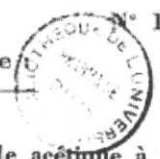


RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE  
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE  
SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.  
Classification internationale N° 1.109.830  
C 07 d



**Procédé continu pour la production de furfurool et d'acide acétique à partir de matières contenant des pentosanes.** (Invention : Giulio NATTA.)

Société dite : ORONZIO DE NORA IMPIANTI ELETTROCHIMICI résidant en Italie.

**Demandé le 26 juillet 1954, à 16<sup>h</sup> 17<sup>m</sup>, à Paris.**  
Délivré le 5 octobre 1955. — Publié le 2 février 1956.

*(Demande de brevet déposée en Italie le 29 juillet 1953, au nom de M. Giulio NATTA.)*

On connaît plusieurs procédés pour la production de furfurool par traitement de matières végétales contenant des pentosanes au moyen d'acides minéraux et de vapeur, éventuellement surchauffée. Les procédés qui ont été à ce jour appliqués industriellement à grande échelle opèrent à une pression supérieure à la pression atmosphérique et de manière discontinue. On a également proposé des procédés continus dont la réalisation soulève cependant des difficultés en raison de la difficulté d'introduire et de décharger des matières solides volumineuses dans des appareils fonctionnant à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Dans les procédés actuellement utilisés, on emploie comme catalyseurs des acides non volatils tels que l'acide sulfurique, mais ce dernier demeure dans la matière résiduelle en réduisant la possibilité d'utilisations ultérieures.

C'est seulement dans le cas où l'on utilise des acides très forts, tels que les acides halogénhydriques, qu'il est possible d'opérer à la pression ordinaire, et en effet on a déjà proposé des procédés basés sur l'emploi de l'acide chlorhydrique. Ces procédés ont cependant soulevé des difficultés de réalisation parce que, pour obtenir des rendements élevés, il faut utiliser des concentrations très fortes en acide chlorhydrique, ce qui, en cas de non récupération, pèse lourdement sur le prix de l'extraction.

En outre, en utilisant de l'acide chlorhydrique avec les procédés connus, les vapeurs de furfurool sortant de l'appareil de réaction sont acides en raison de l'acide chlorhydrique et agissent comme agents de corrosion sur les métaux ordinaires.

Le procédé continu, objet de la présente invention, utilise comme agent catalytique l'acide chlorhydrique et opère à la pression atmosphérique ou à une pression à peine supérieure à la pression atmosphérique, mais diffère des autres procédés connus par le fait que la matière traitée qui parcourt l'appareil d'extraction à contre-courant avec la

vapeur le parcourt dans le même sens qu'un reflux liquide introduit en quantité suffisante pour retenir tout l'acide chlorhydrique contenu dans la vapeur; que l'acide chlorhydrique s'enrichit en une zone de l'appareil d'extraction en atteignant des concentrations élevées dans la solution qui imprègne la matière; que cet acide chlorhydrique est ensuite complètement éliminé de la matière traitée avant l'évacuation et amené de manière continue dans la matière encore à traiter, sous l'effet d'un chauffage auquel est soumise cette matière.

Ce procédé permet d'obtenir des rendements plus élevés en furfurool, pratiquement sans consommation d'acide et cela est dû au fait qu'il prépare des conditions d'hydrolyse toujours plus énergiques (concentrations croissantes d'acide chlorhydrique au fur et à mesure que la matière s'écoule depuis l'entrée vers la sortie dans l'appareil d'extraction avec l'avantage que le furfurool, dès qu'il est formé, est enlevé des vapeurs dégagées et que les pentosanes demeurés, qui sont moins facilement hydrolysables, subissent l'action successive de la solution toujours plus concentrée d'acide chlorhydrique. On obtient donc de faibles concentrations de furfurool dans la phase vapeur lorsque celle-ci est en contact avec des solutions plus riches en acide chlorhydrique avec l'avantage de réduire les pertes de furfurool dues à sa décomposition.

Ce procédé permet en outre d'assurer la récupération de l'acide acétique qui se forme pendant le traitement acide et qui, par les procédés connus à ce jour, ne pouvait être récupéré économiquement à cause de sa faible concentration (1 à 2 %) dans les vapeurs sortant de l'appareil d'extraction du furfurool. On observe déjà un léger enrichissement en acide acétique si l'imprégnation de la matière par la quantité de liquide nécessaire pour l'élimination de l'acide chlorhydrique est effectuée en utilisant, au lieu d'eau, la solution aqueuse d'acide acétique qui demeure après la distillation azeotropique du furfurool.

On a maintenant trouvé qu'il est possible d'enrichir encore en acide acétique les vapeurs sortant de l'appareil d'extraction du furfurole à partir de matières contenant des pentosanes, si la vapeur envoyée à contre-courant par rapport à ces matières est obtenue par évaporation partielle de la solution acétique résultante, après distillation du furfurole à partir des mélanges furfurolique et acétique obtenus à partir des vapeurs provenant de l'appareil d'extraction.

Dans ce cas, on a une re-circulation partielle de l'eau et de l'acide acétique produit, qui permet d'enrichir en acide acétique les solutions remises en circulation. En opérant de cette manière, il est possible d'élever la concentration en acide acétique des eaux acétiques à des valeurs supérieures à 8-10 % suivant les matières traitées, c'est-à-dire à des concentrations telles qu'elles rendent économiquement possible l'extraction par des solvants.

La remise en circulation des solutions acétiques peut être effectuée en envoyant les solutions acétiques qui sortent de la colonne de distillation du furfurole dans un évaporateur construit en matières résistant à l'acide acétique (par exemple des aciers au chrome nickel molybdène à très faible teneur de carbone). Les vapeurs produites par évaporation partielle sont recyclées après surchauffe, dans l'appareil d'extraction du furfurole à partir des matières contenant des pentosanes : le liquide évacué de cet évaporateur est par la suite enrichi en acide acétique par rapport aux solutions acétiques introduites dans l'évaporateur même. La concentration en acide acétique dans les eaux évacuées de l'évaporateur peut atteindre des valeurs supérieures à 10 à 12 % suivant la matière traitée.

Or, ce qui est surprenant, on a trouvé que ce recyclage d'acide acétique non seulement n'est pas nuisible pour l'extraction du furfurole et pour la formation d'acide acétique, mais qu'il favorise l'obtention de concentrations élevées d'acide chlorhydrique à l'intérieur de l'appareil en facilitant de cette manière l'hydrolyse des pentosanes.

Les caractéristiques du procédé sont :

1° Opérer à la pression ordinaire ou peu supérieure à celle-ci;

2° Opérer de manière continue.

3° Ne pas nécessiter de consommation d'acide, si ce n'est pas la petite quantité nécessaire pour neutraliser les composants basiques minéraux contenus dans les substances végétales employées (composants basiques des cendres).

4° Obtenir un résidu de traitement sec et exempt d'acides.

5° Tout en employant comme catalyseur l'acide chlorhydrique, qui est volatil, le récupérer complètement de manière que les vapeurs contenant le furfurole sortant de l'appareil d'extraction continu en soient pratiquement exemptes.

6° Opérer en présence de concentrations croissantes d'acide chlorhydrique qui atteignent des valeurs élevées, sans perte d'acide chlorhydrique.

7° Obtention de rendements de furfurole plus élevés que dans les autres procédés actuellement employés à l'échelle industrielle.

Le procédé selon l'invention sera mieux élucidé par les dessins annexés et la description ci-après de formes de réalisation de l'invention données à titre d'exemples non limitatifs.

Dans ces dessins :

La fig. 1 représente la forme la plus simple d'installation destinée à réaliser le procédé dont il s'agit;

La fig. 2 représente l'installation de la fig. 1 avec addition de la remise en circulation de la vapeur surchauffée;

La fig. 3 représente une forme d'exécution de l'installation pour la concentration de l'acide acétique.

Dans ces figures, 1 désigne l'appareil de réaction, 2, la trémie de chargement, 3 la conduite d'introduction de la vapeur vive, 4 la conduite d'introduction du fluide intermédiaire pour l'échangeur de chaleur à fluide intermédiaire 5, 6 le réservoir d'évacuation, 7 la conduite de décharge des vapeurs furfuroliques, 8 le surchauffeur de la vapeur de re-circulation, 9 l'injecteur de vapeur vive sous pression, 10 le condenseur re-bouilleur, 11 la colonne de distillation, 12 un réservoir, 13 la pompe, 14 la chaudière, 15 l'introduction de vapeur, 16 le surchauffeur, 17 le condenseur, 18 le séparateur florentin, 19 la pompe à vide, 20 le réservoir du furfurole, 21 la conduite de sortie de l'eau enrichie en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Le reflux qui alimente l'appareil d'extraction fonctionnant comme colonne de rectification, peut être constitué par un flux continu d'eau exempte d'acide minéral du haut de la colonne. Dans ce but, l'appareil d'extraction peut être constitué par une colonne 1 alimentée par le haut au moyen de la trémie 2 en matière végétale contenant des pentosanes et en reflux liquide exempt d'acides minéraux. Ce reflux liquide à contre-courant par rapport aux vapeurs peut être introduit en même temps que la matière à traiter ou séparément. L'acide chlorhydrique qui agit comme catalyseur imprègne primitivement la matière contenue dans la partie centrale de la colonne d'extraction et ne doit être introduit par la suite, pendant la marche continue, qu'en petites quantités pour compenser les faibles pertes. Il est préférable que cette addition d'acide chlorhydrique se fasse dans une zone de la colonne inférieure à celle de l'introduction de la matière fraîche. Au lieu d'acide chlorhydrique, il est possible d'envoyer du chlore, mais dans ce cas l'introduction doit être faite dans le voisinage de l'extrémité de l'appareil par laquelle sort la matière sèche.

La matière, avant de sortir de la colonne 1, est

chauffée de manière à évaporer complètement l'eau et l'acide qu'elle contient, de façon à obtenir un résidu sec et exempt d'acide chlorhydrique libre. Les vapeurs acides contenant du furfurool qui s'élèvent dans la colonne d'extraction à contre-courant avec la matière humide à traiter, cèdent l'acide de la matière même, imprégnée par le reflux liquide et sortent donc par le sommet de la colonne exemptes d'acide chlorhydrique. L'acide revient vers la base de la colonne, en se concentrant dans une zone intermédiaire de celle-ci.

Le reflux nécessaire pour l'obtention de la rectification désirée, peut être obtenu en condensant par refroidissement une partie des vapeurs qui s'élèvent le long de la colonne, ou bien en introduisant de l'eau en même temps que la matière à traiter en quantité suffisante (au moins 20 à 30 % du poids de la matière traitée). Le deuxième système est à conseiller en raison de la simplicité de la construction.

Le chauffage à la base de la colonne 1 peut être effectué soit en introduisant de la vapeur fortement surchauffée en 3 soit par chauffage indirect par un fluide intermédiaire en 4 (par exemple Dewterm).

Le dessin de fig. 1 représente un exemple de mise en œuvre du procédé en pratique. Il convient à des matières lourdes qui glissent facilement comme les grignons d'olives. Il est dans ce cas nécessaire d'employer comme fluide pour le chauffage du faisceau de tubes 5 à la base de la colonne 1, un liquide à point d'ébullition pas trop élevé pour éviter que se produise une distillation sèche de la matière portant à formation de substances goudroneuses qui empêcheraient la descente de la matière et réduiraient les coefficients d'échange thermique.

Au contraire, dans le cas où l'on emploie des matières légères et très poreuses (balles de riz, de maïs, etc.) il est préférable d'effectuer le chauffage de la matière par vapeur directe surchauffée, introduite en 3. Étant donné que pour pouvoir récupérer complètement l'acide chlorhydrique il faut un reflux d'eau très considérable en tête de la colonne d'extraction, il s'ensuit que pour sécher complètement la matière il serait nécessaire d'introduire de grandes quantités de vapeur fortement surchauffée. Pour réduire la consommation de vapeur, on a trouvé qu'il était avantageux de faire circuler la vapeur même en la faisant passer dans un surchauffeur 8, ainsi qu'il est indiqué en fig. 2.

La remise en circulation de la vapeur, sans emploi de machines tournantes, peut être réalisée au moyen d'un injecteur 9 fonctionnant au moyen de vapeur surchauffée introduite à une pression supérieure à celle de fonctionnement de la colonne d'extraction.

Le liquide nécessaire pour réaliser un reflux suffisant dans la colonne d'extraction peut être

constitué par des solutions provenant d'une condensation partielle des vapeurs. Ainsi qu'il a été indiqué, pour éliminer complètement l'acide des vapeurs, il est suffisant d'utiliser une quantité d'eau d'environ 30 % rapportée au poids de matière sèche et elle peut être introduite en imprégnant la matière à traiter avec de l'eau, de manière que la somme constituée par l'humidité déjà présente dans la matière plus l'eau atteigne la valeur désirée (par exemple 30 %).

Il est nécessaire que la colonne d'extraction ait une longueur suffisante pour que, même avec de la matière irrégulièrement fragmentée, on puisse réaliser l'échange des composants entre la phase vapeur et la phase liquide présente dans la matière. En général, il faut une hauteur de colonne d'extraction de plusieurs mètres (de préférence 6 mètres ou même davantage).

Lorsqu'on emploie une matière de composition granulométrique très régulière il est possible de réduire la hauteur de la colonne.

Le dessin annexé montre un appareil d'extraction vertical, fixe, de forme cylindrique 1, mais le procédé ne doit pas être considéré comme limité à cette forme et à ce type d'appareil, indiqué seulement à titre d'exemple.

Le principe de contre-courant avec reflux de liquide qui est à la base de la présente invention peut même être réalisé de différentes manières, par exemple avec un appareil horizontal ou incliné, dans lequel la matière chemine à contre-courant par rapport aux vapeurs et dans le même sens que le reflux liquide, au moyen d'un dispositif mécanique qui la pousse, ou bien par la rotation de l'appareil lui-même.

La fig. 3 représente l'un des modes suivant lesquels le procédé peut être réalisé pour la concentration de l'acide acétique. L'appareil 1 est l'appareil d'extraction du furfurool, 10 est un condenseur rebouilleur permettant d'utiliser la chaleur de condensation des vapeurs sortant de l'appareil d'extraction pour distiller le furfurool, 11 est la colonne de distillation azéotropique du furfurool, 12 est le réservoir des eaux acétiques lesquelles, refoulées par la pompe 13, parviennent à l'évaporateur 14 par le fond duquel sort en 21 la solution acétique enrichie. De ce même évaporateur 14 sortent les vapeurs acétiques lesquelles, étant surchauffées en 16, reviennent dans l'appareil d'extraction 1. Le condensateur 17 condense le mélange azéotropique furfurool-eau pour fournir le reflux et le séparateur florentin 18 en liaison avec la pompe 19 sépare la couche lourde constituée par le furfurool à 95 % de la couche aqueuse qui revient dans la colonne.

Ce procédé prévoit également le remplacement de l'acide chlorhydrique par le chlore qui se transforme ensuite en acide chlorhydrique dans l'ap-

pareil d'extraction. Cette introduction de chlore est réalisée avant la sortie de la matière résiduelle.

Le procédé qui vient d'être décrit peut aussi être avantageusement appliqué à des matières pauvres en pentosanes qui ne peuvent pas être utilisées avantageusement avec les autres procédés. Les exemples ci-après se réfèrent à la balle de riz qui ne donne que des rendements de 5 à 6 % de furfural avec les procédés connus utilisant l'acide sulfurique.

*Exemple 1.* — Comme colonne d'extraction on utilise une colonne de verre de 6 cm de diamètre et de 2 m de hauteur. Elle est calorifugée par une couche isolante dont la surface extérieure est maintenue à une température un peu supérieure à 100 °C par l'intermédiaire d'une résistance électrique qui a seulement comme but de protéger la colonne des déperditions thermiques.

Cette colonne est tout d'abord remplie de balles de riz imprégnées de 5 % d'acide chlorhydrique en solution à 20 % et est alimentée par le haut pendant les 24 heures suivantes avec 100 gr/h de balles de riz toujours imprégnées de 5 % d'acide chlorhydrique en solution à 20 %, en évacuant en même temps par le bas les quantités nécessaires de matière résiduelle.

À partir de ce moment l'alimentation est effectuée avec de la matière simplement imprégnée d'eau de manière à contenir une humidité totale de 25 %. Pendant toute la période aussi bien initiale que de régime, on introduit par le bas de la vapeur surchauffée à environ 300 °C à raison de 280 gr/h. De cette manière la matière est évacuée sèche et exempte d'acides libres. Les pertes en acide chlorhydrique dues à la formation de chlorures, sont compensées en introduisant par le bas, en même temps que la vapeur, 0,7 g d'acide chlorhydrique par 100 g de matière chargée.

Dans ces conditions on remarque que les vapeurs de furfural sortant de l'appareil d'extraction sont pratiquement exemptes d'acide chlorhydrique. Le rendement obtenu en furfural est de 9 % par rapport à la matière sèche initiale. Cette extraction correspond à un rendement de 75 % sur le contenu théorique de furfural extractible. Ce rendement augmente jusqu'à dépasser 85 % si l'on augmente la consommation de vapeur.

La quantité d'acide acétique produit est de 3 % de la matière sèche introduite.

*Exemple 2.* — On utilise comme appareil d'extraction la colonne décrite dans l'exemple précédent. Cette colonne est tout d'abord remplie de balles de riz imprégnées de 5 % d'acide chlorhydrique en solution à 25 % et est ensuite alimentée par le haut avec 100 gr/h de balles de riz toujours imprégnées de 5 % d'acide chlorhydrique en solution à 25 %. Toutes les heures on évacue une quantité de résidu (environ 75 g) telle qu'elle rende

possible le chargement de 100 g de matière fraîche. Après une période de mise en route d'une durée d'environ 24 heures, l'appareil est à son régime. Dans ces conditions la colonne est alimentée par le bas avec 250 g de vapeur surchauffée à environ 300 °C auxquels on ajoute environ 1 g d'acide chlorhydrique vaporisé et par le haut avec 100 gr/h de balles imprégnées avec 15 % de solution aqueuse, acidifiée à l'acide acétique et exempte d'acide chlorhydrique, provenant de la condensation et rectification des vapeurs sortant de la colonne d'extraction. Le restant de cette solution aqueuse (environ 265 gr/h) est envoyé dans un évaporateur et la vapeur produite est envoyée après surchauffe dans la colonne d'extraction. Une partie de la solution qui se concentre dans l'évaporateur (environ 14 gr/h) est extraite de ce dernier.

Après 40 heures de fonctionnement, la concentration en acide acétique de cette solution s'est élevée à 10,4 %. Il est possible d'en extraire l'acide acétique par les procédés connus.

Le rendement en furfural est de 9 % sur le produit sec.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé continu pour la production de furfural et d'acide acétique, à partir de matières végétales contenant des pentosanes et en utilisant comme catalyseur l'acide chlorhydrique, caractérisé par les points suivants considérés séparément ou suivant toutes combinaisons :

1° L'appareil d'extraction fonctionne en colonne de rectification, alimentée par l'une des extrémités (par exemple par le haut), avec la matière à traiter et avec le reflux liquide nécessaire pour éliminer complètement l'acide chlorhydrique contenu dans les vapeurs qui parcourent à contre-courant par rapport à la matière à traiter l'appareil d'extraction, de manière que les vapeurs contenant le furfural sortent de l'appareil d'extraction exemptes d'acide chlorhydrique; le chauffage de la colonne étant effectué de manière telle que la matière résiduelle sorte sèche et exempte d'acide, et l'acide chlorhydrique initialement présent dans la partie centrale de l'appareil de réaction est ainsi recyclé pendant le fonctionnement continu de l'installation de telle sorte qu'il suffit d'introduire dans l'installation seulement de très petites quantités d'acide pour compenser les pertes.

2° L'appareil précité est alimenté par le bas en vapeur aqueuse contenant des vapeurs d'acide acétique, provenant de l'évaporation, après séparation du furfural, des solutions acétiques obtenues par condensation des vapeurs provenant de l'extraction même et on obtient par ce recyclage une concentration de l'acide acétique permettant sa récupération par les méthodes connues.

3° Les solutions acétiques, obtenues après la distillation du furfurool, sont partiellement évaporées pour produire les mélanges de vapeur aqueuse et d'acide acétique qui alimentent l'appareil d'extraction du furfurool à partir des matières pentosaniques, le résidu de cette évaporation partielle enrichi en acide acétique étant utilisé pour la récupération de l'acide acétique.

4° La matière introduite dans l'appareil d'extraction n'est pas préalablement traitée par des acides et cette matière vient en contact seulement avec l'acide transporté par les vapeurs qui parcourent l'appareil d'extraction à contre-courant avec la matière.

5° L'eau nécessaire pour le reflux destiné à chasser complètement l'acide chlorhydrique des vapeurs, est introduite en même temps que la matière à traiter.

6° La matière à traiter est imprégnée avec une quantité d'eau telle que, totalisée avec l'humidité présente dans la matière, elle atteigne au moins 25 % par rapport à la matière sèche.

7° Le reflux est obtenu par condensation partielle des vapeurs sortant de la colonne d'extraction.

8° Le chauffage de la matière avant la sortie de l'appareil d'extraction est effectué avec de la vapeur fortement surchauffée sous une quantité et une température telles que cette matière soit complètement séchée et que l'acide qu'elle contient soit complètement évaporé.

9° La matière est chauffée à la base de la colonne d'extraction même, de façon indirecte, en utilisant comme agent chauffant un fluide circulant à une température élevée, supérieure à 150°.

10° Le séchage de la matière est effectué en faisant recirculer de la vapeur aqueuse à travers la matière traitée avant son évacuation et à travers un appareil de surchauffage.

11° La majeure partie de l'acide est recyclée dans l'appareil d'extraction, la petite quantité nécessaire pour compenser les pertes étant introduite de manière continue ou discontinue dans l'appareil d'extraction.

12° L'acide chlorhydrique nécessaire pour compenser les faibles pertes est introduit dans l'appareil d'extraction en phase gazeuse dans une partie de l'installation affectée au flux des vapeurs traversant la matière et précède leur sortie définitive de cette même matière.

13° L'acide chlorhydrique est remplacé par du chlore, qui se transforme ensuite en acide chlorhydrique dans l'appareil même, cette introduction de chlore étant faite immédiatement avant la sortie de la matière résiduelle.

14° La petite quantité d'acide nécessaire pour compenser les pertes est introduite dans la colonne d'extraction, sous forme de solution aqueuse, dans une zone qui rapportée au flux des vapeurs traversant la matière, précède leur sortie définitive de la matière même.

15° Le reflux liquide envoyé dans la colonne d'extraction est constitué par une solution contenant de l'acide acétique.

16° Le reflux liquide envoyé dans l'appareil d'extraction est constitué par une solution aqueuse d'acide acétique telle que celle que l'on obtient après distillation du furfurool à partir des mélanges de furfurool et d'acide acétique et d'eau provenant de l'appareil d'extraction même.

Société dite :

ORONZIO DE NORA IMPIANTI ELETTROCHIMICI.

Par présentation :

D. MALÉMONT & J. COUVRAT-DESVERGIES.



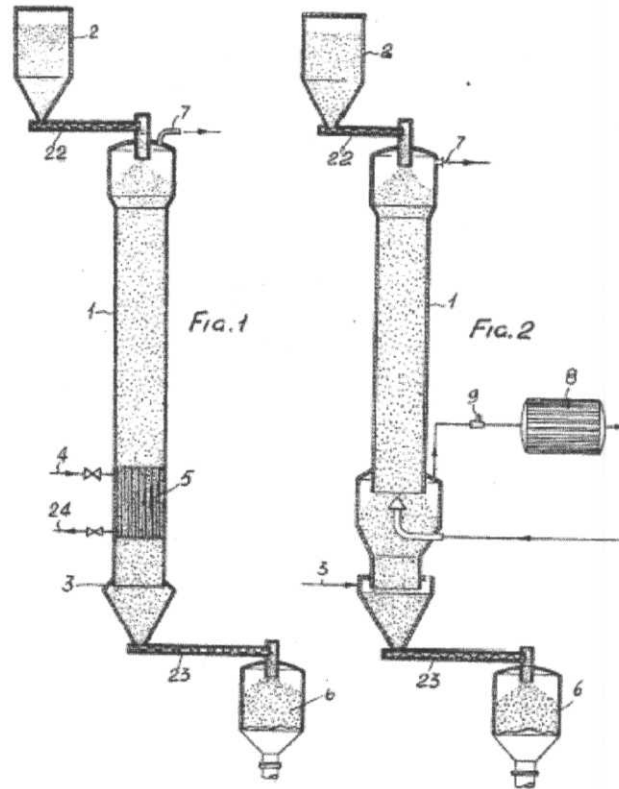


Fig. 3

