

185

189

G. NATTA e E. BEATI

---

# Processo continuo per la estrazione del furfurolo

---

• Estratto dalla Rivista  
"La Chimica e l'Industria,"  
Anno XXXIII - Febbraio 1951 - pag. 63

M I L A N O  
VIA S. PAOLO, 10

## G. NATTA e E. BEATI: Processo continuo per la estrazione del furfurolo. (\*)

*Viene descritto un nuovo procedimento, studiato in laboratorio e già provato in un impianto pilota, per la estrazione in modo continuo a pressione ordinaria del furfurolo da materiali contenenti pentosani.*

*Attraverso un parziale riciclo dell'acido cloridrico tale processo consente di ottenere rese molto più elevate dei procedimenti all'acido solforico con un consumo molto basso di acido cloridrico, e consente di ottenere, mediante impiego di vapore surriscaldato, un residuo dell'estrazione secco ed esente di acidi, impiegabile per la produzione del vapore surriscaldato occorrente per la condotta dell'impianto.*

*Le rese, usando lolla di riso, raggiungono il 10% in peso (corrispondente all'80% del teorico); con tutoli di mais il 15-16%.*

### **Introduzione.**

Prima di esporre i risultati delle nostre ricerche su di un procedimento da noi proposto per la estrazione del furfurolo con alte rese da materiali pentosanici e quelli delle prove fatte successivamente nell'impianto pilota della Soc. BOMBRINI PARODI DELFINO a Colleferro, desideriamo premettere un breve cenno

---

(\*) Comunicazione presentata al VI Congresso Nazionale di Chimica - XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano 17-23 Settembre 1950.

storico sui processi sinora adottati industrialmente per la produzione del furfurolo.

Il furfurolo, sebbene fosse stato preparato già nel 1832 da DÖBEREINER (1), rimase per novanta anni confinato nell'ambito dei laboratori di chimica, e servì soltanto come materiale di partenza per sviluppare una serie di lavori scientifici che permisero di conoscere e preparare numerosi derivati del nucleo eterociclico del furano. Il suo prezzo, che riportato al valore attuale della lira, risultava di parecchie decine di lire al grammo, non poteva consentire certo delle applicazioni industriali.

Sebbene diversi fossero gli studi ed i brevetti precedenti (2), soltanto nel 1922, in seguito a degli insuccessi nei tentativi fatti negli S.U.A. per aumentare il valore come mangime di certi residui agricoli attraverso una saccarificazione dei poliosi, si è considerata la possibilità pratica di meglio valorizzare tali residui con l'estrazione del furfurolo che si liberava nell'idrolisi acida (3).

La QUAKER OATS Co. nel 1922, in seguito ai lavori di BROWNLEE, iniziò una produzione industriale del furfurolo partendo dai gusci di avena. Il processo era basato su di una impregnazione del materiale con il 20-30% in peso di una soluzione diluita di acido solforico ed un successivo trattamento con vapore surriscaldato a pressione di 5-10 At. Il procedimento subì nel tempo ulteriori sviluppi e nell'impianto di Cedar Rapids nell'Iowa si giunse all'impiego di batterie di grandi digestori sferici della capacità di circa 2,5 tonnellate di gusci di avena. Pur operandosi in modo discontinuo, per quanto riguarda la estrazione in ogni digestore, la successione del tempo delle fasi lavorative dei diversi digestori veniva effettuata in modo da rendere continua l'operazione successiva di estrazione del furfurolo. Il prezzo del furfurolo che già alla fine del 1922 era sceso a 40 cents/libbra si abbassò ancora nel 1926 a 17,5 cents, nel 1930 a 9 cents/libbra, e si può dire rimase invariato fino ad oggi (9½ cents) malgrado sia intervenuto, dopo la guerra, un aumento generale dell'indice dei prezzi negli S.U.A. del 30-40%.

Gli impieghi del furfurolo (4) nel campo della produzione di resine sintetiche, nel campo della raffinazione degli olii minerali con solventi, in particolare per la separazione del butadiene dal butilene con la distillazione estrattiva, indussero la QUAKER OATS Co. a quintuplicare nel 1943 la produzione che raggiunse le 11000 t/anno.

La DUPONT nel dopoguerra applicò anche il furfurolo per la produzione di esametildiammina (5) per la fabbricazione del Nylon. L'attuale produzione del furfurolo negli U.S.A. si aggira sulle 30.000 t/anno.

Oltre al classico processo all'acido solforico, che ha subito alcuni perfezionamenti (6), altri procedimenti sono stati proposti, ad es. uno basato sull'idrolisi in assenza di acidi (7). Quest'ultimo sistema ha avuto applicazione in Scandinavia; esso richiede elevate spese di impianto a causa della lentezza della reazione e notevoli consumi di vapore a causa delle basse rese.

In Europa numerosi altri furono i tentativi per la produzione del furfurolo da residui agricoli, che condussero a delle piccole realizzazioni industriali in particolare in Italia ed in Francia.

In Italia una produzione di furfurolo, con un processo che poco differisce da quello di BROWNLEE, venne iniziata già da oltre una decina di anni a Trino Vercellese, usando degli autoclavi cilindrici verticali e partendo da lolla di riso, che allora rappresentava un sottoprodotto di valore nullo delle riserie. Il residuo del trattamento, che risultava acido per la presenza di acido solforico, veniva utilizzato, analogamente a quanto viene fatto negli U.S.A., come combustibile per la produzione del vapore occorrente per l'estrazione del furfurolo. Altri procedimenti, basati sulla previa estrazione dei pentosi per idrolisi acida e successiva estrazione del furfurolo dalla soluzione con vapore operando sotto pressione, sono stati tentati ad es. nell'Emilia a Tresigallo; ma le basse rese, l'alto consumo di vapore e la formazione di prodotti solidi di polimerizzazione nella colonna di estrazione, elevano talmente il costo di produzione del furfurolo, da rendere dubbia la convenienza della sua estrazione, anche nei casi in cui le

liscivie pentosaniche risultano come sottoprodotti di un trattamento di materiali cellulósici, il cui scopo principale è quello della valorizzazione dei residui cellulósici del trattamento stesso.

Altri procedimenti, quale quello di MEUNIER, pure basato sull'idrolisi con acido solforico, che era stato applicato a Sorgues in Francia, ed altri processi, tentati in Italia, non sembra forniscano rese superiori a 50% del teorico.

La situazione europea, per quanto riguarda la disponibilità di materie prime, differisce da quella americana per la diversa economia agricola, e non consente di poter concentrare economicamente in determinate zone certi sottoprodotti agricoli come i gusci di avena ed i tutoli di granoturco, che richiedono elevati costi di raccolta e di trasporto. Il problema della produzione del furfurolo in Italia ed in tutta l'Europa meridionale non può essere basato che sull'impiego di certi sottoprodotti agricoli, che già si trovano concentrati in determinate località; per i quali perciò non entrino in gioco spese di trasporto.

Due soli sottoprodotti a nostro avviso possono essere presi in considerazione in Italia e sono: la lolla di riso e la sansa di olivo. Il tenore in pentosani è però piuttosto basso in confronto di altri sottoprodotti agricoli.

Poichè i procedimenti noti ed in particolare quello basato sull'idrolisi con acido solforico a temperature elevate (150-170°) non consentono di ottenere rese in furfurolo che del 50% circa sul teorico e poichè sia le sansa che la lolla sono povere in pentosani, ne consegue che tali procedimenti applicati a tali materie prime richiedano più elevati costi di impianto e di esercizio, riferiti all'unità di prodotto ottenuto, che nel caso di impiego di materiali più ricchi. Ci risulta infatti che dalla lolla di riso si ottengono con i processi all'acido solforico delle rese di solo 5-6% in furfurolo rispetto alle materie di partenza.

Per ovviare a tali inconvenienti noi abbiamo effettuato una serie di ricerche allo scopo di trovare un procedimento che fornisca rese più elevate.

TABELLA 1 — *Analisi tipica di possibili materie prime (8)*

Materia prima	% Furfurolo estraibile sul secco
Gusci di avena puliti	20
Tutoli di granturco	19
Gusci semi di cotone	17,5
Lolla di riso	12
Residui del lino	12
Gusci di arachidi	11
Gusci di grano saraceno	15
Stoppie di granturco	16,5
Scorza di conca	13
« Pinus miti »	5
Bagasse	15

TABELLA 2 — *Analisi di alcune materie prime italiane*  
(da analisi del Centro Studi B.P.D. e del Politecnico di Milano)

Materia prima	% Furfurolo estraibile sul secco
Bagasse di sorgo	15
Tutoli di granturco	16-19
Legno di betulla	15
Sansa fresca esausta	12
Legno di castagno	10
Alghe	5
Segatura di faggio	12
Segatura di abete	5,6
Bucce di castagne	7,5
Pula di grano	13
Lolla di riso	12
Fogliame di faggio	6
Ramaglie di faggio	12
Paglia mista a pula di avena	13
Gusci di cotone egiziano e siciliano	14-15

### **Processo continuo all'acido cloridrico.**

Un esame delle cause delle basse rese dei procedimenti usati precedentemente per la estrazione del furfurolo ha portato alla constatazione che i fattori che causano una distruzione del furfurolo sono:

- 1) elevata temperatura di estrazione;
- 2) lungo tempo di permanenza del furfurolo ad alta temperatura.

Per abbassare la temperatura di estrazione occorrono acidi più forti e più concentrati. Per ridurre il tempo di permanenza occorrono forti velocità del vapore usato per la estrazione. Entrambi questi accorgimenti porterebbero, con i processi finora usati, a degli aumenti di costo di esercizio che non sono compensati dall'aumentata resa.

Già è noto che sostituendo all'acido solforico l'acido cloridrico ed operando con soluzioni cloridriche concentrate a pressione ordinaria è possibile ottenere rese quasi quantitative, come risulta, ad es. dal metodo analitico, che viene normalmente usato per la determinazione del furfurolo estraibile, che è basato sull'idrolisi con acido cloridrico. Questo metodo non sarebbe però applicabile, come tale, industrialmente a causa dell'elevata quantità occorrente di acido cloridrico, del suo potere corrosivo, dell'alto consumo di vapore e di calore, poichè fornisce soluzioni di furfurolo molto diluite. Un brevetto di Eloi RICARD (9) del 1919 aveva previsto un ricupero di acido cloridrico per lavaggio del materiale esausto, ma le grandi quantità di liscivie acide in ciclo non rendono il procedimento di interesse pratico.

Il procedimento da noi proposto (10), pur essendo basato sull'impiego di acido cloridrico, elimina questi inconvenienti e permette di ottenere elevate rese di estrazione pur impiegando un basso quantitativo di acido cloridrico. Questo risultato è stato ottenuto utilizzando la nota proprietà dell'acido cloridrico di formare con l'acqua, per basse concentrazioni di acido, delle miscele che presentano una concentrazione di acido in fase vapore notevolmente minore che in fase liquida. Tale proprietà permane nel sistema acqua-aci-

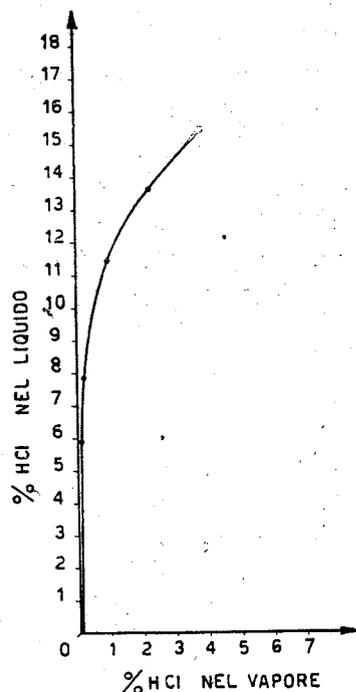


Fig. 1. - Sistema  $H_2O-HCl-C_5H_4O_2$

do cloridrico-furfurolo. Determinazioni da noi effettuate su tale sistema dimostrano che per basse concentrazioni di acido cloridrico la concentrazione di quest'ultimo in fase vapore risulta inferiore ad 1/10 di quella della fase liquida.

I dati indicati in fig. 1 indicano la concentrazione di  $HCl$  da noi determinata nella fase vapore, in funzione di quella nella fase liquida nel caso della presenza del 5% circa di furfurolo nella fase vapore.

Il procedimento da noi studiato consiste nell'introdurre in modo continuo il materiale contenente i pentosani, impregnato con piccole quantità di acido cloridrico (2-4%), in modo continuo in una colonna di estrazione, alla cui base viene inviato del vapore acqueo fortemente surriscaldato a temperatura e in quantità tali da seccare completamente il materiale stesso. Ne risulta non solo che tutto l'acido cloridrico libero viene asportato dal materiale residuo, ma che lungo la colonna di estrazione si creano automaticamente delle zone nelle quali la concentrazione in acido cloridrico è notevolmente superiore a quella preesistente nel materiale introdotto. Se la colonna di estrazione è sufficientemente alta, essa si comporta nella zona superiore come una colonna di rettifica, nella quale il riflusso è costituito dalla soluzione impregnante il materiale trattato e dalla condensazione dei vapori acidi, provocata dall'assorbimento del calore occorrente per preriscaldare il materiale entrante.

In fig. 2 è indicato schematicamente l'apparecchio da noi usato in laboratorio. A causa della difficoltà pratica di effettuare in scala di laboratorio delle prove con

alimentazione e scarico continui, si era realizzata una apparecchiatura a carico e scarico parziale intermittente, che si avvicinava, come condizione di esercizio, ad un sistema continuo. Tale apparecchiatura consiste in una colonna in rame di 90 mm di diametro interno e 2000 mm di altezza. E' munita di due camicie indipendenti di riscaldamento dall'esterno, interessanti, ciascuna di esse, metà altezza della colonna. Il tronco inferiore della colonna viene scaldato a temperatura più alta (135/190°) per favorire l'essiccamento completo del materiale impregnato di acido cloridrico; mentre la camicia del tronco superiore, riscaldata con vapore acqueo, ha la sola funzione di schermo termico per evitare disperdimenti. Il materiale viene introdotto dall'alto e sostenuto da una catena di nove piattelli forellati, aganciati fra di loro in modo che il materiale compreso fra i piattelli riempia tutta la colonna. La colonna viene alimentata dal basso da una controcorrente di vapore surriscaldato a temperatura di 190/200°.

Il funzionamento della colonna si avvicina alle condizioni di una marcia continua. Brevi interruzioni di circa 5' sono richieste ogni 30/60' ad ogni carico e scarico parziale che viene fatto contemporaneamente su di 1/9 del materiale solido contenuto nella colonna, mantenuta calda. Durante ta-

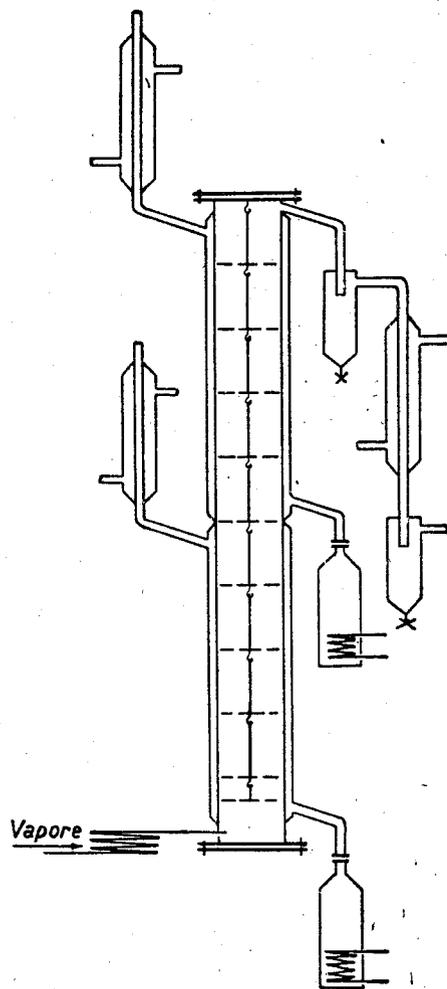


Fig. 2 - Apparecchio usato in laboratorio.

le breve periodo viene interrotta la corrente di vapore, aperta la colonna ed introdotto dall'alto e scaricato dal basso il materiale contenuto su di un piattello. Date le piccole dimensioni dell'apparecchiatura si è preferito in laboratorio non usare un'alimentazione continua meccanica con coclea che è stata invece realizzata nell'impianto pilota.

I prodotti della reazione trascinati dalla corrente di vapore escono dall'alto della colonna e vengono condensati frazionatamente in due porzioni successive: la prima arricchita in acido cloridrico ed in acido acetico, la seconda in furfurolo. Durante il funzionamento, se prolungato nel tempo, si creano automaticamente diverse concentrazioni di acido cloridrico nelle diverse zone della colonna pur mantenendo costante la concentrazione in  $HCl$  del materiale alimentato. Diamo ad esempio nella fig. 3 la concentrazione osservata in acido cloridrico nelle diverse zone di tale colonna speriment-

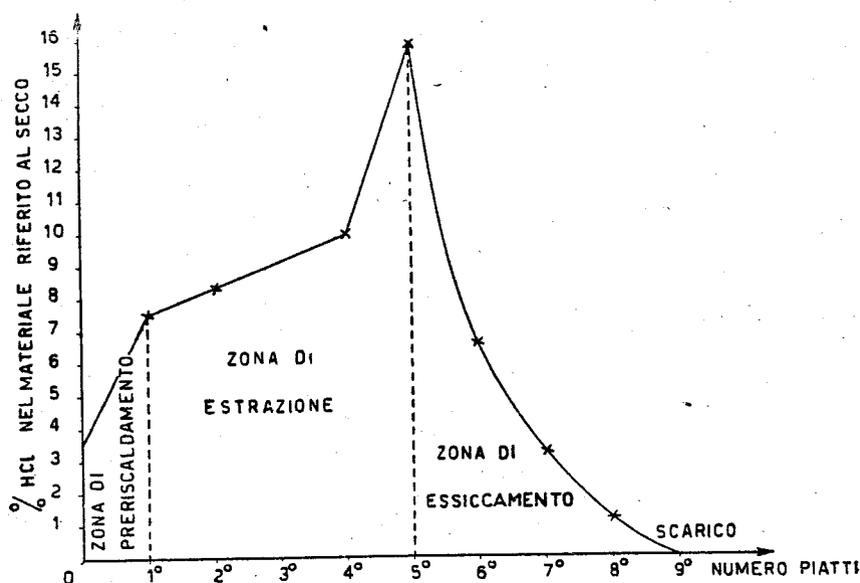


Fig. 3 - Distribuzione dell'acidità del materiale lungo il percorso nella colonna d'estrazione del furfurolo.

tale da laboratorio che era stata alimentata con materiale avente concentrazione iniziale del 3,5% di  $HCl$  (impiegato sotto forma di soluzione al 15%) e che è stata fermata dopo 7 giorni di funzionamento. Nella figura sono indicate come ordinate le concentrazioni

in  $HCl$ , riferite al secco, determinate nel materiale contenuto in ognuno dei piattelli indicati nelle ascisse con numeri crescenti a partire dall'alto della colonna. Tale curva ha un valore puramente indicativo perchè le analisi sono state effettuate determinando l'acidità totale estraibile con acqua dopo fermata e raffreddamento dell'apparecchio, durante i quali le concentrazioni e le quantità di liquido impregnate possono essersi alquanto modificate rispetto a quelle reali durante il funzionamento continuo. Essa però dimostra che il principio previsto si verifica in pratica.

L'elevata concentrazione di acido cloridrico che si crea nella colonna di estrazione permette di ottenere rese molto elevate di estrazione e d'altro lato il notevole volume del vapore acqueo (dato che si opera a pressione ordinaria) consente di asportare rapidamente il furfurolo formato. Le corrosioni vengono completamente evitate, purchè la temperatura della parete sia tenuta leggermente più alta della temperatura di rugiada (circa  $104^\circ$ ). Il materiale di scarico risulta praticamente esente di acidità inorganica libera e contiene solo una piccola parte di acido combinato con i componenti basici delle ceneri.

Le rese in furfurolo aumentano con l'aumentare, sino ad un certo limite, della concentrazione di  $HCl$  impiegata nell'impregnazione del materiale di partenza. A parità di concentrazione di  $HCl$  aumentano con l'aumentare del vapore introdotto. A titolo di esempio in-

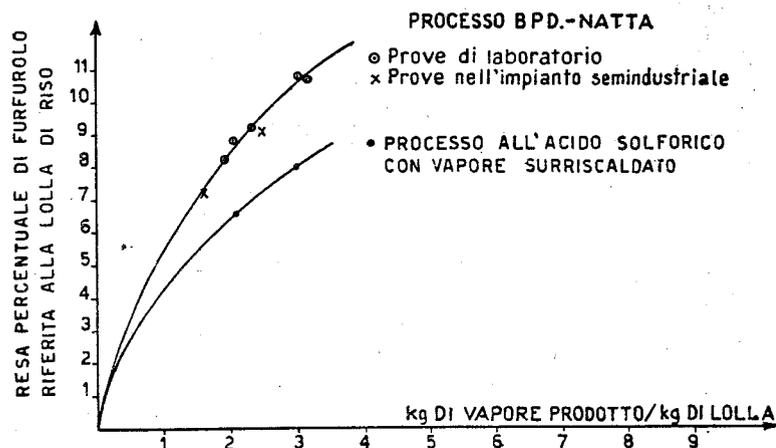


Fig. 4 - Rese in furfurolo ottenuto dalla lolla di riso.

dichiamo nella fig. 4 le rese in furfurolo ottenute con lolla di riso impregnata con 3½ % di acido cloridrico in funzione della quantità di vapore usata. La curva inferiore indica la resa ottenuta invece con il processo all'acido solforico in base a prove effettuate sullo stesso materiale della Soc. BOMBRINI PARODI DELFINO a Colleferro.

E' da tener presente che l'acido cloridrico impiegato per impregnare il materiale può venire in parte recuperato con una condensazione parziale dei vapori uscenti dalla colonna, poichè la fase liquida in equilibrio con la fase vapore presenta una concentrazione di oltre 10 volte superiore di quella vapore. E' possibile in tale modo recuperare circa la metà dell'acido impiegato (astruendo da quello fissato come sali inorganici, colle ceneri) ad una concentrazione tale da consentirne il reimpiego per la impregnazione del materiale fresco.

Il fatto che, operando con vapore sufficientemente surriscaldato, il materiale di scarico risulta secco ed esente di acidità rappresenta un notevole vantaggio per la sua successiva utilizzazione come combustibile per la produzione del vapore occorrente per il procedimento. Nel caso che si usi una colonna, termicamente isolata la temperatura di surriscaldamento del vapore, necessaria per l'essiccamento del materiale impregnato con circa il 20% di soluzione acida, è di circa 300° qualora si usino 2 kg di vapore per kg di materiale trattato. Il residuo del trattamento, in cui il peso si riduce al 65/70% del materiale caricato, presenta un potere calorifico più elevato del materiale di partenza. Nel caso ad es. del tutolo di mais, il potere calorifico del residuo è di circa 4600 cal/kg ossia del 10% superiore al tutolo originario.

I tutoli di mais che contengono un maggiore tenore in pentosani forniscono rese più elevate in furfurolo. In base a numerose prove effettuate su, mais cinquantino si sono ottenute rese comprese tra il 12 ed il 14% di furfurolo rispetto al tutolo trattato impregnato con 3/4% di  $HCl$ , con consumi di vapore di 2,5/3 kg per kg di tutolo (fig. 5). Elevando la quantità di vapore le rese si elevano del 16/17%.

E' interessante il fatto che, oltre al furfurolo, si ha

una notevole produzione di acido acetico, che nel caso che si impieghi lolla di riso può raggiungere il 3/4% del materiale trattato e con altri materiali (ad es. tutoli di mais e segatura di latifoglie) raggiunge il 6/6,5%.

Successivamente alle nostre prove di laboratorio con *HCl*, la Soc. B.P.D. ha effettuato delle prove, sia in laboratorio che in un impianto pilota, sostituendo all'acido cloridrico il cloro (11). Quest'ultimo introdotto insieme a vapore surriscaldato, reagisce con le sostanze organiche contenute nel residuo dell'estrazione del fur-

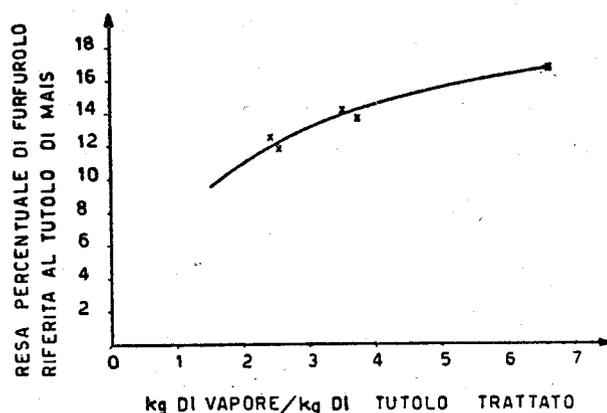


Fig. 5 - Rese in furfurolo ottenute dai tutoli di mais.

furolo, formando acido cloridrico, e perciò il procedimento presenta nel suo complesso delle analogie con quello precedentemente descritto. L'esotermicità della reazione con cloro consente di ridurre il consumo di vapore, a scapito però delle rese, che con il processo al cloro risultano sempre, ed in modo particolare per la lolla di riso, sensibilmente inferiori a quelle del processo con acido cloridrico. Cionondimeno anche il processo al cloro, a causa del basso consumo di vapore e del fatto che si opera a pressione ordinaria, presenta dei vantaggi rispetto ai processi noti all'acido solforico.

L'impianto pilota di Colferro della Soc. BOMBRINI PARODI DELFINO funzionante con carico e scarico continui era stato progettato inizialmente per il procedimento al cloro. Esso può trattare 2000 kg/giorno di materiale contenente pentosani. Su tale impianto sono state pure effettuate delle prove con il procedimento

all'acido cloridrico, che hanno confermato sostanzialmente le nostre prove di laboratorio.

In base ai risultati effettuati nell'impianto pilota, che hanno dimostrato anche dal lato tecnologico come la alimentazione e lo scarico della lolla di riso possa effettuarsi in modo continuo senza difficoltà, purchè si adottino certi accorgimenti di carattere meccanico, riteniamo che il processo da noi proposto risulti, tra quelli noti, quello che praticamente fornisce le rese più alte. Il parziale ricupero dell'acido cloridrico usato per l'impregnazione del materiale consente di ridurre il consumo entro limiti molto ridotti, per cui la incidenza del costo dell'acido cloridrico risulta trascurabile rispetto ai vantaggi risultanti dalle rese più alte e dal fatto che il residuo del trattamento risulta secco ed esente di acidità inorganica.

Milano, Istituto di chimica industriale del Politecnico.

**G. NATTA e E. BEATI**

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) I. W. DÜFEREINER, *Ann.* 3, 141 (1832).
- (2) B. LA FORGE, G. H. FAND MAINS, *Ind. Eng. Chem.* 15, 823-29, 1057-60 (1923).
- (3) L. B. HITCHCOK e H. R. DUGGEY: « Commercial Production of Furfural in its Twenty-fifth Year », *Chem. Eng. Progress* 44, 669-74 (1948).  
A. P. DUNLOP: « Furfural Formation and Behavior », *Ind. Eng. Chem.* 40, 204-9 (1948).  
H. J. BROWNLEE e C. I. MINER: « Industrial Development of Furfural », *Ind. Eng. Chem.* 40, 201-4 (1948).  
H. J. BROWNLEE: « Progress for Producing Furfural », *Brev. U.S.A.* 2.140.572 (20.12.1938).
- (4) Symposium on Furan Chemistry in New York (17.9.1947), pubblicato in *Ind. Eng. Chem.* 40, febbraio 1948.
- (5) S. D. KIRKPATRICK: « Chementator » Mc Gray-Hill Publishing Co. N. Y. 9, 4-8 (aprile 1947).
- (6) IMPERIAL CHEMICALS INDUSTRIE, *Brev. ingl.* 585.772 (24.2.1947).
- (7) C. G. L. SKOQH, *Brev. U.S.A.* 2.096.353 (19.10.37).
- (8) *Ind. Eng. Progr.* 44, 669-74 (1948).
- (9) Eloi RICARD, *Brev. U.S.A.* 1.332.056. (18.11.1919).
- (10) G. NATTA e Soc. BOMBRINI PARODI DELFINO, *Brev. ital.* 414.795 (31.8.1946), Completivo 423.904 (31.12.1946).
- (11) Soc. BOMBRINI PARODI DELFINO, E. MARCHIARO, R. MOSTARDINI, G. ORZALES, *Brev. ital.* 421.709 e 421.524 (22.11.1946); *Brev. U.S.A.* 2.488.981 (22.11.1949).