

## UvA-DARE (Digital Academic Repository)

### Converting lignin to aromatics: step by step

Strassberger, Z.I.

**Publication date**  
2014

[Link to publication](#)

#### **Citation for published version (APA):**

Strassberger, Z. I. (2014). *Converting lignin to aromatics: step by step*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

#### **General rights**

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

#### **Disclaimer/Complaints regulations**

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

---

## *Samenvatting*

Lignine, de bindende factor in hout, is de grootste natuurlijke bron van aromatische stoffen en als zodanig overtreft het ruwe olie als grondstof. De oorzaak is dat lignine intrinsiek aromatische functionele groepen bevat. Derhalve is katalytische omzetting van lignine niet alleen aantrekkelijk vanuit politiek oogpunt maar kan deze ook van economische waarde zijn. Het doel van dit proefschrift is de fundamentele aspecten van de depolymerisatie van lignine te begrijpen door middel van de studie van monomere en dimere modelverbindingen om deze vervolgens toe te passen bij omzetting van lignine zelf. De belangrijkste reacties die zijn onderzocht zijn demethylering en hydrodeoxygenering (HDO) gericht op de aromatische bouwstenen zoals benzeen-tolueen-xyleen (BTX) en fenol door gebruik te maken van heterogene katalyse.

**Hoofdstuk 1** geeft een overzicht van korte en lange termijn toepassingen van lignine. Het isoleren van verschillende productstromen van lignine zal meer en meer mogelijk worden in de nabije toekomst dankzij de verbetering in de scheiding van biomassa. De opwaardering van hemicellulose- en cellulosestromen tot hoogwaardige chemicaliën is al een facet van huidige commerciële toepassingen, maar voor wat lignine zelf betreft is dit doel nog niet bereikt. Maar de omzetting naar duurdere aromatische basisgrondstoffen kan in de nabije toekomst economisch interessant worden. We presenteren verschillende scenario's waarin de toepassing van lignine varieert van brandstof tot BTX-productie als mede van polymeertoepassingen.

Een algemeen overzicht van het onderzoek naar katalytische depolymerisatie van lignine wordt gegeven in **hoofdstuk 2**. Diverse studies die gebruik maken van zowel conventionele katalysatoren als edelmetaal gedragen katalysatoren voor de bestudering van katalytische reductie en oxidatie, worden besproken. Een ontwikkeling en verbetering van selectieve katalytische reacties, zoals hydrodeoxygenering, zijn van fundamenteel belang om de katalytische omzetting van lignine naar waardevolle aromaten te bereiken.

---

De methoxygroep is veruit de meest voorkomende functionele groep in de structuur van lignine. Bestudering van modelverbindingen zoals anisool was het eerste onderwerp van onderzoek. Het is bekend dat hydrodemethyleringsreacties zure katalysatoren vereisen om de absorptie van de substraten te stimuleren, maar de toevoeging van basische actieve plaatsen kan de selectiviteit van dehydromethylering bevorderen. Met dit in het achterhoofd onderzochten wij in **hoofdstuk 3** de selectiviteit van fenol in de dealkyleringsreactie van anisol en fenetol ten opzichte van de fenolproductie met een gemengde alumina-magnesia katalysator. Vijf verschillende gemengde oxides van magnesia-alumina werden geëvalueerd in de hydrodealkyleringsreactie van alkylphenylethers (R-O-Ph) als lignine modelverbindingen. Belangwekkend is dat hoe basischer een katalysator is, des te hoger de selectiviteit de vorming van fenol is. De resultaten wijzen op de vorming van fenoxide ( $\text{PhO}^-$ ) en  $\text{CH}_3^+$  fragmenten op het oppervlak van de katalysator. Deze fragmenten kunnen vervolgens reageren met protonen en hydride deeltjes die gevormd zijn op het  $\text{MgO}^-$  oppervlak door heterolytische dissociatie van waterstof, hetgeen kan resulteren in de productie van fenol en koolwaterstoffen. Echter boven een gehalte van meer dan 60% magnesia daalt de omzetting aanmerkelijk omdat de primaire absorptie van de substraten op zure actieve plaatsen moet plaatsvinden.

De polymere ligninestructuur wordt hoofdzakelijk gekenmerkt door  $\beta$ -O-4 bindingen. Daarom concentreerden wij ons op het vinden van een katalytisch alternatief om dit type binding selectief te verbreken en te hydrodeoxygeneren om vervolgens de kleinere fragmenten als fenol en BTX te produceren. Voor dit doel maatteken wij twee model verbindingen met een  $\beta$ -O-4 eenheid en synthetiseerden wij katalysatoren voor de hydrodeoxygenering (HDO). In **hoofdstuk 4** tonen we aan dat koperkatalysatoren geschikt zijn voor HDO. Koper op  $\gamma$ -alumina en op gemengd alumina/magnesia  $\text{Cu/MgO-Al}_2\text{O}_3$  katalyseert de HDO van onze  $\beta$ -O-4 dimeren waardoor er vervolgens waardevolle aromaten ontstaan. De kenmerkende selectiviteit ten opzichte van fenol is 20%. Door de zuurgraad van de drager te veranderen kunnen we de dispersie van koper beïnvloeden. Belangwekkend daarbij is dat er meer HDO plaats vindt als de katalysator grotere metaaldeeltjes heeft dan dat het metaal fijn gedispergeerd is. Wij stellen drie verschillende mechanismes voor voor de reactie op het katalysatoroppervlak; (i)

---

verbreking van de C–O–aryl binding, (ii) verbreking van de OC–CH<sub>2</sub>O(aryl) binding gevolgd door (iii) hydrodeoxygenering. Introductie van basische plaatsen op de drager belemmert HDO en ook de selectiviteit tot ethylbenzeen daalt aanmerkelijk. Daaruit blijkt dat koper de keton-functie meer activeert en daarbij in het bijzonder selectiever is voor wat betreft het verbreken van die bindingen dan van de overeenkomstige alcoholen. DFT-berekeningen van bindingsdissociatie-energieën komen goed overeen met de experimentele waarneming. Opmerkelijk is dat er evenveel ethylbezen wordt gevormd als fenol, hetgeen aantoont dat deze katalysatoren het gehalte zuurstof in het lignine productpalet kunnen verlagen. Gezien de prijs en het feit dat koper op alumina makkelijk verkrijgbaar is, is de conclusie dat koper op alumina een veelbelovende katalysator is voor depolymerizatie van lignine.

In **hoofdstuk 5** bespreken wij de synthese en karakterisering van nieuwe V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalysatoren en hun toepassingen voor anisol deoxygenering, oxidatieve dehydrogenering en epoxidatie reacties. The IR en UV-VIS spectra van deze katalysatoren geven aan dat er monomerische vanadium stoffen aanwezig zijn bij een 5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> belading. Dit tezamen met een kleine hoeveelheid polymere stoffen bij beladingen van 10 en 15 wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Electron paramagnetische resonantie (EPR) spectroscopie toont aan dat er ook ferromagnetisch VO<sup>2+</sup> dimeren aanwezig zijn na calcineren bij 773 K. De katalysatoren werden getest voor drie reacties: (i) anisol deoxygenering, (ii) gasfase oxidatieve dehydrogenering van *n*-butane onder flow condities bij 773 K en (iii) voor de vloeistoffase epoxidatie van limonene met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De deoxygenering reactie met anisol vertoonde geen enkele activiteit. De dehydrogenering reactie van *n*-butaan gaf butenen and 1,3-butadien met een beperkte selectiviteit, bij 8 tot 10 % conversie. Epoxidatie van limonene vertoonde 50-70% selectiviteit in de vorming van 1,2-epoxide bij 10 tot 20% conversie.

Na het bestuderen van monomeren en dimeren zetten wij het onderzoek voort met lignine zelf. De uitdaging die gelegen is in het werken met technisch lignine is beschreven in **hoofdstuk 6**. De nu in gebruik zijnde standaard condities voor het oplossen van lignine stuiten op verschillende nadelen, waaronder bijvoorbeeld de verzadiging van oplossingen van basische zouten. Wij tonen aan dat met gebruik

---

making van vloeibare ammoniak als oplosmiddel, lignine opgelost kan worden. Een gespecialiseerde autoclaaf opstelling werd ontworpen en geconstrueerd voor dit doel (zie **appendix**). Wij bespreken de fundamentele verschillen en overeenkomsten van ammoniak en water en tonen aan dat door vloeibare ammoniak te gebruiken veel van de obstakels van zure of basische waterige systemen overwonnen kunnen worden. Diverse analytische hulpmiddelen zoals SEC, element analyse en 2D-NMR zijn gebruikt om begrip te krijgen van de interactie van ammoniak en het lignine polymeer.