

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 15272

(54) Nouveau procédé d'hydrogénolyse de la lignine et son application à la fabrication de l'éthyl-4 méthoxy-2 phénol et du diméthoxy-2,6 éthyl-4 phénol.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 43/23.

(22) Date de dépôt 9 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 15-1-1982.

(71) Déposant : LOUBINOX Bernard, résidant en France.

(72) Invention de : Bernard Loubinoux.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention, réalisée avec la collaboration technique de Mademoiselle Michèle HEITZ, Messieurs Gérard COUDERT et Gérard GUILLAUME concerne un nouveau procédé d'hydrogénolyse de la lignine et son application. Ce procédé est plus particulièrement utilisé à la préparation de l'éthyl-4 méthoxy-2 phénol (éthyl-4 guaïacol) et du diméthoxy-2,6 éthyl-4 phénol (éthyl-4 syringol).

La lignine, un des polymères constitutifs du bois, est riche en structures aromatiques. Il est connu que, soumise à diverses dégradations telles la rupture oxydante, la distillation sur poudre de zinc, la distillation sèche, elle conduit au guaïacol et ses dérivés. L'hydrogénolyse catalytique de la lignine a fait l'objet de très nombreux travaux tant sur la qualité, l'essence ou la nature du bois mis en oeuvre que sur le catalyseur. Généralement, ces travaux ont été envisagés d'un point de vue analytique pour déterminer la structure de la lignine et ils ont été effectués sur des sciures de bois, diverses lignines d'extraction ou sur des liqueurs résiduelles de l'industrie papetière.

Parmi les catalyseurs utilisés, les métaux du groupe VIII ont été particulièrement étudiés. Ainsi, on peut mentionner le nickel de Raney, le palladium, le rhodium, le nickelocène, le nickel généré in situ par réduction de l'acétate de nickel avec l'hydrogène (K. SNAJBERK et coll., Tappi, 1970, 53, 1507-1509 et les auteurs cités en référence dans ce mémoire). Ces catalyseurs sont rapportés comme susceptibles de permettre l'obtention d'un nombre limité de phénols avec des rendements intéressants.

Par exemple, le rhodium déposé sur charbon, induit la formation de 40 % de monomères phénoliques à partir de sciure de tremble (J.M. PEPPER et coll. Canad. J. Chem., 1978, 56, 896-902) ; parmi ceux-ci la chromatographie détecte 6,3 % de n-propyl-4 guaïacol, 3,6 % de n-propyl-4 syringol, 11 % d'alcool dihydroconiférylique et 21,9 % d'alcool dihydrosinnapique. Le nickelocène à partir d'une lignine extraite du bois de hêtre conduit à 36 % de monomères dont les constituants principaux sont l'éthyl-4 guaïacol (15,1 %), le n-propyl-4 guaïacol (12,1 %), l'éthyl-4 syringol (18,6 %) et le n-propyl-4 syringol (19 %).

Depuis quelques années de nouveaux catalyseurs d'hydrogénation ont été découverts. Ils sont préparés par réduction chimique d'un sel de nickel II, préférentiellement l'acétate de nickel II, soit par un borohydrure alcalin en solution aqueuse (C.A. BROWN et coll., J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1003 et J. Org. Chem., 1970, 35, 1900-1904) ou en solution dans l'éthanol (C.A. BROWN et Coll., J. Org. Chem.; 1973, 38, 2226-2230) soit par un couple hydrure de sodium-alcoolate de sodium en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) (P. CAUBERE et coll., Tetrahedron Letters, 1977, 45, 3955-3958). Ces catalyseurs sont annoncés comme étant d'excellents catalyseurs d'hydrogénation de liaisons éthyléniques n'effectuant pas d'hydrogénolyse de substituants hydroxylés (T.W. RUSSEL et coll., J. Org., Chem., 1971, 36, 2018). Le borure de nickel, Ni_2B , est connu pour autoriser l'hydrogénation sélective de diènes sans provoquer d'hydrogénolyse de substituants en position benzylique, allylique ou propargylique (C.A. BROWN et coll., J. Org., Chem. 1973, 38, 2226-2230).

Bien que la dégradation chimique des lignines par hydrogénolyse catalytique ait été particulièrement étudiée ces trente dernières années (I. GOLDSTEIN, Applied polymer symposium, 1975, 28, 259-67) et plus spécialement ces dernières années par suite du renchérissement des produits pétroliers et malgré la mise à la disposition des chercheurs de nouveaux catalyseurs, les procédés décrits ne fournissent généralement que des mélanges complexes de dérivés phénoliques desquels il est très onéreux et très délicat d'isoler des monomères purs industriellement utilisables.

Or le demandeur a découvert un procédé nouveau d'hydrogénolyse de la lignine sélectif et fournissant presque uniquement les monomères : éthyl-4 guaiacol et éthyl-4 syringol.

Ce procédé, objet de l'invention, consiste à soumettre à chaud, en milieu alcalin et sous pression d'hydrogène, la lignine brute ou contenue dans des bois de diverses formes et de diverses essences, à une hydrogénolyse en présence de catalyseurs hétérogènes obtenus par réduction

chimique d'un sel de nickel II soit par un borohydrure alcalin en milieu aqueux ou éthanolique soit par un couple hydrure de sodium-alcoolate de sodium en milieu tétrahydrofurannique. Ce procédé fournit un mélange de phénols correspondant à plus de 40 % en poids de la lignine mise en oeuvre et les phénols monomères contenus dans ce mélange correspondent, en général, pour la plupart des essences, à plus de 20 % en poids de cette lignine. Ce sont presque uniquement l'éthyl-4 guaiacol pour les bois tendres, l'éthyl-4 guaiacol et l'éthyl-4 syringol pour les bois durs. Ces deux produits sont ensuite faciles à séparer ultérieurement selon des procédés connus en soi.

Selon le procédé de l'invention le catalyseur peut être préparé soit à l'avance et conservé ensuite sous atmosphère inerte, soit extemporanément soit enfin sur la fibre végétale selon une technique similaire à celle utilisée par K. SNAJBERG et coll., Tappi, 1970, 53, 1507-1509.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre soit dans l'eau soit dans un mélange eau-solvant organique miscible à l'eau tel que les mélanges eau-éthanol, eau-dioxanne, eau-tétrahydrofuranne.

Le procédé est effectué sous une pression initiale d'hydrogène au moins égale à 30 bars et à une température au moins égale à 100°C. Selon un mode préférentiel, l'hydrogénolyse est effectuée sous une pression initiale d'hydrogène comprise entre 60 et 130 bars et à une température comprise entre 130 et 250°C.

Le procédé nécessite de faibles proportions de catalyseurs telles que par exemple 0,25 milliatome-gramme (m. at. g) de Ni par g de bois, mais selon un mode préférentiel, on utilise des quantités de catalyseur variant généralement de 0,5 à 1,5 m. at. g. de nickel par gramme de bois.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué à des bois de diverses essences : des bois durs tels que le chêne, le hêtre, l'acacia, le noyer, l'eucalyptus, le bouleau, le tremble ou des bois tendres tels que l'épicéa, le pin. Généralement, ces bois sont sous forme de sciures mais le procédé peut être utilisé avec des bois sous divers autres états tels que copeaux ou même directement sur la lignine

extraite de ces bois selon un procédé quelconque -voir par exemple F.E. BRAUNS (The Chemistry of Lignin, Academic Press, New-York, 1952, chapitre V)-. Lorsque le procédé est mis en oeuvre sur du bois en fragments tels que sciures, copeaux, 5 ceux-ci peuvent être éventuellement préextraits selon un procédé quelconque tel celui cité par J.M. PEPPER et coll., Canad. J. Chem., 1969, 47, 726 afin d'éliminer certains constituants du bois.

Selon le procédé de l'invention, en fin de 10 réaction d'hydrogénolyse on obtient une suspension constituée du catalyseur, de cendres et quelquefois de pulpe résiduelle dans une solution alcaline d'un mélange en proportions variables de phénolates de sodium. Après filtration de cette suspension, puis acidification à pH = 1 du filtrat avec 15 de l'acide chlorhydrique dilué suivie d'une extraction à l'éther on obtient une solution éthérée de phénols. Cette fraction phénolique soluble dans l'éther représente en poids 40 % ou plus de la teneur du bois en lignine déterminée selon la méthode de Klason (K.V. SARKANEN, C.H. LUDWIG, Lignins, 20 Wiley Interscience, New-York, 1971, pages 8 à 185).

L'analyse de la fraction phénolique soluble dans l'éther réalisée par chromatographie en phase vapeur sur un appareil GIRDEL 3000 avec une colonne de 3 mètres et de diamètre 3,3 mm remplie avec du chromosorb W (passant au 25 tamis à mailles de 0,177 à 0,149 mm) imprégné de 10 % de SE 30 avec programmation de température du four de 100°C à 220°C, injecteur à 300°C, détecteur à ionisation de flamme à 300°C, gaz vecteur azote, révèle presque uniquement la présence d'éthyl-4 guaïacol seul ou d'éthyl-4 guaïacol et d'éthyl-4 30 syringol selon l'essence du bois. La présence de phénols lourds non détectés par cette technique est révélée par chromatographie sur couche mince de silice, élution au mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (70/30).

Les deux phénols monomères sont isolés de la 35 fraction phénolique soluble dans l'éther par des moyens connus soit par chromatographie préparative sur gel de silice par élution avec des mélanges éther-éther de pétrole (40-65°C) à gradient progressif d'élution, soit par distillation

sous vide, soit par extraction sélective à l'hexane ou au cyclohexane.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et nullement limitatif de l'invention.

5 **EXEMPLE 1**

On agite durant 5 heures à température ambiante une suspension de 4 g de sciure de hêtre préalablement pré-extraits (contenant 23 % en poids de lignine) dans 16 cm³ d'une solution aqueuse d'acétate de nickel II (5 mmoles).
10 Puis cette suspension est traitée selon une des méthodes suivantes :

METHODE A

Dans la suspension précédente, on introduit lentement sous agitation et en atmosphère inerte une solution
15 de 0,6 g (15 mmoles) de borohydrure de sodium à 95 % dans 15 cm³ de soude 0,1 N. A fin de dégagement d'hydrogène, on décante, on élimine la solution surnageante et le solide noir est mis en suspension dans 25 cm³ d'éthanol. Cette suspension est transférée dans un réacteur à hydrogénation de 125 cm³ on
20 ajoute 25 cm³ de soude 1,5 N (37,5 mmoles), puis après purge à l'hydrogène le réacteur est rempli d'hydrogène à une pression initiale de 130 bars. On élève ensuite sous agitation et en 30 minutes la température à 180°C.

Après 8 heures d'agitation à cette température,
25 le milieu réactionnel ramené à la pression et à la température ambiantes est filtré. L'insoluble est lavé par empâtage à l'eau puis à l'éthanol. Le filtrat et les eaux de lavages réunis sont ensuite acidifiés à pH = 1 avec de l'acide chlorhydrique dilué puis soumis à des extraction avec de
30 l'éther. Les phases organiques d'extraction réunies sont ensuite lavées avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et séchées enfin sur sulfate de sodium.

Après élimination sous vide de l'éther, on isole 0,42 g d'huile dont l'analyse par chromatographie en phase
35 vapeur indique la présence de 27 % d'éthyl-4 guaïacol et de 72 % d'éthyl-4 syringol. A ce stade, le rendement en phénols est de 45 % par rapport à la lignine mise en oeuvre.

Par chromatographie préparative sur gel de silice, on sépare par élution avec des mélanges éther-éther de pétrole (40-65°C) à gradient progressif d'élution :

- 0,060 g d'éthyl-4 guaiacol.

5 R M N (CCl₄) : 1,15, t, 3 H ; 2,5, q, 2 H ;
3,70, s, 3 H ; 5,6, s, 1 H ; 6,3 - 6,8, m, 3 H.

Spectre de masse : 152, 137

10 nitro-4 benzoate : F = 94-95°C (litt. citée F =
98-99°C).

- 0,160 g d'éthyl-4 syringol.

15 R M N (CCl₄) : 1,2, t, 3 H ; 2,5, q, 2 H ;
3,76, s, 6 H ; 5,20, s, 1 H ; 6,30, s, 2 H.

Spectre de masse : 182, 167

nitro-4 benzoate : F = 153°C (litt. F = 151-
152°C).

METHODE B

20 La suspension précédente est concentrée à sec
sous vide. Puis le résidu est repris avec 20 cm³ d'éthanol.
Dans cette suspension on introduit lentement sous agitation
et en atmosphère inerte une solution de 0,2 g de borohydrure
de sodium à 95 % dans 1 cm³ de soude 0,2 N et 5 cm³ d'éthanol.

25 A fin de dégagement d'hydrogène, la suspension
est transférée dans un réacteur à hydrogénation de 125 cm³
après addition de 25 cm³ de soude 1,5 N puis on travaille
comme dans la méthode A. On isole ainsi 0,58 g d'huile dont
30 l'analyse chromatographique indique la présence de 27 %
d'éthyl-4 guaiacol et de 73 % d'éthyl-4 syringol. A ce stade,
le rendement en phénols est de 63 % par rapport à la lignine
mise en oeuvre.

35 Par chromatographie préparative sur gel de
silice on sépare par élution avec des mélanges éther-éther de
pétrole (40-65°C) à gradient progressif d'élution :

-0,070 g d'éthyl-4 guaiacol et

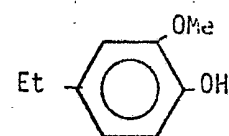
-0,170 g d'éthyl-4 syringol.

EXEMPLES 2 à 13

En opérant selon l'exemple 1 avec diverses essences de bois et sous diverses conditions on obtient les résultats suivants rapportés dans le tableau I.

5

sciure de bois



I

10

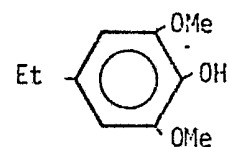
4 g

 Ni_2B , H_2
 $\xrightarrow{\text{Et O H} : 25 \text{ cm}^3, \text{H}_2\text{O} : 25 \text{ cm}^3}$

NaOH : 1,5 g

pression initiale 130 bars 180°C

+



II

TABLEAU I

Exemple n°	Nature du bois	% en poids en lignine	Méthode de préparation du catalyseur	Ni ₂ B en mmoles	Temps en heures	Fraction phénolique soluble dans l'éther (1)	I + II (1)	I (2)	II (2)
2	Hêtre	23	A	5	3	42	19	24	76
3	Hêtre	23	A	5	16	55	24	28	72
4	Hêtre	23	B	5	3	45	25	25	75
5	Hêtre	23	B	10	8	60	33	24	76
6	Erable	23	A	5	8	55	20	28	72
7	Erable	23	B	10	8	45	28	28	72
8	Eucalyptus	26	A	5	8	31	15	17	83
9	Eucalyptus	26	B	10	8	42	21	12	88
10	Pin douglas	35	A	5	8	22	8	100	-
11	Pin douglas	35	B	10	8	39	12	100	-
12	Merisier	18	A	5	8	55	25	21	79
13	Merisier	18	B	10	8	69	30	18	82

1 - Exprimée en % par rapport au poids de la lignine contenue dans le bois.

2 - Proportions relatives des masses exprimées en %.

EXEMPLE 14

Préparation du catalyseur : Ni C.R.A. (complex Reducing Agent).

5 Dans une suspension de 60 mmoles d'hydrure de sodium (préalablement lavé au THF) dans 25 cm³ de THF, on introduit lentement sous agitation et en atmosphère inerte 10 mmoles (1,77 g) d'acétate de nickel II anhydre. Puis la suspension est chauffée à 45°C sous agitation et à cette température on introduit lentement 20 mmoles (1,76 g)
10 d'alcool tertioamylique en solution dans 5 cm³ de THF. Après 3 heures à 45°C sous agitation, on arrête le chauffage et on laisse revenir la suspension à température ambiante. Ensuite le volume de la suspension est amené à 50 cm³ par addition de THF.

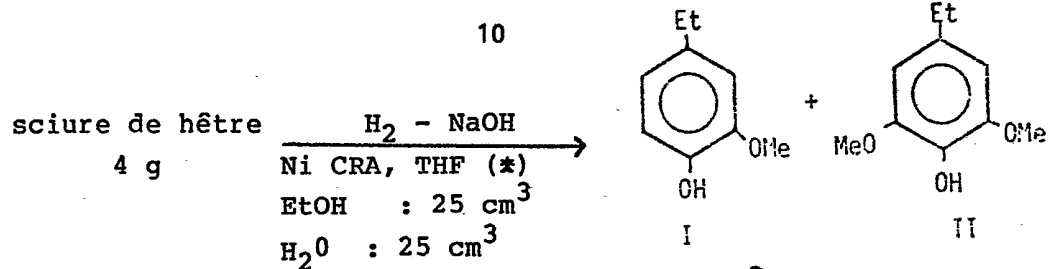
15 Dans un réacteur à hydrogénation on place 4 g de sciure de hêtre (contenant 23 % en poids de lignine) 25 cm³ d'éthanol, 25 cm³ de soude 1,5 N et 10 cm³ de la suspension de catalyseur dans le THF telle que préparée ci-dessus. Après purge du réacteur avec de l'hydrogène, on le ferme sous une
20 pression initiale d'hydrogène de 130 bars. On élève ensuite progressivement la température à 195°C en 30 minutes. On la maintient ensuite 120 minutes. Puis le milieu réactionnel après retour à la pression et à la température ambiante est filtré et extrait comme dans l'exemple 1 méthode A.

25 On isole ainsi 0,550 g de phénols solubles dans l'éther dont l'analyse chromatographique révèle la présence de 28 % d'éthyl-4 guaïacol et de 72 % d'éthyl-4 syringol. A ce stade le rendement en phénols est de 60 % par rapport à la lignine mise en oeuvre.

30 Par chromatographie préparative sur gel de silice on isole 0,060 g d'éthyl-4 guaïacol et 0,160 g d'éthyl-4 syringol.

EXEMPLES 15 à 26

35 En opérant selon l'exemple 14 sous diverses conditions on obtient les résultats suivants rapportés dans le tableau 2.



5 (*) - 2 m. at. g de Ni dans 10 cm³ de THF sauf pour l'exemple 26 dans lequel on a utilisé 1 m. at. g de Ni dans 5 cm³ de THF.

TABLEAU II

Exemple n°	NaOH en grammes	H ₂ pression initiale en bars	Temps en heures	Température en °C	Phénols solubles dans l'éther en % (1)	Phénols monomères I+II en % (1)
15	0,375	60	2	195	46	15
16	0,750	60	2	195	65	20
17	1,5	60	2	195	58	22
18	2,25	60	2	195	58	13
19	1,5	60	5	195	65	33
20	1,5	130	13	150	44	16
21	1,5	130	9	170	57	21
22	1,5	130	1	195	52	25
23	1,5	130	9	195	57	24
24	1,5	130	2	220	63	27
25	1,5	130	2	250	76	24
26	1,5	130	2	195	49	22

1 - Pourcentages exprimés par rapport au poids de lignine.

EXEMPLES 27 à 37

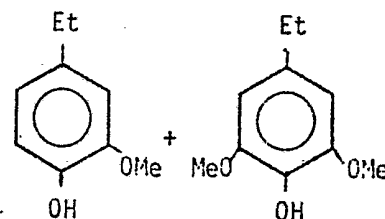
En opérant selon l'exemple 14 avec 4 g de sciure de bois de diverses essences, avec 10 cm³ de la suspension tétrahydrofurannique de catalyseur (soit 2 m. at. g de Ni), sous une pression initiale d'hydrogène de 60 bars et à une température de 195°C durant 5 heures et dans un milieu composé de 25 cm³ de soude 1,5 N et de 25 cm³ d'éthanol on obtient les résultats suivants rapportés dans le tableau III :

10

sciure de bois
4 g

H₂ p.i. 60b, 195°C

5 h



I

II

15

Ni CRA (2 m. at. g.)

THF : 10 cm³

EtOH : 25 cm³

NaOH 1,5 N : 25 cm³

TABLEAU III

Exemples	Essence	Lignine % (I)	Phénols solu- bles dans l'éther en % (2)	I + II en % (2)	I en % (3)	II en % (3)
27	Erable	23	83	27	34	66
28	Eucalyptus	26	66	26	21	79
29	Chêne	20	56	29	26	74
30	Merisier	18	79	35	18	82
31	Acacia	28	67	25	29	71
32	Hêtre	23	65	33	27	73
33	Tremble	19	77	32	24	76
34	Bouleau	22	76	31	24	76
35	Charme	21	60	30	23	77
36	Noyer	26	52	25	34	66
37	Pin	35	56	14	100	-

- 1 - Pourcentages mesurés selon la méthode de Klason
- 2 - Pourcentages exprimés par rapport au poids de lignine
- 3 - Proportions relatives des masses.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que toutes modifications utiles pourra y être apportées sans sortir de son cadre tel que défini par les revendications ci-après.

5

REVENDICATIONS

1. - Procédé d'hydrogénolyse en milieu alcalin de la lignine brute ou contenue dans des bois de diverses essences caractérisé en ce qu'il est effectué en milieu solvant à une température supérieure ou égale à 100°C et sous une pression initiale d'hydrogène supérieure ou égale à 30 bars en présence d'un catalyseur obtenu par réduction chimique d'un sel de nickel II soit par un borohydrure alcalin en milieu aqueux ou éthanolique soit par un couple hydrure de sodium - alcoolate de sodium en milieu tétrahydrofurannique.
2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est effectué dans l'eau ou dans un mélange eau-solvants organiques miscibles à l'eau.
3. - Application du procédé selon la revendication 1 à la préparation de l'éthyl-4 méthoxy-2 phénol et du diméthoxy-2,6 éthyl-4 phénol.