

5-HMF kan erstatte olie - men de bedste produktionsmetoder skal stadig findes

Ioniske væsker har potentiale til at forbedre produktionen og oprensningen af 5-HMF.

Af Steffen Domy, Yuqiu Chen og Xiaodong Liang, Cere og KT Consortium, DTU Kemiteknik

5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) betegnes som den sovende kæmpe ("sleeping giant") i kemiindustrien [1]. Dens enorme potentiale på fremtidens marked gør 5-HMF til en spændende aktør i den kemiske branche. 5-HMF har mange anvendelsesmuligheder, som kan erstatte oliebaserede produkter, som industrien gerne skal bevæge sig væk fra af hensyn til klimaet. Faciliteter, der producerer 5-HMF, eksisterer allerede, men der skal stadig forskes i forskellige produktionsprocesser for at gøre det mere konkurrencedygtigt.

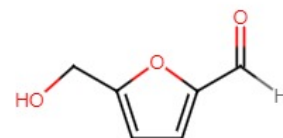
Hvorfor er 5-HMF så interessant?

Det er det amerikanske energiministerium, som tilskriver 5-HMF det store potentiale i en rapport om forskellige biomasse-baserede kemikalier [2] as considered for this analysis, are molecules with multiple functional groups that possess the potential to be transformed into new families of useful molecules. The twelve sugar-based building blocks are 1,4-diacids (succinic, fumaric and malic. 5-HMF har mange anvendelsesmuligheder grundet de organiske grupper i dens struktur, som kan ses i figur 1. Ofte er 5-HMF et mellemprodukt til andre kemikalier, som for eksempel levulinsyre og myresyre, men kan også bruges som solvent i forskellige produktionsprocesser [3]. Det er specielt inden for energi- og tekstilindustrien, der er meget stort potentiale, da det kan erstatte plastik og brændstof fra konventionel olie. 5-HMF kan også

produceres ved at bruge biomasse, hvilket også giver muligheden for en mere bæredygtig, lokal og uafhængig produktion af de kemikalier, der bruges i hverdagen. Figur 2 viser, hvilke kemikalier der kan dannes med 5-HMF [4].

Produktionsmetoder og aktuelle udfordringer

Den simpleste måde at danne 5-HMF på er ved at dehydrere fruktose, hvorved også vand dannes som biprodukt. Af både etiske og økonomiske årsager kan det være bedre ikke at bruge produkter fra fødevarerindustrien, men at anvende cellulosebaseret biomasse i stedet for. Det giver også muligheden for brug af

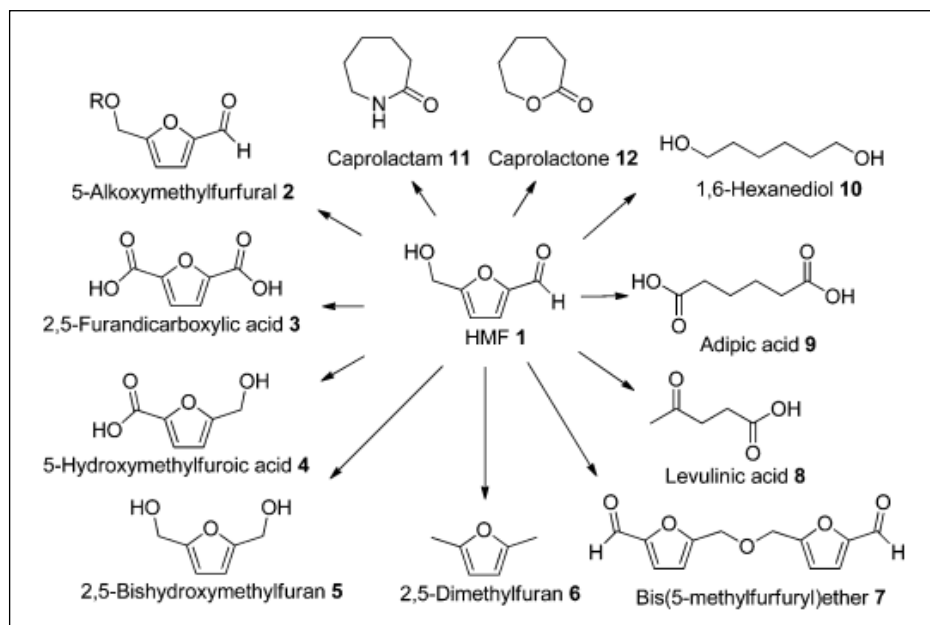


Figur 1. Strukturen af 5-HMF.

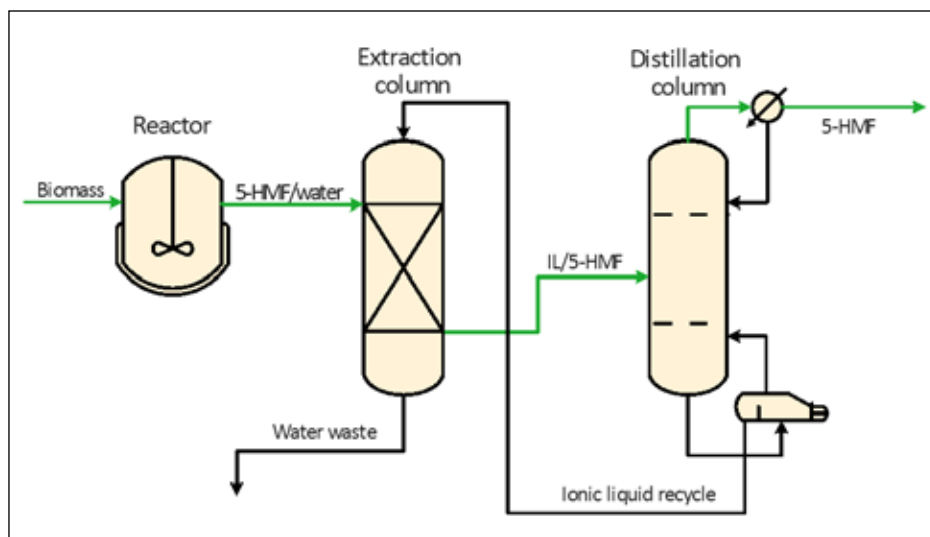
biomasseaffald, der ellers ikke ville blive brugt. Cellulosen fra biomassen kan hydrolyseres til glukose, hvilket derefter kan isomeriseres til fruktose. Det kan både gøres ved brug af forskellige syrer, men enzymer er også en mulighed. I den endelige dehydreringsreaktion skal der anvendes Brønsted-syrer. Derefter skal 5-HMF ekstraheres og renses, hvilket kan gøres på forskellige måder. Der er



Foto: Wikimedia Commons.



Figur 2. Forskellige produkter, hvor 5-HMF bruges som platform. Figuren er gendtrykt med tilladelse fra Van Putten et al. Chem. Rev. 113 (2013) 1499-1597. © 2013 American Chemical Society.



Figur 3. Proces flowdiagrammet viser et muligt design, hvor ioniske væsker bruges til produktionen af 5-HMF.

mange muligheder til valget af solvent under processen, men vand er ret oplagt, da dannelsen af vand under syntesen ikke er særlig forstyrrende der.

Et af de store problemer ved produktionen af 5-HMF er dens tilbøjelighed til at danne mange forskellige karbon-baserede biprodukter, på engelsk kaldet humins, hen ad vejen. Disse humins har i mange år været grunden til det lave udbytte fra reaktionerne. Her viser vand sin ulempe, da vand som solvent er det, der skaber de fleste biprodukter af alle solventer. Et andet stort problem ved produktionen er downstream-processen. Det er meget svært at separere 5-HMF fra solventen og de andre stoffer. En stor del af forskningen har primært beskæftiget sig med separationsproblemet.

Destillering er en ofte brugt metode, men koster for meget energi, når det er vand, der skal destilleres. Af den grund

har man forsket meget i væske-væske ekstraktion. Ekstraktionen giver først og fremmest muligheden for at isolere 5-HMF fra biprodukterne, og destillering bliver en mulighed, hvis man bruger flygtige, organiske ekstraktionssolventer. Det kan være fordelagtigt at kombinere reaktionen og ekstraktionen i én procesenhed, hvor 5-HMF ekstraheres lige efter, det er blevet dannet.

Der er blevet forsket i mange forskellige kombinationer af katalysatorer, solventer og rensningsmetoder. Her er det favorabelt at bruge processimuleringer til at finde de bedste designs og evaluere deres effektivitet.

Procesdesign med ioniske væsker

En relativ ny metode er at bruge ioniske væsker, som potentielt kan skabe en mere energieffektiv proces og samtidig øge renligheden af 5-HMF. Ligesom 5-HMF anses ioniske væsker også som et stof, der kan skabe en grønnere fremtid. Ioniske væsker er salte, der består af en organisk kation og en organisk eller uorganisk anion. De er flydende ved relativt lave temperaturer, normalt under 100°C, og har samtidig en meget lav flygtighed. De har mange anvendelsesmuligheder som solventer eller i separationsprocesser, og de har vist katalytiske evner i nogle reaktioner. Den lave flygtighed gør det oplagt at bruge dem i destilleringer. I produktionen af 5-HMF kan det kombineres med væske-væske ekstraktion, hvorefter 5-HMF destilleres fra den ioniske væske. Ved andre destilleringer med 5-HMF er det solventen, der fordampes, men her er det omvendt. Fordampningen af 5-HMF skaber problemer i forhold til den termiske denaturering af 5-HMF, som har et kogepunkt på 291°C. Trods dette er der forskning, der viser et potentiale for dette ved brug af tilsætningsstoffer og lavt tryk under destilleringen [5].

Pipettecenteret

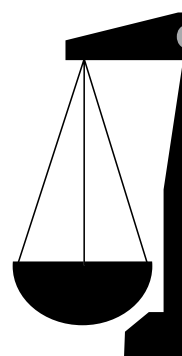
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 • 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 • Mobil 30 33 32 49
Email: nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk

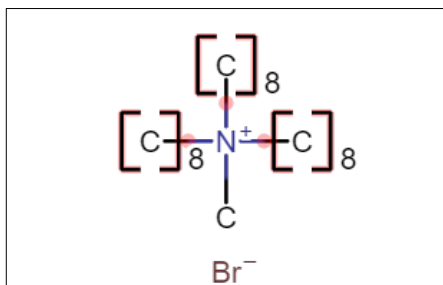


Figur 3 på side 21 viser et potentielt design af processen på større skala.

Fakta

Ioniske væsker anses som et miljøvenligt alternativ, der kan erstatte mange organiske solventer på grund af deres lave flygtighed og høje termiske stabilitet. De første ioniske væsker, der blev fremstillet for over 100 år siden, havde ikke gode egenskaber, men en ny generation af ioniske væsker har vakt opmærksomhed de seneste år. I produktionen af 5-HMF kan nogle ioniske væsker også bruges som solvent i reaktoren [6].

Det interessante ved ioniske væsker er, at man kan designe dem ved at kombinere forskellige kat- og anioner. Dermed kan man designe dem til at have de egenskaber, man skal bruge. Der findes så mange ioniske væsker, at det kan være svært at finde den perfekte væske til forskellige processers specifikke behov. Computerstøttet design og screening kan bruges til denne opgave. Et problem er dog, at de fleste processimuleringsprogrammer ikke har integreret ioniske væsker i deres databaser. En mulig ionisk væske, der kan bruges til væske-væske ekstraktion, er N1888BR, som vises i figur 4.



Figur 4. Strukturen af den ioniske væske N1888BR, som har potentiale til at bruges som ekstraktionsmiddel i væske-væske ekstraktion.

Der er stadig mange usikkerheder ved produktionen af 5-HMF, og det kan være svært at tage de rigtige valg i de forskellige dele af processen. Valget af solvent, katalysator eller kombination af de to har stor indflydelse på, hvilken downstream-proces der er mest effektiv og bæredygtig. Processen skal som helhed være bæredygtig, så derfor er det også nødvendigt at teste dem som helhed. Det kan være ret vanskeligt, når stoffer som ioniske væsker bliver brugt. Der er metoder til at overkomme denne hindring, men de kan være upålidelige, og eksperimentelle data er nødvendige. Det er derfor stadig svært at analysere

effektiviteten af færdige processer, hvor ioniske væsker bruges.

5-HMF's fremtid

Meget af forskningen omkring 5-HMF er fokuseret på enkelte enhedsoperationer, som for eksempel reaktoren eller destilleringen, men der mangler stadig analyser og vurderinger af større processer. Mange publikationer har for eksempel fokuseret på monosakkarider som substrat og ikke på cellulose fra biomasse. Overordnede økonomiske- og livscyklusvurderinger er stadig nødvendige og kan vise, hvilke enhedsoperationer der skal fokuseres på [7]. At bringe de to relativt nye grønne spillere, 5-HMF og ioniske væsker, sammen, er et interessant og udfordrende projekt, men det er langt fra sikkert, at det er vejen frem i 5-HMF-produktionen. Det kan godt ende med, at de nye teknologier, der skal erstatte olie, er dyrere grundet olieindustriens dominans på markedet og årtiers forspring i forskningen. Lige meget hvad, så er oliens tid ved at være til sin ende, og materialer som 5-HMF kommer til at være uundgåelige.

E-mail:

Steffen Domy: steffend@hotmail.dk

Xiaodong Liang: xlia@kt.dtu.dk

Referencer:

1. K.I. Galkin, V.P. Ananikov, When Will 5-Hydroxymethylfurfural, the "Sleeping Giant" of Sustainable Chemistry, Awaken?, *ChemSusChem*. 12 (2019) 2976-2982. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900592>.
2. T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass, U.S. Dep. Energy. 1 (2004) 76. <https://doi.org/10.2172/926125>.
3. A. Mukherjee, M.J. Dumont, V. Raghavan, Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities, *Biomass and Bioenergy*. 72 (2015) 143-183. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.007>.
4. R.J. Van Putten, J.C. Van Der Waal, E. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. De Vries, Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499-1597. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>.
5. Z. Wei, Y. Liu, D. Thushara, Q. Ren, Entrainer-intensified vacuum reactive distillation process for the separation of 5-hydroxymethylfurfural from the dehydration of carbohydrates catalyzed by a metal salt-ionic liquid, *Green Chem.* 14 (2012) 1220-1226. <https://doi.org/10.1039/c2gc16671b>.
6. A. Andreas, J. Kruse, Ioniske væsker, (n.d.).
7. C. Thoma, J. Konnerth, W. Sailer-Kronlachner, P. Solt, T. Rosenau, H.W.G. van Herwijnen, Current Situation of the Challenging Scale-Up Development of Hydroxymethylfurfural Production, *ChemSusChem*. 13 (2020) 3544-3564. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000581>.

Spejlbille – og Nok

Nobelprisen i kemi for 2021 er tildelt Benjamin List og David W.C. MacMillan for deres indsats inden for chiral organokatalyse. Nobelkomiteen har på deres hjemmeside [1] stillet materiale til rådighed for offentligheden, som kan anvendes frit ved beskrivelse af det prisvindende arbejde, se figur 1. Medierne har også allerede været fremme med beskrivelser af chiralitet med udgangspunkt i billederne af (R)- og (S)-limonen (og med den sædvanlige direkte overtælgelse af de engelske navne, men slut-e't skal altså væk på dansk!! [2]). Disse to molekyler er forholdsvis fredssommelige eksempler på, at spejlbilledformer kan have forskellige egenskaber i forhold til chirale registranter, for eksempel humane receptorer. Andre chirale duftstoffer er de to spejlbilledformer af carvon, der lugter af hhv. kommen og mynte,

