



Doctoral Thesis

Oxidation of lignin for the production of chemicals

Author(s):

Voitl, Tobias

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005976039> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 18780

OXIDATION OF LIGNIN FOR THE PRODUCTION OF CHEMICALS

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Tobias Voitl

Dipl.-Ing.

(Universität Stuttgart)

born on June 23rd, 1978

in Ostfildern (Germany)

citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dr. h.c. Philipp Rudolf von Rohr (ETH Zurich), examiner

Prof. Dr. Ive Hermans (ETH Zurich), co-examiner

Zurich, 2009

Abstract

In this thesis a novel approach to the utilization of Kraft lignin as a renewable feedstock for the production of chemicals is investigated. Kraft lignin, which is one of the main components of wood besides cellulose and hemicellulose, is created as a side product in the pulp and paper industry. Approximately 70×10^6 tons of natural lignin, which is an aromatic biopolymer, are processed in Kraft pulping mills each year. As other applications have not yet been proven economic, virtually all of this Kraft lignin is burned in recovery boilers to cover the internal energy needs of pulp mills. Although Kraft lignin is a potential source of functionalized phenols, the yield of targeted monomeric species (e.g. phenol, vanillin) that can be obtained from Kraft lignin applying state-of-the-art methods is too low to make an industrial utilization of this feedstock for the production of chemicals possible at the moment.

This thesis contributes to the research on the utilization of lignins as a chemical feedstock with the invention and investigation of a novel chemical concept for the depolymerization of Kraft lignin. The new concept is based on the use of polyoxometalates (POMs) as catalyst for the oxidative degradation of lignin with oxygen in acidic aqueous solvents. Furthermore, the addition of reactants that possibly prevent lignin fragments from repolymerization is investigated.

Kraft lignins and lignosulfonates were treated in stirred autoclaves working in batch mode. The reaction conditions were varied systematically: temperature (170°C), reaction time (20min) and pH (pH 1.1) were kept constant in all conducted experiments. A parameter study was performed in order to quantify the influence of the catalyst POM ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), of the solvent (water or mixtures of methanol or ethanol with water) and of various amounts of oxygen (5–15 bar). To complete this study, also experiments with an inert gas (N_2 ,

10bar) were conducted. Monomeric products were quantified by gas chromatography / mass spectroscopy (GC/MS). Analysis of entire product mixtures was accomplished by size exclusion chromatography (SEC). For this, a novel SEC method allowing analysis of the molecular weight distribution (MWD) of all studied lignins and lignin-derived products was developed.

The oxidation of Kraft lignin in 80 vol% MeOH/H₂O with 10bar initial oxygen in the presence of H₃PMo₁₂O₄₀ led to a maximum yield of 8.79 wt% monomeric products, i.e. vanillin and methyl vanillate. Furthermore, the oxidation of a different kind of technical lignin (a liginosulfonate) at these conditions led to a yield of 12.7 wt%. In comparison to this, alkaline oxidation - which is the state-of-the-art method for the production of vanillin - only yields to 1–4 wt% of vanillin using Kraft lignin as feedstock.

The chemical reactions involved in the oxidation of lignin applying the novel chemical concept are addressed in Chapters 5 and 6. The studied polyoxometalate (H₃PMo₁₂O₄₀) acts as a redox catalyst for the oxidative depolymerization of lignin with oxygen. Every reaction of lignin conducted in the presence of H₃PMo₁₂O₄₀ delivered a higher yield of monomers than the corresponding reaction without H₃PMo₁₂O₄₀. The oxidation of technical lignins in acidic aqueous media yields vanillin and methyl vanillate as the two main monomeric products. Methyl vanillate is only obtained if the reaction is carried out in mixtures of methanol and water, suggesting that methanol reacts with lignin-derived products. The incorporation of methanol into methyl vanillate was verified experimentally by GC/MS analysis of methyl vanillate produced in an experiment using deuterated methanol. The formation of methyl vanillate is due to acid-catalyzed esterification of vanillic acid with methanol. In general, using methanol as a cosolvent resulted in an increase of the total yield of monomers in comparison to using pure water which is mainly due to the formation of methyl vanillate as an additional product. Only trace quantities of vanillic acid could be recovered from the oxidation of lignin in pure water demonstrating the need to convert this intermediate into its methyl ester.

SEC analysis of lignin and lignin-derived products allowed the direct ob-

servation of depolymerization and repolymerization reactions. The treatment of Kraft lignin in acidic water is accompanied by counterproductive condensation reactions. These repolymerization reactions were effectively prevented by addition of methanol which couples competitively with lignin intermediates.

A potential process realization was demonstrated on the lab scale in Chapter 7. A series of consecutive runs, comprising the steps of Kraft lignin oxidation, monomer extraction and filtration of residual lignin, were conducted. The depolymerization of an industrial Kraft lignin (1 g per run) was carried out in a stirred batch reactor with 80 vol% MeOH/H₂O as solvent, with H₃PMo₁₂O₄₀ as a homogeneous catalyst and with 10 bar of oxygen initially present. The monomeric products were recovered from the process by extraction with chloroform and quantified by GC/MS. Residual Kraft lignin was recovered from the reaction medium by filtration. After extraction and filtration, the reaction medium, that contained the homogeneous catalyst, was reused in the next run. The sum of all quantified products (gas phase, extract and solids), as well as the amount of consumed oxygen, reached constant levels after five runs and no indications of catalyst deactivation were found. Extracted products containing vanillin (3.5 wt%) and methyl vanillate (3.5 wt%) were recovered with a yield of 65 wt%. The extracted products were further analyzed by SEC and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) regarding their average molecular weight and functional group contents. SEC analysis on products recovered by extraction revealed that these are not contaminated by POM and possess a lower molecular weight ($\overline{M}_w = 1860$ g/mol) than the feedstock ($\overline{M}_w = 4120$ g/mol). FTIR analysis showed the presence of additional carboxyl groups in the extracted products.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Lösungsansatz zur Nutzung von Kraftlignin als nachwachsender Rohstoff für die Chemikalienproduktion untersucht. Kraftlignin ist ein Nebenprodukt, welches bei der Herstellung von Zellstoff aus Holz anfällt. Zirka 70×10^6 Tonnen natürliches Lignin, welches ein aromatisches Biopolymer ist, werden jährlich beim Kraftaufschluss in Zellstofffabriken verarbeitet. Da Prozesse für die breite Nutzung des Kraftlignins fehlen, wird nahezu die gesamte Menge der anfallenden Kraftlignine verbrannt, um den Energiebedarf der Zellstofffabriken zu decken. Obwohl Kraftlignin eine potentielle Quelle für funktionalisierte Phenole darstellt, gibt es derzeit noch keinen kommerziellen Prozess zur chemischen Nutzung dieses Rohstoffes. Der Grund hierfür liegt in den geringen Ausbeuten an Zielprodukten (z.B. Phenol, Vanillin), welche mit dem Stand der Technik erreicht werden können.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Erforschung der chemischen Nutzung von Lignin, indem ein neuer chemischer Ansatz zur Depolymerisierung von Kraftlignin erarbeitet und untersucht wurde. Die neue Methode basiert auf der Verwendung von Polyoxometalaten (POMs) als Katalysatoren für die oxidative Spaltung des Lignins mit Sauerstoff in sauren, wässrigen Lösungsmitteln. Desweiteren wird die Zugabe von Reaktionspartnern, welche möglicherweise die Repolymerisation von Ligninbruchstücken verhindern, untersucht.

Kraftlignine und Lignosulfonate wurden in Rührkesselreaktoren im Batchbetrieb umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden systematisch variiert. Dabei wurde die Temperatur (170°C), die Reaktionszeit (20 min) und der pH-Wert (pH 1.1) konstant gehalten. In einer Parameterstudie wurde der Einfluss des Katalysators ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), des Lösungsmittels (Wasser oder Mischun-

gen aus Methanol oder Ethanol mit Wasser) und der Sauerstoffkonzentration (5–15 bar) untersucht. Zur Vervollständigung der Studie wurden auch Experimenten unter Inertgas (N_2 , 10 bar) durchgeführt. Die gewonnenen Monomere wurden mittels Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS) quantifiziert. Die Analyse vollständiger Produktmischungen wurde mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) bewältigt. Hierzu wurde eine neue SEC Methode entwickelt. Diese ermöglicht die Analyse der Molekulargewichtsverteilung (MWD) aller untersuchten Lignine und deren Produkte.

Die Oxidation von Kraftlignin in 80 Vol% MeOH/ H_2O mit 10 bar Sauerstoff zu Reaktionsbeginn unter Verwendung von $H_3PMo_{12}O_{40}$ als Katalysator resultierte in einer maximalen Ausbeute von 8.79 Gew% an Monomeren bestehend aus Vanillin und Vanillinsäuremethylester. Ferner ergab sich eine Ausbeute von 12.7 Gew% aus der Oxidation einer anderen Ligninsorte (ein Lignosulfonat) bei denselben Reaktionsbedingungen. Im Vergleich dazu kann mittels alkalischer Oxidation - dem Stand der Technik zur industriellen Vanillinherstellung - lediglich eine Ausbeute von 1–4 Gew% Vanillin aus Kraftligninen erreicht werden.

Auf die chemischen Reaktionen bei der Oxidation von Lignin mit dem neuen Ansatz wird in Kapitel 5 und 6 näher eingegangen. Das untersuchte Polyoxometalat ($H_3PMo_{12}O_{40}$) wirkt als Redoxkatalysator in der oxidativen Depolymerisierung von Lignin mit Sauerstoff. So wurde in jeder Oxidation von Lignin, welche in Anwesenheit von $H_3PMo_{12}O_{40}$ durchgeführt wurde, eine höhere Ausbeute an Monomeren im Vergleich zur Oxidation ohne $H_3PMo_{12}O_{40}$ erreicht. Die Oxidation technischer Lignine in saurem, wässrigem Lösungsmittel ergibt Vanillin und Vanillinsäuremethylester als Hauptprodukte. Vanillinsäuremethylester wird nur erzeugt, falls die Reaktion in Anwesenheit von Methanol erfolgt. Dies deutet auf eine Reaktion zwischen Methanol und Ligninprodukten hin. Der Einbau von Methanol in Vanillinsäuremethylester wurde experimentell bestätigt. Hierzu wurde Vanillinsäuremethylester, hergestellt in einem Experiment mit deuteriertem Methanol, mit GC/MS analysiert. Chemisch beruht die Bildung des Vanillinsäuremethylester auf säurekatalysierter

Veresterung von Vanillinsäure mit Methanol. Im allgemeinen resultierte die Verwendung von Methanol als Lösungsmittelzusatz in höheren Ausbeuten an niedermolekularen Produkten im Vergleich zur Verwendung von Wasser ohne Alkoholzusatz. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der Bildung des Vanillinsäuremethylesters als zusätzliches Produkt. Lediglich Spuren von Vanillinsäure konnten aus der Oxidation von Lignin in Wasser gewonnen werden. Es ist zum Erreichen einer höheren Ausbeute an Monomeren folglich notwendig Vanillinsäure zu dessen Methylester umzusetzen.

Die SEC Analyse der Lignine und Ligninprodukte ermöglicht die direkte Detektion von Depolymerisierung und Repolymerisierung. Die Depolymerisierung von Kraftlignin in saurem Wasser ist begleitet durch kontraproduktive Kondensationsreaktionen. Diese Repolymerisierung wurde effizient durch die Zugabe von Methanol verhindert. Dabei stehen Reaktionen von Methanol mit Zwischenprodukten des Lignins in Konkurrenz zu Kondensationsreaktionen zwischen verschiedenen Ligninfragmenten.

Eine potenzielle Prozessvariante wurde im Labormaßstab dargestellt (Kapitel 7). Eine Serie aufeinanderfolgender Prozessdurchgänge, welche die Oxidation von Kraftlignin, die Extraktion der Monomere und die Filtration von Restlignin beinhaltet, wurde durchgeführt. Die Depolymerisierung eines industriellen Kraftlignins (1 g pro Durchgang) wurde in einem gerührten Batchreaktor mit 80 Vol% MeOH/H₂O als Lösungsmittel, mit H₃PMo₁₂O₄₀ als homogenen Katalysator und mit 10 bar Sauerstoff durchgeführt. Die Monomere wurden aus dem Prozess durch Extraktion mit Chloroform gewonnen und mittels GC/MS quantifiziert. Restliches Kraftlignin wurde aus dem Reaktionsmedium mittels Filtration zurückgewonnen. Nach der Extraktion und Filtration des Reaktionsmediums, welches den homogenen Katalysator enthält, wurde dieses für die weitere Umsetzung von Kraftlignin im darauffolgenden Prozessdurchgang wiederverwendet. Die Masse aller quantifizierten Produktfraktionen (gasförmige, extrahierte und filtrierte Produkte) sowie die Menge an verbrauchtem Sauerstoff erreichten ein konstantes Niveau nach fünf Prozessdurchgängen. Keinerlei Anzeichen von Katalysatordeaktivierung konnten festgestellt wer-

den. Die Ausbeute an extrahierten Produkten, welche Vanillin (3.5 Gew%) und Vanillinsäuremethylester (3.5 Gew%) enthalten, betrug 65 Gew%. Die extrahierten Produkte wurden weiterhin mittels SEC und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) im Bezug auf deren durchschnittliches Molekulargewicht und deren Gehalt an funktionellen Gruppen analysiert. Die SEC Analyse der extrahierten Produkte zeigte, dass diese nicht mit POM verunreinigt sind und ein wesentlich niedrigeres durchschnittliches Molekulargewicht ($\overline{M}_w = 1860 \text{ g/mol}$) als das Ausgangslignin ($\overline{M}_w = 4120 \text{ g/mol}$) besitzen. FTIR Analyse zeigte das Auftreten zusätzlicher Carbonsäuregruppen im extrahierten Produkt.