

A process for the complete valorization of lignin into aromatic chemicals based on acidic oxidation

Doctoral Thesis

Author(s):

Werhan, Holger

Publication date:

2013

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009790818>

Rights / license:

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

Diss. ETH No. 21132

A PROCESS FOR THE COMPLETE VALORIZATION
OF LIGNIN INTO AROMATIC CHEMICALS BASED
ON ACIDIC OXIDATION

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

HOLGER WERHAN

Dipl.-Ing. Universität Stuttgart

born on January 16, 1982

in Stuttgart (Germany)

citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

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

Prof. Dr. Sven Panke (ETH Zurich), co-examiner

Dr. Irene Schober (Sika Technology AG), co-examiner

Zurich, 2013

Abstract

Woody biomass represents a very important and promising feedstock in terms of the renewable production of fuels and chemicals in the future. A main constituent of wood is lignin, which is the second most abundant resource in nature after cellulose and accounts for about 25% of the world's biomass. While designated applications for cellulose already exist in form of the current pulp and paper production as well as its prospective hydrolysis and fermentation into biofuels, sustainable ways to valorize the lignin fraction of wood are yet to come. Thus, virtually all of the estimated 70 million tons of lignin per year that nowadays accrue in the pulp and paper industry are internally burnt for heat and power generation. However, the aromatic structure of the lignin molecules and the large availability as a renewable carbon source open up promising opportunities to convert lignin into aromatic chemicals.

In this context, especially the valorization of the predominant kraft lignin from the kraft pulping industry is highly attractive. Although different chemical conversion techniques which target specific kinds of monomeric aromatic products have been investigated throughout the last decades and have been complemented by biotechnological approaches during the last years, none of them proved suitable in yielding significant quantities of high-value aromatic chemicals from kraft lignin without leaving large amounts of waste material behind. In contrast, approaches that completely employ the biopolymeric lignin mixture in applications of low value (e.g. dispersants, binders, emulsifiers) usually lack of either a beneficial effect of the kraft lignin or the economical feasibility. Hence, combinations of the aforementioned approaches can have a superior potential in enhancing the generation of valuable chemicals and thereby the valorization of lignin.

In the present thesis, a combined approach for the complete valorization of kraft lignin into high-value monomeric aromatic chemicals as well as an oligomeric fraction of high molecular weight lignin oxidation prod-

ucts is presented. Moreover, a conceptual process for the commercial realization of the combined approach is proposed at the end of the thesis and a cost estimate is performed. The process comprises, amongst others, the major process steps of *reaction*, *extraction* and *membrane separation* which were all investigated in detail and validated in the context of this thesis. As the oxidation of lignin has been evaluated to be highly viable to produce monomeric chemicals and acidic conditions in the reaction solvent have as well been shown favorable, the acidic oxidation was selected as reaction type of choice for the current approach.

The acidic oxidation reaction and the influences on it are described in detail in the beginning of the thesis. Among the different transition metal salt catalysts that were screened as homogeneous redox catalysts in the oxidation, cobalt chloride gave the highest amount of vanillin and methyl vanillate with a yield of 3.19 wt% and 3.09 wt%, respectively. However, iron chloride and copper chloride featured a fast depolymerization of the lignin molecule from 3200 g mol^{-1} down to 500 g mol^{-1} and additionally revealed considerable amounts of other monomeric products which later on could be identified as derivatives of vanillin and methyl vanillate and thus degradation products of them. Furthermore, a high methanol fraction in the solvent and a low pH value proved beneficial for the product generation while other types of lignin were also advantageous in terms of monomer yield compared to kraft lignin.

The influence of temperature, pressure and lignin concentration was afterwards investigated in a two-phase flow microreactor that enabled continuous operation and short reaction times without having influences of heating and cooling on the reaction. Thereby, numerous experiments with varying reaction parameters could be performed in a short time without stopping the microreactor plant. Moreover, reaction conditions of up to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ and 96 bar of oxygen pressure could be realized in spite of the fact that the gas phase composition in the reactor with methanol and oxygen is critical. While oxygen pressure and lignin concentration affected the product generation to a minor extent, higher maxima in the product concentrations were obtained at even shorter reaction times for higher temperatures. At $250 \text{ }^\circ\text{C}$, a monomer yield of 5.02 wt% was obtained for a sulfonated kraft lignin after only 0.65 min of residence time. Assuming that the ratio of maximum product yield for different types of lignin is the same as in the batch reactor, a maximum yield of

11.8wt% for an unmodified kraft lignin and 19.0wt% for a lignin from enzymatic hydrolysis can be expected.

In order to recover the reaction products from the reaction solvent for further processing and thereby allow for the recycling of the reaction solvent in a potential process, liquid-liquid extraction with an organic solvent was studied. Ethyl acetate emerged as most promising extracting agent in this context. Organic solvent nanofiltration was investigated in a next step for the separation of the monomeric products from the fraction of oligomeric lignin oxidation products. The polymer membrane PuraMemTM S380 which possesses a MWCO of 600Da proved the feasibility of the chosen separation method and was found to be the best of several solvent-stable membranes that were tested for this purpose. With rejection values of 38.4% for the monomeric products and 96.6% for the oligomers, an efficient separation of the monomeric products can be achieved. While the monomeric products require further separation and purification steps before they can be obtained as products from the process, the oligomeric product fraction can either be directly employed in a desired application or further be subjected to a chemical modification before use.

At the end of the thesis, a conceptual process design as well as a cost estimate for different possible cases are presented. Besides the major process steps, all additionally required unit operations were discussed and the recycling of the internal process streams was realized. For the final cost estimate, three cases were evaluated: based on the experimental results from the batch reactor, on experimental results from the microreactor or assuming ideal process conditions. Thereby, the low lignin concentrations as well as the losses of methanol and ethyl acetate were found to be the main drawbacks of the current concept with regard to the process economics. In combination with an efficient process heat integration and a valuable application for the fraction of oligomeric lignin oxidation products, the improvement of the mentioned aspects can contribute to bring the presented concept closer to commercial realization.

Zusammenfassung

Holzartige Biomasse stellt einen wichtigen und vielversprechenden Rohstoff für die Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien aus erneuerbaren Quellen in der Zukunft dar. Ein Hauptbestandteil von Holz ist Lignin, welches der zweithäufigste Rohstoff in der Natur nach Cellulose ist und 25 % der weltweiten Biomasse ausmacht. Während Cellulose bereits für die Zellstoff- und Papierherstellung sowie für die zukünftige Herstellung von Biotreibstoffen durch Hydrolyse und Fermentation vorgesehen ist, sind nachhaltige Verwertungsmethoden des Ligninanteils im Holz noch nicht vorhanden. Aus diesem Grund werden die 70 Millionen Tonnen an Lignin, die jährlich in der Papier- und Zellstoffindustrie anfallen, quasi komplett zur Energiegewinnung und Chemikalienrückgewinnung intern verbrannt. Die aromatische Struktur des Lignins sowie seine hohe Verfügbarkeit als erneuerbare Kohlenstoffquelle machen Lignin jedoch zu einem aussichtsreichen Kandidaten für die Umwandlung in aromatische Chemikalien.

In diesem Zusammenhang ist speziell die Verwertung des vorherrschenden Kraft-Lignins aus dem Kraftaufschluss höchst attraktiv. Obwohl verschiedene chemische Umsetzungsstrategien, die auf unterschiedliche monomere, aromatische Produkte abzielen, in den letzten Jahrzehnten untersucht und in den vergangenen Jahren zusätzlich durch biotechnologische Ansätze ergänzt wurden, konnte keine davon geeignete Mengen an hochwertigen aromatischen Chemikalien aus Kraft-Lignin erzielen, ohne grössere Mengen an Ausschuss zu hinterlassen. Auf der anderen Seite fehlt es jenen Ansätzen, die das komplette, biopolymerische Ligningemisch in Anwendungen mit geringerem Wert einsetzen (z.B. Dispergiermittel, Bindemittel, Emulgatoren), gewöhnlich an einem vorteilhaften Effekt des Kraft-Lignins oder an der wirtschaftlichen Durchführbarkeit. Aus diesem Grund können Kombinationen aus den oben genannten Ansätzen bei der Herstellung von wertvollen Chemikalien und damit der Verwertung von Lignin überlegen sein.

In der vorliegenden Arbeit wird ein kombinierter Ansatz zur kompletten Verwertung von Kraft-Lignin in hochwertige, monomere Chemikalien und in eine oligomerische Fraktion von hochmolekularen Ligninoxidationsprodukten präsentiert. Darüber hinaus wird am Ende der Arbeit ein konzeptioneller Prozess zur gewerblichen Umsetzung des kombinierten Ansatzes vorgeschlagen und eine Kostenabschätzung durchgeführt. Der Prozess besteht, unter anderem, aus den Hauptprozessschritten *Reaktion*, *Extraktion* und *Membrantrennung*, die alle im Rahmen dieser Arbeit detailliert untersucht und validiert wurden. Da die Oxidation von Lignin als äußerst praktikabel unter den verschiedenen Reaktionen zur Herstellung von monomeren Chemikalien eingestuft ist und saure Bedingungen im Reaktionslösungsmittel als vorteilhaft nachgewiesen wurden, wurde die Oxidation in saurer, wässriger Lösung als Reaktion für den vorliegenden Ansatz ausgewählt.

Die Oxidation in saurem Medium und die Einflüsse auf die Reaktion werden am Anfang der Arbeit detailliert aufgezeigt. Von den verschiedenen Übergangsmetallsalzkatalysatoren, die als mögliche, homogene Redoxkatalysatoren überprüft wurden, ergab Cobaltchlorid die höchste Menge an Vanillin und Methylvanillat mit Ausbeuten von 3.19 Gew.-% bzw. 3.09 Gew.-%. Eisenchlorid und Kupferchlorid führten hingegen zu einer schnellen Depolymerisierung des Ligninmoleküls von durchschnittlich 3200 g mol^{-1} hinunter auf 500 g mol^{-1} und erzeugten zusätzlich beträchtliche Mengen an anderen monomeren Produkten, die später als Derivate von Vanillin und Methylvanillat sowie als deren Folgeprodukte identifiziert wurden. Ausserdem erwiesen sich ein hoher Methanolanteil sowie ein niedriger pH-Wert als zweckmässig für die Produktbildung, während andere Lignine sich ebenfalls als vorteilhaft gegenüber Kraft-Lignin bezüglich der Monomerausbeute herausstellten.

Der Einfluss von Temperatur, Druck und Ligninkonzentration wurde anschliessend in einer Zweiphasenströmung im Mikroreaktor, der einen kontinuierlichen Betrieb und kurze Reaktionszeiten ohne die Einflüsse von Aufheiz- und Abkühlzeit ermöglichte, untersucht. Dadurch konnten die Reaktionsbedingungen einfach geändert werden, ohne die Reaktion zu stoppen, wodurch eine Vielzahl an Experimenten in kurzer Zeit durchgeführt werden konnte. Darüber hinaus waren Reaktionsbedingungen von bis zu $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und 96 bar an Sauerstoffdruck realisierbar, obwohl die Gasphasenzusammensetzung aus Methanol und Sauerstoff im Re-

aktor als kritisch einzustufen ist. Während Sauerstoffdruck und Ligninkonzentration die Produktbildung nur in geringem Masse beeinflussen, wurden höhere Maxima der Produktkonzentration bei noch kürzeren Reaktionszeiten und noch höheren Temperaturen erhalten. Unter der Annahme, dass das Verhältnis der maximalen Produktausbeuten zwischen den verschiedenen Ligninen dem aus dem Batch-Reaktor entspricht, kann eine maximale Ausbeute von 11.8 Gew.-% für ein unmodifiziertes Kraft-Lignin sowie 19.0 Gew.-% für ein Lignin aus der enzymatischen Hydrolyse von Biomasse erwartet werden.

Um die Produkte für die weitere Bearbeitung aus dem Reaktionslösungsmittel rückzugewinnen und dadurch dessen Rückführung in einem möglichen Prozess zu erlauben, wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel betrachtet. Ethylacetat stellte sich in diesem Zusammenhang als vielversprechendstes Lösungsmittel heraus. Organophile Nanofiltration wurde anschliessend zur Abtrennung der monomeren Produkte von der Fraktion der oligomeren Ligninoxidationsprodukte untersucht. Die Polymermembran PuraMemTM S380, die eine Molekulargewichtsgrenze von 600 Da besitzt, bewies die Durchführbarkeit der gewählten Trennmethode und stellte sich als beste von mehreren lösungsmittelstabilen Membranen heraus, die in diesem Zusammenhang getestet wurden. Durch Rückhaltwerte von 38.4 % für die monomeren Produkte und 96.6 % für die Oligomere kann eine effektive Abtrennung der Monomere erreicht werden. Während die monomeren Produkte noch weitere Trenn- und Aufreinigungsschritte benötigen, kann die oligomere Fraktion entweder sofort in einer bestimmten Anwendung verwendet oder vorher noch einer chemischen Modifizierung unterzogen werden.

Am Ende der Arbeit werden sowohl ein konzeptioneller Verfahrensentwurf als auch eine Kostenabschätzung für verschiedene Fälle gezeigt. Neben den Hauptprozessschritten werden alle weiteren, benötigten Grundoperationen diskutiert und die Rückführung der internen Prozessströme realisiert. Für die abschließende Kostenabschätzung wurden drei Fälle bewertet: Diese basieren auf den experimentellen Ergebnissen im Batch-Reaktor, auf experimentellen Resultaten im Mikroreaktor oder unter Annahme idealer Bedingungen. Dabei stellten sich die niedrigen Ligninkonzentrationen sowie der Zersetzung des Methanols und des Ethylacetats als hauptsächliche Nachteile des aktuellen Konzepts bezüglich der Pro-

zessökonomie heraus. Durch Kombination mit einer effizienten Wärmeintegration im Prozess sowie einer wertvollen Anwendung für die oligomerischen Produkte können Verbesserungen an den zuvor genannten Aspekten dazu beitragen, den gezeigten Prozess näher an die industrielle Umsetzung heranzuführen.