.

Forsøk	Parallell	Masse %				Mol/100g				H/C	O/C	Gjennomsnitt	
		N	C	H	O	N	C	H	O			H/C	O/C
Siktet (før)	1	0.131605	52.076099	5.280339	42.511957	0.00939586	4.33580882	5.23926318	2.65716339	1.208	0.613	1.1867	0.6163
	2	0.125064	51.931862	5.076745	42.866329	0.00892887	4.32379978	5.03725294	2.67931302	1.165	0.620		
Siktet (6t,0.1M)	1	0.106793	51.270485	5.084408	43.538314	0.00762442	4.26873413	5.04485633	2.72131471	1.182	0.637	1.1502	0.6366
	2	0.098182	51.475628	4.831360	43.594830	0.00700965	4.28581415	4.79377679	2.72484718	1.119	0.636		
Ikke siktet (før)	1	0.135793	52.128994	5.387527	42.347686	0.00969486	4.34021281	5.34561736	2.64689581	1.232	0.610	1.2002	0.6121
	2	0.126618	52.113323	5.110941	42.649118	0.00903982	4.33890806	5.07118293	2.66573648	1.169	0.614		
Ikke siktet (6t,0.1M)	1	0.105645	51.875870	5.058758	42.959727	0.00754246	4.31913794	5.01940586	2.68515076	1.162	0.622	1.1860	0.6187
	2	0.111998	51.978626	5.276695	42.632681	0.00799603	4.32769331	5.23564752	2.66470911	1.210	0.616		
Bachelor (før)	1	0.114301	51.988659	5.697087	42.199953	0.00816045	4.32852865	5.65276929	2.63766192	1.306	0.609	1.3547	0.6068
	2	0.114210	51.953766	6.118772	41.813252	0.00815395	4.32562349	6.071174	2.61349159	1.404	0.604		
Bachelor (6t,0.1M)	1	0.094739	51.523495	5.419909	42.961857	0.00676383	4.28979951	5.37774746	2.68528389	1.254	0.626	1.2577	0.6293
	2	0.098695	51.269077	5.428060	43.204168	0.00704627	4.2686169	5.38583505	2.70042928	1.262	0.633		
Test 1 (før)	1	0.123686	52.094479	4.227968	43.553867	0.00883049	4.33733912	4.19507858	2.72228683	0.967	0.628	1.0801	0.6197
	2	0.142022	52.146633	5.220123	42.491222	0.01013958	4.34168142	5.1795156	2.65586737	1.193	0.612		
Test 1 (6t,0.1M)	1	0.098878	52.215427	5.242796	42.442899	0.00705934	4.34740914	5.20201222	2.65284699	1.197	0.610	1.1986	0.6085
	2	0.100777	52.333393	5.272019	42.293811	0.00719491	4.35723089	5.2310079	2.64352841	1.201	0.607		
Test 0 (før)	1	0.138289	52.861660	4.692120	42.307931	0.00987306	4.40121392	4.65561994	2.64441096	1.058	0.601	1.0735	0.6040
	2	0.136470	52.551315	4.803318	42.508897	0.00974319	4.37537487	4.76595293	2.65697212	1.089	0.607		
Test 0 (6t,0.1M)	1	0.096668	51.850048	5.280828	42.772456	0.00690155	4.31698802	5.23974837	2.67344559	1.214	0.619	1.2700	0.6154
	2	0.079641	51.886120	5.774046	42.260193	0.00568592	4.31999134	5.72912962	2.64142715	1.326	0.611		
Test 5 (før)	1	0.127904	52.600826	4.495439	42.775831	0.00913163	4.37949712	4.46046892	2.67365654	1.018	0.610	1.0427	0.6099
	2	0.119003	52.537903	4.703440	42.639654	0.00849615	4.3742582	4.66685188	2.66514495	1.067	0.609		
Test 5 (6t,0.1M)	1	0.105654	51.957401	5.382960	42.553985	0.0075431	4.32592613	5.34108589	2.6597903	1.235	0.615	1.2167	0.6170
	2	0.081284	51.894566	5.219780	42.804370	0.00580322	4.32069455	5.179175	2.67544034	1.199	0.619		
Siktet	1	0.131605	52.076099	5.280339	42.511957	0.00939586	4.33580882	5.23926318	2.65716339	1.208	0.613	1.1867	0.6163

(før)	2	0.125064	51.931862	5.076745	42.866329	0.00892887	4.32379978	5.03725294	2.67931302	1.165	0.620		
Siktet	1	-0.082794	51.48951	5.253905	43.339379	-0.005911	4.28696995	5.21303481	2.70888049	1.216	0.632		
(6t,0.5M)	2	-0.085688	51.725487	6.220399	42.139802	-0.0061176	4.30661718	6.172010	2.63390224	1.433	0.612	1.3246	0.62175
Ikke Siktet	1	0.135793	52.128994	5.387527	42.347686	0.00969486	4.34021281	5.34561736	2.64689581	1.232	0.610	1.2002	0.6121
(før)	2	0.126618	52.113323	5.110941	42.649118	0.00903982	4.33890806	5.07118293	2.66573648	1.169	0.614		
Ikke siktet	1	-0.086425	51.898502	6.453562	41.734361	-0.0061703	4.32102226	6.403360	2.6085606	1.482	0.604	1.4243	0.6083
(24t,0.1M)	2	-0.056054	51.812363	5.941494	42.302197	-0.0040019	4.3138504	5.895275	2.64405257	1.367	0.613		
Ikke Siktet	1	0.135793	52.128994	5.387527	42.347686	0.00969486	4.34021281	5.34561736	2.64689581	1.232	0.610	1.2002	0.6121
(før)	2	0.126618	52.113323	5.110941	42.649118	0.00903982	4.33890806	5.07118293	2.66573648	1.169	0.614		
Ikke Siktet	1	-0.090435	51.810818	6.194442	42.085175	-0.0064566	4.31372176	6.14625536	2.63048784	1.425	0.610	1.3550	0.6133
(6t,0.1M,R)	2	-0.085597	51.869072	5.593764	42.622761	-0.0061111	4.31857194	5.550250	2.66408907	1.285	0.617		

Tabell A4-7: Beregnede verdier for gjenvunnet karbon og energi og beregnede verdier for brennverdi (HHV) for biomassene etter syrehydrolyse.

Forsøk	Gjenvunnet karbon (%)	Energigjenvinning (%)	Brennverdi (HHV) (MJ/kg)
Siktet (6t,0,1m)	84.65	83.21	19.37
Siktet (6t,0,5M)	83.03	85.94	20.49
Ikke siktet (6t,0,1M)	85.20	84.68	19.90
Ikke siktet (6t,0,1M.R)	85.35	88.83	20.80
Ikke siktet (24t,0,1M)	86.84	92.16	21.22
Bachelor (6t,0,1M)	87.65	84.79	20.01
Test 1 (6t,0,1M)	85.34	88.50	20.17
Test 0 (6t,0,1M)	86.20	90.58	20.35
Test 5 (6t,0,1M)	83.84	87.74	20.07

A5 – Predikert lignin innhold fra kalibreringsmodell (NIR)

Tabell A5-1: Resultater fra kalibreringsmodell av NIR data. Verdiene er beregnet lignin masse %.

Biomasse / forsøk	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3	Parallell 4	Parallell 5	Parallell 6	Parallell 7
Siktet (før)	44.52	43.667	43.607	43.293	43.566	43.266	44.062
Siktet (6t,0.1M)	38.323	38.81	37.222	37.947	38.61	37.299	
Siktet (6t,0.5M)	40.527	40.401	40.237	40.318	40.206	40.173	
Ikke Siktet (før)	43.558	42.853	42.807	42.997	43.075	43.44	
Ikke Siktet (6t,0.1M)	37.319	37.431	36.81	38.484	37.186	39.089	
Ikke Siktet (6t,0.1M) R	36.243	35.968	36.047	36.331	36.973	36.005	
Ikke Siktet (24t,0.1M)	35.358	34.783	35.269	36.451	35.382	35.014	
Bachelor (før)	43.659	43.884	44.276	43.603	44.05	43.047	
Bachelor (6t,0.1M)	36.86	36.293	38.048	38.376	38.562	37.459	
Test 1 (før)	44.942	43.747	44.038	43.666	43.578	43.801	
Test 1 (6t,0.1M)	41.131	40.46	40.282	40.034	40.197	40.635	
Test 0 (før)	42.754	41.917	42.192	42.464	42.541	42.492	
Test 0 (6t,0.1M)	39.643	38.754	38.999	39.309	39.034	37.645	
Test 5 (før)	43.167	42.38	42.791	42.035	42.467	42.686	
Test 5 (&t,0.1M)	39.12	38.577	38.244	38.182	37.528	37.994	

A6 – Predikert lignin innhold fra kalibreringsmodell (IR)

Tabell A6-1: Resultater fra kalibreringsmodell av IR data. Verdiene er beregnet lignin masse %.

Biomasse / forsøk	Parallell 1	Parallell 2
Siktet (før)	27.534	26.707
Siktet (6t,0.1M)	28.405	23.659
Siktet (6t,0.5M)	24.127	22.728
Ikke Siktet (før)	23.03	27.381
Ikke Siktet (6t,0.1M)	23.904	25.98
Ikke Siktet (6t,0.1M) R	26.176	27.449
Ikke Siktet (24t,0.1M)	22.283	25.808
Bachelor (før)	25.305	28.639
Bachelor (6t,0.1M)	23.611	24.776
Test 1 (før)	27.188	24.503
Test 1 (6t,0.1M)	24.309	25.262
Test 0 (før)	29.858	27.13
Test 0 (6t,0.1M)	23.75	26.329
Test 5 (før)	30.034	34.136
Test 5 (6t,0.1M)	24.041	23.837

A7 – Data fra Rock-Eval analyse

Tabell A7-1: Data fra Rock-Eval analyse.

Prøve	S1 - (mg/g)	S2 - (mg/g)	Tmax (°C)	TpkS2 (°C)	S3CO - (mg/g)	S3'CO - (mg/g)	S3 - (mg/g)	S3' - (mg/g)	PC(%)	RC(%)	TOC(%)	HI	OI
Siktet (6t,0.1M)	8.78	220.91	349	389	22.44	12.20	18.10	12.20	20.78	19.05	39.83	555	45
Siktet (før)	34.76	176.06	348	388	29.43	8.90	36.18	14.10	19.94	21.03	40.97	430	88
Ikke Siktet (før)	32.74	171.93	348	388	29.50	8.80	35.58	12.90	19.41	20.93	40.34	426	88
Ikke Siktet (6t,0.1M)	10.74	219.75	348	388	14.33	18.90	20.17	16.20	20.70	19.10	39.80	552	51
Bachelor (før)	39.60	176.18	345	385	29.93	6.70	39.84	17.00	20.42	20.26	40.68	433	98
bachelor (6t,0.1M)	13.28	228.43	346	386	24.49	10.80	24.07	12.80	22.00	18.85	40.85	559	59
Test 1 (før)	34.45	177.57	348	388	30.58	9.50	36.96	15.50	20.12	21.83	41.95	423	88
Test 1 (6t,0.1M))	13.49	229.52	348	388	26.46	4.80	19.56	22.30	21.94	19.76	41.70	550	47
Test 0 (før)	35.45	183.98	347	387	30.93	8.80	37.25	12.50	20.74	21.47	42.21	436	88
Test 0 (6t,0.1M)	10.77	224.56	347	387	13.78	20.90	19.38	11.40	21.10	19.46	40.56	554	48
Test 5 (før)	40.28	185.48	348	388	20.69	16.80	34.94	12.80	20.94	19.93	40.87	454	85
Test 5 (6t,0.1M))	17.55	235.18	351	391	22.25	9.90	17.60	15.50	22.62	18.34	40.96	574	43
Siktet (6t,0.5M)	8.59	226.34	347	387	22.42	11.90	18.29	12.90	21.21	19.16	40.37	561	45
Ikke Siktet (24t,0.1M)	9.19	210.39	347	387	24.19	12.30	19.32	12.70	20.05	20.60	40.65	518	48
Ikke Siktet (F9)	10.28	225.38	349	389	24.48	11.30	18.91	17.00	21.37	19.37	40.74	553	46

Vedlegg B – Trinn 2, dehydrering

B1 – Innputt i reaksjoner og utbytter

Tabell B1-1: Målte verdier for innputt i reaktoren.

Forsøk	Type substrat	Substrat (g)	Sulfaminsyre (g)	MIBK (g)
3	BB,6t,0.1M	3.9008	0.0258	0.7838
4	IkkeSiktet,6t,0.1M	3.9296	0.0252	0.7836
5	Siktet,6t,0.1M	3.9099	0.0251	0.7828
6	Test1,6t,0.1M	3.9320	0.0256	0.7863
7	Test0,6t,0.1M	3.8199	0.0252	0.7837
8	Test5,6t,0.1M	3.8169	0.0257	0.7926
9	Siktet,6t,0.5M	3.8440	0.0255	0.7833
10	IkkeSiktet,24t,0.1M	3.8347	0.0259	0.7955
11	IkkeSiktet,6t,0.1M,R	3.8255	0.0256	0.7958
12 - R	BB,6t,0.1M	3.8327	0.0253	0.7886
13 - R	BB,6t,0.1M	3.8499	0.0253	0.7936
14 - R	Siktet,6t,0.5M	3.8543	0.0258	0.7963

Tabell B1-2: Mengde vannfase og organisk fase etter dehydrering.

Forsøk	Type substrat	Organisk fase (g)	Vannfase (g)
3	BB,6t,0.1M	0.7148	3.7111
4	IkkeSiktet,6t,0.1M	0.6621	3.7933
5	Siktet,6t,0.1M	0.707	3.7363
6	Test1,6t,0.1M	0.6386	3.8079
7	Test0,6t,0.1M	0.6756	3.5935
8	Test5,6t,0.1M	0.6752	3.6942
9	Siktet,6t,0.5M	0.6837	3.6117
10	IkkeSiktet,24t,0.1M	0.7524	3.6466
11	IkkeSiktet,6t,0.1M,R	0.9004	3.5104
12 - R	BB,6t,0.1M	0.7984	3.4723
13 - R	BB,6t,0.1M	0.7426	3.6181
14 - R	Siktet,6t,0.5M	0.6837	3.6121

Tabell B1-3: Mengde glukose og HMF i substrat og HMF i vann + organisk fase etter dehydrering.

Forsøk	Type substrat	HMF i substrat (mol)	Glukose i substrat (mol)	HMF etter dehydrering (mol)
3	BB,6t,0.1M	1.61183E-05	7.62484E-06	2.77768E-05
4	IkkeSiktet,6t,0.1M	1.73826E-05	6.12062E-06	2.33699E-05
5	Siktet,6t,0.1M	1.98095E-05	6.06768E-06	2.32094E-05
6	Test1,6t,0.1M	1.49143E-05	5.28938E-06	1.43935E-05
7	Test0,6t,0.1M	2.01672E-05	6.87403E-06	2.61544E-05
8	Test5,6t,0.1M	1.45038E-05	6.03077E-06	2.37799E-05
9	Siktet,6t,0.5M	1.26068E-05	6.9234E-06	0
10	IkkeSiktet,24t,0.1M	3.55522E-06	8.4924E-06	7.41922E-06
11	IkkeSiktet,6t,0.1M,R	1.88192E-05	5.65235E-06	1.87484E-05
12 - R	BB,6t,0.1M	1.58369E-05	7.49172E-06	2.12118E-05
13 - R	BB,6t,0.1M	1.5908E-05	7.52534E-06	2.1217E-05
14 - R	Siktet,6t,0.5M	1.26406E-05	6.94195E-06	0

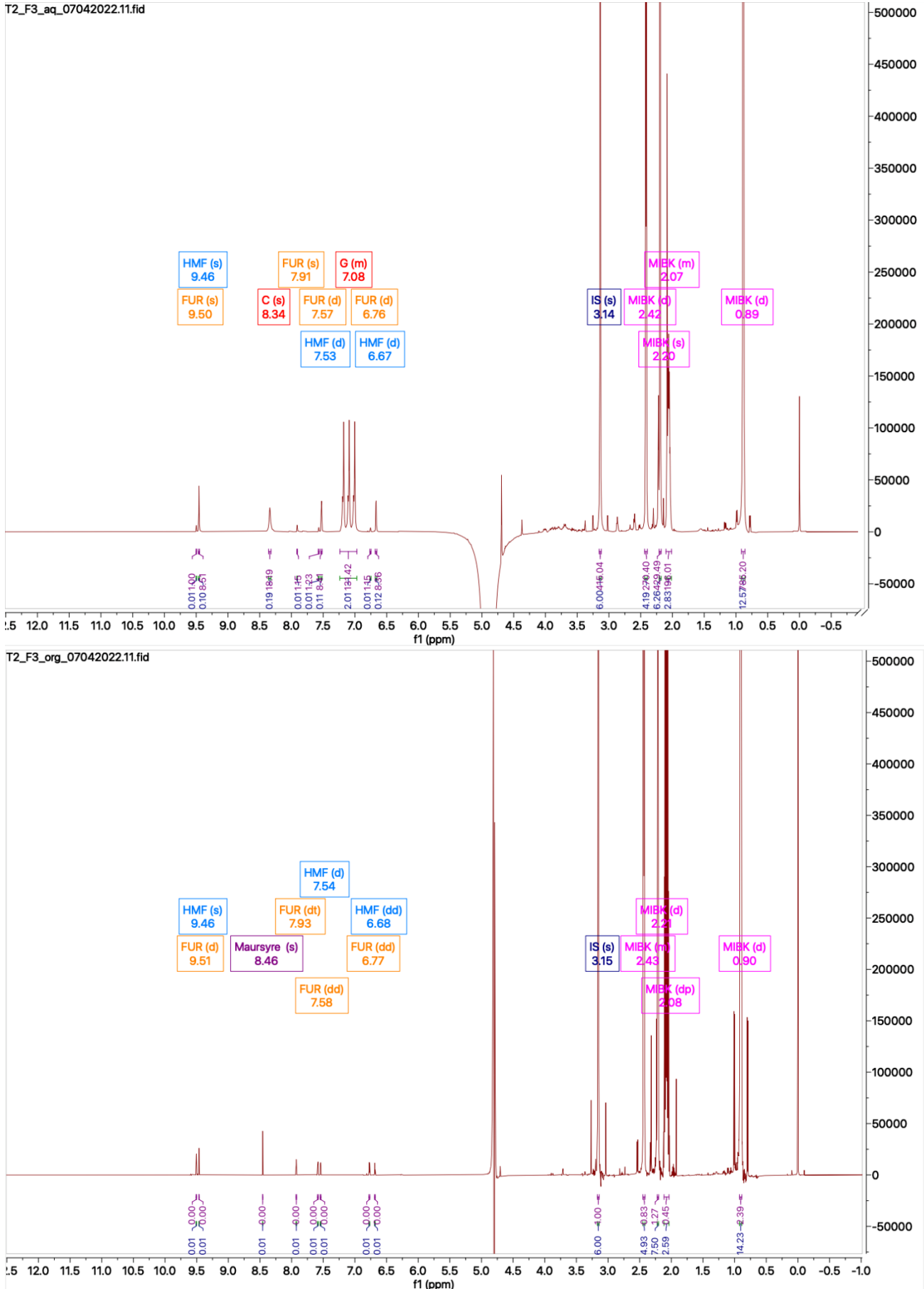
Tabell B1-4: Beregnede utbytter av HMF.

Forsøk	Type substrat	Utbytte HMF (mol%)
3	BB,6t,0.1M	117.0
4	IkkeSiktet,6t,0.1M	99.4
5	Siktet,6t,0.1M	89.7
6	Test1,6t,0.1M	71.2
7	Test0,6t,0.1M	96.7
8	Test5,6t,0.1M	115.8
9	Siktet,6t,0.5M	0.0
10	IkkeSiktet,24t,0.1M	61.6
11	IkkeSiktet,6t,0.1M,R	76.6
12 - R	BB,6t,0.1M	90.9
13 - R	BB,6t,0.1M	90.5
14 - R	Siktet,6t,0.5M	0.0

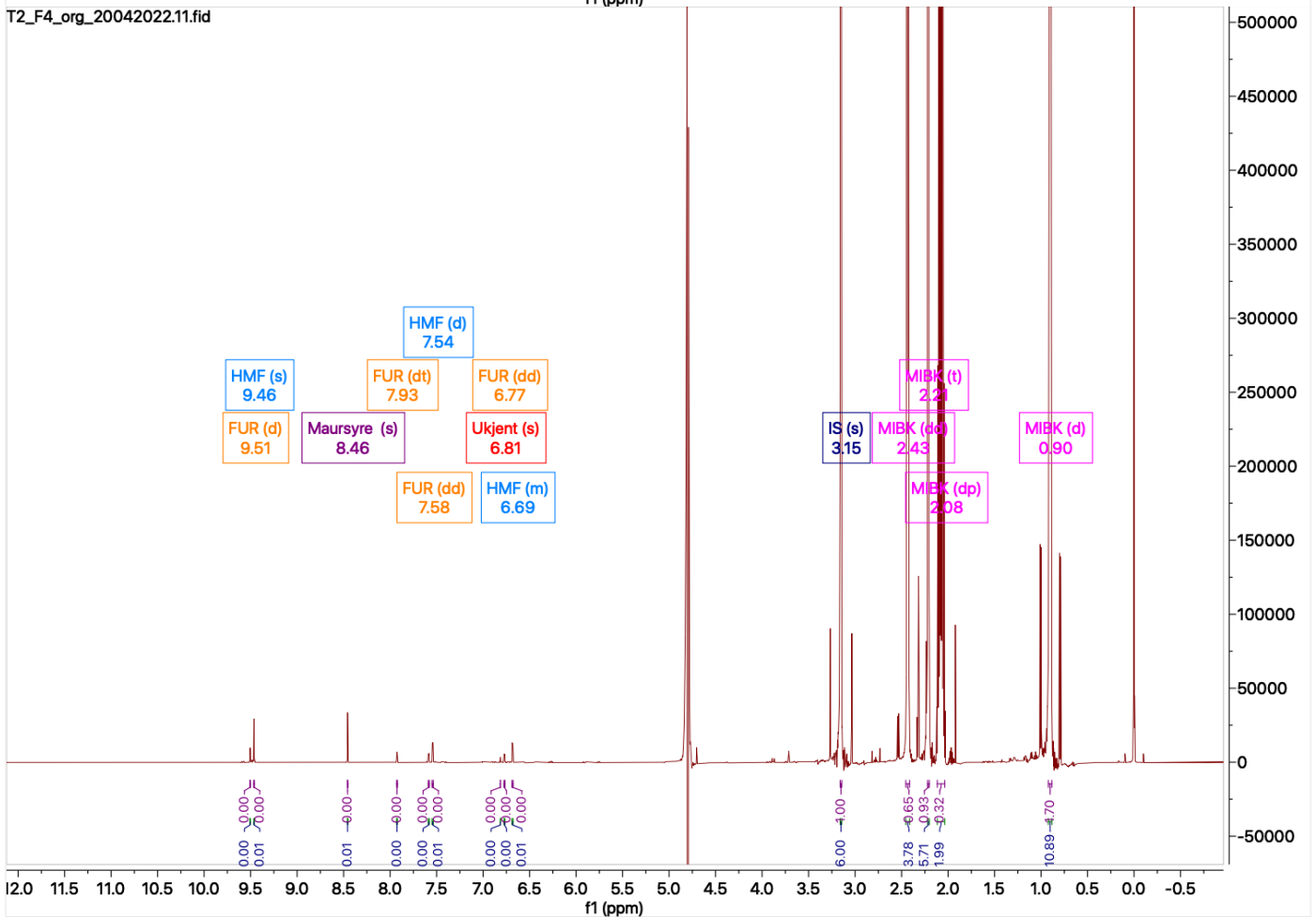
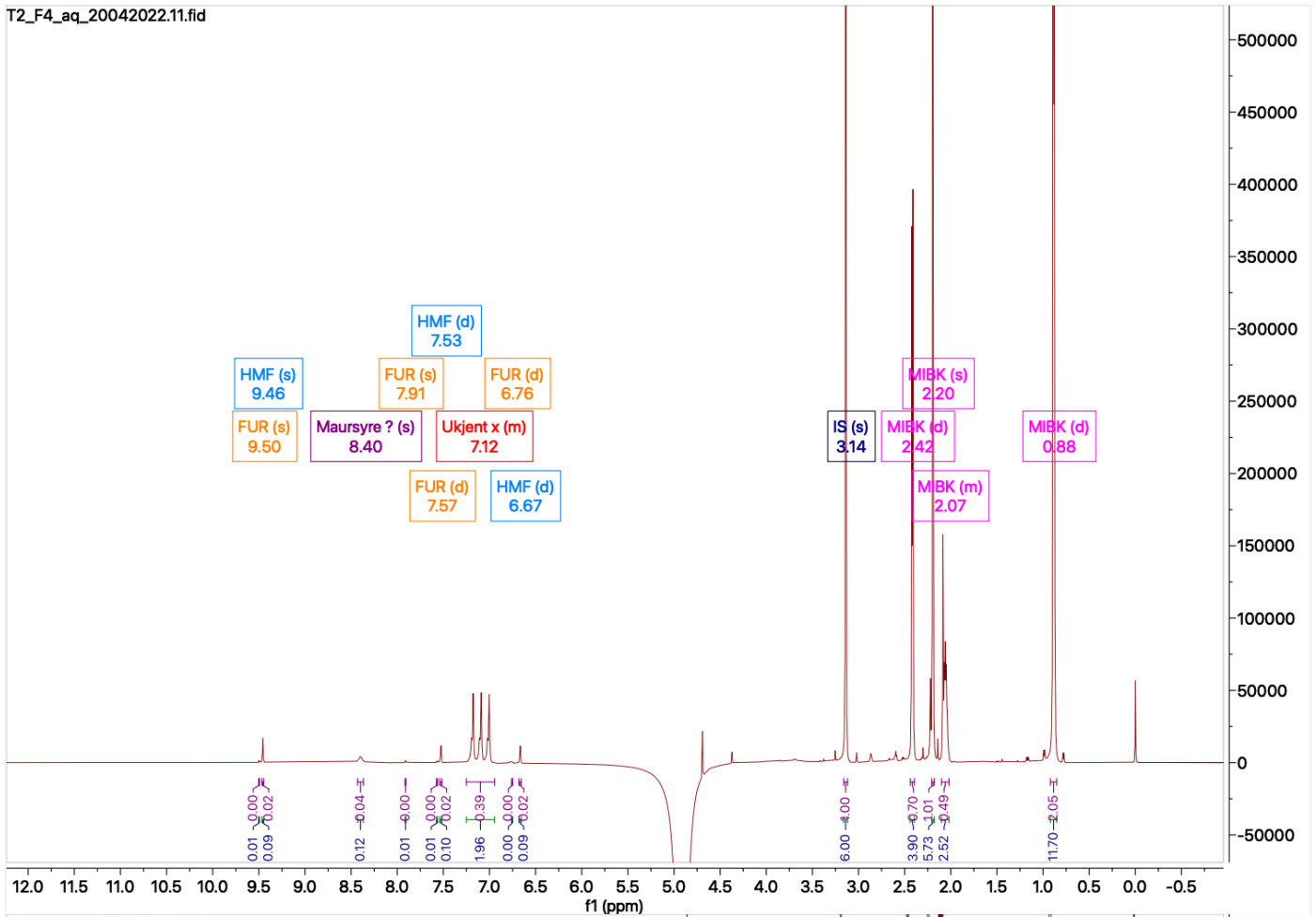
Formel 1: Formel for utregning av HMF utbytte.

$$Utbytte\ HMF = \left(\frac{HMF\ etter\ dehydrering\ (mol)}{(glukose\ i\ substart\ (mol)) + (HMF\ i\ substart\ (mol))} \right) * 100\%$$

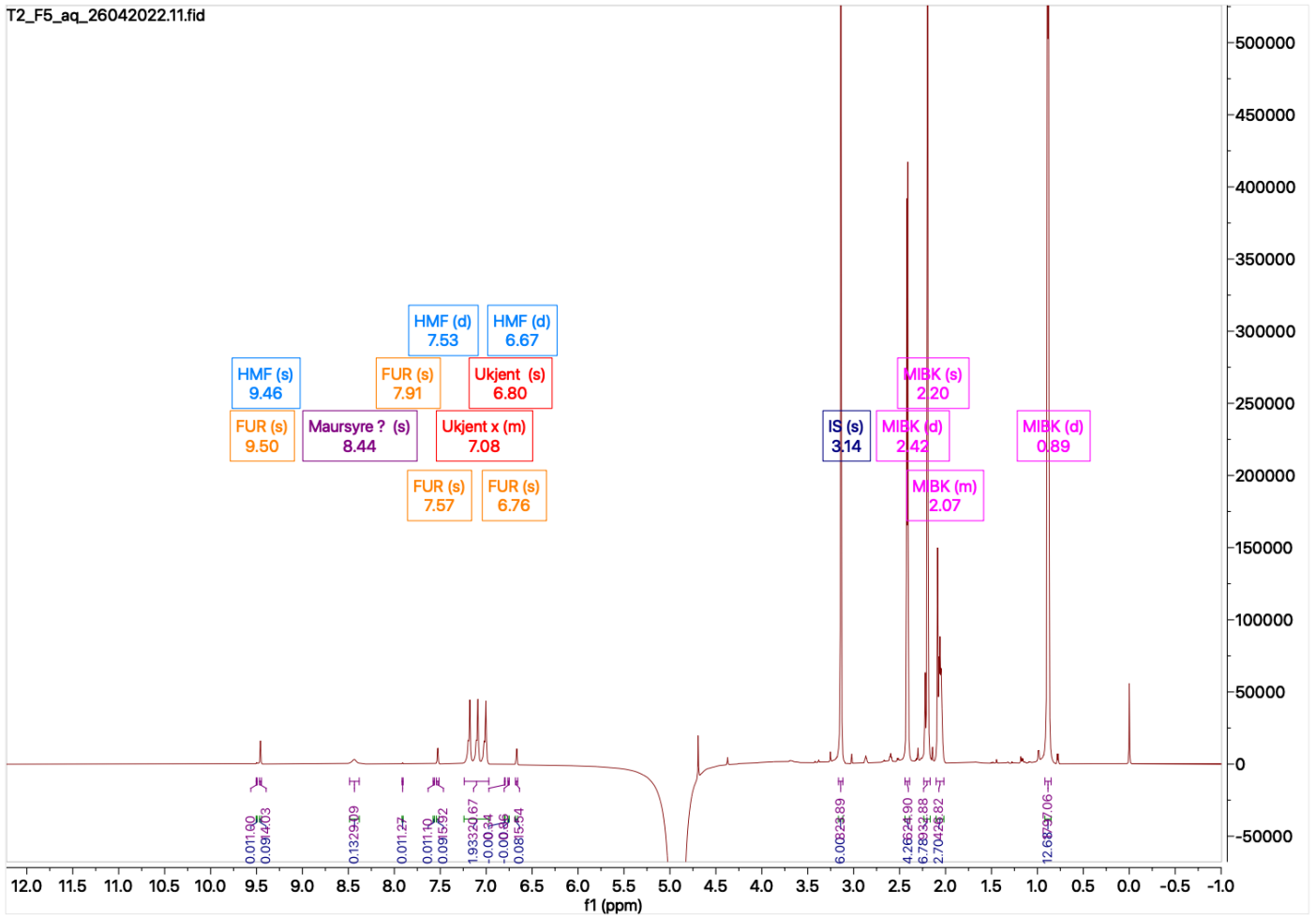
B2 – NMR spektre av vannfase og organisk fase

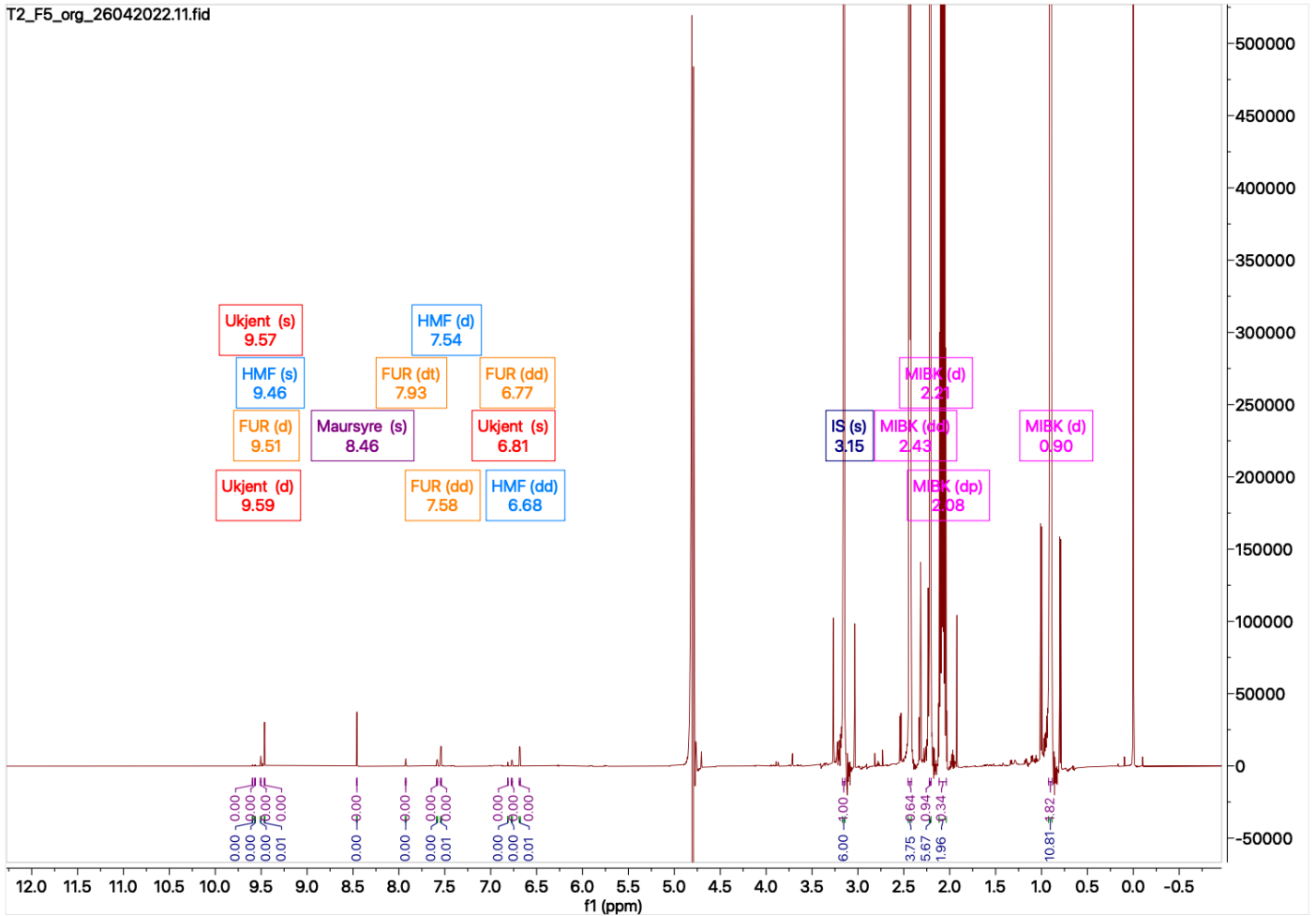


Figur B2-1: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 3 (Bachelor, 6t, 0.1M)

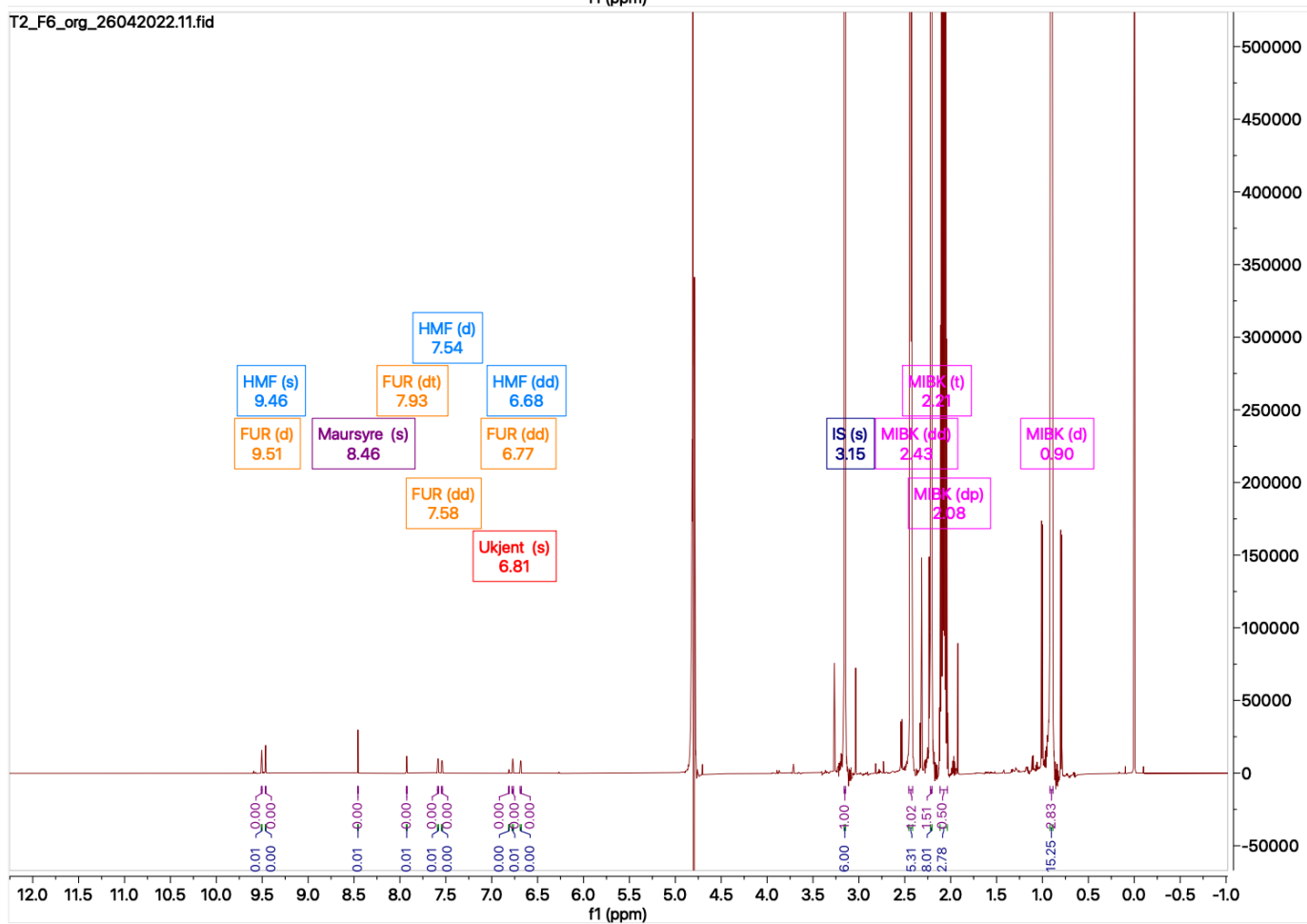
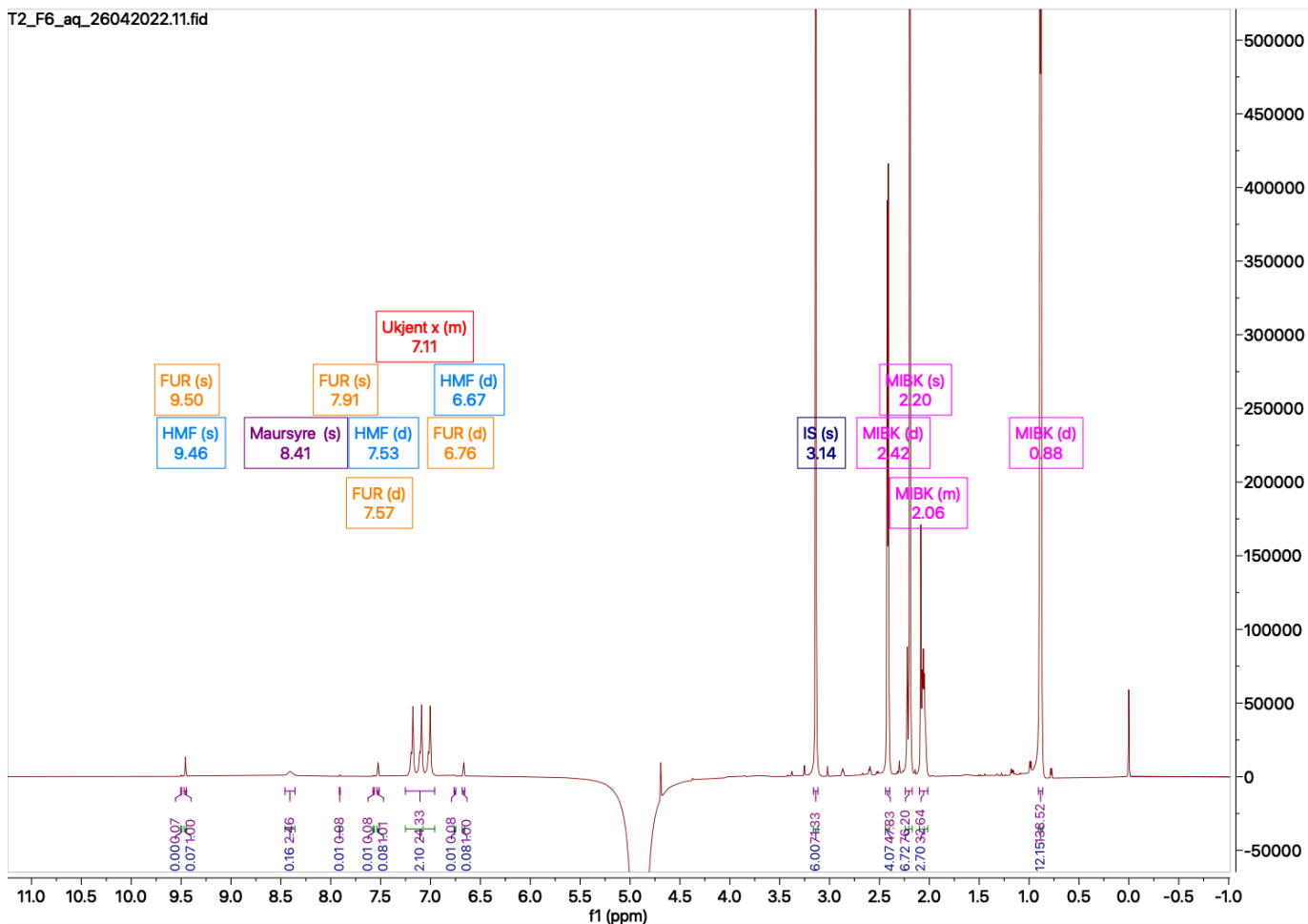


Figur B2-2: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 4 (IkkeSiktet,6t,0.1M)

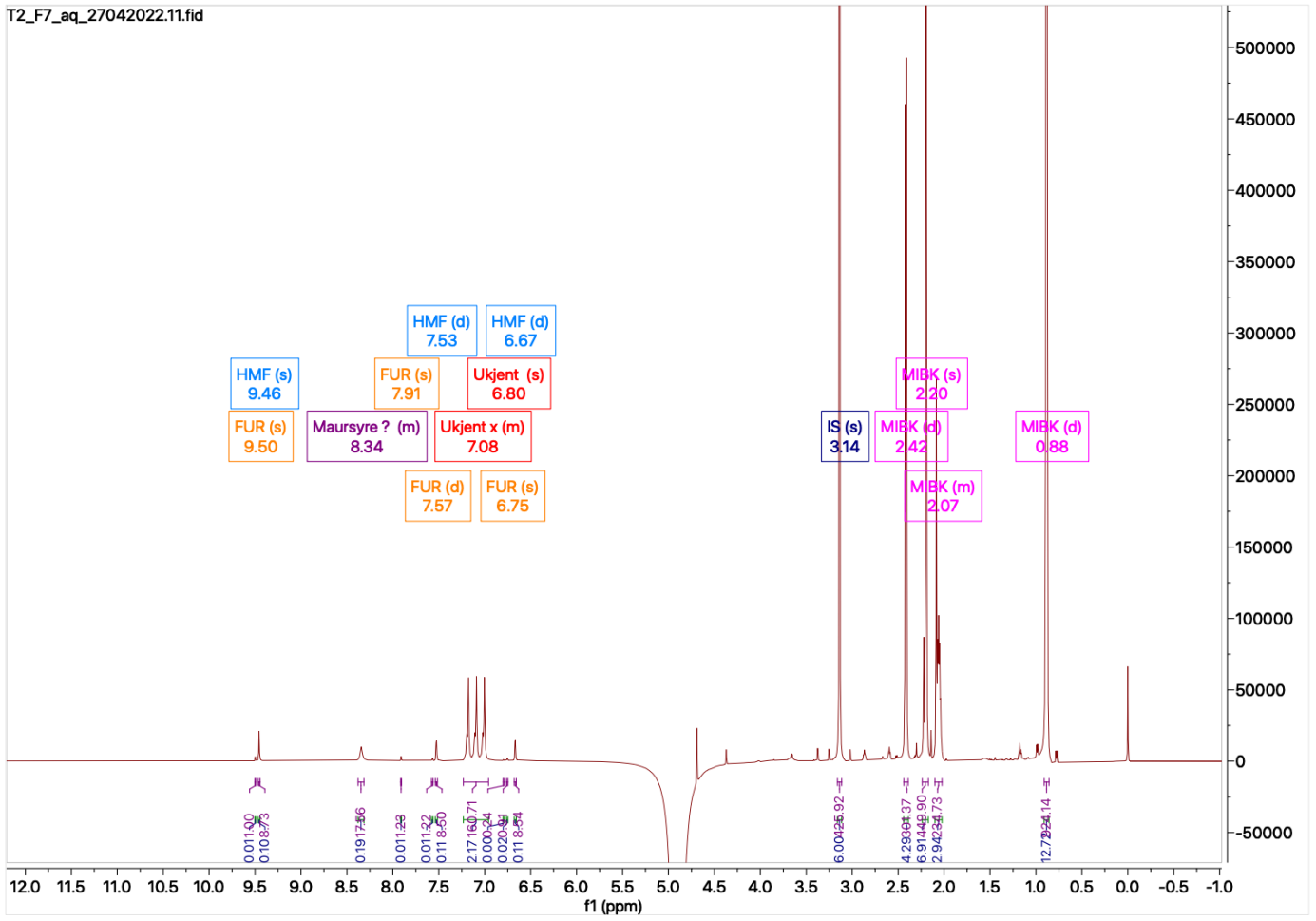


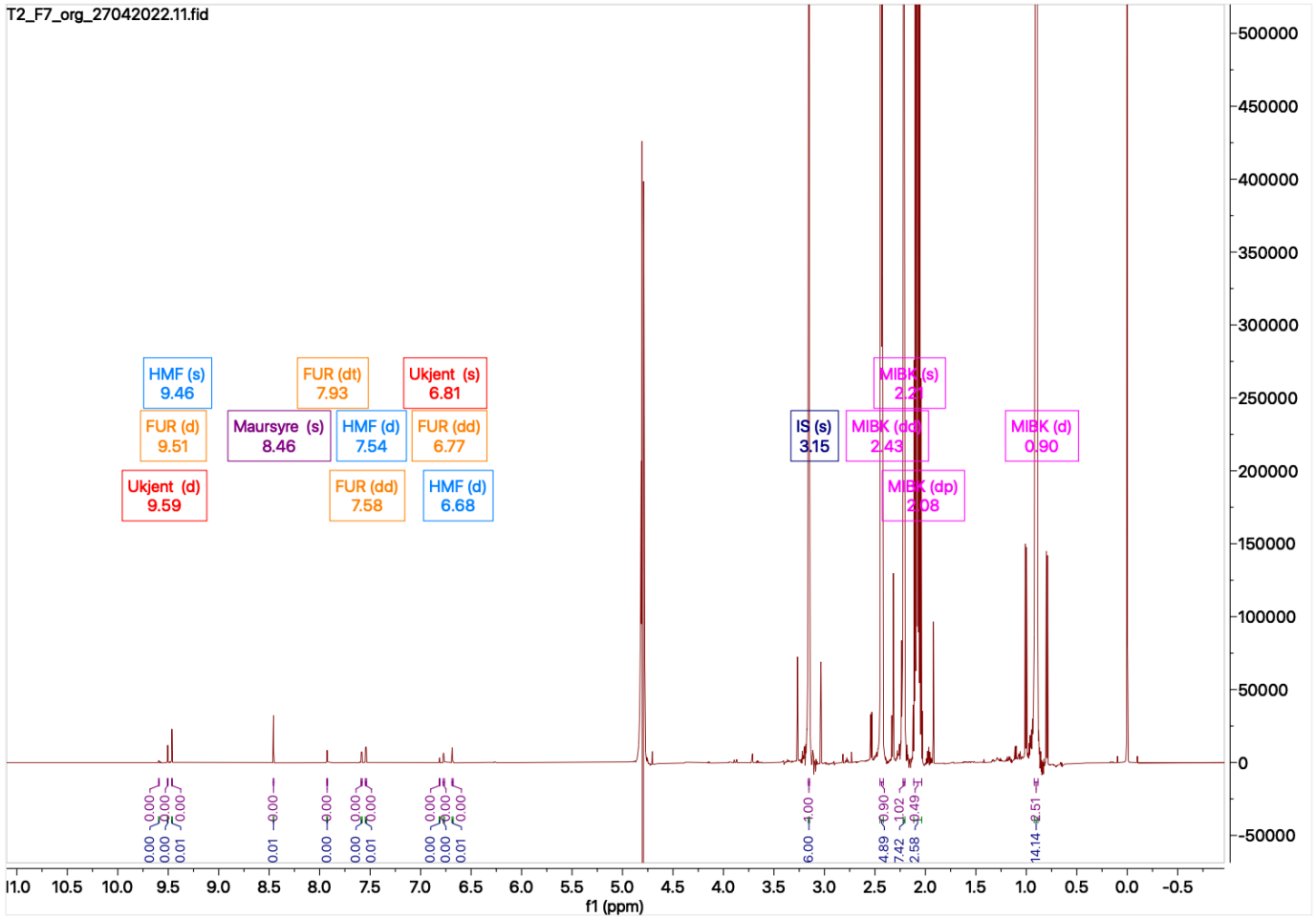


Figur B2-3: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 5 (Siktet, 6t, 0.1M)

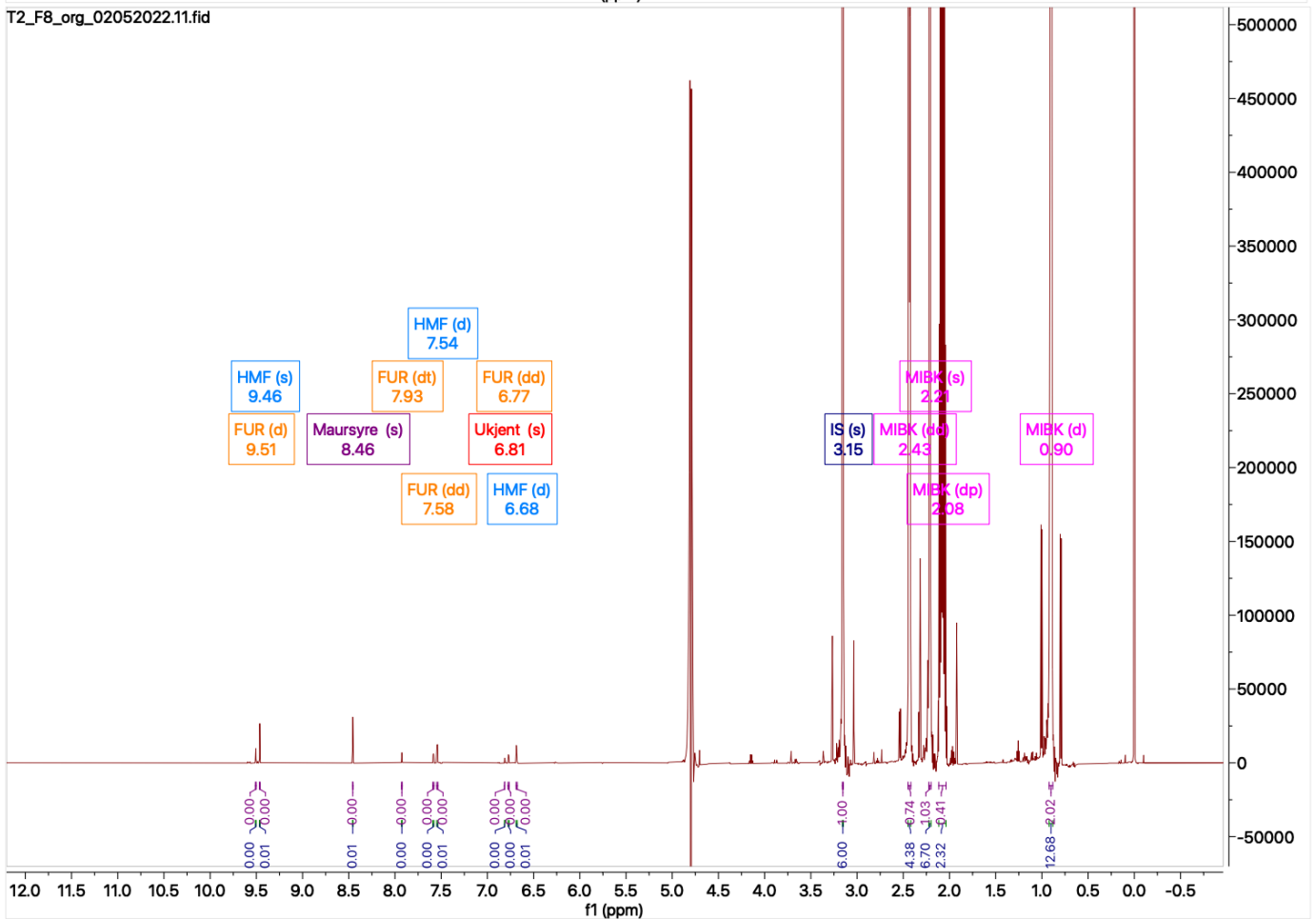
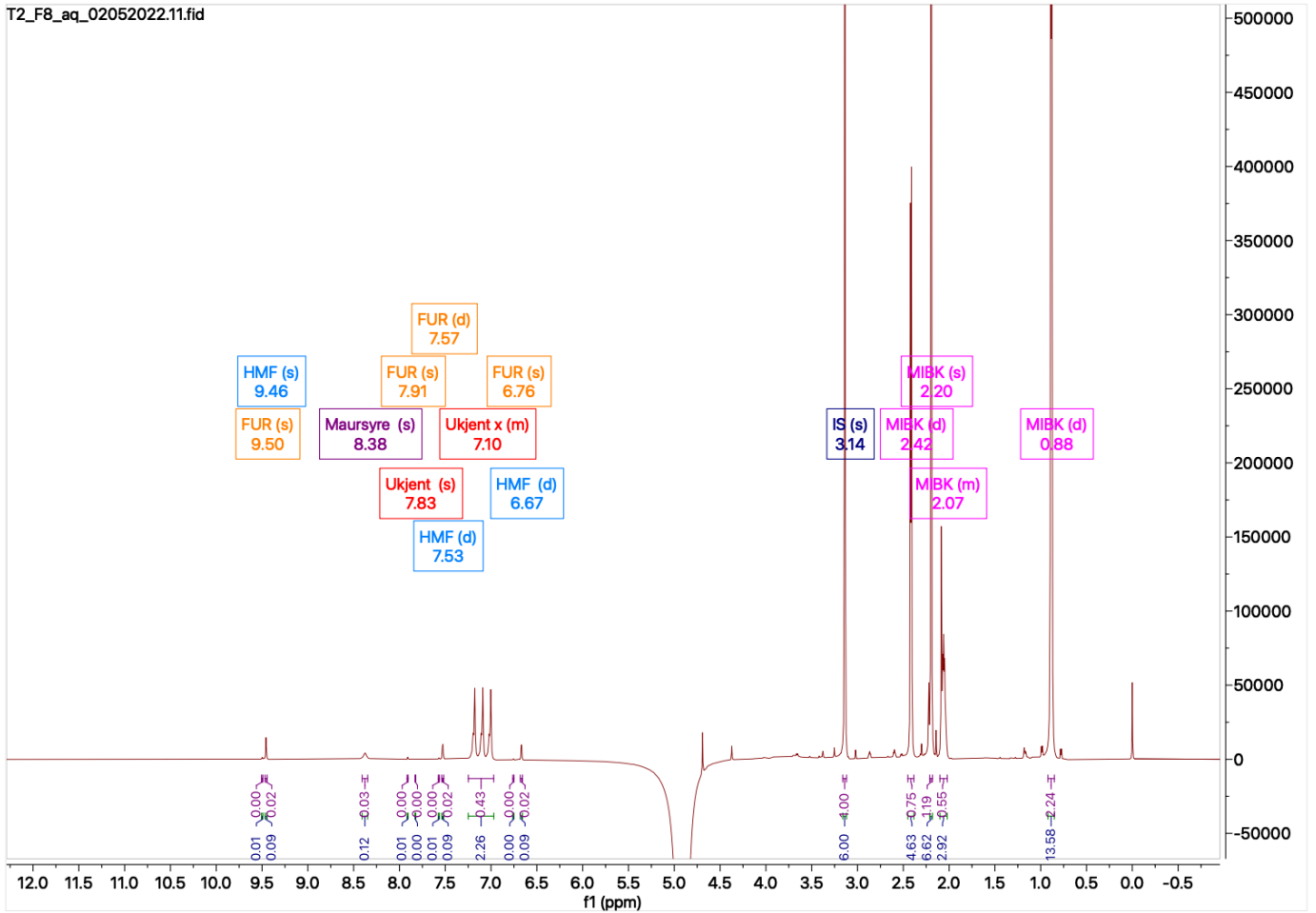


Figur B2-4: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 6 (Test1,6t,0.1M)

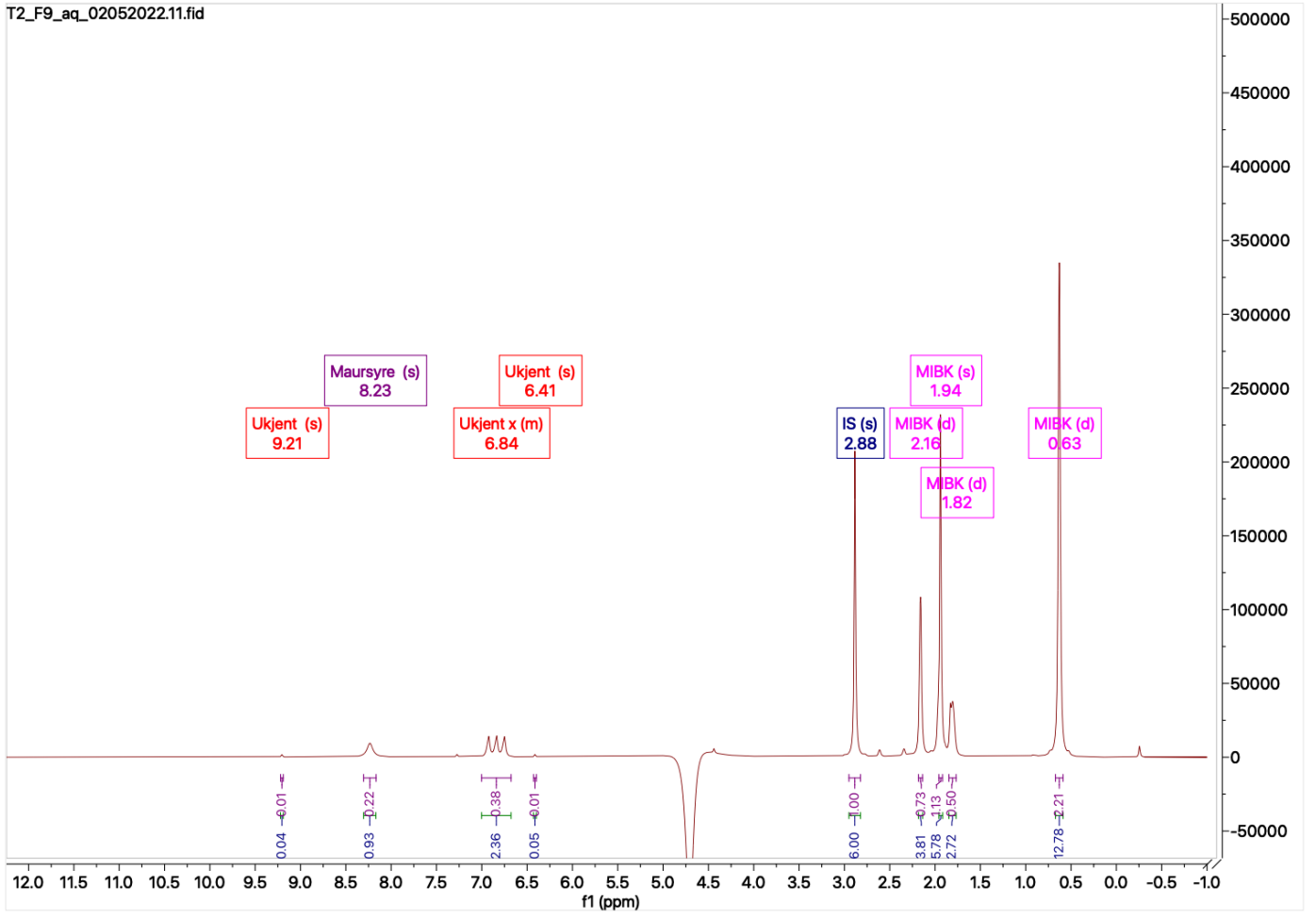


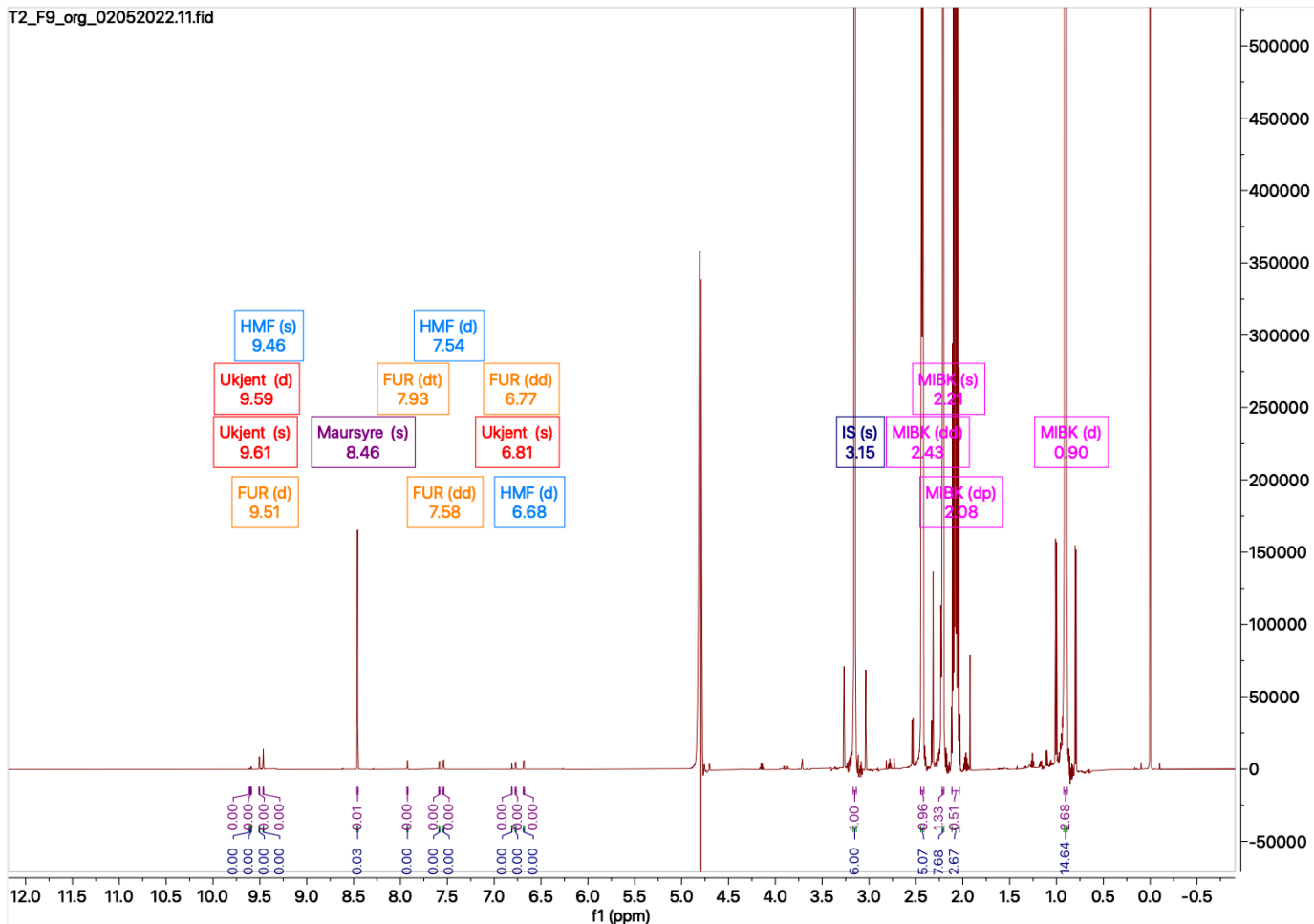


Figur B2-5: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 7 (Test0,6t,0.1M)

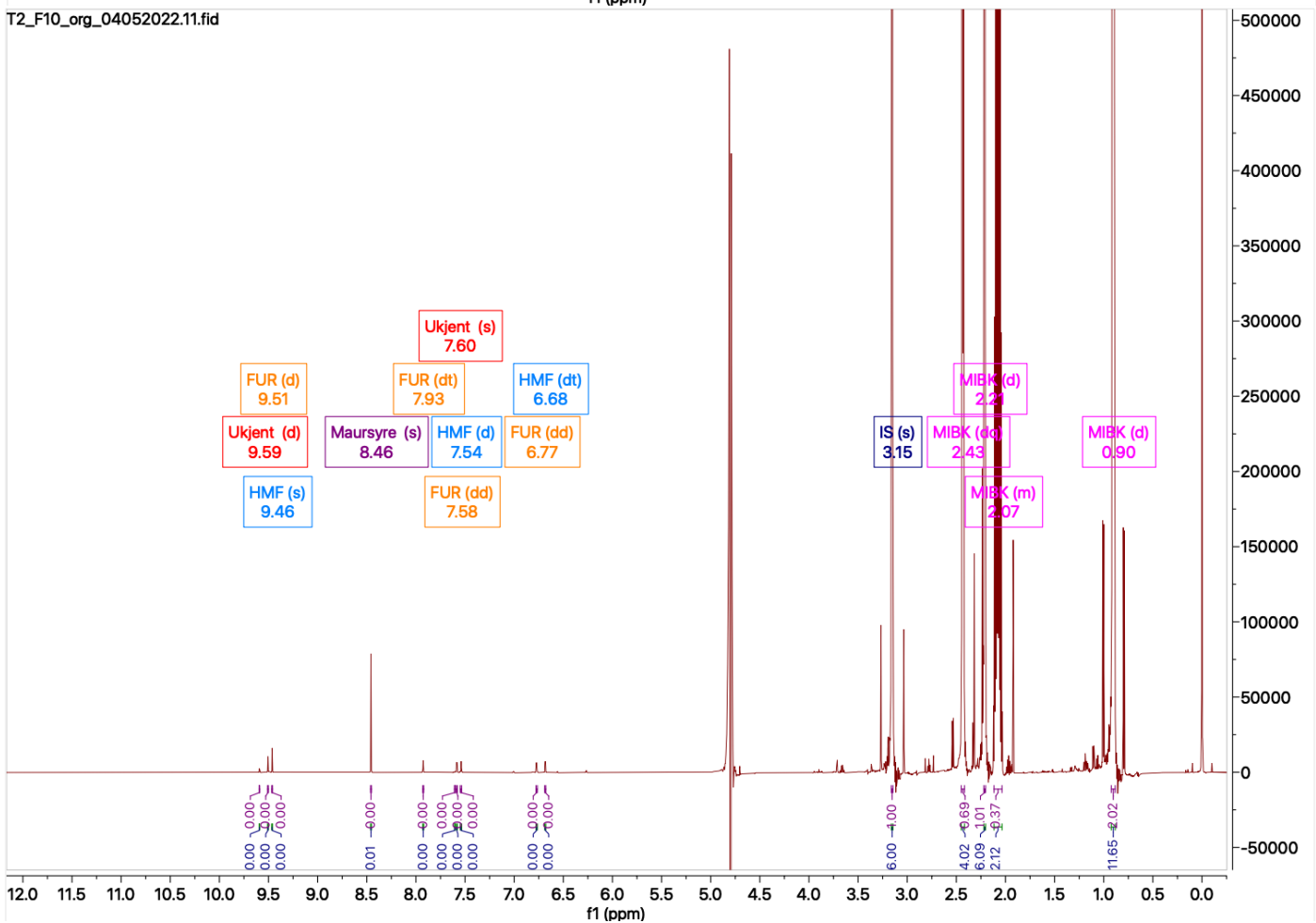
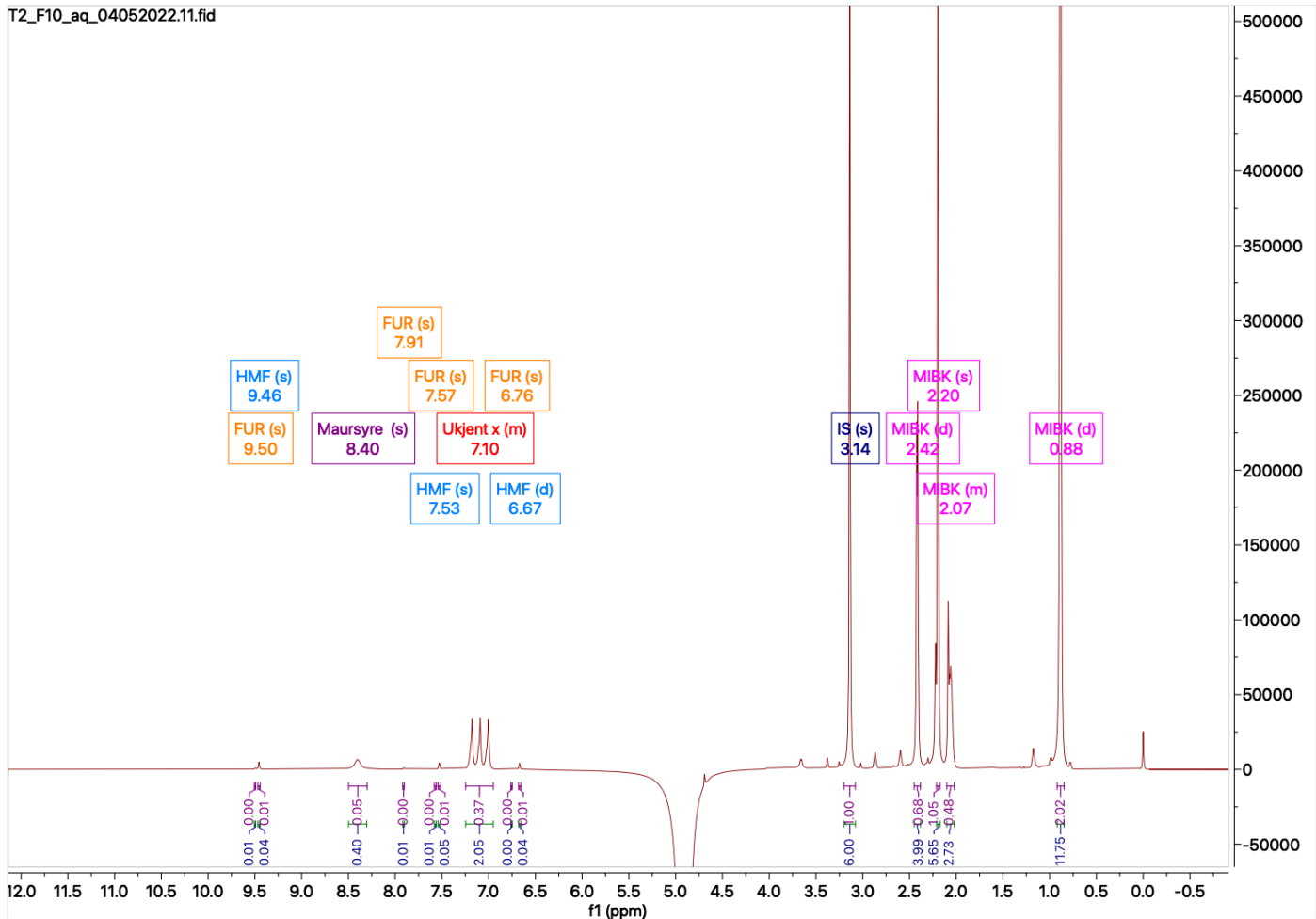


Figur B2-6: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 8 (Test5,6t,0.1M)

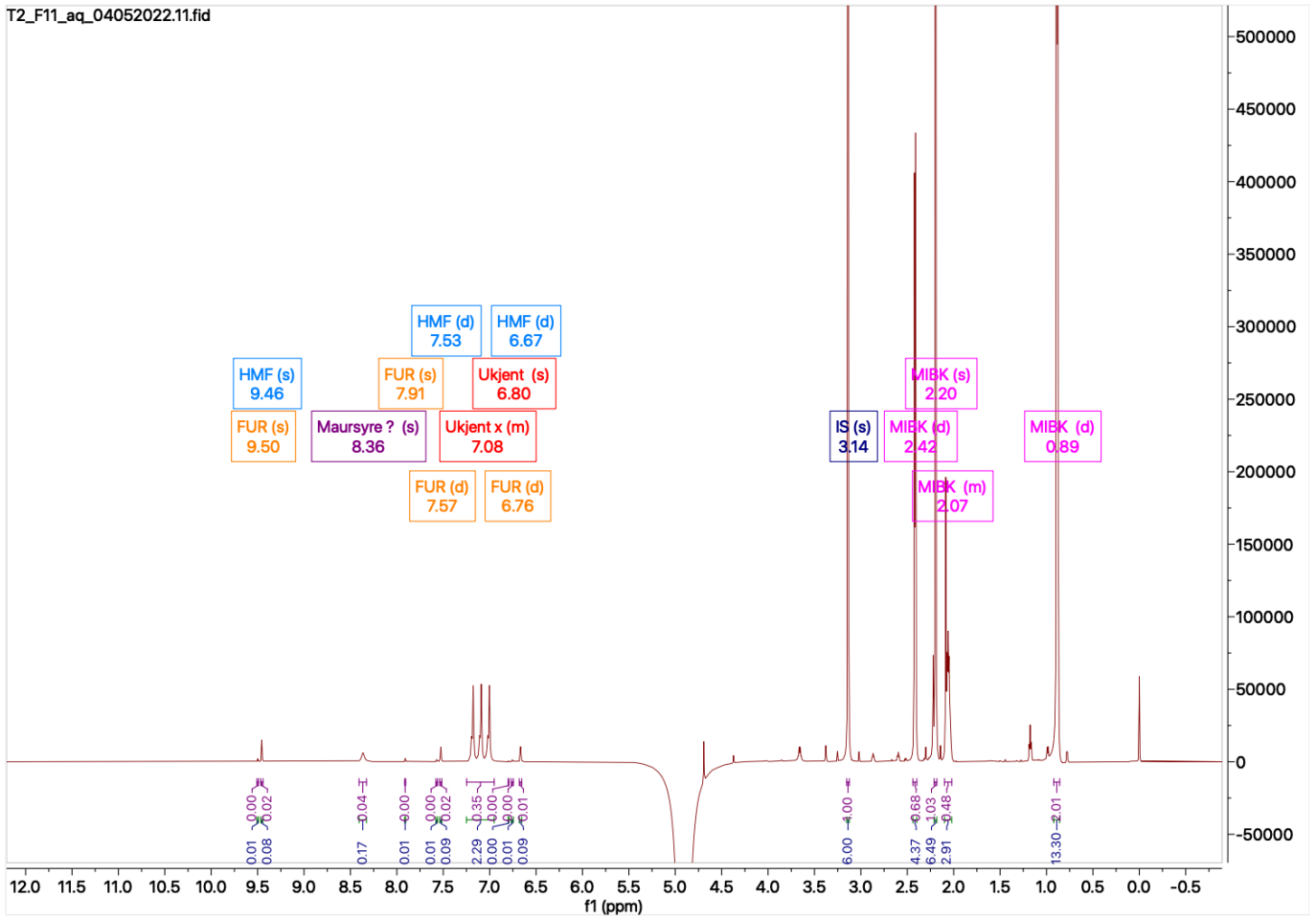


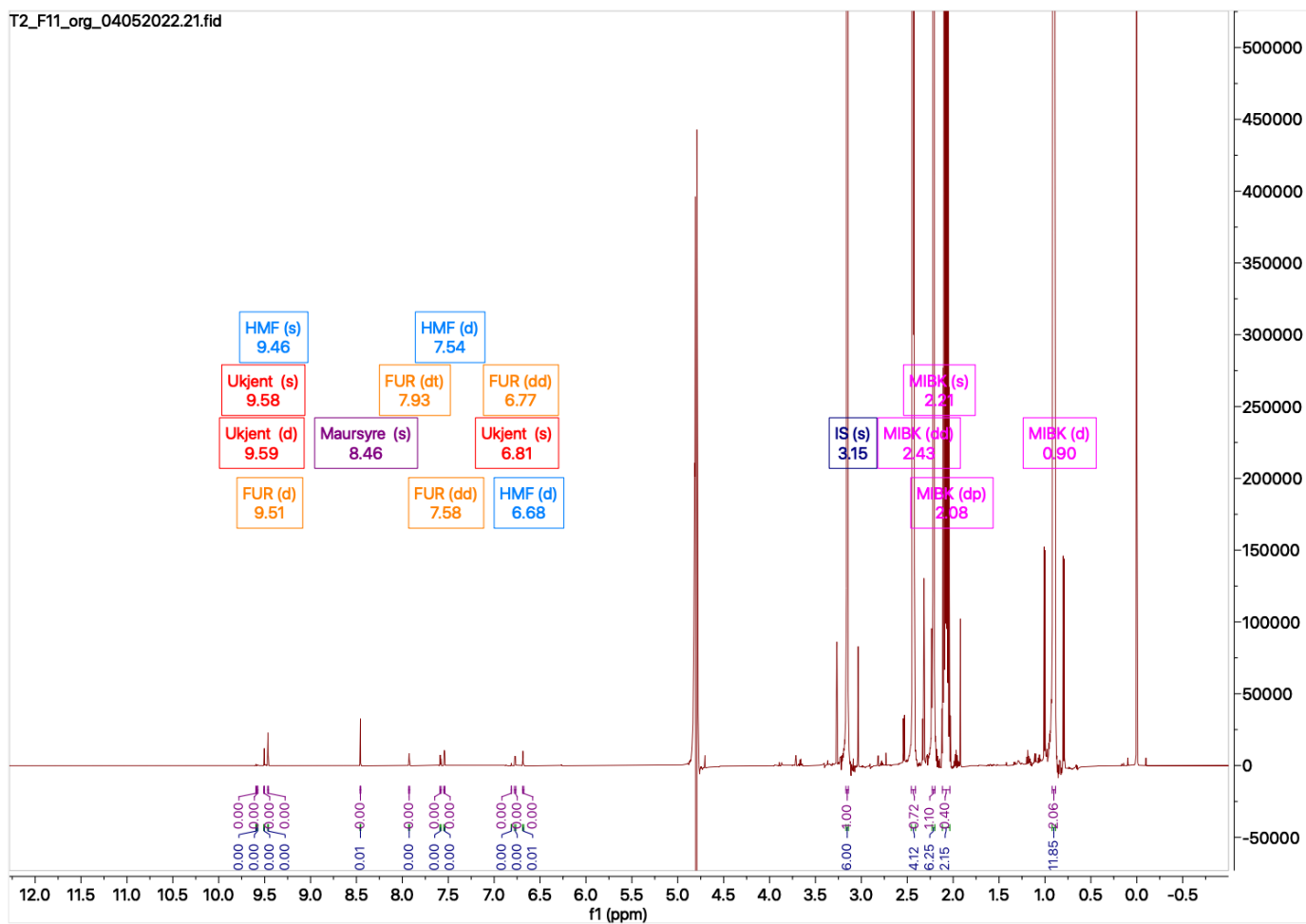


Figur B2-7: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 9 (Siktet, 6t, 0.5M)



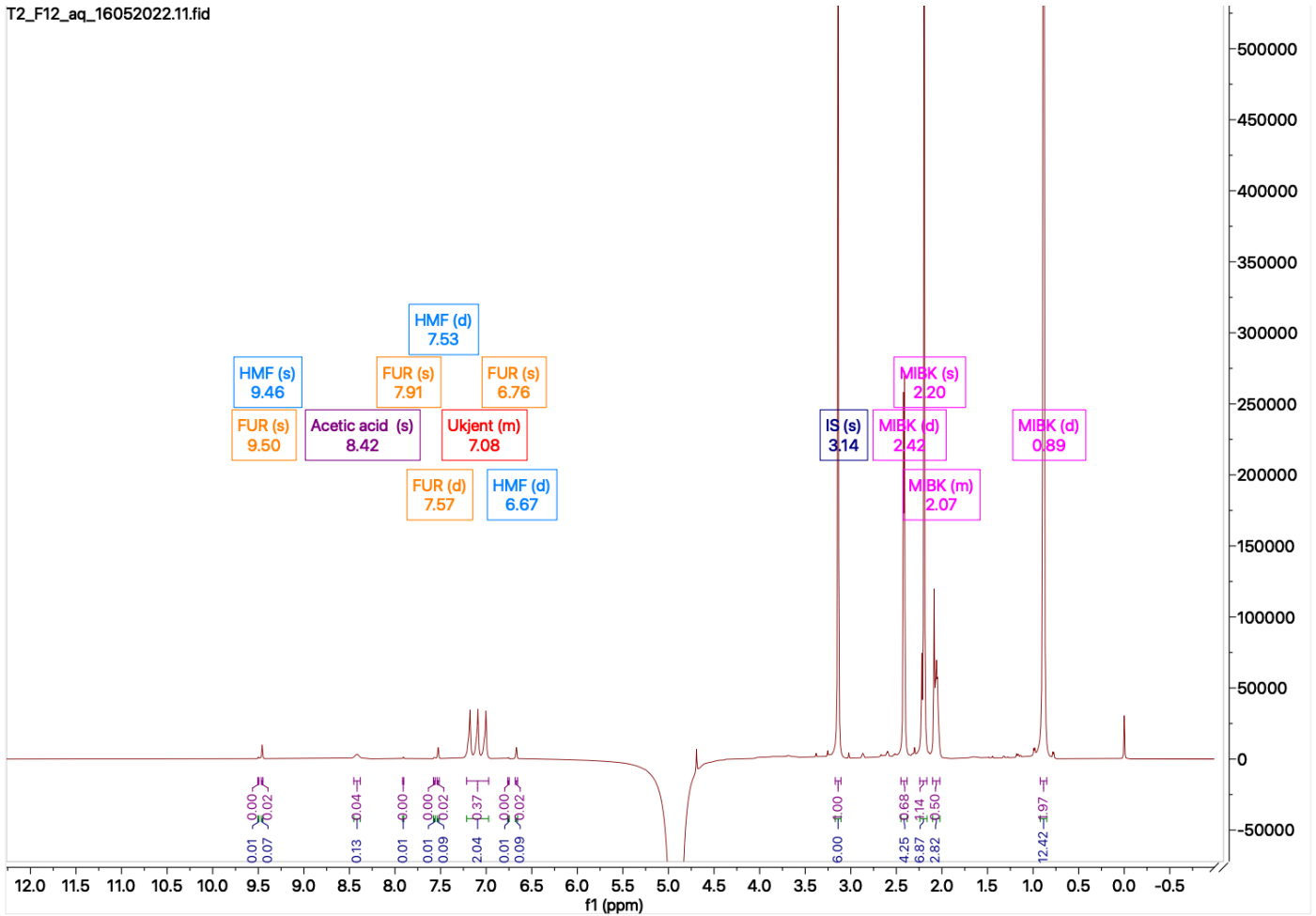
Figur B2-8: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 10 (IkkeSiktet, 24t, 0.1M)



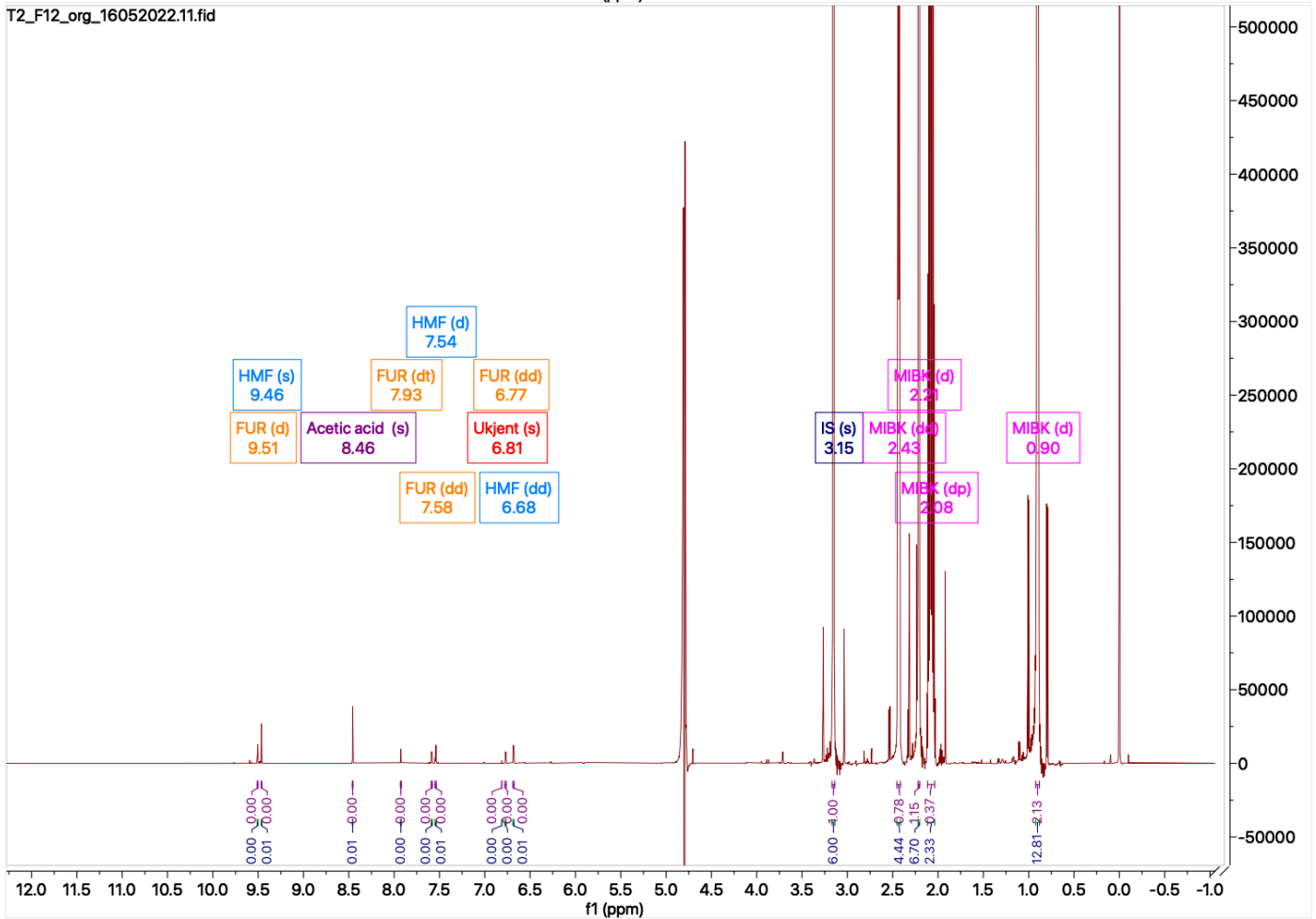


Figur B2-9: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 11 (IkkeSiktet,6t,0.1M.R)

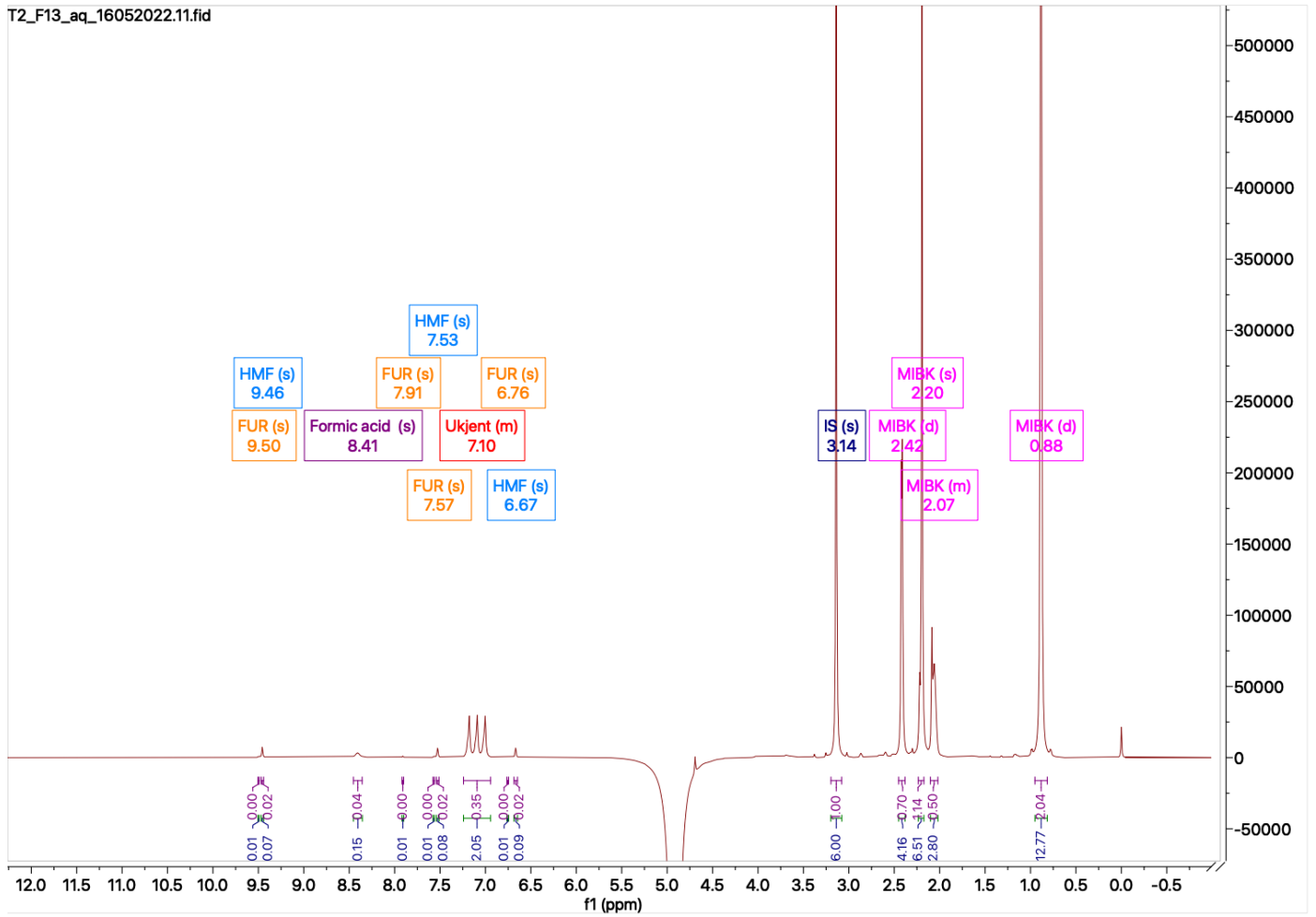
T2_F12_aq_16052022.11.fid

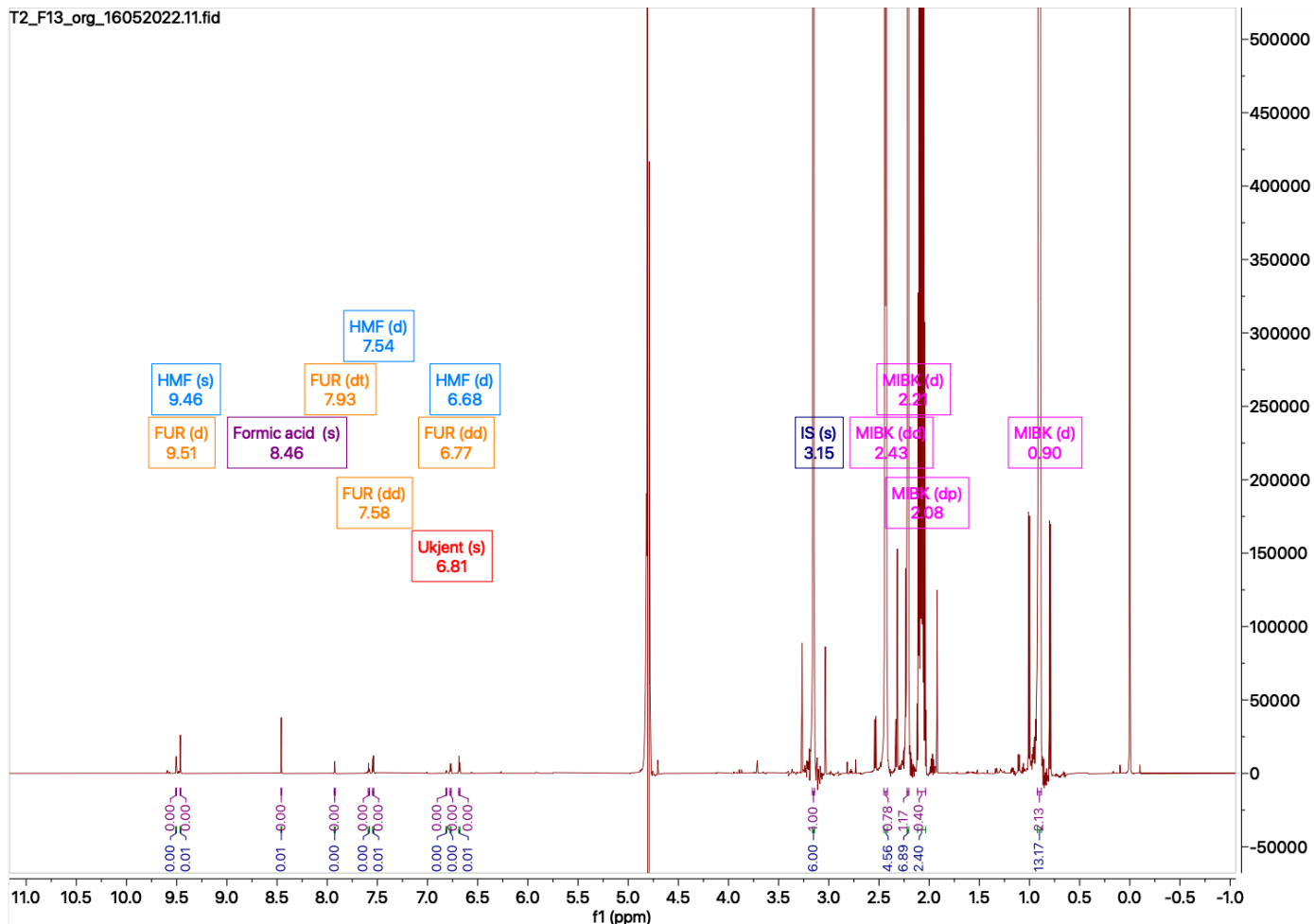


T2_F12_org_16052022.11.fid

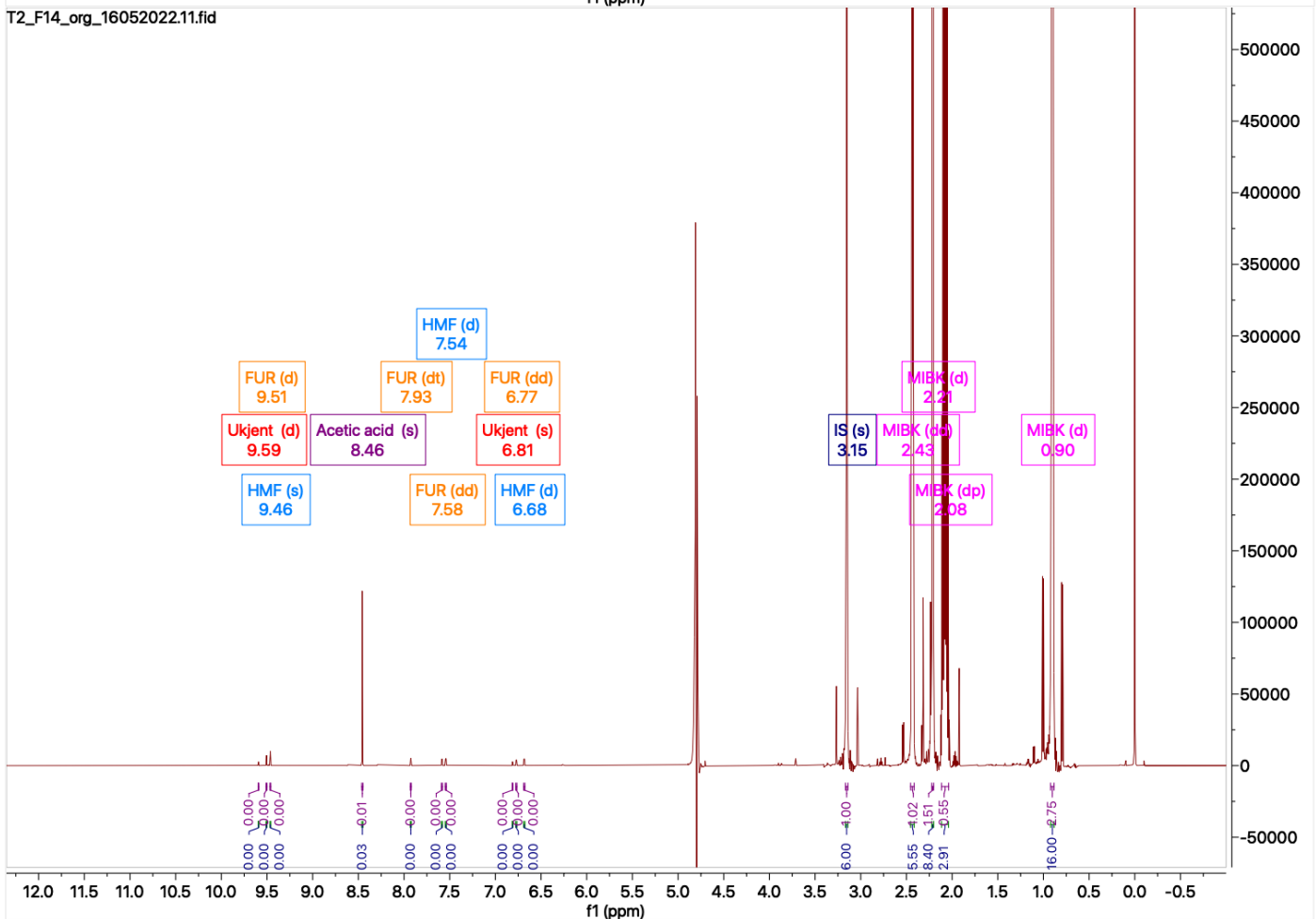
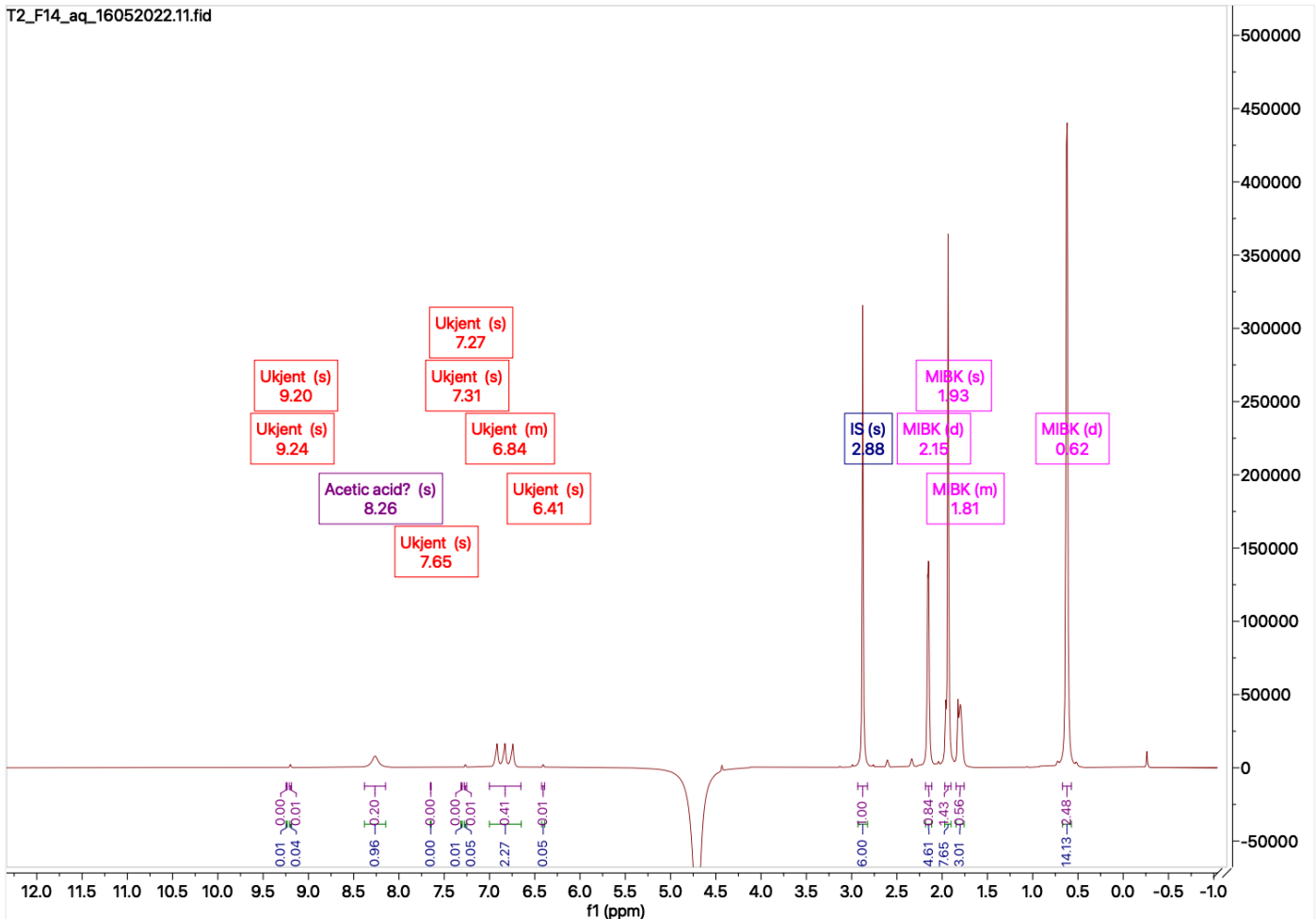


Figur B2-10: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 12 R (Bachelor, 6t, 0.1M.)





Figur B2-11: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 13 R (Bachelor, 6t, 0.1M.R)



Figur B2-12: Spektre av vannfase (øverst) og organisk fase (nederst) av forsøk 14 R (Siktet,6t,0.5M.R)

Vedlegg C – Trinn 3, HTL

C1 – Betingelser, innputt og utbytter for HTL

Tabell C1-1: Innveide mengder i reaktoren og reaksjonsbetingelser.

Forsøk (T3.temp.tid.parallell)	Temperatur (°C)	Tid (t)	Innveid tørr biomasse (g)	Innveid destillert vann (g)	Innveid maursyre(g)
T3.320.3.P1	320	3	1.00	4.01	1.24
T3.320.3.P2	320	3	1.00	4.00	1.23
T3.340.3.P1	340	3	1.00	4.01	1.22
T3.340.3.P2	340	3	1.00	3.97	1.25
T3.340.3.P3	340	3	1.01	3.99	1.22
T3.360.3.P1	360	3	1.01	4.01	1.22
T3.360.3.P2	360	3	1.00	4.00	1.23
T3.340.1.P1	340	1	1.02	3.98	1.22
T3.340.1.P2	340	1	1.02	4.01	1.25
T3.340.5.P1	340	5	1.02	4.01	1.23
T3.340.5.P2	340	5	1.03	3.95	1.23

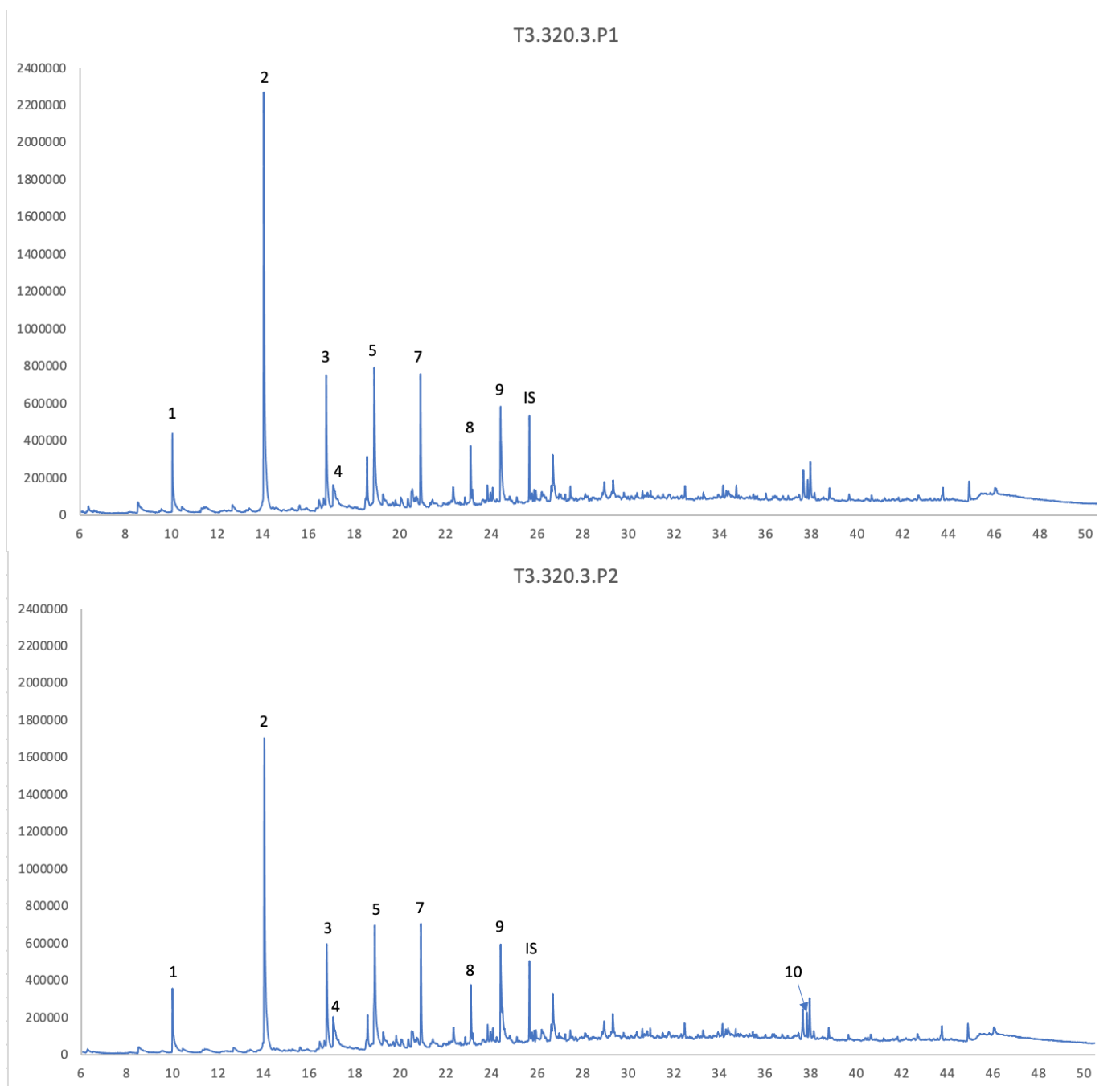
Tabell C1-2: Utbytter fra HTL.

Forsøk (T3.temp.tid.parallell)	Gass (g)	Vannfase (g)	Koks (g)	Olje (g)	Olje (%)
T3.320.3.P1	1.15	2.9388	0.1570	0.4880	46,4
T3.320.3.P2	1.16	2.6074	0.1431	0.4925	46,2
T3.340.3.P1	1.15	2.8720	0.2067	0.4636	48,8
T3.340.3.P2	1.18	1.7587	0.0618	0.4742	49,3
T3.340.3.P3	1.15	2.7734	-	0.4712	46,7
T3.360.3.P1	1.11	2.8565	-	0.4615	47,0
T3.360.3.P2	1.21	2.8126	0.1364	0.5072	50,7
T3.340.1.P1	1.15	2.7274	0.2895	0.4295	42,1
T3.340.1.P2	1.14	2.7104	0.2655	0.4186	41,0
T3.340.5.P1	1.17	2.4062	0.1189	0.5253	51,5
T3.340.5.P2	1.21	2.5038	0.1271	0.5460	53,0

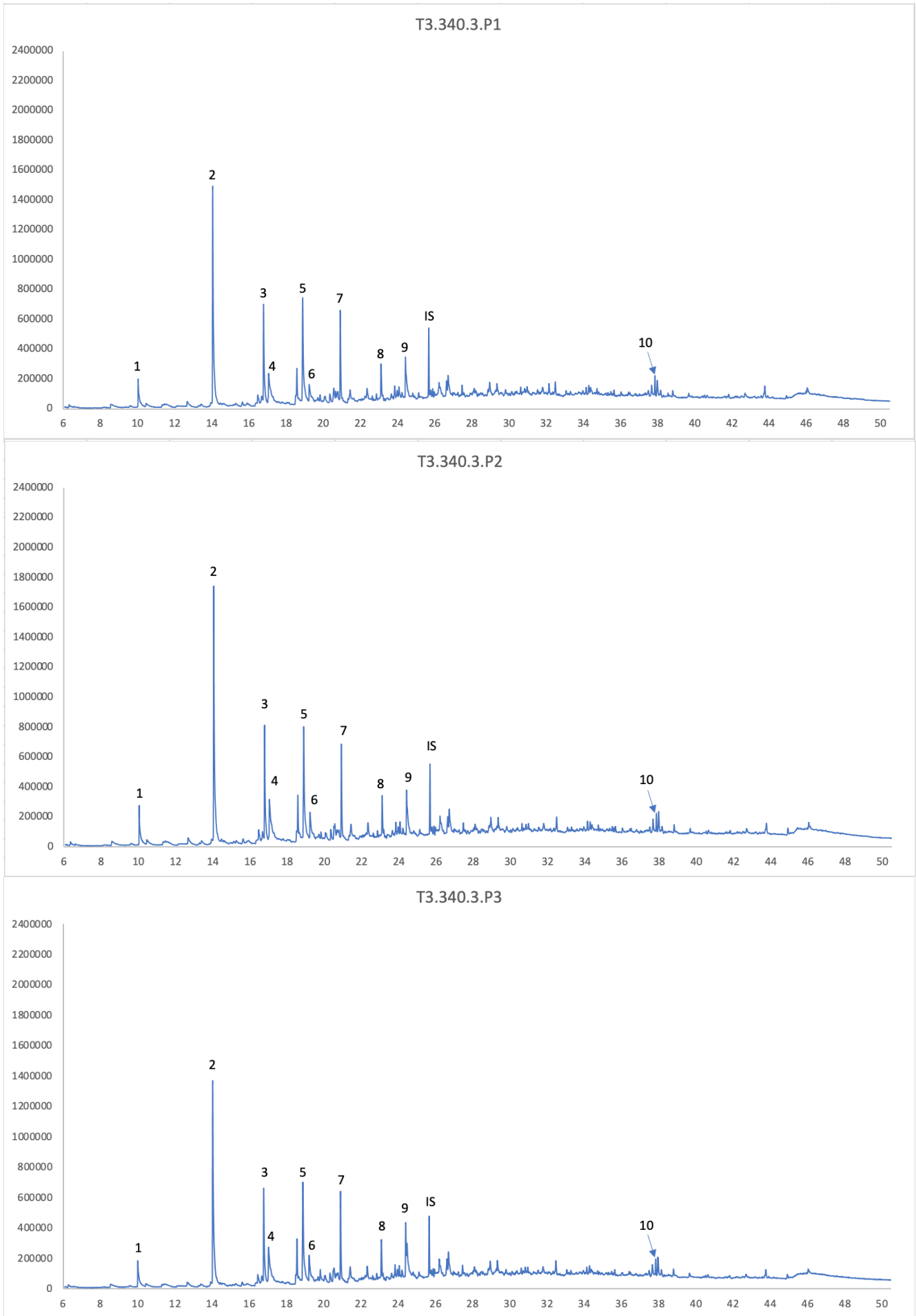
Formel 2: Utregning av oljeutbytte.

$$\text{Oljeutbytte}(\%) = \frac{m_{\text{olje}}}{m_{\text{tørrstoffmengde}}} \cdot 100\%$$

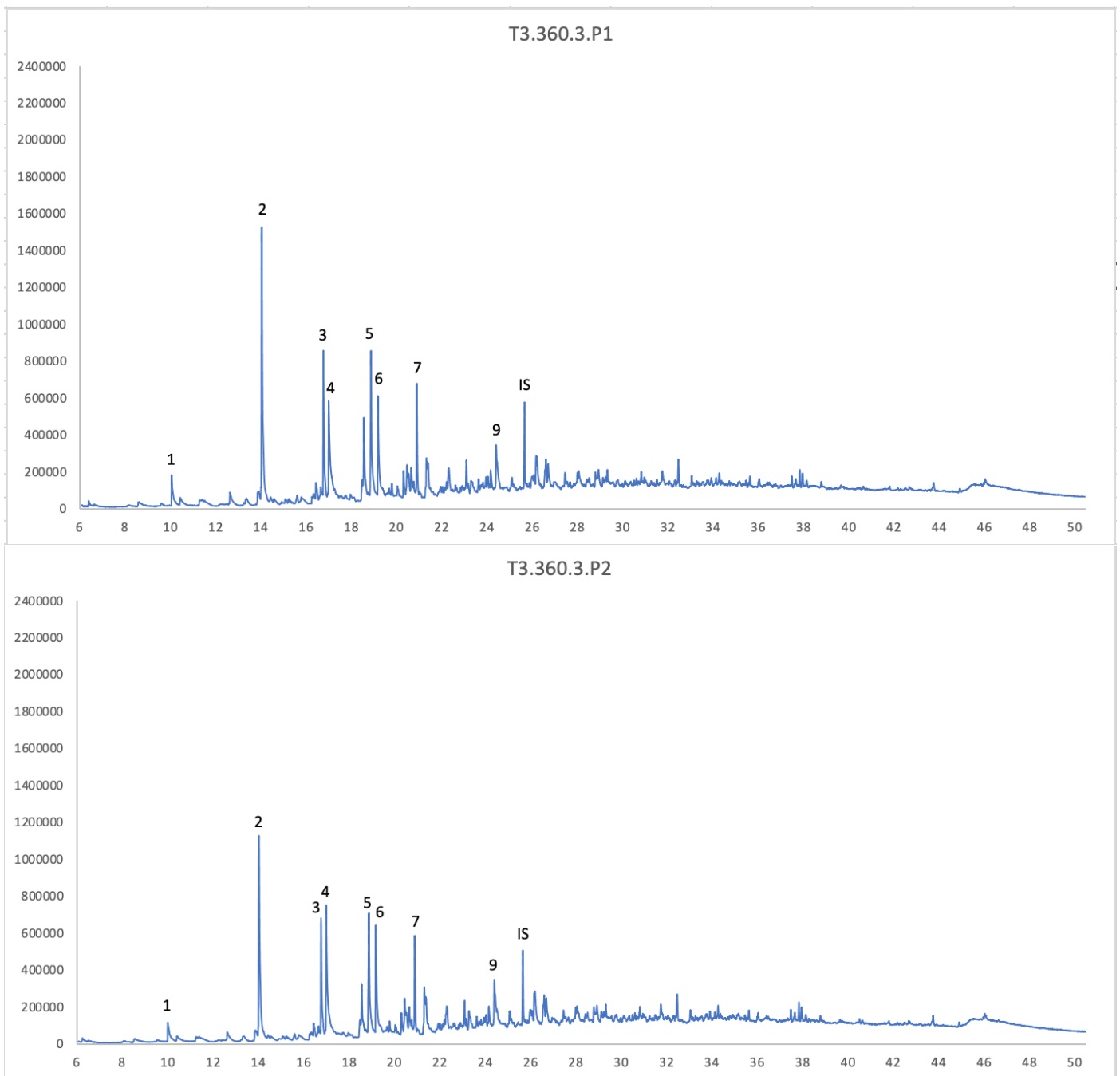
C2 – GC-MS kromatogrammer av oljene etter HTL



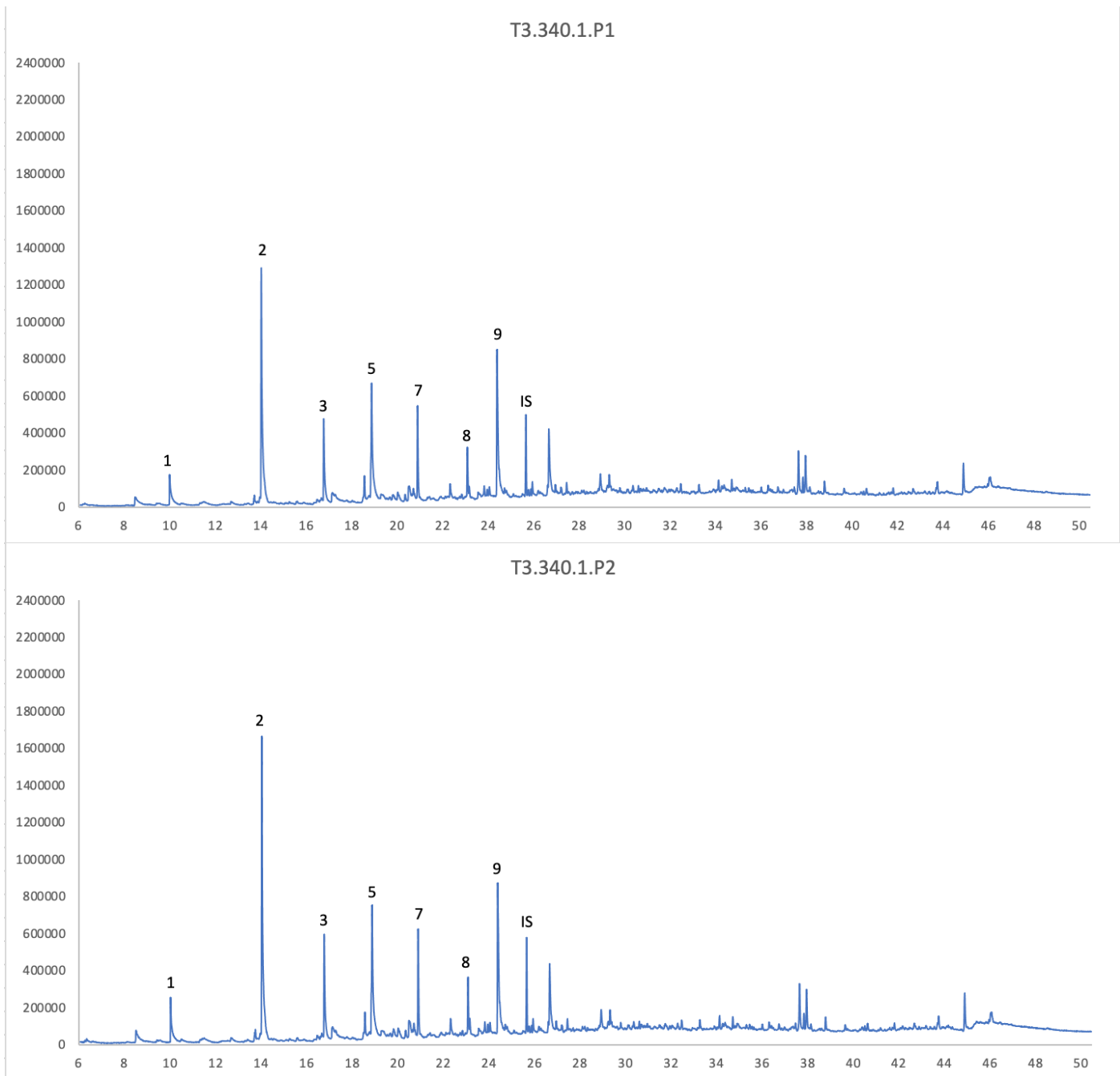
Figur C2-1: GC-MS kromatogram av prøven T3.320.3, to paralleller.



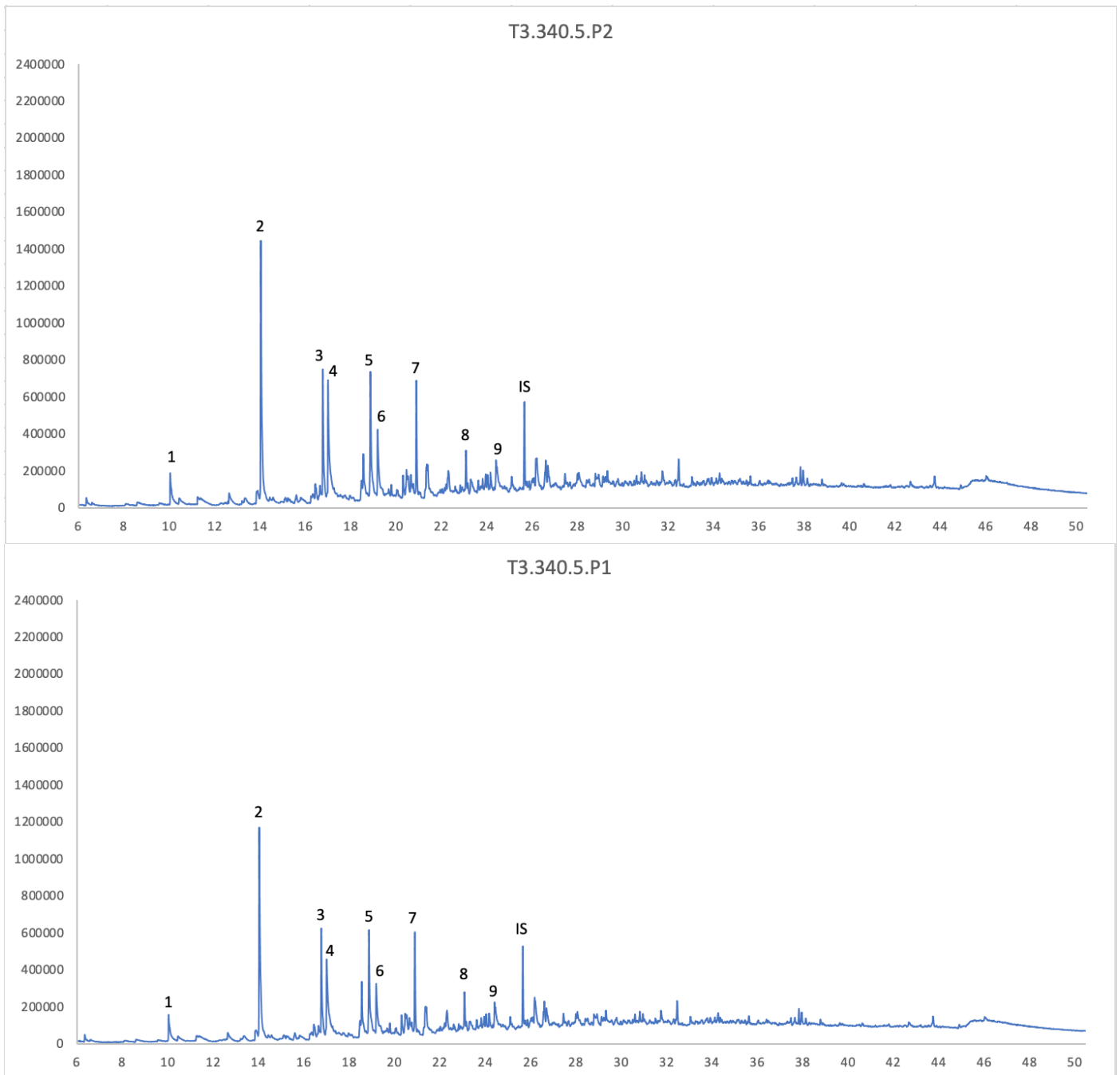
Figur C2-2: GC-MS kromatogram av prøven T3.340.3, tre paralleller.



Figur C2-3: GC-MS kromatogram av prøven T3.360.3, to paralleller.



Figur C2-4: GC-MS kromatogram av prøven T3.340.1, to paralleller



Figur C2-5: GC-MS kromatogram av prøven T3.340.5, to paralleller.

C3 – Data fra bacheloroppgaven for sammenligning av resultater.

Tabell C3-1: Reaksjonsbetingelser og innputt i HTL-konverteringen samt beregnet tørrstoffmengder brukt i reaksjonen.

Forsøk nr	Temperatur (°C)	Innveid råmateriale (g)	Innveid destillert vann (g)	Innveid maursyre (g)	Beregnet tørrstoffmengde av råmateriale (g)
6	280	5.02	1.98	1.21	2.80
7	300	5.00	1.98	1.20	2.78
1	320	5.00	2.00	1.21	2.78
2	340	5.02	2.00	1.20	2.80
3	360	4.99	1.98	1.20	2.78
4	380	5.02	2.00	1.21	2.80
5	400	5.01	1.98	1.21	2.79
8	340 R ₁	5.01	1.98	1.22	2.79
9	340 R ₂	5.02	1.98	1.21	2.80
10	320 R ₃	5.01	1.99	1.21	2.79

Tabell C3-2: Reaksjonsbetingelser og utbytter fra HTL.

Forsøk nr	Temperatur (°C)	Gassfase (g)	Vannfase (g)	Koks (g)	Oljefase (g)	Oljeutbytte (%)
7	280	1.31	2.1658	1.3402	0.2600	9.3
6	300	1.24	2.1198	1.6281	0.5309	19.1
1	320	1.34	1.9309	1.1506	0.7010	25.2
2	340	1.46	2.4020	0.9862	0.7070	25.7
3	360	1.50	3.0181	0.9900	0.6548	23.6
4	380	1.55	3.0591	0.9890	0.5462	19.5
5	400	1.62	2.9336	0.9734	0.6208	22.2
8	340 R ₁	1.45	2.3629	0.9544	0.8269	29.6
9	340 R ₂	1.45	2.6107	0.9959	0.8432	30.2
10	320 R ₃	1.40	2.0482	1.1177	0.7528	27.0

C4 – Resultater av elementanalyse

Tabell C4-1: Resultater fra elementanalyse for oljene fra HTL og biomassen brukt i HTL.

Forsøk	Parallell	Masse %				Mol/100g				H/C	O/C	Gjennomsnitt	
		N	C	H	O	N	C	H	O			H/C	O/C
T3.320.3.P1	1	0.463693	70.900597	6.143721	22.491989	0.03310509	5.90311947	6.09592892	1.40583718	1.0326623	0.23815157	1.0840	0.2352
T3.320.3.P1	2	0.489738	70.838814	6.748147	21.923301	0.03496455	5.89797547	6.69565308	1.37029196	1.135246	0.2323326		
T3.320.3.P2	1	0.459089	70.806808	6.025304	22.708799	0.03277639	5.89531068	5.97843308	1.41938865	1.01409975	0.24076571	1.1437	0.2292
T3.320.3.P2	2	0.564556	71.186897	7.6054	20.643147	0.04030614	5.92695655	7.5462375	1.29027733	1.27320615	0.21769644		
T3.360.3.P1	1	0.539582	74.057365	6.697234	18.705819	0.03852314	6.16594911	6.64513613	1.16918676	1.07771505	0.18961992	1.1359	0.1872
T3.360.3.P1	2	0.586208	73.840164	7.39826	18.175368	0.04185197	6.14786515	7.34070884	1.1360315	1.19402568	0.18478471		
T3.360.3.P2	1	0.51183	73.634499	6.414419	19.439252	0.0365418	6.13074167	6.36452115	1.21502919	1.03813233	0.19818633	1.0783	0.1946
T3.360.3.P2	2	0.54844	73.756538	6.922832	18.77219	0.03915555	6.14090253	6.8689792	1.17333521	1.11856184	0.19106885		
T3.340.3.P1	1	0.433672	72.652496	6.658974	20.254858	0.03096175	6.04898099	6.60717376	1.26600775	1.09227881	0.20929273	1.1909	0.2023
T3.340.3.P1	2	0.62777	72.620605	7.858281	18.893344	0.04481927	6.04632578	7.79715133	1.18090781	1.28956851	0.19530999		
T3.340.3.P2	1	0.689825	72.910477	8.427218	17.97248	0.04924964	6.07046026	8.36166257	1.12335021	1.37743469	0.1850519	1.2184	0.1986
T3.340.3.P2	2	0.485025	72.562881	6.450824	20.50127	0.03462807	6.04151973	6.40064296	1.28140946	1.05944253	0.21210052		
T3.340.3.P3	1	0.571632	72.34465	7.146726	19.936992	0.04081133	6.02335001	7.09113153	1.24613988	1.1772737	0.20688485	1.1732	0.2053
T3.340.3.P3	2	0.573077	72.598419	7.121605	19.706899	0.04091449	6.04447859	7.06620595	1.23175817	1.16903482	0.20378237		
T3.340.1.P1	1	0.494605	69.188545	6.587785	23.729065	0.03531203	5.76057557	6.53653854	1.48315926	1.13470233	0.2574672	1.1199	0.2571
T3.340.1.P1	2	0.470876	69.367439	6.432529	23.729156	0.03361791	5.77547012	6.38249028	1.48316495	1.10510316	0.25680419		
T3.340.1.P2	1	0.407025	69.820061	6.353789	23.419125	0.02905931	5.81315502	6.3043628	1.4637868	1.08449934	0.25180591	1.1974	0.2520
T3.340.1.P2	2	0.554613	68.777206	7.561876	23.106305	0.03959626	5.72632786	7.50305207	1.44423433	1.31027288	0.25220951		
T3.340.5.P1	1	0.474845	73.419357	6.1656	19.940198	0.03390128	6.11282914	6.11763772	1.24634027	1.00078664	0.20388927	1.0856	0.1960
T3.340.5.P1	2	0.574578	73.720375	7.239821	18.465226	0.04102165	6.13789163	7.18350234	1.15414876	1.1703534	0.18803668		
T3.340.5.P2	1	0.425929	73.512299	6.265635	19.796137	0.03040895	6.12056741	6.21689455	1.2373359	1.01573827	0.20216032	1.0694	0.1994
T3.340.5.P2	2	0.53535	73.34082	6.911134	19.212696	0.03822099	6.10629022	6.8573722	1.20086855	1.12300136	0.1966609		
Biomasse	1	-0.073933	51.540329	6.943679	41.589925	-0.0052784	4.2912011	6.88966403	2.59953278	1.60553278	0.60578209	1.5588	0.6104

Biomasse	2	-0.077407	51.425697	6.525325	42.126385	-0.0055264	4.28165694	6.47456441	2.63306363	1.51216328	0.61496371		
----------	---	-----------	-----------	----------	-----------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	--	--

Tabell C4-1: Resultater fra elementanalyse for koksene fra HTL.

Forsøk	Parallell	Masse %				Mol/100g				H/C	O/C	Gjennomsnitt	
		N	C	H	O	N	C	H	O			H/C	O/C
T3.320.3.P1	1	-0.158605	66.528229	5.844872	27.785504	-0.0113235	5.53908007	5.79940467	1.73670254	1.0469978	0.31353628	1.1429	0.3080
T3.320.3.P1	2	-0.142563	66.462708	6.908512	26.771343	-0.0101782	5.53362485	6.8547706	1.67331352	1.2387487	0.30239013		
T3.320.3.P2	1	-0.164077	71.226524	5.724928	23.212625	-0.0117142	5.93025586	5.68039371	1.45087974	0.95786655	0.24465719	0.9102	0.2545
T3.320.3.P2	2	-0.166354	70.311455	5.089313	24.765586	-0.0118767	5.85406804	5.04972317	1.54794587	0.8626007	0.26442225		
T3.360.3.P1	1	-0.157696	68.639557	7.201517	24.316622	-0.0112586	5.71486733	7.14549631	1.51988387	1.25033459	0.26595261	1.2360	0.2629
T3.360.3.P1	2	-0.156719	69.139626	7.087796	23.929297	-0.0111889	5.75650262	7.03265995	1.49567454	1.2216897	0.25982348		
T3.360.3.P2	1	-0.180471	67.275772	5.512159	27.39254	-0.0128846	5.60131982	5.46927985	1.71214076	0.97642699	0.30566738	1.0369	0.2945
T3.360.3.P2	2	-0.181365	68.177597	6.277925	25.725843	-0.0129484	5.67640496	6.22908894	1.60796569	1.09736514	0.28327184		
T3.340.3.P1	1	-0.156451	63.208607	6.29218	30.655664	-0.0111697	5.26269135	6.24323305	1.91609876	1.18631944	0.36409104	1.1530	0.3666
T3.340.3.P1	2	-0.164263	63.174068	5.935389	31.054806	-0.0117275	5.25981566	5.88921753	1.94104669	1.11966234	0.36903322		
T3.340.3.P2	1	-0.187038	67.913269	5.893169	26.3806	-0.0133535	5.65439725	5.84732596	1.64889056	1.03412012	0.29161208	0.9814	0.2837
T3.340.3.P2	2	-0.198553	69.325493	5.402148	25.470912	-0.0141756	5.77197774	5.36012462	1.5920315	0.9286461	0.2758208		
T3.340.3.P3	1	-0.182453	70.133629	5.705057	24.343767	-0.0130261	5.83926241	5.66067729	1.52158054	0.96941649	0.26057752	1.0133	0.2485
T3.340.3.P3	2	-0.188344	71.370804	6.331379	22.486161	-0.0134467	5.94226848	6.28212712	1.4054729	1.05719342	0.23652127		
T3.340.1.P1	1	-0.145687	67.057808	5.972083	27.115796	-0.0104012	5.58317234	5.92562609	1.69484318	1.06133677	0.30356276	0.9642	0.3185
T3.340.1.P1	2	-0.148202	66.021553	4.803539	29.32311	-0.0105808	5.49689469	4.76617221	1.83280893	0.86706631	0.33342624		
T3.340.1.P2	1	-0.153084	66.367104	6.750403	27.035577	-0.0109293	5.52566495	6.69789153	1.68982918	1.21214218	0.30581463	1.0217	0.3082
T3.340.1.P2	2	-0.13032	67.497414	4.708058	27.924848	-0.0093041	5.61977354	4.67143396	1.74541209	0.8312495	0.31058406		
T3.340.5.P1	1	-0.171528	63.579548	5.471675	31.120305	-0.0122461	5.29357556	5.42911077	1.94514063	1.02560372	0.36745308	1.0812	0.3608
T3.340.5.P1	2	-0.174586	63.919193	6.097231	30.158162	-0.0124645	5.3218541	6.04980056	1.88500294	1.13678437	0.35420042		
T3.340.5.P2	1	-0.140624	61.982185	5.817542	32.340897	-0.0100398	5.16058057	5.77228727	2.0214324	1.11853447	0.39170639	1.1336	0.3886
T3.340.5.P2	2	-0.175451	62.224514	5.997117	31.95382	-0.0125262	5.18075666	5.95046535	1.99723858	1.14857071	0.38551098		

Tabell C4-2: Beregnede verdier for gjenvunnet karbon og energi og beregnede verdier for brennverdi (HHV) for olje og koks etter HTL.

Type	Forsøk	Gjenvunnet karbon (%)	Energigjenvinning (%)	Brennverdi/HHV (MJ/kg)
Olje	T3.320.3.P1	63.82	63.84	29.98
	T3.320.3.P2	63.64	64.73	30.54
	T3.360.3.P1	67.44	69.34	32.15
	T3.360.3.P2	72.60	73.45	31.53
	T3.340.3.P1	68.85	71.40	31.86
	T3.340.3.P2	69.58	72.72	32.15
	T3.340.3.P3	65.67	67.76	31.62
	T3.340.1.P1	56.66	56.80	29.37
	T3.340.1.P2	55.24	56.51	29.98
	T3.340.5.P1	73.59	74.55	31.52
	T3.340.5.P2	75.60	76.19	31.30
	Koks	T3.320.3.P1	26.70	26.46
T3.320.3.P2		0.00	0.00	28.44
T3.360.3.P1		20.80	21.38	29.95
T3.360.3.P2		18.83	18.24	27.76
T3.340.3.P1		0.00	0.00	26.06
T3.340.3.P2		8.24	7.90	27.82
T3.340.3.P3		18.56	18.14	29.25
T3.340.1.P1		36.68	34.62	26.56
T3.340.1.P2		33.84	32.51	27.19
T3.340.5.P1		14.43	13.85	25.87
T3.340.5.P2		14.89	14.34	25.31
Olje + koks		T3.320.3.P1	90.51	90.29
	T3.320.3.P2	63.64	64.73	
	T3.360.3.P1	88.24	90.72	
	T3.360.3.P2	91.43	91.69	
	T3.340.3.P1	68.85	71.40	
	T3.340.3.P2	77.82	80.62	
	T3.340.3.P3	84.23	85.90	
	T3.340.1.P1	93.35	91.43	
	T3.340.1.P2	89.08	89.02	

T3.340.5.P1	88.03	88.40
T3.340.5.P2	90.49	90.54

Combined extraction of furfural & HMF from sugars and phenols from lignin

Mariell M. Svåsand

Solmaz Ghoreishi

Tanja Barth

University of Bergen

Mariell.Svasand@student.uib.no

A three-step process for extraction of furfural, HMF and phenols to fully utilize residual biomass, in this case steam exploded shaving from wood, using acid hydrolysis, dehydration and hydrothermal liqefication.



Figure 1: Wood shavings before (left) and after (right) steam-explosion. The steam-exploded shavings (right) are used as feedstock in this project.

Step 1 - acid hydrolysis

The first step of the process is an acid hydrolysis for extracting the carbohydrates from the biomass. This is performed by boiling the biomass with an acid solution, in this case a 0,1M and 0,5M oxalic acid solution, on reflux for 6 hours and then filtering the biomass from the filtrate. Samples are collected during the 6 hours and after the final reaction time to investigate how much carbohydrates has been extracted.

The analysis used in this step is UV-vis and quantitative NMR (qNMR) as well as IR, NIR and elemental analysis to see the differences in the biomass before and after the reaction.



Figure 2: The setup of the acid hydrolysis

Step 2 - dehydration

The second step is a dehydration of the carbohydrates to furfural and HMF, which is conducted using the filtrate from step 1.

The filtrate, sulfamic acid, and methyl isobutyl ketone (MIBK) is added to a 20mL Parr reactor where the closed reactor is lowered into an oil bath of 200°C for 90 minutes. The reactor is then lowered into an ice bath for quenching the reaction and the aqueous and organic phases are separated.

The two phases are analyzed using qNMR.



Figure 3: Left: Closed 20mL Parr reactor used in stage 2. Right: Phase separation of the aqueous and organic phase after reaction.

Results

The results from step 2 (figure 4) shows the yields of furfural and HMF from sugars to be 43-84% on different batches of steam-exploded biomass. This indicates a good opportunity and that the process can be further optimized for higher yields.

The low abundance of furfural and HMF in some experiments are due to the compounds polymerizing to humins witch could be seen as small particles in the phase-separation of aqueous and organic phase (figure 3)

From the qNMR results from stage 1 and 2 one can see that all the carbohydrates are converted in stage 2 (figure 5)

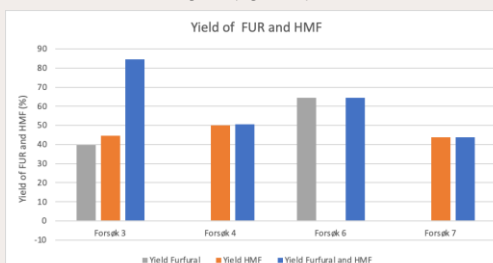


Figure 4: Yield of furfural (FUR) and HMF based on the amount of sugar in the filtrate from step 1. The calculations are based on the mM concentration of FUR, HMF and sugar



Figure 5: qNMR result after stage 1 (left) and after stage 2 (right) showing that all the sugar/carbohydrates (green) are converted in stage 2.

Step 3 - hydrothermal liqefaction

The third step is a hydrothermal liqefaction of the residual biomass from step 1 to produce phenols from lignin.

This will be conducted using an 25mL Parr reactor containing the residual biomass, formic acid and water where the closed reactor is placed in an oven of 320 and 350°C for three hours. After the reaction there are four phases; gas, oil, aqueous and solid. The gas will be ventilated out and the three remaining phases are separated.



Figure 6: Closed 25mL Parr reactor used in stage 3

The different phases will be analyzed using GC-MS, elemental analysis and qNMR.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank ArbaOne for providing the biomass used in this thesis and Joakim Molnes, Anne G. Frøystein, Inger Johanne Fjellanger, Egil Nodland, Jarl Underhaug, Jose Carlos Reyes Guerrero, Kristoffer Herdlevær and Stian Hegdahl for training and help in the analysis.

References

Lohre, C., J. Underhaug, R. Brusletto and T. Barth (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.

UNIVERSITY OF BERGEN



