

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 939.810

Procédé continu pour la production industrielle de furfurool. (Invention Giulio NATTA.)

Société dite : BOMBRINI-PARODI-DELFINO et M. GIULIO NATTA résidant en Italie.

Demandé le 18 janvier 1947, à 11^h 41^m, à Paris.

Délivré le 26 avril 1948. — Publié le 25 novembre 1948.

(Demande de brevet déposée en Italie le 19 janvier 1946. — Déclaration des déposants.)

On sait que les pentosanes contenus dans beaucoup de sous-produits agricoles peuvent s'hydrolyser en pentoses sous l'action de solutions acides, ces pentoses se transformant ensuite en furfurool par élimination d'eau.

La production de furfurool est obtenue industriellement en imbibant des matières premières riches en pentosanes, comme les enveloppes de semences de tournesol ou d'avoine, la balle de riz, les pelous de maïs, etc., avec des acides dilués, et en les traitant ensuite par un courant de vapeur d'eau à une pression de préférence supérieure à la pression atmosphérique, cette vapeur sortant de l'appareil de traitement mélangée à des vapeurs de furfurool qui est donc extrait au fur et à mesure de sa transformation par hydrolyse des pentosanes.

Les procédés industriels habituellement utilisés n'ont pas d'habitude de bons rendements ; ils se limitent en pratique à extraire d'un peu moins de la moitié jusqu'aux deux tiers de la quantité qu'on peut obtenir théoriquement ; en effet si l'on voulait avoir un meilleur rendement, il faudrait consommer une quantité excessive d'acides et de vapeur. La matière résiduaire de l'extraction du furfurool est, dans ce procédé, humide par suite de la présence de solutions d'acides minéraux, et on peut difficilement l'utiliser ultérieurement comme combustible.

Au contraire, le procédé conforme à la pré-

sente invention permet d'obtenir un rendement en furfurool très élevé, presque égal au rendement théorique, et en outre de réduire la consommation d'acide. L'on obtient en effet un résidu sec et dépourvu ou presque d'acidité, si on utilise comme agent d'hydrolyse un acide fort tel que l'acide chlorhydrique, transportable en phase vapeur et fournissant avec l'eau des mélanges azéotropiques ayant une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau.

Pour obtenir ce résultat, suivant une première forme de réalisation de l'invention, la matière première contenant des pentosanes, humidifiée par une telle solution acide, est introduite par le haut de l'appareil d'hydrolyse dans lequel elle est traversée par un courant de vapeur fortement surchauffée introduite par le bas en quantité telle que la solution acide qui imbibait la matière soumise au traitement soit complètement évaporée, cette matière étant ensuite déchargée par le bas.

Il est avantageux d'isoler thermiquement tout l'appareillage pour réduire la température de surchauffe de la vapeur et éventuellement pour améliorer le bilan thermique par un apport de chaleur de l'extérieur.

Le chauffage extérieur de la partie inférieure de l'appareil d'hydrolyse permet de réduire la consommation de vapeur et d'obtenir des solutions de furfurool plus concentrées.

En chargeant et déchargeant de façon continue la matière à traiter dans l'appareil de réaction, on peut régler la quantité de vapeur et ses caractéristiques de surchauffe de façon qu'elles soient suffisantes à dessécher la matière résiduelle. Si on introduit la matière première froide, il se produit une condensation partielle des vapeurs d'eau et d'acide dans la partie haute de la tour de réaction, et le liquide condensé est par suite plus riche en acide que la vapeur sortant de l'appareil. Au fur et à mesure que la matière à traiter descend dans l'appareil, elle s'enrichit en acide chlorhydrique jusqu'à une zone, au dessous de laquelle la concentration de l'acide diminue, pour s'annuler ou presque dans la zone qui correspond à la décharge, par suite de l'extraction et du séchage provoqués par la vapeur fortement surchauffée.

Dans ce mode de réalisation, les concentrations d'acide dans les diverses zones de l'appareil dépendent non seulement de la quantité d'acide introduite avec la matière à traiter, mais aussi de la quantité et de la température de la vapeur surchauffée, et en outre d'un reflux d'acide possible qui peut se produire par suite de la condensation partielle des vapeurs en tête de la tour de réaction.

Les vapeurs qui sortent de la tour de réaction contiennent l'acide et le furfurool extraits. Par une condensation fractionnée, on obtient une première solution plus riche en acide, qui peut être utilisée pour imbiber à nouveau la matière à traiter. En faisant parcourir aux vapeurs sortant de la tour de réaction, une colonne remplie d'anneaux Raschig en contre-courant avec le liquide obtenu par condensation partielle des vapeurs, il est possible, par exemple dans le cas où l'on utilise de l'acide chlorhydrique, de récupérer la plus grande partie de l'acide contenu dans les vapeurs sous forme de solutions suffisamment concentrées, contenant par exemple jusqu'à 5 à 10 % d'acide chlorhydrique.

Il est possible ainsi de récupérer la plus grande partie de l'acide chlorhydrique utilisé dans le procédé à une concentration telle qu'on peut le réutiliser dans la même installation, en compensant les pertes par l'addition de petites quantités d'acide chlorhydrique concentré ou gazeux.

Les vapeurs pauvres en acide sortant de la

première colonne, dans laquelle une condensation partielle a lieu, contiennent encore de petites quantités d'acide (quelques pour/mille) et la totalité du furfurool, puisque les petites quantités de furfurool qui retournent à l'appareil avec l'acide récupéré sont elles aussi extraites par le courant de vapeur et se retrouvent finalement dans les vapeurs sortant de la première condensation. Ces vapeurs sont neutralisées par un agent basique (pas trop fort pour ne pas résinifier le furfurool), par exemple du carbonate de calcium. Cette opération peut s'effectuer dans une colonne remplie de calcaire.

La teneur en furfurool des vapeurs neutralisées peut atteindre normalement à 5 ou 6 %, et, en partant de certaines matières premières, jusqu'à 8 à 10 %. Le furfurool est séparé de ces vapeurs par les procédés connus de rectification. Par suite de la récupération de l'acide chlorhydrique, la consommation en ce dernier corps peut se réduire à 1 % à peu près par rapport au poids de matière première, avec un rendement en furfurool supérieur à 80 % ou 90 % du rendement théorique. On réussit en effet à obtenir 20 % en poids de furfurool par rapport au poids de matière première si l'on part de pelous de maïs, et 10-11 % si on part de balle de riz.

Pour obtenir ces résultats, il est utile que la matière de départ soit uniformément perméable à la vapeur qui doit la traverser. Des matières à granulométrie régulière comme la balle de riz se prêtent au traitement sans préparation préalable, tandis que d'autres, comme les pelous de maïs, les tiges de tomates, etc... doivent être au préalable coupées en morceaux de dimension le plus uniforme possible.

Le chargement et le déchargement de l'appareil de réaction doivent être faits de façon que la matière avance par couches parallèles, pour que toute la matière à traiter reste le même temps dans la tour et pour qu'elle soit traversée uniformément par la vapeur. Le déchargement doit être fait en utilisant des appareils hermétiques pour éviter les pertes de vapeur.

Une condition indispensable pour obtenir le résultat indiqué est que la vapeur soit très fortement surchauffée. En opérant à la pression atmosphérique et sans chauffage de l'extérieur, la température de la vapeur doit être de 220° au moins, mais elle peut être réduite si on peut

fournir de l'extérieur de la chaleur supplémentaire à la tour de réaction.

Il n'est pas conseillé de travailler à une pression supérieure à la pression atmosphérique, par suite des difficultés d'étanchéité, si on veut avoir une alimentation et une décharge continues, et par suite des plus grandes difficultés dans la construction de l'appareillage en matière résistant aux acides minéraux volatils.

D'autres essais ont montré, suivant une autre forme de réalisation de l'invention, que l'acide peut être introduit dans la masse à traiter sous forme gazeuse.

On a aussi pu vérifier que, dans certains cas, il est possible et avantageux d'introduire l'acide nécessaire pour compenser les pertes, sous forme d'acide gazeux, dans un point de la tour de réaction près de la sortie de la matière résiduaire; il est préférable de faire cette introduction dans la zone où la concentration est déjà élevée.

Si la récupération de l'acide n'est pas prévue, tout l'acide peut être ajouté sous forme gazeuse.

Le fonctionnement de l'appareil d'extraction n'est pas modifié de façon sensible, puisque, à cause de la condensation partielle de la vapeur due à l'introduction de la matière première froide, on obtient des zones à concentrations croissantes d'acide dans l'appareil, et dans le même sens du mouvement de la matière dans l'appareil, jusqu'à une zone à concentration maximum, après laquelle, par suite du chauffage provoqué par la température élevée de la vapeur surchauffée introduite, un séchage complet de la matière extraite a lieu, et l'acide est complètement séparé de la matière en traitement. L'usage d'acide sous forme gazeuse permet de diminuer la quantité de vapeur surchauffée et d'abaisser sa température, à cause du meilleur rendement thermique de l'ensemble du traitement, et par conséquent il permet d'augmenter la concentration de l'acide dans les solutions qui humidifient la matière dans la zone d'extraction, ou bien de diminuer la quantité d'acide nécessaire.

Avec l'acide chlorhydrique soit utilisé gazeux ou en solution, la production du furfural est accompagnée par la formation de divers produits volatils, qui peuvent être récupérés. En particulier, avec la plupart des matières premières, on a une production assez remarquable

d'acide acétique, qui peut atteindre 6 ou 7 % du poids de la matière traitée. Cet acide acétique peut être récupéré sous forme de sel (acétate), par exemple en neutralisant les vapeurs produites par des substances légèrement basiliques, comme le carbonate de calcium, qui ne réagissent pas avec le furfural. On peut aussi, après extraction du furfural par distillation, récupérer l'acide acétique par les moyens connus, par exemple par extraction avec des solvants.

Si on désire récupérer l'acide acétique sous forme d'acétate de calcium en neutralisant les vapeurs, il est possible d'obtenir sa séparation de l'acide utilisé pour l'hydrolyse des pentosanes (par exemple de l'acide chlorhydrique) entraîné par les vapeurs, en effectuant la neutralisation de celles-ci en deux appareils successifs, dont le premier contient une masse ou un liquide chaud absorbant dont la concentration en ions hydrogène est élevée, pour absorber l'acide plus fort (par exemple chlorhydrique), et le deuxième contient un absorbant dont la concentration en ions hydrogène est de valeur moindre, pour absorber l'acide acétique.

La matière résiduelle, sèche et dépourvue ou presque d'acidité minérale, peut être utilisée comme combustible pour la production de la vapeur nécessaire à l'installation de production du furfural. La quantité de vapeur qu'on peut obtenir en utilisant intégralement ce résidu, correspond à peu près aux nécessités de l'installation, si bien qu'une usine à furfural n'aurait besoin d'autres matières premières, à part celles contenant les pentosanes, que de l'acide nécessaire pour compenser les pertes de récupération, et du calcaire pour neutraliser ces pertes.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé pour la production de furfural par hydrolyse, en présence d'acides minéraux, de matières premières contenant des pentosanes, procédé dans lequel les matières premières sont humidifiées avec une faible quantité d'une solution d'acides minéraux volatils produisant avec l'eau des mélanges azéotropiques bouillant à une température de peu supérieure à la température d'ébullition de l'eau même, et les matières humidifiées sont introduites dans une tour de réaction traversée en contre-courant par de la vapeur fortement surchauffée utilisée

- à une température et en quantité suffisantes pour permettre la distillation de l'acide imbibant la masse, et le séchage de la masse à la décharge.
- 5 2° Dans un tel procédé, les caractéristiques suivantes considérées isolément et dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :
- a. L'introduction et le déchargement de la matière ont lieu de façon continue;
- 10 b. Les vapeurs qui sortent de l'appareil de réaction sont soumises à une condensation fractionnée, de préférence dans une colonne d'absorption remplie d'anneaux à grande surface, de façon à récupérer la plus grande partie de
- 15 l'acide extrait sous forme d'une solution assez concentrée, et cet acide récupéré rentre en cycle pour humidifier de la nouvelle matière à traiter;
- c. En agissant sur la quantité de solution
- 20 acide, sur celle de vapeur surchauffée et sur la température de cette dernière, on maintient la concentration maximum de l'acide, dans la partie centrale de la tour de réaction, à la valeur nécessaire pour transformer complète-
- 25 ment les pentosanes en furfurole (cette valeur doit être supérieure à 3 % si on utilise de l'acide chlorhydrique);
- d. Les vapeurs sortantes du premier appareil de condensation partielle sont neutralisées par
- 30 des substances basiques, mais pas assez éner-
- giques pour décomposer le furfurole contenu dans les vapeurs, comme par exemple le carbonate de calcium;
- e. L'acide minéral utilisé est de l'acide chlorhydrique; 35
- f. Les parois de l'appareil de réaction sont chauffées au moins dans leur partie inférieure, par apport de chaleur de l'extérieur, à une température supérieure à la température d'ébullition de la solution acide imbibant la matière
- 40 en traitement;
- g. L'acide acétique existant dans les vapeurs est récupéré sous forme de sel métallique soluble; comme par exemple d'acétate de calcium; 45
- h. On utilise deux appareils successifs dans lesquels la valeur de la concentration en ions hydrogène est différente.
- 3° Une variante de ce procédé consistant à
- 50 introduire l'acide volatil dans l'appareil de réaction sous forme gazeuse dans une zone de l'appareil de réaction dans laquelle la matière en traitement, parcourant ledit appareil en contrecourant avec le flux de vapeur, atteint
- 55 une concentration assez forte en acide.

Société dite :

BOMBINI PARODI-DELFINO et M. GIULIO NATTA.

Par procurator :

BARLÉ et LÉCROQUIER.