



FINAL REPORT

Networking with Nature

Josefin Ahlqvist, Lunds University

**RE:
SOURCE**

Slutrapport för projekt:

Networking With Nature

Engelsk titel: Networking With Nature

Projektperiod: 230915-240915

Datum: 241029

Projektnummer: P2023-00383

Diarienummer:

Projektledare: Josefin Ahlqvist

Organisation: Lund University

Adress: Samverkan, Lunds universitet, 221 00 LUND

Ev. övriga projektdeltagare: Nicola Rehnberg (Bona AB), Rajni Hatti Kaul (LU), Sang-Hyun Pyo (LU), Zuzana Granec (LU), Oleg pajalic (Perstorp), Torsten Geissler (Nordzucker)

Nyckelord: 5–7 st: hållbar golvlack, furan baserade ketoalkoholer, polyuretan, vitamin B1

RE:Source är ett strategiskt innovationsprogram och finansieras av

VINNOVA



FORMAS ::

Förord

Detta projekt är finansierat av Re:Source via Energimyndigheten i samarbete med Vinnova och Formas. Utöver finansiärens och projektparternas bidrag har vi också tacksamt tagit emot material som skänkts till projektet av Lantmännen samt fått stöd och input från deltagare i det Mistrafinansierade forskningsprogrammet STEPS.

Innehåll

1. Sammanfattning.....	4
2. Summary	5
3. Inledning och bakgrund	7
4. Genomförande	8
5. Resultat och diskussion	9
6. Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg	11
7. Publikationslista	11
8. Projektkommunikation	12
9. Referenser	12
10. Bilagor	12

1. Sammanfattning

Inom projekt Networking with Nature var ambitionen att Lunds universitet (LU), NordZucker, Perstorp AB och Bona AB skulle utvärdera potentialen hos två biobaserade ketoalkoholer samt ta fram underlag för hur dessa molekyler kan produceras kommersiellt. Dessa ketoalkoholer, DHMF och BHMF, innehåller hydroxyl- och karboxylgrupper som kan bygga och tvärbinda polymerer av polyester- eller polyuretantyp på ett miljöanpassat sätt.

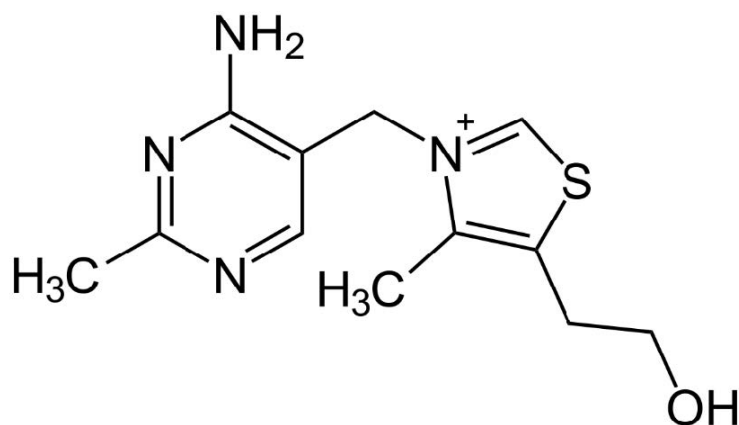
Särskilt intressant var att utvärdera om DHMF och BHMF kan bygga polyuretanpolymerer för lack och färg-industrin. Att undvika tvåkomponentslösningar innebär en stor arbetsmiljöfördel. Slutprodukten förväntas dessutom bli högkvalitativ och kan ytterligare förlänga livslängden för träprodukter i jämförelse med de produkter som finns på marknaden idag, vilket ger ett mer effektivt utnyttjande av skogsråvaran. Små mängder ketoalkohol krävs, vilket gör produktionsprocessen ekonomiskt gynnsam. Det finns också potential för andra applikationer inom material- och kemiindustrin som underlättar för en omställning till en fossilfri produktion av andra produkter.

Forskare vid LU har visat att det är tekniskt möjligt att framställa de biobaserade ketoalkoholerna med biokatalys och traditionell kemi. Vid kemisk katalys kan biomassa som innehåller glukos och/eller fruktos användas. Det sista steget är en oxidationsreaktion där DHMF konverteras till BHMF. Vid biokatalys sker den sista reaktionen spontant, medan traditionell katalys kräver ytterligare en oxidationsreaktion.

Projektet har drivits fram genom gemensamma beslut vid projektmöten var sjätte vecka med representanter från alla parter. Laboratoriearbete och tekniska studier har utförts på LU, Bona och Perstorp. Projektet har också haft en kontinuerlig dialog med forskningsprogrammet STEPS.

Projektet har, inklusive dess ledning varit indelat i fyra arbetspaket. Målet var att producera prover av DHMF/BHMF med såväl kemisk och enzymatisk syntes i laboratorieskala och utvärdering av vilken produktionsprocess som är mest lämplig för kommersiellt ändamål. Dessutom skulle funktionaliteten av DHMF/BHMF utvärderas för tillämpningen att tvärbinda och bygga polyuretan i kommersiell tillämpning och slutprodukten avsågs demonstreras i större skala (1kg).

Produktion av prover enligt WP1 fungerade enligt plan och levererades till WP2. För att utvärdera den bästa processmetoden fann man att vitamin B1 kunde användas som en effektiv katalysator. Vitamin B1 visade sig fungera utmärkt i den enzymatiska processen med utbyten på över 90 %.



Figur 1. Projektet Networking with Nature, NWN visade att B1 vitamin (*till vänster*) kan användas som en effektiv biokatalysator för att bilda ketoalkolerna DHMF (5,5'-bis(hydroxymethyl)furoin) (*till höger*) och BDMF (5,5'-bis(hydroxymethyl)fural) DHMF.

Inom WP2 undersöktes om DHMF och BDMF kunde bygga och tvärbinda polyuretan på ett kommersiellt hållbart sätt. Flera försök gjordes med IPDI och DHMF, men begränsad löslighet och andra problem hindrade framgång. Försök med BDMF gav liknande resultat. Eftersom WP2 inte föll ut som förväntat, var det inte möjligt att demonstrera polymeriserad polyuretan och därför fanns inget behov av att skala upp produktionen.

Inför framtiden är projektdeltagarna fortsatt intresserade av att samarbete kring den kemi som undersöktes inom detta projekt och man vill utvärdera om andra lösningsmedel kan användas i kommersiellt hållbara system för att få DHMF/BDMF att fungera som man hoppas. Dessutom, efter de mycket lovande initiala resultaten med att använda B1 vitamin som enzym är det mycket intressant att utforska hur dess kapacitet efter optimering och om andra tillämpningar kan finnas.

2. Summary

Within the Networking with Nature project, Lund University (LU), NordZucker, Perstorp AB and Bona AB aimed to evaluate the potential of two bio-based ketoalcohols and to develop a basis for the commercial production of these molecules. These keto alcohols, DHMF and BDMF, contain hydroxyl and carboxyl groups that can build up and crosslink polyester- or polyurethane-type of polymers in an environmentally friendly way.

Of particular interest was to evaluate whether DHMF and BHMF can build polyurethane polymers for the paint and coatings industry. Avoiding two-component solutions offers a major working environment advantage. Moreover, the final product is expected to be of high quality and can further extend the lifetime of wood products compared to the products available on the market today, allowing a more efficient use of the forest raw material. Small amounts of ketoalcohol are required, making the production process economically favorable. There is also potential for other applications in the materials and chemical industries that facilitate a transition to fossil-free production of other products.

Researchers at LU have shown that it is technically possible to produce the bio-based keto alcohols using biocatalysis and traditional chemistry. In chemical catalysis, biomass containing glucose and/or fructose can be used. The final step is an oxidation reaction where DHMF is converted to BHMF. In biocatalysis, the last reaction occurs spontaneously, while traditional catalysis requires an additional oxidation reaction.

The project has been driven by joint decisions at project meetings every six weeks with representatives from all parties. Laboratory work and technical studies have been carried out at LU, Bona and Perstorp. The project has also had a continuous dialogue with the STEPS research program.

The project, including its management, has been divided into four work packages. The aim was to produce samples of DHMF/BHMF by both chemical and enzymatic synthesis at laboratory scale and evaluation of which production process is most suitable for commercial purposes. In addition, the functionality of DHMF/BHMF was to be evaluated for the application of cross-linking and building the polyurethane in commercial application, and the final product was intended to be demonstrated on a larger scale (1kg).

Production of samples under WP1 worked as planned and was delivered to WP2. To evaluate the best process method, it was found that vitamin B1 could be used as an efficient biocatalyst. Vitamin B1 was found to work excellently in the enzymatic process with yields of over 90%.

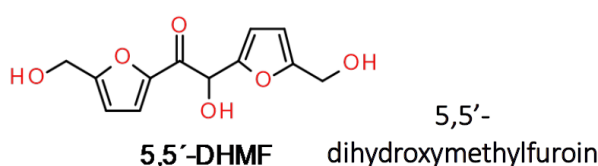
WP2 investigated whether DHMF and BHMF could build and crosslink polyurethane in a commercially viable way. Several attempts were made with IPDI and DHMF, but limited solubility and other problems prevented success. Trials with BHMF yielded similar results. As WP2 did not perform as expected, it was not possible to demonstrate polymerized polyurethane and therefore there was no need to scale up production of DHMF/BHMF.

Looking to the future, the project participants remain interested in collaborating on the chemistry investigated in this project and want to evaluate whether other solvents can be used in commercially viable systems to make DHMF/BHMF work as hoped. In addition, after the very promising initial results of using vitamin B1 as an enzyme, it is very interesting to explore its capacity after optimization and whether other applications may exist.

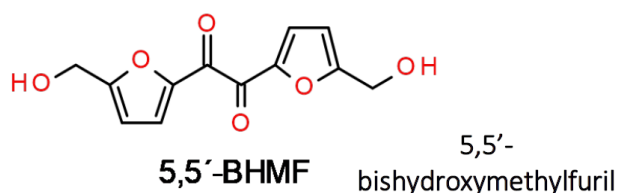
3. Inledning och bakgrund

Inom projekt Networking with Nature var ambitionen att Lunds universitet (LU), NordZucker, Perstorp AB och Bona AB skulle utvärdera potentialen hos två specifika biobaserade ketoalkoholer samt ta fram underlag för hur dessa molekyler kan produceras på ett effektivt kommersiellt sätt.

Dessa ketoalkoholer, DHMF (5,5'-bis(hydroxymethyl)furoin) och BHMF (5,5'-bis(hydroxymethyl)furil) innehåller hydroxylgrupper och karboxylgrupper som förväntas kunna bygga och tvärbinda polymerer av polyester- eller polyuretantyp på nytt miljöanpassat sätt.



Figur 2. DHMF (5,5'-bis(hydroxymethyl)furoin)



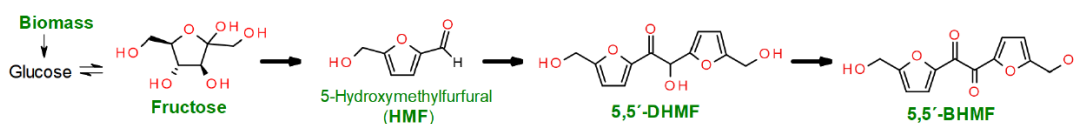
Figur 3. BHMF (5,5'-bis(hydroxymethyl)furil) DHMF

I detta fall var vi extra intresserade av att utvärdera om de kunde bygga polyuretanpolymerer som har en stor potential inom lack och färg-industrin då, man idag är tvungen att använda sig av lösningsmedelsbaserade tvåkomponents lösningar för att producera hållbara lacker för att skydda trägolv och andra träprodukter som slits hårt. Att kunna undvika tvåkomponentslösningar innebär en stor fördel rent arbetsmiljömässigt. Slutprodukten förväntas dessutom bli mycket högkvalitativ med potential att ytterligare förlänga livslängden för träprodukter så att vi slutändan kan använda skogsråvaran mer effektivt. I denna applikation krävs ytterst små mängder av ketoalkohol för önskad effekt, vilket gör att den ekonomiska kalkylen för produktionsprocessen är gynsam. Utöver detta specifika användningsområde finns det en stor potential i dessa biobaserade ketoalkoholer för andra applikationer inom material och kemiindustrin vilket kan ge ett större oberoende av fossil råvara.

Forskare vid LU har sedan tidigare visat att det är teknisk möjligt att framställa de två biobaserade ketoalkoholerna med såväl biokatalys (Glaser et al.), som med traditionel kemi, och i detta projekt avsågs att studera vilken av produktionsmetoderna som har störst

förutsättningar för kommersialisering. Vid kemisk katalys kan biomassa användas som innehåller glukos och/eller fruktos:

Glucose/Fructose → DHMF → BDMF by chemical catalysis



Figur 4. Reaktionsschema för produktion av BDMF (5,5'-bis(hydroxymethyl)fural) från Glukos.

Det sista steget i ovanstående reaktion är en oxidationsreaktion där DHMF konverteras till BDMF. Vid produktion av BDMF med hjälp av biokatalys (antingen med endast enzymer eller med hela modifierade *E. coli* celler) förefaller den sista reaktionen ske spontant, emedan vid traditionell katalys krävs ytterligare en oxidationsreaktion för att få BDMF.

De ingående parterna, NordZucker, Perstorp och Bona har tidigare genomfört gemensamma forskningsprojekt tillsammans med Lunds universitet, bland annat inom det större forskningsprogrammet, STEPS som studerar hur plast kan produceras och konsumeras i ett hållbart samhälle. Initiativet till Networking with Nature härör från samarbetet inom STEPS, och under projektets gång har det funnit en stor interaktion mellan de båda projekten. De kommersiella parterna befinner sig i en värdekedja till varandra och har tillsammans tillgång till såväl råvara som det tekniska och det kommersiella kunnandet för att nå en global marknad.

4. Genomförande

Projektet har kontinuerligt drivits fram genom gemensamma beslut som tagits vid protokollförda projektmöten ca var sjätte vecka med representanter från samtliga parter. Dessa är Rajni Hatti Kaul och Josefin Ahlqvist från Lunds universitet, Oleg Pajalic från Perstorp AB, Nicola Rehnberg från Bona AB samt Torsten Geissler från Nordic Sugar. Utöver dessa personer har också forskaren Sang-Hyan Pyo och projektanställda Zuzana Granec deltagit i flera möten.

Laboratoriearbete och tekniska studier har utförts på Lunds universitet, Bona och Perstorp där ytterligare personal har varit involverade i projektet. Projektet har också haft en kontinuerlig dialog med forskningsprogrammet STEPS där man redovisat sina aktiviteter i samband med deras möten.

Projektet har varit indelat i följande arbetspaket och delmål:

WP1. Produktion av prov vid LU

- Kemisk och enzymatisk produktion av DHMF från HMF i laboratorieskala (100 g prov)
- Oxidation av DHMF till BHMF i laboratorieskala (100 g prov)

WP2. Utvärdering av prov hos Bona

- Reaktion av DHMF och BHMF prover med isocyanat

WP3. Process- och produktutvärdering

- Jämförelse av kemiska och enzymatiska processer med avseende på material- och utrustningskostnader, produktutbyte och processeffektivitet
- Uppskalning av den bästa processen till 1 kg-skala

WP4. Ledning av projektet

5. Resultat och diskussion

Produktion av prover enligt målen i WP1 fungerade enligt plan och levererades till WP2.

För att utvärdera vilken processmetod som kan vara bäst i ett kommersiellt perspektiv enligt WP3s mål, fann man att det är mycket fördelaktigt om man kan hitta ett billigare enzym/biokatalysator än de biokatalytiska alternativ som använts tidigare och efter en del litteraturstudier, tankar och diskussioner kom man fram till att vitamin B1 kanske kan användas som ett effektivt katalysator. Efter förfrågan hos Lantmännen fick projektet mycket generöst, 1 kg B1 vitamin sig till skänks från deras foderföretag KRAFFT. Det visade sig att vitamin B1 fungerar alldeles utmärkt i den enzymatiska processen och gav inledande utbyten på över 90 % och i och med den låga kostnaden för substansen är detta en mycket lovande process.

Inom WP2 var ambitionen att undersöka om DHMF och /eller BHMF fungerar som tänkt i en kommersiellt hållbar reaktion för att bygga och tvärbinda polyuretan, och här föll inte projektet ut som förväntat.

Det är känt att polyuretaner framställs med fördel genom reaktion mellan dioler och isocyanater. Reaktionen är exoterm och spontan. Under reaktionen ökar viskositeten och ett behov av ett lösningsmedel kan uppstå. Detta bör hållas på en miniminivå och vara ett miljövänligt material. Industriellt tillgängliga isocyanater är antingen aromatiska eller alifatiska. De förstnämnda är mer reaktiva, billigare men mer benägna att brytas ned i ljus. De mest framträdande aromatiska isocyanaterna är toluendiisocyanat (TDI) och metylendiisocyanat

(MDI). De alifatiska isocyanaterna med störst volym är hexandiisocyanat (HDI), isophorondiisocyanat (IPDI) och hydrogenerad MDI (H12MDI). Diolkomponenten kan väljas från en stor grupp av produkter. Molekylvikten kan vara så låg som 62u till flera tusen. Den kemiska naturen inkluderar t.ex. polyestrar, polykarbonater och polyetrar.

Komponenternas funktionalitet, dvs. antalet reaktiva grupper per molekyl, bör vara nära 2 eller åtminstone känd och inte varierande. Med denna kunskap genomfördes 5 stycken experiment:

Flera försök gjordes för få isocyanaten IPDI att reagera med DHMF:

I det **första** försöket ingick DHMF som en vanlig komponent med liknande molekylvikt, stabilitet och en antagen funktionalitet på 2, i en polymerisationsuppställning. Under dessa förhållanden blev det uppenbart att DHMFs begränsade löslighet var ett betydande hinder för ett lyckat resultat. Reaktionstiden förlängdes mycket kraftigt utan synligt resultat. Att öka reaktionstemperaturen var inte ett alternativ på grund av instrumentbegränsningar.

I det **andra** försöket tillsattes ett acceptabelt lösningsmedel i reaktionsblandningen och DHMF löstes långsamt upp. Tyvärr blev reaktionsblandningens färg mörkare och viskositeten ökade.

I det **tredje** experimentet antogs att DHMFs funktionalitet inte var 2 utan 3. En av de tre hydroxylgrupperna i furoinet är sekundär, och det är känt att den reagerar långsammare än primära hydroxylgrupper, men skillnaden i reaktivitet är kanske inte så stor. Hur som helst blev reaktionsblandningen mörkfärgad och bildade en gel.

I det **fjärde** experimentet hölls pH-värdet i blandningen neutralt, men reaktionen blev ändå mörk och geléartad.

I detta skede av projektet antogs det att de problem som uppstod var relaterade till DHMFs elektronrika natur. Vi bestämde oss därför för att försöka använda motsvarande BHMF istället. Det vill säga en förening med strikt två reaktiva hydroxylgrupper och en elektrontäthetsreducerande karbonylgrupp vicinalt till varje furanring. Tyvärr blev resultatet i det **femte** experimentet som tidigare, mörkfärgning och hög viskositet.

Eftersom försöken i WP 2 inte föll ut som förväntat, var det inte heller möjligt att demonstrera polymeriserad polyerutan och därför fanns det inget behov av att skala upp produktionsprocessen av DHMF/BHMF till 1 kg.

6. Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg

Att vitamin B1 är ett mycket lovande (bio-)katalysator för en kommersiell process av DHMF och BDMF var överaskande positivt, men ovanstående resultat i WP2 är förbryllande. I början av projektet förväntade man sig att DHMF skulle reagera smidigt med isocyanater. Om problem skulle uppstå trodde man att de skulle bero på den potentiella bristen på reaktivitetsskillnad mellan de primära och sekundära hydroxylgrupperna. Intrinsisk instabilitet förväntades inte eftersom reaktionsförhållandena för isocyanat - alkoholreaktionerna är ganska milda. Gåtan blir ännu större av det faktum att den rapporterade smältpunkten för DHMF respektive BDMF är ganska hög, vilket innebär att de förväntas uppvisa god termisk stabilitet.

Det som behövs för att tillfredsställa polyuretanindustrin är en produkt med två hydroxylgrupper och minst en karbonylgrupp. Ett exempel på detta är divanillin. Divanillin har förekommit i STEPS-diskussionen och ett försök att använda det gjordes. Det framställdes från vanillin enligt en litteraturprocedur med användning av kaliumpersulfat. Tyvärr visade det sig vara olösligt i återflödande metylmetakrylat, ett vanligt polyuretanlösningsmedel. Att undersöka andra lösningsmedel eller dimerisera andra aromatiska aldehyder ligger utanför ramen för detta projekt

Inför framtiden är projektdeltagarna fortsatt intresserade av att samarbete kring den kemi som undersöktes inom detta projekt och dialogen är fortsatt pågående. Dels diskuteras om nya projektmedel kan sökas för att undersöka om det finns andra kombinationer av lösningsmedel för att få DHMF och BDMF att fungera som tänkt. Dessutom, efter de mycket lovande initiala resultaten med att använda B1 vitamin som enzym är det mycket intressant att utforska hur dess kapacitet efter optimering och om andra tillämpningar kan finnas.

7. Publikationslista

Scientific article

T.T. Thuy Vu, S. Liu, M. Jonušis, S. Jonušienė, J. Choi, M. Ismail, N. Rehnberg, R. Hattikaul and S-H. Pyo (2024) C12 aromatic triol-furoin and diol-furil from bio-based 5-(hydroxymethyl)furfural: enhanced selective synthesis, scale-up and mechanistic insight into cyclic catalysis. *Reaction Chemistry and Engineering*, DOI:<https://doi.org/10.1039/D4RE00212A>

Poster at the international conference organised by the STEPS programme in Lund, 7-10 October, 2024

Z. Granec, S-H. Pyo, S.J. Glaser, R. Hatti-Kaul, O. Pajalic, N. Rehnberg (2024) Synthesis of Bio-based 5,5'-Bis(hydroxymethyl)furoin from 5-Hydroxymethylfurfural by Bio- and Chemical Carboligation. Poster presentation at STEPS towards Sustainable Plastics, Lund, 7-10 October, 2024

Keynote presentation

The results on production of DHMF and BHMF were included in a keynote presentation held by R. Hatti Kaul at International Symposium on Biopolymers:

R. Hatti Kaul, M. Sayed, M. Ismail, B. Zhang, S-H. Pyo (2024) Biobased plastics redesigned: focus on polymer building blocks. Keynote presentation, ISBP Conference, Penang, Malaysia, October 20-23, 2024

8. Projektkommunikation

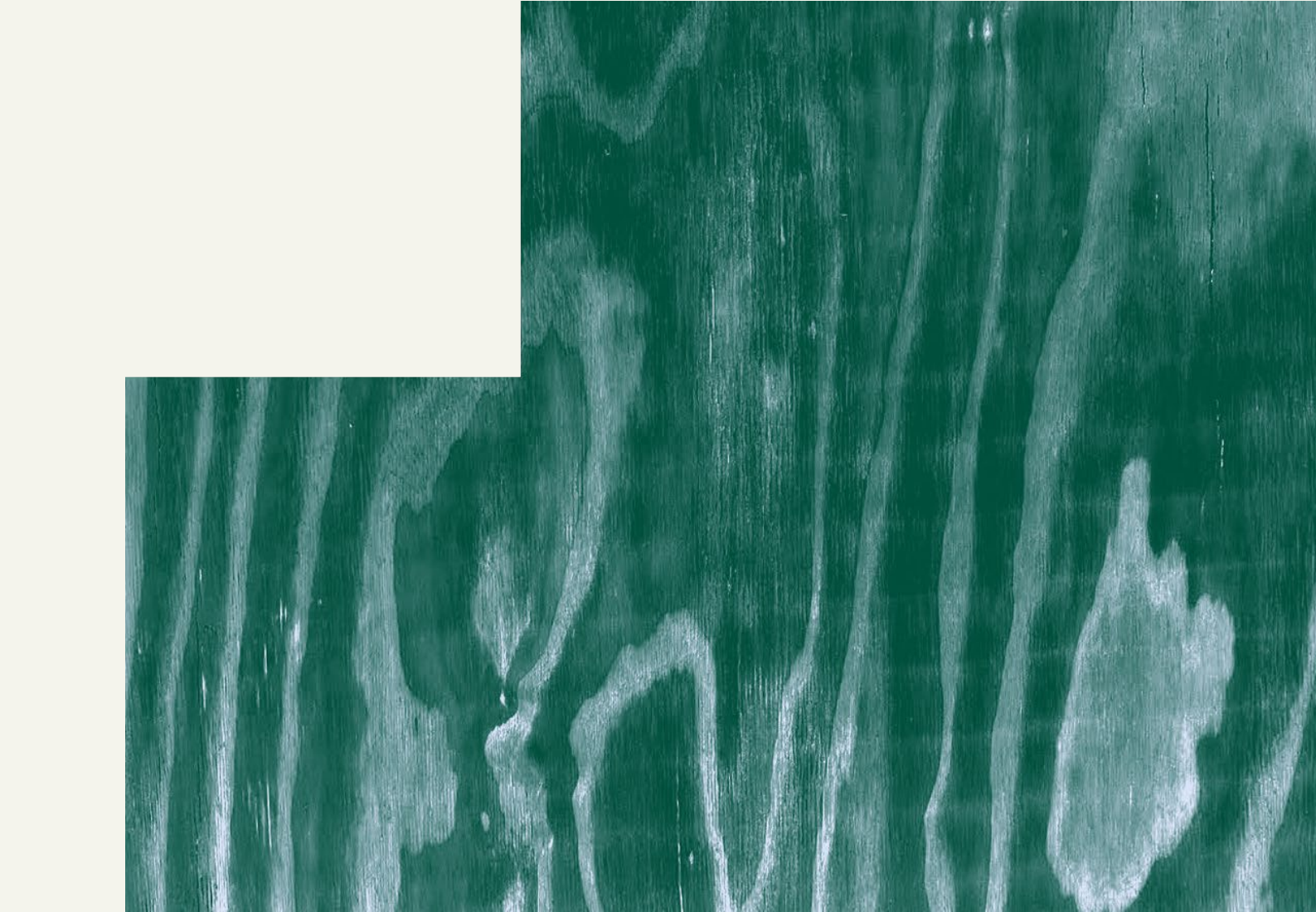
Utöver ovanstående publikationer har NWN kommunicerats i hög utsträckning gentemot andra forskare och plastindustrirepresentanter i samband med interaktionen med forskningsprogrammet STEPS. Exempelvis presenterades NWN i samband med STEPS Informs seminarium den 2 February 2024 och vid dess programmöte i Maj 2024.

9. Referenser

S.J. Glaser, S-H. Pyo, N. Rehnberg, D. Rother, **R. Hatti-Kaul** (2023) Carboligation of 5-(hydroxymethyl)furfural via whole-cell catalysis to form C12 furan derivatives and their use for hydrazone formation. *Microbial Cell Factories* 22, 120 (2023) DOI:10.1186/s12934-023-02130-1

10. Bilagor

Bilaga 1. Poster_Synthesis of Bio-based 5,5'-Bis(hydroxymethyl)furoin from 5-Hydroxymethylfurfural by Bio- and Chemical Carboligation



RE:Source är ett strategiskt innovationsprogram som fokuserar på att utveckla cirkulära, resurseffektiva materialflöden. Vårt mål är att uppnå en hållbar materialanvändning där vi håller oss inom planetens gränser.

**RE:
SOURCE**

resource-sip.se