ETH zürich

ETH Library

Understanding Fast Pyrolysis of Lignin to Produce Chemicals and Fuels

Doctoral Thesis

Author(s):
Puente Urbina, Allen Arturo

Publication date:
2022

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000589233

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. 28450

UNDERSTANDING FAST PYROLYSIS OF LIGNIN TO PRODUCE CHEMICALS AND FUELS

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ALLEN ARTURO PUENTE URBINA

Maestría Académica en Química, Universidad de Costa Rica

born on *23.09.1987*

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jeroen Anton van Bokhoven (doctoral thesis supervisor)
Prof. Dr. Renato Zenobi (co-examiner)
Prof. Dr. Jeremy S. Luterbacher (co-examiner)

2022

Summary

The use of sustainable sources of chemicals, materials, and fuels has attracted considerable attention. This contributes to addressing some of the most critical challenges modern societies face regarding environmental concerns and the depletion of fossil feedstocks used for decades.

Lignocellulosic biomass is a renewable feedstock available from agricultural and agroindustrial processes, or designated plantations, among others. It represents a versatile raw material from which valuable products can be obtained with a low carbon footprint.

Lignin is one of the main components of lignocellulosic biomass. It is a polymer comprised mainly of three phenylpropanoid units, namely *p*-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G), and syringyl (S), derived from oxidative combinatorial coupling of the monolignols *p*-coumaryl, coniferyl, and sinapyl alcohols. Other types of substructures incorporated during lignin biosynthesis may also be present. Different types of connections link these moieties (e.g., β-O-4, β-5, β-β, 5-5, 5-O-4, and β-1) and may have a variety of functional groups. Even with the complex structure that results when combining all these elements, lignin has excellent potential to produce value-added chemicals and fuels when efficiently depolymerized.

Fast pyrolysis is a promising method for lignin depolymerization. Nevertheless, the lack of control of undesired reactions and in-depth mechanistic insights hinder significant advances in its implementation.

This dissertation aims to provide fundamental understanding of the depolymerization of lignin via fast pyrolysis. For this, three approaches are considered: *(i)* comprehensive evaluation of the different systems used in the most relevant unit operations required to develop a process of fast pyrolysis of lignin to determine the potential scale-up (**Chapter 3**), *(ii)* use of extracted lignins and purposely-modified lignins to determine the influences of lignins' structural characteristics to improve fast pyrolysis of lignin (**Chapters 4** and **5**, supported by the **Appendices A** and **B**, respectively), and *(iii)* study of model compounds containing linkages that resemble those presented in lignin or representing thermal decomposition products to provide detailed mechanistic insights into the fast pyrolysis of lignin (**Chapters 6** and **7**, supported by the **Appendices C** and **D**, respectively). Additionally, a general introduction and the scope of this thesis in **Chapter 1**, fundamental aspects of the main experimental methods used in **Chapter 2**, conclusions and outlook in **Chapter 8**, and the application of spectroscopy tools used to shed light on the reaction mechanisms of fast pyrolysis of lignin but applied to a different type of reaction system (i.e., conversion of methane under non-oxidative conditions into olefins and aromatics over iron-modified silica catalysts) in **Appendix E** are presented.

A process for fast pyrolysis of lignin includes a feeding system (i.e., a screw or slug injector), a reactor operating either in continuous-flow (i.e., a fixed-bed, bubbling fluidized-bed, circulating fluidized-bed, pyrolysis centrifuge, or entrained-flow reactor) or in batch mode (i.e., a milligram-scale, microwave, or vacuum reactor), and a product collection system (with char separation and collection of lignin pyrolysis oil), as presented in **Chapter 3**. Most of the reports do not analyze the performance of the fast pyrolysis process as a whole and are focused on small quantities of lignin. Evaluating the systems used in the most relevant

unit operations of a process for fast pyrolysis of lignin, it is determined that the configuration with the most potential combines a slug injector for feeding, a fluidized-bed reactor to perform the fast pyrolysis, and a product separation and recovery system involving hot particle filters, cyclones, and fractional condensation. Moreover, further upgrading of the lignin pyrolysis oil obtained would allow improving it.

The characteristics of lignin considerably affect the possibilities to valorize it through fast pyrolysis. It is desirable to have lignin that preserves its native structure. Lignin extraction with a γ-valerolactone-based solvent system [containing γ-valerolactone (GVL), water, and diluted sulfuric acid] allows obtaining lignin (GVL-lignin) with variable structural modification (**Chapter 4**, supported by **Appendix A**). The composition of the extraction medium influences the yield of GVL-lignin and affects its native structure. The GVL-to-water ratio affects the lignin yield without significantly modifying its structure, whereas the sulfuric acid concentration affects both the extraction yield and the structure of the extracted lignin. These structural changes influence the product distribution upon fast pyrolysis, which generates phenols and alkoxy phenols as the main products in the liquid fraction. The amount of phenols in fast pyrolysis products increases with increasing temperature and sulfuric acid concentration used in the GVL-lignin extraction. This indicates that the extraction conditions of GVL-lignin may be optimized to increase the selectivity in fast pyrolysis. Moreover, fast pyrolysis processes can be improved further by promoting controlled modifications to the lignin structure (**Chapter 5**, supported by **Appendix B**). Modifying the structure of GVL-lignin by acetylation, methylation, and cyclic acetals formation in aliphatic hydroxyl groups changes the pyrolysis behavior of lignins. Importantly, lignin selectively acetylated in α- and γ-hydroxyl groups shows an exceptional selectivity towards phenolics.

Mechanistic insights into fast pyrolysis of lignin can be obtained by studying model compounds containing linkages that resemble those present in lignin or representing thermal decomposition products. Studying substituted dimethoxybenzenes (i.e., 3,4-dimethoxybenzyl alcohol, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, and 3,4-dimethoxyacetophenone, **Chapter 6**, supported by **Appendix C**) by using high-vacuum fast pyrolysis, the unimolecular decomposition mechanisms of such model compounds are proposed. They are heavily influenced by the substitution pattern and have specific characteristics depending on the non-common substituent. The information obtained is fundamental to understand the unimolecular decomposition of veratrylglycerol β-guaiacyl ether (**Chapter 7**, supported by **Appendix D**), a model compound with the prominent β-O-4 substructure present in lignin. The decomposition of this model compound proceeds via the homolytic cleavage of the C_β-O bond, from which several products are formed and multiple reaction channels are opened. Nonetheless, other competing processes are present, including the homolytic cleavage of C_α-C_β as well as dehydration and C_γ elimination in the aliphatic part of the model compound.

Here, a comprehensive study of fast pyrolysis of lignin is presented. Different aspects of the process are considered, from evaluations of its most relevant unit operations to determine the potential for process scale-up, passing through fast pyrolysis of extracted lignins and purposely-modified lignins, to detailed mechanistic insights based on the study of model compounds.

Zusammenfassung

Die Nutzung nachhaltiger Quellen für Chemikalien, Materialien und Kraftstoffe wird zunehmend wichtiger. Es ist ein Beitrag zur Bewältigung einiger der kritischsten Herausforderungen, mit denen sich moderne Gesellschaften im Hinblick auf Umweltbelange und die Erschöpfung der seit Jahrzehnten genutzten fossilen Rohstoffe konfrontiert sind.

Lignozellulose-Biomasse ist ein erneuerbarer Rohstoff, der u. a. aus landwirtschaftlichen und agroindustriellen Prozessen sowie aus Plantagen stammt. Sie ist ein vielseitiger Rohstoff, aus dem wertvolle Produkte mit einem geringen Kohlenstoffdioxid-Fußabdruck gewonnen werden können.

Lignin ist einer der Hauptbestandteile von lignozellulosehaltiger Biomasse. Es ist ein Polymer, das hauptsächlich aus drei Phenylpropanoid-Einheiten besteht, nämlich *p-Hydroxyphenyl* (H), Guaiacyl (G) und Syringyl (S), die durch oxidative kombinatorische Kopplung der Monolignole p-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapyl-Alkohole entstehen. Andere Arten von Substrukturen, die während der Ligninbiosynthese eingebaut werden, können ebenfalls vorhanden sein. Verschiedene Verbindungen vernetzen diese Teile (z.B. β-O-4, β-5, β-β, 5-5, 5-O-4 und β-1) und können eine Vielzahl von funktionellen Gruppen aufweisen. Trotz der komplexen Struktur, die sich aus der Kombination all dieser Elemente ergibt, hat Lignin ein ausgezeichnetes Potenzial zur Herstellung von Chemikalien und Kraftstoffen mit Mehrwert, wenn es effizient depolymerisiert wird.

Die Schnellpyrolyse ist eine vielversprechende Methode zur Depolymerisierung von Lignin. Allerdings verhindern ein Mangel an Kontrolle unerwünschter Reaktionen und Verständnis der Mechanismen wesentliche Fortschritte bei der Umsetzung.

Ziel dieser Dissertation ist es, ein grundlegendes Verständnis für die Depolymerisation von Lignin durch Schnellpyrolyse zu schaffen. Hierfür werden drei Ansätze verfolgt: *(i)* umfassende Bewertung der verschiedenen Systeme, die in den wichtigsten Prozessschritten eingesetzt werden, die für die Entwicklung eines Verfahrens zur Schnellpyrolyse von Lignin erforderlich sind, um das potenzielle Scale-up zu bestimmen (**Kapitel 3**), *(ii)* Verwendung extrahierte Lignine und gezielt modifizierter Lignine zur Bestimmung des Einflusses der strukturellen Eigenschaften von Ligninen auf die Verbesserung der Schnellpyrolyse von Lignin (**Kapitel 4** und **5**, unterstützt durch die **Anhänge A** und **B**) und *(iii)* Untersuchung von Modellverbindungen, die ähnliche Bindungen wie Lignin aufweisen oder thermische Zersetzungsprodukte darstellen, um detaillierte mechanistische Einblicke in die Schnellpyrolyse von Lignin zu erhalten (**Kapitel 6** und **7**, unterstützt durch die **Anhänge C** und **D**). Zusätzlich werden eine allgemeine Einführung und der Umfang dieser Arbeit in **Kapitel 1**, grundlegende Aspekte der wichtigsten experimentellen Methoden, die in **Kapitel 2**, Schlussfolgerungen und Ausblick in **Kapitel 8** und die Anwendung von Spektroskopie-Werkzeugen, die zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen der Schnellpyrolyse von Lignin verwendet wurden, aber auf ein anderes Reaktionssystem angewandt wurden (d. h. die Umwandlung von Methan unter nicht-oxidativen Bedingungen in Olefine und Aromaten über eisenmodifizierten Silika-Katalysatoren) in **Anhang E** erläutert.

Ein Verfahren zur Schnellpyrolyse von Lignin umfasst ein Beschickungssystem (d. h. einen Schnecken- oder Slug-Injektor), einen Reaktor, der entweder im kontinuierlichen Fluss (d. h. ein Festbett-, Blasenwirbelschicht-, zirkulierendes Wirbelschicht-, Pyrolysezentrifugen- oder Flugstromreaktor) oder im Chargenbetrieb (d. h., ein Reaktor im Milligramm-Maßstab, ein Mikrowellen- oder Vakuumreaktor) und ein Produktsammelsystem (mit Abtrennung der Kohle und Sammlung des Lignin-Pyrolyseöls), wie in **Kapitel 3** diskutiert. In den meisten Berichten wird die Leistung des Schnellpyrolyseverfahrens nicht als Ganzes analysiert und es werden nur kleine Ligninmengen erfasst. Bei der Bewertung der Systeme, die in den wichtigsten Verfahrenseinheiten eines Prozesses für die Schnellpyrolyse von Lignin eingesetzt werden, wird festgestellt, dass die Konfiguration mit dem größten Potenzial eine Kombination aus einem Slug-Injektor für die Beschickung, einem Wirbelschichtreaktor zur Durchführung der Schnellpyrolyse und einem Produkttrennungs- und -rückgewinnungssystem mit Heißpartikelfiltern, Zyklonen und fraktionierter Kondensation darstellt. Außerdem könnte das gewonnene Lignin-Pyrolyseöl durch weitere Veredelung verbessert werden.

Die Eigenschaften von Lignin haben einen erheblichen Einfluss auf die Möglichkeiten, es durch Schnellpyrolyse zu verwerten. Es ist wünschenswert, ein Lignin bei der Extraktion zu erhalten, das seine native Struktur bewahrt. Die Ligninextraktion mit einem Lösemittelsystem auf γ-Valerolacton-Basis [γ-Valerolacton (GVL), Wasser und verdünnte Schwefelsäure] ermöglicht die Gewinnung von Lignin (GVL-Lignin) mit variabler struktureller Veränderung (**Kapitel 4**, unterstützt durch **Anhang A**). Die Zusammensetzung des Extraktionsmediums beeinflusst die Ausbeute an GVL-Lignin und wirkt sich auf dessen native Struktur aus. Das GVL-Wasser-Verhältnis wirkt sich auf die Ligninausbeute aus, ohne seine Struktur wesentlich zu verändern, während die Schwefelsäurekonzentration sowohl die Extraktionsausbeute als auch die Struktur des extrahierten Lignins beeinflusst. Diese strukturellen Veränderungen beeinflussen die Produktverteilung bei der Schnellpyrolyse, bei der Phenole und Alkoxyphenole als Hauptprodukte in der flüssigen Fraktion entstehen. Die Menge der Phenole in den Schnellpyrolyseprodukten steigt mit zunehmender Temperatur und Schwefelsäurekonzentration, die bei der GVL-Ligninextraktion verwendet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Extraktionsbedingungen für GVL-Lignin optimiert werden können, um die Selektivität der Schnellpyrolyse zu erhöhen. Darüber hinaus können Schnellpyrolyseprozesse weiter verbessert werden, indem kontrollierte Modifikationen der Ligninstruktur gefördert werden (**Kapitel 5**, unterstützt durch **Anhang B**). Die Modifizierung der Struktur von GVL-Lignin durch Acetylierung, Methylierung und Bildung cyclischer Acetale in aliphatischen Hydroxylgruppen verändert das Pyrolyseverhalten von Ligninen. Wichtig ist, dass Lignin, das selektiv in den α- und γ-Hydroxylgruppen acetyliert wurde, eine außergewöhnliche Selektivität gegenüber Phenolen aufweist.

Einblicke in den Mechanismus der Schnellpyrolyse von Lignin können durch die Untersuchung von Modellverbindungen, die ähnliche Bindungen wie Lignin aufweisen oder thermische Zersetzungsprodukte darstellen, gewonnen werden. Die Untersuchung von substituierten Dimethoxybenzolen (d. h. 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd und 3,4-Dimethoxyacetophenon, **Kapitel 6**, unterstützt durch **Anhang C**) unter Verwendung der Hochvakuum-Schnellpyrolyse werden die unimolekularen Zersetzungsmechanismen solcher Modellverbindungen vorgeschlagen.

Sie werden stark durch das Substitutionsmuster beeinflusst und haben spezifische Merkmale abhängig von den nicht-gemeinsamen Substituenten . Die gewonnenen Informationen sind grundlegend für das Verständnis der unimolekularen Zersetzung von Veratrylglycerin-β-guaiacylether (**Kapitel 7**, unterstützt durch **Anhang D**), einer Modellverbindung mit der auffälligen β-O-4-Substruktur von Lignin vorkommt. Die Zersetzung dieser Modellverbindung erfolgt über die homolytische Spaltung der C_β-O-Bindung, aus der mehrere Produkte entstehen und mehrere Reaktionskanäle geöffnet werden. Es gibt jedoch noch weitere konkurrierende Prozesse, darunter die homolytische Spaltung von C_α-C_β sowie die Dehydratisierung und C_γ -Eliminierung im aliphatischen Teil der Modellverbindung.

Im vorliegenden Werk wird eine umfassende Studie über die Schnellpyrolyse von Lignin vorgestellt. Es werden verschiedene Aspekte des Prozesses betrachtet, von der Bewertung der wichtigsten Arbeitsschritte zur Ermittlung des Potenzials für eine Maßstabsvergrößerung des Prozesses über die Schnellpyrolyse extrahierte Lignine und gezielt modifizierter Lignine bis hin zu detaillierten mechanistischen Erkenntnissen auf der Grundlage der Untersuchung von Modellverbindungen.