

Über Ligninhydrierung mittels Cyclohexanols*.^o

Von

Th. Kleinert, Lenzing, Oberösterreich.

Aus der Zellwolle Lenzing A.G., Lenzing, und der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 28. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Neben der Druckhydrierung^{1,2} von Lignin mit elementarem Wasserstoff, worüber die grundlegenden Untersuchungen^{3,4} schon längere Zeit zurückliegen, sind auch Arbeiten bekannt geworden, bei welchen die Hydrierung von Ligninsubstanzen mit wasserstoffabspaltenden Stoffen versucht worden ist. Als solche Hydriermittel wurden beispielsweise wasserfreie alkoholische Natronlauge⁵, alkoholisch-wäßrige Natronlauge⁶, wäßriger Äthylalkohol in Gegenwart von Kalziumhydroxyd⁷, Natriumformiat, bzw. Natronlauge in Anwesenheit von komprimiertem Kohlenoxyd⁶ oder Wassergas⁸, Tetralin⁹ und andere unter den verschiedensten Bedingungen untersucht.

Bei der Totalhydrierung von Ligninsubstanzen wurden in den Spalt- und Hydrierprodukten hauptsächlich Gemische cyclischer Alkohole¹ und Derivate^{3,4,6,10} von solchen gefunden.

* Herrn Prof. Dr. G. Jantsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

^o Die Untersuchungen wurden bereits in den Jahren 1940 und 1941 durchgeführt.

¹ K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazzolo und A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 171 (1941).

² W. Lautsch, Cellulosechemie **19**, 74 (1941).

³ E. E. Harris, J. D'Janni und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1467 (1938).

⁴ E. E. Harris und H. Adkins, Paper Trade J. **107**, 38 (1938).

⁵ D. R. P. 546941.

⁶ W. Lautsch und G. Piazzolo, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 487 (1943).

⁷ H. Suida und V. Prey, D. R. P. 709943 (1941).

⁸ W. Lautsch, Brennstoff-Chem. B.-C. **22**, 269 (1941).

⁹ E. H. Boomer, G. H. Argue und J. Edwards, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 337 (1935); Ref. Chem. Zbl. **1936 I**, 3946.

¹⁰ E. C. Sherrard und E. E. Harris, U. S. A. P. 2146655.

Derartige Stoffe können, wie in eigenen Untersuchungen gefunden wurde, bei der thermischen Einwirkung auf Ligninsubstanzen bei geeigneten Versuchsbedingungen mit diesen selbst in Wechselwirkung treten und dabei als wasserstoffabspaltende Hydriermittel wirksam werden.

Die dabei sich abspielenden Vorgänge sind für die Ligninhydrierung von wesentlicher Bedeutung und es wurden zur Aufklärung derselben Modellversuche durchgeführt, bei welchen isolierte Lignine mit Cyclohexanol im Autoklaven auf höhere Temperaturen erhitzt und die entstehenden Reaktionsprodukte untersucht wurden. Als Ligninmaterialien wurden einerseits Organosolv-Lignine, die nach der Arbeitsweise von Kleinert und Tayenthal¹¹ hergestellt waren, anderseits aus Fichtensulfita blaugen mit Ätzkalk unter Druck bei 150° C nach dem altbekannten Verfahren von Drewsen¹² gefällte und durch Säurebehandlung entaschte Ligninsubstanzen verwendet. Beide Typen von Ligninmaterialien waren in Cyclohexanol vollständig löslich.

Die Versuche wurden in einem rotierenden Stahlautoklaven von 1 Liter Inhalt bei einer Temp. von 300° C durchgeführt. Mit zunehmender Versuchsdauer zeigten sich steigende, erhebliche Drücke, die aber beim Abkühlen auf sehr geringe Restdrücke zurückgingen. Permanente Gase konnten sich in größeren Mengen daher nicht gebildet haben. Das Restgas enthielt etwas Äthylen und war im übrigen praktisch frei von elementärem Wasserstoff.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab neben den Spalt- und Hydrierprodukten der Ligninsubstanzen erhebliche Mengen von Wasser und Benzol, die bei der Reaktion entstanden waren und den starken Druckanstieg bewirkt haben mußten. Die gefundenen Wassermengen waren stets erheblich größer als die aus einer Abspaltung aus den verbrauchten Cyclohexanolmengen errechneten, bzw. dem gebildeten Benzol entsprechenden. Die Überschußmenge mußte bei der Hydrierung der Ligninsubstanzen durch den bei der Aufspaltung des Cyclohexanols zu Benzol freiwerdenden Wasserstoff gebildet worden sein. Sie kann als ein Maß für den Fortgang der Hydrierungsreaktionen angesehen werden.

Für die Wirkungsweise des Cyclohexanols als Hydriermittel ist die Frage von Interesse, auf welche Weise die Wasserstoffübertragung und die Benzolbildung erfolgen. Bekanntlich zersetzt sich Cyclohexanol beim Arbeiten in eisernen Gefäßen bei 440° C unter Druck in Cyclohexanon¹³ und Wasserstoff, bzw. beim Eintropfen in ein auf 600° C erhitztes Eisenrohr in Cyclohexen¹⁴ und Wasser. Bei Vergleichsversuchen, bei welchen

¹¹ Th. Kleinert und K. v. Tayenthal, Z. angew. Chem. 44, 788 (1931). — D. R. P. 532 741.

¹² V. B. Drewsen, D. R. P. 67 889 (1891).

¹³ W. Ipatjew, Chem. Zbl. 1906 II, 87.

¹⁴ D. R. P. 241 895; Chem. Zbl. 1912 I, 175.

Cyclohexanol im Versuchsautoklaven für sich allein unter Einhaltung gleicher Bedingungen wie bei den Hydrierversuchen erhitzt wurde, zeigte sich weder eine merkbare Wasserabspaltung noch eine Wasserstoffentwicklung oder Benzolbildung. In weiteren Versuchen wurde jedoch gefunden, daß bei Gegenwart von Ligninsubstanzen das Cyclohexanol bereits in Temperaturbereichen von wenig über 200° C, wenn auch verhältnismäßig langsam, einen Zerfall in Benzol und Wasser erleidet. Es geht daraus deutlich hervor, daß bei der Ligninhydrierung mittels Cyclohexanols eine Wechselwirkung vor sich geht, indem das Lignin die Rolle des Wasserstoffakzeptors spielt und eine direkte Dehydrierung des Cyclohexanols bewirkt. Ob dabei intermediär durch Wasserabspaltung zuerst Cyclohexen gebildet wird und dieses direkt anschließend dehydriert wird, kann zunächst nicht entschieden werden. In den Reaktionsgemischen wurde Cyclohexen in erkennbaren Mengen nicht festgestellt. Für die direkte Dehydrierung spricht, daß Hexahydrobenzol, Tetrahydronaphthalin und andere sauerstofffreie Hydroaromaten beim Erhitzen mit Ligninsubstanzen ebenfalls eine Hydrierwirkung ausüben. Die Wasserstoffübertragung erfolgt jedoch langsamer als bei Anwendung von Cyclohexanol und erfordert auch höhere Temperaturen. Auch ergibt sich der Nachteil, daß Ligninsubstanzen in sauerstofffreien Hydroaromaten nur verhältnismäßig wenig, bzw. nur unter Zusatz von Ligninlösungsmitteln löslich sind. Für eine direkte Wasserstoffübertragung bei den Hydrierungsreaktionen kann auch der Befund angesehen werden, daß diese durch H-Ionen beschleunigt werden können. Insbesondere zeigen kleine Zusätze von Halogenwasserstoffsäuren zu den Hydriergemischen einen deutlich beschleunigenden Einfluß auf den Ablauf der Hydrierungsreaktionen.

Der Umstand, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen aus Cyclohexanol für sich allein praktisch weder Wasser noch Wasserstoff abgespalten werden, eröffnet eine einfache Möglichkeit, den Fortgang der Hydrierreaktionen in Form von Stoffbilanzen zu verfolgen (Versuchsbeispiel im exper. Teil).

Die Hydrierprodukte aus verschiedenen Versuchsreihen wurden durch Destillation bei Atmosphärendruck, bzw. im Vak. aufgearbeitet. Sie zeigten sich bis zu 90% destillierbar. Die dunkel gefärbten Destillationsrückstände stellen feste, sprödharte Massen mit hohem Glanz an den Bruchflächen dar. Die niederen Fraktionen der Vakuumdestillation der Hydrierprodukte bilden dünnflüssige, farblose, zum Teil gelb gefärbte Flüssigkeiten, und zwar Gemische aromatischer und hydroaromatischer Körper. Die mittleren und höheren Fraktionen sind im frischen Zustand dickflüssig und intensiv gelb gefärbt. Sie sind fast völlig laugelöslich und enthalten hauptsächlich Derivate mehrwertiger Phenole, und zwar zum Teil in methyliertem Zustand.

Diese Fraktionen erstarren bei Zimmertemp. nach einiger Zeit zu glasartigen Massen und verfärben sich an der Luft von Gelb über Rosa bis Dunkelkirschrot. Über eine weitere Aufteilung der Fraktionen sowie über die Identifizierung einzelner Bestandteile wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden. Bemerkenswert scheint, daß in den Hydrierprodukten neben aromatischen auch hydroaromatische Umwandlungsprodukte des Lignins gefunden wurden. Es zeigt dies, daß Cyclohexanol unter den Versuchsbedingungen ein kräftiges Hydriermittel darstellt. Eine ähnliche Wirkung haben die bei der Druckhydrierung des Lignins mittels elementaren Wasserstoffes entstehenden hydroaromatischen Lignin-Umwandlungsprodukte. Diese spielen als Wasserstoffüberträger bei den Hydriervorgängen eine wesentliche Rolle. Dies konnte in halbttechnischen Versuchsreihen bestätigt werden, bei welchen die Druckhydrierung von Lignin mittels elementaren Wasserstoffes in Anwesenheit von hydroaromatischen Fraktionen aus vorhergehenden Versuchschargen der Ligninhydrierung vorgenommen wurde. Bei diesen Versuchen war der Anteil an niedermolekularen aromatischen Umwandlungsprodukten des Lignins gegenüber der Hydrierung mit elementarem Wasserstoff allein wesentlich erhöht. Bei den Hydriervorgängen in Anwesenheit von Hydroaromaten kommt es anscheinend zu einer Verteilung des Wasserstoffes in der Art von reversiblen Gleichgewichten unter Ausbildung der unter den Einwirkungsbedingungen stabilsten Produkte. Durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Ausgangsmengen von Ligninsubstanzen und der Zusätze von hydroaromatischen Körpern ergeben sich technische Wege, um die Ausbeuten an wertvollen aromatischen Körpern in den Hydrierprodukten sowie auch den Sauerstoffgehalt derselben zu beeinflussen. Dies kann insbesondere für die Gewinnung von Phenolen aus Ligninsubstanzen wirtschaftlich bedeutungsvoll sein.

Experimenteller Teil.

(Versuchsbeispiel.)

30,0 g Fichtenlignin, aus Fichtensulfitablaue nach der oben angegebenen Arbeitsweise von *Drewsen* hergestellt, wurden mit 304,8 g reinem Cyclohexanol in einem Drehautoklaven aus Stahl von 1 l Inhalt 3 Stdn. auf 300° C erhitzt. Das Lignin hatte einen Trockensubstanzgehalt von 94,08% und einen Aschengehalt von 4,37%. Die Elementaranalyse ergab, bezogen auf absolut trockenes und aschefreies Material: C 65,8%, H 5,8%, CH₃O 15,6%. Der Druck im Autoklaven stieg bei 300° C von anfangs 35,7 Atm. auf schließlich 70,5 Atm. Nach dem Abkühlen des Autoklaven zeigte sich praktisch kein Restdruck. Das Gas im Autoklaven enthielt geringe Mengen Äthylen. Gegenüber einer Gesamtinwaage von 334,8 g ergab die Aufarbeitung des Autoklaveninhaltes:

0,7 g Methanol
16,0 „ Wasser
40,4 „ Benzol
252,3 „ Cyclohexanol
23,2 „ Hydrier- und Spaltprodukte des Lignins
1,3 „ Aschenbestandteile
0,9 „ Verlust
<hr/>
334,8 g

Der gefundenen Benzolmenge von 40,4 g entsprechen 51,8 g umgesetztes Cyclohexanol bzw. 9,32 g abgespaltenes Wasser und 2,09 g Hydrierwasserstoff. Das aus dem Lignin abgespaltene Wasser berechnet sich wie folgt:

Gefundenes Gesamtwasser	16,0 g
Wasser, das bei der Bildung der gefundenen Benzolmenge aus der entsprechenden Menge Cyclohexanol entstanden ist	9,3 g
Ausgangsfeuchtigkeit des Lignins	1,8 „
Aus dem Lignin abgespaltenes Wasser (Differenz)	4,9 g

Unter der Voraussetzung, daß der gesamte Hydrierwasserstoff auf das Lignin übertragen worden ist, errechnet sich folgende Kohlenstoff- und Wasserstoffbilanz bei den Hydriervorgängen:

	C	H	O
Ausgangslignin (26,90 g aschefreie Substanz)	17,70 g	1,56 g	7,64 g
Abspaltung von 0,70 g Methanol	— 0,26 „	— 0,09 „	— 0,35 „
Hydrierwasserstoff aus 51,80 g Cyclohexanol		+ 2,09 „	
Bei der Hydrierung aus dem Lignin abgespaltenes Wasser (4,90 g)		— 0,55 „	— 4,33 „
Berechnet	17,44 g	3,01 g	2,96 g
Gefunden: 23,2 g Hydrierprodukt aschefrei;			
C 69,9, H 9,2	16,2 „	2,1 „	

Das Hydrierprodukt, das im unfraktionierten Zustand die obigen Durchschnittswerte bei der Elementaranalyse ergeben hat, enthält etwa 0,52% aktiven Wasserstoff. Der Sauerstoff ist in Form von Hydroxylgruppen und als Äthersauerstoff vorhanden.

Zusammenfassung.

Beim Erhitzen von in Cyclohexanol gelösten Ligninsubstanzen auf Temperaturen von etwa 300° C erfolgt eine direkte Wasserstoffübertragung vom Cyclohexanol auf die Spaltstücke des Lignins, wobei gleichzeitig Wasser aus diesen abgespalten wird und das umgesetzte Cyclohexanol unter Wasser- und Benzolbildung aufgespalten wird, ohne daß dabei wesentliche Mengen von elementarem Wasserstoff frei werden. Die Wasserstoffübertragung ist die Folge einer Dehydrierung des Cyclohexanols durch das Lignin, welches dabei als Akzeptor für den Wasserstoff wirkt. Die Ligninhydrierung ist eine Zeitreaktion und H-Ionenabhängig. Die bei der Totalhydrierung des Lignins mit Wasserstoff unter Druck entstehenden hydroaromatischen Umwandlungsprodukte vom Typ

cyclischer Alkohole wirken in ähnlicher Weise wie Cyclohexanol als Hydriermittel. Bei Anwesenheit von elementarem Hydrierwasserstoff wirkt dieser ihrer Dehydrierung zu Aromaten entgegen. Es kommt zur Ausbildung von einer Art von Gleichgewichten zwischen aromatischen und hydroaromatischen Ligninumwandlungsprodukten, die durch das Mengenverhältnis von Ausgangslignin und Hydrierwasserstoff in technisch auswertbarer Weise beeinflusst werden können.