

University of Groningen

Liquefaction of humins from C6-sugar conversions using heterogeneous catalysts

Wang, Yuehu

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2017

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Wang, Y. (2017). *Liquefaction of humins from C6-sugar conversions using heterogeneous catalysts*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, 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), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

As such, the product oil also contains IPA derived products, mainly ketones (MIBK) and alcohols. A systematic study according to a central composite design (19 experiments) was performed to optimise the reaction conditions (T, humin intake, catalyst intake and batch time) to obtain the highest humin conversion and alkylphenolics yield. Highest humin conversion was 72%. The main products from the humins are aromatics, alkylphenolics and aliphatic hydrocarbons, which was confirmed by performing blank reactions with IPA and Pt/C in the absence of humins. The highest amount of alkylphenolics was 14% based on GC detectables in the liquid phase after reaction. IPA is not inert and acts as a hydrogen donor in the Pt catalysed dehydrogenation to acetone. As such, the product oil also contains IPA derived products, mainly ketones (MIBK) and alcohols.

The catalytic hydrotreatment of humins in formic acid/2-propanol mixtures using supported Ru catalysts is reported in *Chapter 5*. The results showed that liquefaction of humins is possible using a catalytic hydrotreatment approach using Ru based catalysts with either formic acid (FA) or molecular hydrogen as the hydrogen donor in isopropanol (IPA) as the solvent. IPA is not inert under these reaction conditions but acts as an additional hydrogen source. Best results were obtained using Ru/C and humin conversions up to 69% were obtained using FA/IPA as the hydrogen donor. Elemental analysis showed that the oils have a considerably reduced oxygen content compared to the humin feed, with HHV's up to 38 MJ/kg. The product oils were shown to consist of both monomeric and oligomeric compounds (GPC). Main GC detectable species arising from the humins were substituted alkylphenolics, naphthalenes and cyclic alkanes (GC-MS-FID, GC×GC). These findings reveal that the recalcitrant structure of humins may be (partly) depolymerised to a liquid biofuel with the potential to be a source for interesting bulk chemicals after fractionation. This opens new venues for the development of added value outlets for humins beyond the use as a solid fuel. As such, these will have a positive effect on the techno-economic viability of biorefinery schemes involving the conversion of C₆ sugars to biobased chemicals like levulinic acid and HMF.

7. Samenvatting (Dutch Summary)

Biomassa wordt gezien als een belangrijke toekomstige bron voor de productie van koolstof gebaseerde chemicaliën voor een brede scala aan toepassingen (kunststoffen, lijmen, oplosmiddelen). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) en levulinezuur (LA) zijn twee belangrijke biobased platformchemicaliën. Echter, conventionele processen voor deze chemicaliën, en met name de zuur gekatalyseerde omzetting van een houtachtige biomassa in water, leidt onherroepelijk tot de vorming van vaste bijproducten, ook wel bekend als humines. Deze verbindingen worden gevormd door polymerisatie reacties tussen uitgangsstoffen, tussen- en eind producten. Bij gebruik van glucose als suikerbron en zwavelzuur als de katalysator kan de humine opbrengst wel tot 30-40% bedragen. De vorming van humines reduceert de opbrengsten aan de gewenste producten en leidt tot een lagere koolstof opbrengst. Er is daarom een sterke belangstelling om inzicht te krijgen in de moleculaire structuur en de vorming mechanismes van humines. Daarnaast is het ook interessant om toepassingsmogelijkheden voor de humines te ontwikkelen, bijvoorbeeld om ze te gebruiken als uitgangsmateriaal voor biobrandstoffen en bulkchemicaliën.

In dit onderzoeksproject zijn katalytische routes voor de omzetting van humines tot bulkchemicaliën onderzocht met de nadruk op het katalytisch oplossen van de humines in de aanwezigheid van waterstof of een waterstof donor.

De vorming, morfologie en moleculaire structuur van de humines gemaakt uit simpele monomere suikers is bestudeerd als functie het type suiker en de proces condities en de resultaten zijn beschreven in Hoofdstuk 2. De humine opbrengsten bleken afhankelijk te zijn van het type suiker en de humine opbrengsten voor xylose waren hoger dan die voor glucose. Toevoeging van 1,2,4-trihydroxybenzeen leidde tot een

toename van de hoeveelheid humines, een indicatie dat deze verbinding als crosslinker kan optreden tijdens de polymerisatie reacties. De invloed van zuur en suiker concentratie, en de temperatuur op de vorming van humines uit glucose is onderzocht met een Design of Experiments benadering. De humine opbrengst blijkt sterk afhankelijk te zijn van de temperatuur en zuurconcentratie, maar statistisch gezien nauwelijks afhankelijk van de suikerconcentratie. Analyse van de vloeistof fase met HPLC laat zien dat levulinezuur het hoofdproduct is bij gebruik van C6-suikers terwijl furfural vooral gevormd wordt bij gebruik van C5-suikers. Humine monsters gemaakt uit verschillende suikers zijn gekarakteriseerd met diverse analytische technieken. SEM metingen laten zien dat de humines een bolvormige morfologie hebben, waarbij de exacte vorm en deeltjes diameter sterk afhankelijk zijn van de uitgangsstof en de proces condities. De moleculaire structuur van de humines is bepaald met behulp van elementanalyse, IR, solid state ^{13}C NMR en pyrolyse-GC-MS. Het is gebleken dat humines bestaan uit furaan eenheden gecrosslinked met alcohol-, zuur-, keton- en aldehydegroepen. Xylose-afgeleide humines blijken een meer geconjugeerde moleculaire structuur te hebben dan de humines gevormd uit glucose. Dit kan worden verklaard door de vrije 5-positie in het tussenproduct furfural. De moleculaire structuur modellen van humines afgeleid van C5 en C6 suikers zullen een bijdrage kunnen leveren aan de ontwikkeling van efficiënte katalytische routes voor de valorisatie van deze bijproducten. In die zin kan de vergelijking worden gemaakt met de ontwikkeling van strategieën voor lignine valorisatie. Lignines zijn net als humines te karakteriseren als recalcitrante, zeer heterogene aromatisch biopolymeren met beperkte oplosbaarheid. Ontwikkelingen in het structuuronderzoek van lignines, met name de aard en specifieke bindingen en de invloed van voorbehandeling op de lignine structuur hebben geleid tot de ontwikkeling van verbeterde katalytische lignine processen. Vergelijkbare ontwikkelingen kunnen worden verwacht voor de valorisatie van humines. Een voorbeeld is katalytische pyrolyse, een proces dat uitgebreid bestudeerd is voor lignine, maar vrijwel niet voor humines. Verder kunnen de inzichten

in de vorming en de structuur van humines helpen bij het vinden van katalytische strategieën om de hoeveelheid humines tijdens het maken van de platform chemicaliën HMF en LA te reduceren.

In Hoofdstuk 3 wordt een exploratief katalysator onderzoek beschreven met diverse (edel) metaal gedragen katalysatoren (Pt, Ru, Ni, Rh) op verschillende dragers (C, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) voor het reactief oplossen van humines in isopropanol (IPA). De experimenten zijn uitgevoerd in een batch reactor met een model humine gemaakt van glucose bij 400°C en 3 uur reactie tijd. Initiële experimenten met edelmetaal (Rh, Pt, Pd, Ru) gedragen katalysatoren op een koolstof support laten zien dat Pt het meest geschikte metaal is als gekeken wordt naar humine conversie (77%) en de hoeveelheden alkylfenolen en aromaten in de product olie (GC×GC-FID). Het effect van het drager materiaal (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) is uitgebreid bestudeerd voor Pt. Beste resultaten werden behaald met Pt/C als de humine conversie in beschouwing genomen wordt. Echter, gebaseerd op de hoeveelheid alkylfenolen in de product olie, heeft Pt/ CeO_2 de voorkeur (20.4 wt% gebaseerd op humin intake). Analyse van de product olie (GPC, GC-MS, GC×GC) gecombineerd met analyses van oliën gemaakt in de afwezigheid van een katalysator laten zien dat de humines voornamelijk omgezet worden naar monomere en oligomere alkylfenolen en aromaten (GPC, GC). Het oplosmiddel IPA is ook reactief onder de gekozen reactie condities en wordt omgezet naar aceton en waterstofgas, waarbij de laatstgenoemde gebruikt wordt voor de metaal gekatalyseerde hydrogenolyse en hydrogenerings reacties. Het tweede co-product, aceton, is ook reactief en wordt omgezet naar aldol producten zoals methylisobutylketone (MIBK) en afgeleide hydrogenerings producten. Hoewel de reacties dus leiden tot complexe mengsels, moet het mogelijk zijn om met geavanceerde scheidings technologie de aldol condensatie producten en de gewenste alkylfenolen te scheiden. Beide zijn commercieel beschikbare chemicaliën met een breed toepassings gebied.

In Hoofdstuk 4 wordt een gedetailleerd onderzoek beschreven naar de effecten van proces condities (T, humine intake, katalysator intake en