



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 653 054 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 21 C 1/04

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 7108/82

㉔ Date de dépôt: 07.12.1982

㉓ Priorité(s): 10.12.1981 US 329360

㉔ Brevet délivré le: 13.12.1985

㉔ Fascicule du brevet
publié le: 13.12.1985

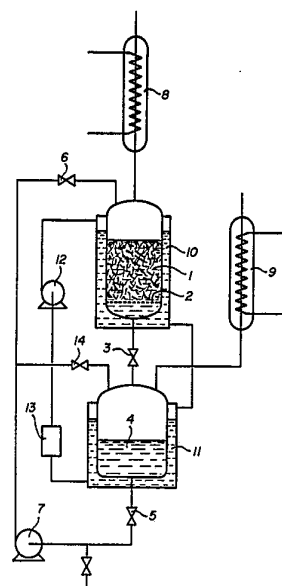
㉔ Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE

㉔ Inventeur(s):
Tournier, Hervé, Valleiry (FR)
Sachetto, Jean-Pierre, Saint-Julien-en-Genevois (FR)
Michel, Jean-Pierre, Collonges-sous-Salève (FR)
Roman, Alain, Bossey (FR)
Johansson, Allan, Meyrin
Armanet, Jean-Michel, Onex

㉔ Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE

⑤④ Procédé pour délignifier le bois et autres produits lignocellulosiques.

⑤⑦ Procédé pour délignifier des matières ligno-cellulosiques et effectuer une séparation efficace de ses constituants. On chauffe ces matières en milieu acide en présence de composés phénoliques. Puis onessore et lave le solide afin d'isoler la fibre cellulosique purifiée, le liquide filtré se séparant en deux couches: une couche aqueuse riche en pentoses et une couche organique riche en phénols et en lignine, cette dernière fournissant par distillation et pyrolyse du résidu une quantité de phénols au moins égale à celle des phénols utilisés dans l'étape de délignification.



REVENDECATIONS

1. Procédé pour délignifier les matières ligno-cellulosiques et simultanément hydrolyser l'hémicellulose de celles-ci en pentoses correspondants, suivant lequel on chauffe ces matières avec une solution aqueuse d'un acide et d'un ou plusieurs composés phénoliques et finalement, on sépare la cellulose délignifiée de ladite solution aqueuse caractérisé par le fait qu'on utilise 1 partie en poids dudit matériau ligno-cellulosique, au moins 0,5 partie en poids d'acide dilué à pH inférieur à 1,5, au moins 0,4 partie en poids dudit on desdits composés phénoliques; et qu'on chauffe sous pression ordinaire à la température de reflux du mélange.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'acide est choisi parmi HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, les acides organiques forts, l'acide oxalique, l'acide benzène sulfonique, l'acide trichloracétique et d'autres acides alcoyl- et aryl-sulfoniques et des mélanges de ces acides.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que l'acide est l'acide chlorhydrique aqueux ou l'acide sulfurique aqueux.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que la concentration du HCl dans l'eau est de 1 à 3% en poids et celle de H₂SO₄ 3 à 6% en poids.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que les composés phénoliques consistent en un mélange de phénols fournis par la distillation pyrolytique de la fraction de lignine provenant de ladite délignification.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que les composés phénoliques comprennent la phénol-lignine produite lors de ladite délignification en mélange avec de l'hydroxybenzène et/ou les phénols fournis par la distillation pyrolytique de la fraction de lignine provenant de la délignification.

7. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel le rapport en poids réactifs liquides/réactifs solides dépasse 4:1, caractérisé par le fait qu'après l'opération de chauffage, on sépare la cellulose délignifiée par filtration et essorage, ce qui fournit un filtrat se résolvant en deux phases distinctes, à savoir une phase aqueuse contenant dissous les pentoses résultant de l'hydrolyse de l'hémicellulose du matériau de départ soumis à la délignification et une phase organique constituée de la majeure partie du ou des composés phénoliques utilisés et contenant dissoute la phénol-lignine provenant de la délignification, puis qu'on sépare ces deux phases distinctes.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'après chauffage de la masse réactionnelle, on ajoute un surplus de liquide aqueux à celle-ci de façon à améliorer la filtration et l'essorage, et qu'on sépare la cellulose délignifiée des réactifs liquides.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé par le fait que le liquide aqueux en surplus est de l'eau chaude saturée en phénol.

10. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par le fait qu'on sépare les pentoses de la phase aqueuse par concentration, cristallisation et isolation ou en la chauffant pour transformer ces pentoses en furfural et en isolant ce furfural.

11. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on distille la phase organique, ce qui fournit un distillat et un résidu puis qu'on pyrolyse le résidu, ce qui fournit des composés phénoliques, un résidu carboné combustible et des gaz combustibles.

12. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme composés phénoliques la phase organique obtenue lors d'une précédente mise en œuvre.

13. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme solution aqueuse la phase liquide

totale obtenue après séparation de la cellulose résultant d'une précédente mise en œuvre.

La présente invention concerne un procédé pour délignifier le bois et autres matériaux ligno-cellulosiques et, simultanément, hydrolyser l'hémicellulose de ceux-ci en sucres monomères en présence d'acide aqueux, de phénol ou mélanges de phénols ou autres produits phénoliques. Cette invention concerne des perfectionnements apportés à un procédé similaire faisant l'objet d'une demande précédemment déposée, notamment la demande européenne n° 81810246.9.

La présente invention concerne également des améliorations dans le domaine de la chimie des constituants du bois en général et, plus particulièrement, la séparation efficace et l'isolement de la pâte de cellulose, des pentoses du bois et des phénols de la lignine.

L'utilisation du phénol et autres composés similaires comportant des fonctions phénoliques pour extraire la lignine du bois et ainsi obtenir de la cellulose suffisamment pure pour la fabrication du papier par exemple, est déjà connue. Ainsi, Schweers [Chemtech (1974), 491; Applied Polymer Symposium 28, 277 (1975)] décrit l'utilisation d'un mélange d'une partie de sciure de bois, quatre parties de phénol, et 10% d'eau acidifiée par 0.05% de HCl ou 2% d'acide oxalique, ce mélange étant chauffé 3 h à 160-170 °C dans un autoclave. Dans ces conditions, et après séparation de la phase liquide, on obtient des rendements en cellulose de l'ordre de 40 à 60% par rapport au poids de bois traité, cette cellulose ayant un index K (Kappa) de l'ordre de 40 à 100. Cet index K, utilisé dans l'industrie papetière pour définir la qualité de la cellulose délignifiée, se rapporte entre autres au contenu de la cellulose en lignine après délignification; ce contenu est approximativement égal à $K \times 0,15$ (Tappi T-236 m-60, 1960). Dans cette méthode, on peut également utiliser, au lieu du phénol, le produit de pyrolyse de la phénol-lignine, celle-ci étant le produit qui se forme par réaction du phénol avec la lignine lors de la délignification du bois par le phénol (demande de brevet allemand DOS 2.229.673). Cette phénol-lignine, qu'on trouve mélangée à une partie du phénol de départ est normalement séparée de la cellulose délignifiée par essorage et lavage de celle-ci par un solvant organique à l'issue de l'opération de délignification.

Par ailleurs, d'autres produits phénoliques, tels que les divers xylénols, le catéchol, le résorcinol, l'hydroquinone, les naphthols et les naphthalène-diols ont été utilisés pour délignifier le bois au taux de 2% par rapport à celui-ci et chauffage (en milieu aqueux, suspension bois/eau 1/1) 90 min à 175 °C, le tout suivi d'une extraction par un mélange dioxanne-eau [Wayman et Lora, Tappi 61 (6), 55 (1978)]. Dans ces conditions, des rendements en cellulose de l'ordre de 60% avec un taux résiduel de lignine de 4,6% (utilisation du β -naphthol) ont été observés.

En outre, April et al. [Tappi 62 (5), 83 (1979)] mentionnent le chauffage à 205 °C de sciure de bois de pin en présence de 15 parties d'un mélange 1:1 de phénol-eau, un tel traitement conduisant à une cellulose ne contenant plus que 3% de lignine. D'après cette référence, les rendements en cellulose purifiée sont de l'ordre de 40%.

Les procédés faisant partie de l'état de la technique décrits ci-dessus sont, certes, intéressants techniquement dans le sens qu'ils permettent de s'affranchir des conditions classiques de délignification (procédé Kraft, sulfite, etc.) lesquels font appel à des composés soufrés difficilement recyclables après usage et qui sont la source de graves problèmes d'assainissement. Ils ne sont cependant pas exempts de cer-

tains défauts, notamment, l'obligation de travailler à des températures supérieures à 100 °C et sous pression. Ainsi, de telles conditions peuvent provoquer des problèmes d'étranchéité et de maintien de la pression dans les réacteurs. De plus, comme l'hémicellulose du végétal peut s'hydrolyser en pentoses pendant la délignification, il peut y avoir décomposition des pentoses libérés par l'hydrolyse de l'hémicellulose en furfural et résinification de celui-ci. Il peut aussi y avoir réaction entre le phénol et la lignine produite par la délignification et les produits de décomposition des pentoses avec formation de résines solides d'où difficultés de récupération et de recyclage des solvants phénoliques mis en jeu.

Aussi, un but de la présente invention consiste en un moyen simple et économique pour séparer avec d'excellents rendements les constituants du bois et d'autres matériaux ligno-cellulosiques, notamment, la paille, la balle, les écorces, les feuilles sèches et autres résidus végétaux.

Un autre but de l'invention est un procédé pour délignifier les matériaux susmentionnés et fournir une pâte cellulosique d'excellente qualité pour la fabrication des solutions de cellulose ou un matériau de départ pour la production de glucose.

Un autre but de l'invention est de produire industriellement des phénols de bois avec d'excellents rendements et des pentoses qui peuvent être ensuite transformés en résines synthétiques, combustibles ou autres produits chimiques.

Un autre but de l'invention est un moyen efficace de récupérer des produits utiles à partir de déchets végétaux ou de bois qui sont normalement brûlés ou jetés à l'égout, ce qui entraîne des pollutions indésirables.

D'autres buts apparaîtront au cours de la suite de cette description.

Le procédé de l'invention permet d'atteindre les buts ci-dessus, remédie aux défauts susmentionnés et procure, en outre, d'autres avantages inattendus et surprenants comme on le verra plus loin. Il est caractérisé par le fait qu'on chauffe une partie en poids de la matière ligno-cellulosique avec au moins 0,5 parties en poids d'acide aqueux dilué dont le pH ne dépasse pas 1,5 et au moins 0,4 partie de phénol ou d'un ou plusieurs autres composés phénoliques. Ces composés phénoliques sont ceux mentionnés ci-dessus et d'autres à définir ci-après. Les températures de chauffe sont dans le domaine des températures de reflux du mélange aqueux phénolique à pression ordinaire ou légèrement en deça ou au delà de celle-ci, par exemple entre environ 90 et 110 °C. Le poids du matériau ligno-cellulosique est compté sur la base de la matière sèche, c'est-à-dire en en soustrayant le poids d'humidité. De préférence, on agit ou déplace le liquide de manière à assurer un bon contact entre celui-ci et le solide à traiter. Lorsqu'on utilise des rapports liquide/solide relativement élevés, on a avantage à faire percoler continuellement le liquide dans le solide ce qui permet une dissolution efficace de la lignine et l'hydrolyse de l'hémicellulose. Dans ce cas, l'effet de reflux du liquide fournira le degré de contact recherché. Cependant, suivant la nature du matériau ligno-cellulosique et lorsqu'on utilise des rapports liquide/solide plutôt bas, par exemple dans la gamme de 0,5 à environ 2 ou 4 parties d'acide aqueux ou d'acide aqueux et de phénol dissous par partie de matériau ligno-cellulosique sec (ou de matériau ligno-cellulosique et de phénol non dissous), on peut assurer un bon contact entre les réactifs solides et liquides par malaxage ou pétrissage préliminaire de ceux-ci avant de les chauffer. Au lieu de mettre le liquide en mouvement par ébullition, on peut la faire circuler en contact avec le solide divisé, par exemple au moyen d'une pompe en circuit fermé. De plus, comme on travaille à des températures de reflux voisines de 100° à pression ordinaire (ou légèrement au dessus ou au dessous), il n'est pas nécessaire de disposer d'un autoclave résistant à la pression

ce qui, au point de vue économique, est important.

La nature de l'acide aqueux utilisé n'est pas critique, pour autant qu'il s'agisse d'un acide fort. Ainsi, les acides minéraux tels que H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ conviennent mais on préfère les acides sulfuriques et chlorhydriques. On peut aussi utiliser des acides organiques forts si on le désire, tels que, par exemple, les acides oxalique, benzène-sulfonique et autres acides aromatiques sulfoniques, l'acide trichloracétique, etc., c'est-à-dire, en général, les acides fortement hydro-solubles dont le pH est inférieur à 2. De préférence, on utilise du HCl de concentration comprise entre 0,5 et 5%, de préférence, entre 1 et 3%.

Il faut noter que des références anciennes [Brevets allemands nos DE-326 705 et 328 873 (1919)] mentionnent le délignification du bois et autres végétaux par du phénol en présence de catalyseurs acides. On dit dans ces références que de tels catalyseurs comprennent des acides minéraux et organiques et d'autres composés à réaction acide dans les conditions opératoires tels que AlCl₃, CuCl₂, SnCl₄, TiCl₃, le nitro-phénol, le chlorophénol, etc. Les quantités à utiliser de ces catalyseurs sont qualifiées de «plus ou moins» dans la référence 328.783 sans autre renseignement; dans la référence 326.705, on dit que le catalyseur est une solution de HCl à 0,01%. A ce sujet, les présents inventeurs ont trouvé qu'avec un acide aussi dilué (pH supérieur à 2), il n'est pas possible de délignifier efficacement une matière ligno-cellulosique (à 100 °C et sous pression ordinaire), comme on le verra ultérieurement dans la partie expérimentale de cette demande. De plus, on n'indique nulle part dans les références en question qu'on peut, en travaillant selon les indications préconisées, effectuer l'hydrolyse pratiquement complète de l'hémicellulose et de séparer, d'avec la cellulose délignifiée, d'une part, les sucres résultant de l'hydrolyse de l'hémicellulose du produit de départ et, d'autre part, les phénols issus de la décomposition de la lignine. En fait, les références disent plutôt qu'après récupération du phénol mis en jeu par distillation de la phase liquide, il reste un résidu qui se transforme en résine infusible. Cela démontre fortement que du furfural s'est formé et qu'il a réagi avec les produits de décomposition de la lignine, ce qu'on veut précisément éviter dans le procédé de la présente invention. Ainsi, bien au contraire, une séparation de ces composants est possible suivant l'invention dans d'excellentes conditions comme on le verra ci-après.

Il existe aussi une référence (demande de brevet britannique que n° 2 036 826 A) qui décrit la délignification de matières ligno-cellulosiques et leur conversion simultanée en sucres par hydrolyse dans une réaction catalysée par les acides et en présence de solvants organiques. Cependant, cette méthode requiert des températures et pressions élevées et, par cela, un appareillage dispendieux.

Il faut aussi mentionner le fait que, dans la présente invention, l'utilisation de concentrations en HCl nettement supérieures à 5% en poids dans la phase aqueuse est, soit inutile, soit même néfaste. Ainsi, si on effectue la réaction avec de l'acide plus concentré, par exemple à 10% de HCl, il peut se produire des effets indésirables tels que décompositions partielles, résinifications et pertes de rendement. Aussi, on évitera de telles conditions en général à moins qu'on ne désire obtenir certains effets spéciaux. Avec des acides autres que HCl, des proportions plus fortes sont possibles (en raison, par exemple, d'un poids moléculaire supérieur). Par exemple dans le cas de H₃PO₄, on peut encore admettre une concentration de 10%.

Comme phénol et autres composés phénoliques, on peut utiliser outre l'hydroxybenzène et la plupart des phénols disponibles commercialement, notamment les composés suivants: p-crésol, o-crésol, guaiacol, 4-éthylphénol, 2,4-xylénol, 4-méthylguaiacol, 4-éthylguaiacol, 2-éthylguaiacol, 4-vinyl-

guaiacol, 4-propylguaiacol, eugénol, 1,3-diméthoxy-pyrogallol, vanilline, 1,3-diméthoxy-5-méthylpyrogallol, transiso-eugénol, catéchol, phloroglucinol, pyrocatechol, homocatechol, etc. et des mélanges quelconques de ces phénols où, également, des mélanges de produits phénoliques issus de la pyrolyse de la phénol-lignine, celle-ci étant, comme on l'a déjà indiqué plus haut, le produit de réaction entre le phénol (ou des autres composés phénoliques) avec la lignine dégradée et dissoute au cours de la délignification du bois en présence de phénol (ou des autres phénols). De plus, on peut avantageusement utiliser, dans le cadre du présent procédé, en tout ou partie des matières phénoliques, la phénol-lignine elle-même (pour autant qu'elle ne soit pas trop résinifiée par réaction avec les produits de décomposition thermique des pentoses provenant de l'hydrolyse de l'hémicellulose, par exemple, le furfural). Or, c'est là un des avantages inattendus de l'invention: aux températures relativement peu élevées de reflux, l'hydrolyse des pentoses du bois dans l'acide dilué en présence de phénol se fait avec un rendement exceptionnellement élevé et les pentoses qui en proviennent ne subissent qu'un minimum de décomposition en furfural ou autres produits. Il en résulte que la résinification de la phénol-lignine est peu prononcée et que celle-ci peut être réutilisée plusieurs fois, de cycle à cycle, sans que l'efficacité de la délignification en soit notablement diminuée. Ce facteur constitue un avantage considérable par rapport à l'art antérieur où, justement, aux températures mises en œuvre, de l'ordre de 160 °C ou plus, la phénol-lignine se résinifie rapidement et perd ainsi ses qualités de solvant de délignification. On notera que lorsqu'on utilise de la phénol-lignine, on a avantage à la mélanger au phénol ou autres composés phénoliques.

Par ailleurs, le fait que les pentoses ne se décomposent pratiquement pas est un autre avantage puisque, ensuite, on peut les récupérer en vue de leur utilisation ultérieure comme on le verra plus loin.

Enfin, et c'est là que réside l'un des avantages les plus marquants et les plus inattendus de l'invention, quand on a affaire à un rapport liquide/solide de 4:1 ou plus, il n'est nullement nécessaire, après séparation de la cellulose purifiée par essorage à la fin d'un cycle, de distiller la phase ligno-phénolique afin d'en récupérer le mélange des phénols devant servir à la délignification d'une nouvelle portion de sciure de bois; suivant le présent procédé, il suffit d'isoler, d'une part, la cellulose délignifiée par essorage et, d'autre part, l'ensemble de la phase aqueuse et de la phénol-lignine contenant le phénol n'ayant pas réagi, cet ensemble étant directement réutilisable, après addition d'une nouvelle portion de sciure de bois, pour l'opération de délignification suivante: cette séquence peut se poursuivre jusqu'à ce que la phase aqueuse atteigne une concentration élevée en pentoses (jusqu'à des valeurs de l'ordre de 200 g/l). A ce stade, il est évident que la solution aqueuse doit être écartée en vue de la récupération des pentoses dissous; de même, à ce stade, la phase de phénol-lignine mélangée aux phénols est également à écarter, ayant perdu de son efficacité en tant que solvant de délignification par surconcentration et par contamination avec les produits de résinification des pentoses. Cependant, et c'est là encore un des avantages de l'invention, cette phase ligno-phénolique peut alors fournir, par distillation et pyrolyse, un rendement exceptionnel en phénols de bois (un mélange qui convient parfaitement à la mise en œuvre du présent procédé) ce qui rend l'invention autonome, et même excédentaire, en phénol et autres composés phénoliques.

L'invention permet donc de produire dans des conditions d'économie exceptionnelle et avec des rendements excellents: de la cellulose de degré de pureté élevé (même à partir de produits ligno-cellulosiques à fort pourcentage de lignine), des pentoses facilement séparables et utilisables à d'autres

fins, et des phénols dont une partie est, naturellement, recyclée dans le procédé et le reste peut être traité par les moyens habituels (distillation, extraction, etc.) pour en séparer les divers composants en vue d'une utilisation ultérieure.

Dans le procédé de la présente invention, la quantité d'eau acidulée qu'on emploie par rapport aux matières ligno-cellulosiques moulues ou en poudre (bois en copeaux ou en sciure, pailles de blé, de riz, de céréales diverses hachées, épis de maïs égrénés et, en général, toutes matières végétales ligno-cellulosiques sèches ou fraîches) n'est pas particulièrement critique à condition qu'un bon contact liquide/solide soit assuré et que la quantité d'eau présente soit stoechiométriquement suffisante pour hydrolyser les pentosanes.

Ainsi, si le rapport liquide/solide est plutôt élevé, par exemple 2:1 ou plus, l'effet d'agitation ou de percolation fourni par l'ébullition du mélange eau-phénol est suffisant pour assurer un bon contact, continuellement renouvelé, entre solide et liquide. Ainsi, pour garantir un bon reflux, il faut que la proportion d'eau par rapport au solide soit suffisante pour fournir un milieu fluide, c'est-à-dire une suspension dudit solide dans l'eau et l'acide. De manière générale 4 parties de liquide aqueux pour une partie de solide en suspension (en poids) est suffisante, mais on peut opérer avec plus de liquide si on le désire, par exemple de 5 à 50 parties de liquide; cependant, utiliser de très grands volumes de liquide n'est guère pratique à cause des problèmes d'encombrement.

On se souviendra qu'on peut également assurer un bon contact solide/liquide en agitant ce dernier grâce à un agitateur ou en le faisant circuler en continu par une pompe à travers un lit du matériau solide divisé. Si le rapport liquide/solide est plutôt bas, c'est-à-dire inférieur à 2:1 ou 3:1, il est généralement suffisant de mélanger l'acide aqueux et les phénols avec le matériau végétal divisé par pétrissage, par exemple dans un pétrisseur à palette ou, plus simplement, en faisant pénétrer simultanément le solide et le liquide dans un réacteur tubulaire au moyen d'une vis et en déplaçant lentement le mélange intime du solide et du liquide dans la zone de chauffage du réacteur. Le mélange solide/liquide réagit progressivement, se contracte et acquiert une fluidité suffisante pour qu'on puisse l'extraire à l'extrémité opposée du réacteur par d'autres moyens de déplacement.

En ce qui concerne la quantité du phénol ou des phénols de délignification, encore une fois celle-ci n'est pas critique pour autant qu'on en utilise assez pour assurer une bonne délignification du bois. Ainsi, si 4 parties de phénol ou de mélange de phénols sont en général suffisantes pour 10 parties de matières ligno-cellulosiques divisées, on peut utiliser, si on le désire, plus de phénol, c'est-à-dire, 10, 20 ou même 50 parties de phénol. Utiliser beaucoup de phénol et beaucoup de phase aqueuse acide peut, au premier abord, paraître avantageux car, alors, on pourra recycler le phase liquide un plus grand nombre de fois avant de l'écarter pour en extraire les pentoses et les phénols utiles; cependant, cet avantage est, en fait, assez illusoire car, alors, la quantité de matière solide par rapport au volume total du milieu réactionnel étant plus faible, le rendement de chaque cycle en sera d'autant diminué et le rendement global utile après un certain nombre de cycles ne sera pas essentiellement modifié.

En conséquence, dans la pratique générale de l'invention, on préfère utiliser, pour une partie des matières celluloseuses à l'état divisé, de 1 à 6 parties de phénol et de 1 à 10 parties d'acide dilué, par exemple du HCl à 1,5-2% ou du H₂SO₄ aqueux à 3-6% en poids. On préfère également que le rapport en poids eau/phénol soit supérieur à 1 et, avantageusement, de l'ordre de 3:2 ou 2:1.

De manière générale, pour mettre en œuvre l'invention avec des rapports liquide/solide de l'ordre de 2:1 à 4:1 ou plus, on mélange dans un récipient (ballon au laboratoire,

réacteur en verre ou en acier inoxydable dans l'industrie) la matière ligno-cellulosique en forme divisée (par exemple, éclats, copeaux ou sciure de bois) avec l'acide dilué et le phénol ou le mélange de phénols et on porte à l'ébullition de 1 à 8 h. Si désiré, un appareillage plus élaboré peut également être utilisé comme on le verra plus loin. En général, 2 à 4 h de reflux sont suffisantes, ce qui constitue encore un avantage de l'invention par rapport à l'art antérieur où les temps de chauffe (sous pression) sont beaucoup plus longs. Une fois la période de reflux terminée, on essore le solide résiduel qui est constitué par de la cellulose très pure (K étant de l'ordre de 30 à 100) avec un rendement de l'ordre de 80 à 90% par rapport au rendement théorique de l'échantillon en cellulose compté comme 100% et on la lave avec un peu d'eau chaude éventuellement alcalinisée par NaOH ou KOH et/ou un solvant hydrocompatible (par exemple, l'acétone ou le méthanol) afin d'en enlever pratiquement tout le phénol. Puis on reprend la phase liquide (acide dilué plus phénol plus phénol-lignine produits par la délignification) et on la recycle avec une nouvelle portion de sciure de bois. On peut alors répéter au moins quatre fois ce recyclage, l'efficacité de la délignification et la pureté de la cellulose produite ne diminuant que lentement.

Après un certain nombre de cycles, on sépare la phase aqueuse riche en pentoses de la phase ligno-phénolique par simple décantation. On extrait alors les pentoses de la solution aqueuse par les moyens habituels ou, si désiré, on peut directement traiter cette solution par la chaleur, de manière à transformer les pentoses en composés furanniques. On peut également soumettre cette solution aqueuse à la fermentation (préparation de matière protéiques, d'alcool, etc.), le phénol dissous dans cette phase aqueuse pouvant également en être récupéré (par exemple par extraction et par distillation).

Quant à la phase organique liquide, on la distille d'abord, ce qui permet de récupérer une quantité importante de phénol pur et un mélange de phénols de lignine; puis on pyrolyse le résidu indistillable ce qui fournit encore des phénols et un résidu carboné poreux utilisable comme combustible ou comme charbon adsorbant ainsi que des matières volatiles (gaz) également combustibles.

Il faut mentionner qu'on peut, à la fin de l'opération de délignification d'une charge de matière ligno-cellulosique et après séparation par décantation de la phase phénolique de la phase aqueuse, remettre en contact cette dernière, à chaud, avec la pâte cellulosique délignifiée afin de parfaire l'élimination du reste des phénols encore adsorbés sur celle-ci. Après un tel rinçage de la cellulose délignifiée par la phase aqueuse, on remarque que celle-ci se sépare à nouveau au refroidissement en deux phases qu'on peut isoler par décantation. En conséquence, on peut répéter ce «rinçage» une ou plusieurs fois si désiré chaque fois avec la phase aqueuse dont une partie du phénol a été éliminée. Par ce moyen, on peut réduire le volume total de solvants (ou d'eau alcaline) nécessaire au lavage de la cellulose à la fin de la réaction et augmenter ainsi le taux de récupération des phénols de la phase aqueuse.

Les modifications décrites ci-dessus sont principalement applicables lorsque, suivant le présent procédé, le rapport liquide/solide dépasse une certaine valeur (de l'ordre de 2:1 à environ 4:1) à laquelle le solide se disperse facilement dans le liquide et à laquelle, lorsque la réaction est finie, le liquide se sépare facilement du solide par les moyens habituels, par exemple filtration sous vide ou usage de filtre-presses. Lorsque le rapport liquide/solide est inférieur à une telle valeur (en fait cette valeur n'est pas strictement fixée puisqu'elle peut naturellement dépendre de facteurs tels que la nature du matériau ligno-cellulosique, les techniques de hâchage et la dimension et l'état de surface des particules), c'est-à-dire quand le rapport liquide/solide est inférieur à celui auquel le

solide se disperse librement dans le liquide et dans le cas où le liquide est plutôt à l'état «adsorbé» sur le solide en particulier, on utilise de préférence d'autres techniques de manipulation. Ainsi, dans de tels cas, on malaxe ou pétrir ensemble le solide en particulier, l'acide aqueux et le phénol (ou phénols) par un moyen usuel quelconque, par exemple un agitateur à marche lente, un malaxeur ou autre et on introduit la masse pâteuse pétrie dans un dispositif approprié à l'opération de chauffe. Un tel dispositif peut être un tube fermé ou un réacteur. A l'échelle industrielle on utilise avantageusement un dispositif à vis relié un réacteur tubulaire vertical. On introduit le matériau sous forme divisée dans la trémie du dispositif à vis et on injecte les liquides latéralement dans le conduit du dispositif à vis, ce qui permet un mélange efficace liquide/solide lors du déplacement des matériaux en direction du réacteur. Ces matériaux sont alors progressivement introduits en continu dans le réacteur par son extrémité supérieure et le mélange est chauffé dans celui-ci pendant le temps voulu, par exemple de 0,5 à 2 h en tout, ce qui occasionne sa contraction et sa fluidisation partielle (par hydrolyse et délignification), la masse pâteuse se rassemble au fond du réacteur d'où on la retire par d'autres moyens usuels, par exemple un second convoyeur à vis.

A sa sortie du réacteur, on soumet la masse pâteuse à des traitements de séparation des composants du matériau ligno-cellulosique (c'est-à-dire, la cellulose, les sucres monomères et les composés phénoliques) lesquels sont encore mélangés ensembles mais potentiellement scindés les uns des autres (au sens chimique) par le procédé décrit ci-dessus. De tels traitements comprennent des lavages similaires aux étapes de rinçage déjà décrites en ce qui concerne les portions de cellulose délignifiée. La masse pâteuse peut être reprise par un solvant aqueux convenable pour entraîner les contaminants solubles et les séparer de la cellulose délignifiée. Comme tel solvant, de l'eau chaude saturée de phénol convient. En effet, si on traite la masse par un tel solvant puis qu'on l'essore sur un filtre par exemple, la phase liquide entraîne les constituants phénoliques, l'acide et les pentoses d'hydrolyse, cette phase liquide se séparant ensuite en une couche organique (phénol) et une couche aqueuse (solution de sucres) décantables et qui peuvent être ensuite traitées séparément comme on l'a décrit auparavant. Bien entendu, dans les cas où le rapport liquide/solide est plutôt faible, la saturation du solvant phénolique par la phénol-lignine se produira rapidement (déjà après un cycle opératoire normalement) et il n'y a pas lieu de prévoir la remise en jeu directe du mélange phénol-phénol-lignine. Aussi, de tels cas se rapportent-ils plutôt à un procédé en continu suivant lequel on introduit continuellement le matériau à délignifier ainsi que les autres réactifs dans l'appareil à délignifier, et on récolte directement les produits formés en vue de leur purification ultérieure.

En résumé, le présent procédé présente par rapport à l'état de la technique les avantages suivants:

a) Température réactionnelle modérée, ce qui permet de travailler dans des récipients non scellés et pouvant fonctionner à la pression atmosphérique où légèrement en dessous et au-dessus de celle-ci.

b) Excellente efficacité de dissolution des pentosanes dans la phase aqueuse (rendements de l'ordre de 98%) et possibilité immédiate de récupérer et utiliser les pentoses ainsi formés.

c) Minime formation de produits de réaction phénol-lignine dissoute et dégradation très limitée des pentoses aux températures de travail et, partant, formation minimum de résines entre les phénols et ces produits de dégradation, d'où récupération aisée des phénols et même formation d'un excédent de ceux-ci.

d) Séparation aisée des trois phase clé du procédé: phase

solide, cellulose d'un haut degré de pureté; phase aqueuse riche en pentoses et phase ligno-phénolique dont, par distillation d'abord puis pyrolyse ensuite, on récupère une portion considérable de produits utiles.

e) Mise en valeur complète des constituants du bois, les pertes étant maintenues à un minimum. Dans les procédés classiques, la lignine et les pentoses sont plus ou moins perdus.

f) Qualité de la cellulose obtenue et excellent rendement de purification.

g) Autonomie du procédé relativement aux matières premières. Après une première addition de phénol, la fabrication peut se poursuivre au moyen des phénols récupérés sans apport extérieur. De plus, énergétiquement parlant, le résidu charbonneux combustible ainsi que les volatils récupérés rend le procédé autonome qui ne comprend aucune étape d'évaporation et de concentration de grands volumes aqueux.

h) Lorsqu'on utilise des rapports liquide/solide relativement élevés, le recyclage répété de la phase liquide pour délignifier plusieurs portions successives de matières ligno-cellulosiques fournit, après plusieurs cycles, une phase aqueuse dont la concentration en sucres est très élevée.

i) La lignine non pyrolysée peut être utilisée directement comme combustible (peu polluant car ne contenant ni soufre, ni minéraux), comme source de phénols ou comme matière première de résines polymériques.

j) Possibilité de mettre en jeu une variété étendue de déchets ligno-cellulosiques (bois de qualités et d'essences diverses, matières herbacées, feuilles déchets de papeterie, bagasse, pailles, écorces, etc.) à l'état vert ou sec, l'eau nécessaire à la réaction étant facilement mesurée selon le degré d'humidité de la matière de départ. Ainsi, on peut utiliser aussi bien des cannes à sucre fraîchement extraites (bagasse verte) que des cannes à sucre après séchage (bagasse sèche), la quantité d'eau à ajouter dans le réacteur étant plus forte dans le second cas.

On mentionnera encore, en tant que contexte général, certaines références dont l'objet est plus ou moins en rapport avec l'invention. Le brevet USP 3.776.897 concerne l'addition d'un solvant organique à une liqueur sulfite de délignification du bois après acidification de celle-ci; il en résulte d'abord la séparation de l'hémicellulose et, ensuite, la séparation d'une solution aqueuse de sucres et d'une phase organique contenant la lignine. Quoiqu'on puisse voir certaines analogies entre ce procédé de séparation et la mise en œuvre de la présente invention, cet art antérieur ne peut rendre l'invention évidente. En effet, l'extraction sélective des composants d'un mélange par une opération de séparation en deux liquides non-miscibles est connue en général dans l'industrie chimique et, dans ce contexte, la référence n'enseigne rien de plus qu'un manuel de chimie expérimentale. Ainsi, le domaine général auquel se rapporte la référence, c'est-à-dire celui des liqueurs sulfite alcalines qu'on doit acidifier au préalable et le degré négligeable d'hydrolyse des pentosanes, etc., ne fournit pas aux spécialistes l'information susceptible de conduire à la présente invention.

Le brevet français n° 1 430 458 fournit un enseignement très voisin de celui du brevet US évoqué ci-dessus et ne permet pas non plus de réaliser le procédé de l'invention. Il existe encore une troisième référence, le brevet britannique GB 341.861 suivant lequel on distille à 300 °C les résidus d'évaporation de solutions alcalines de digestion de la ligno-cellulose. De tels résidus, riches en pentosanes et pauvres en lignine (voir page 1, lignes 60-85) fournissent, par distillation, des mélanges d'acides, d'hydrocarbures, de phénols, de furfural et gaz divers, un tel résultat ne semblant guère différent de celui de la distillation sèche du bois (à l'exception du méthanol).

Finalement, une dernière référence [Tappi 52, 486-488 (1969)] traite de la conversion en furfural des pentoses résiduels tirés d'une liqueur sulfite de délignification du bois. Il ne semble pas qu'on puisse trouver dans cette référence une quelconque information utilisable par analogie pour réaliser la présente invention.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention en détail.

Exemple 1

Dans un ballon de pyrex de 250 ml équipé d'un condenseur, on a placé 10 g de sciure de hêtre à 10% d'humidité (contenant 17,25% de pentosanes, 53,6% de cellulose, 27,4% de lignine et 1,2% de cendres), 40 g de phénol et 60 ml de HCl aqueux à 1,85% (pH 0,3). On a fait bouillir 4 h à reflux après quoi on a essoré sur bûchner et lavé à l'eau chaude et à l'acétone les fibres solides sur bûchner; rendement 4 g, 78%, Kappa = 40; taux de lignine = 6% (analyse par méthode Tappi T 122 OS-74).

Après refroidissement, la phase liquide provenant de la filtration de la cellulose s'est séparée en deux phases qu'on a isolées par décantation au moyen d'un entonnoir à robinet. La phase supérieure, aqueuse, analysée par la méthode de Lisov & Yarotskii [Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (4), 877-88 (1974)] contenait 1,47 g (85%) de pentoses et 0,43 g (8%) d'hexoses accompagnés d'une petite quantité de phénol dissous. La phase organique, plus lourde (42 g), contenait le gros du phénol, et en solution dans celui-ci, la phénol-lignine produite par la délignification du bois. On a également récupéré une quantité notable de phénol dans les eaux de lavage de la cellulose.

Exemple 2

Dans un ballon de 2 l équipé comme décrit à l'Exemple 1, on a placé 100 g de sciure de hêtre (voir composition à l'Exemple 1), 400 g de phénol et 600 ml de HCl aqueux à 1,85%. Après 4 h de chauffe à ébullition, on a essoré sur bûchner et on a lavé avec du HCl à 1,85% chaud jusqu'à obtention d'un filtrat pesant, au total, 1000 g. On a prélevé un échantillon de ce filtrat aux fins d'analyse, puis on a répété l'opération ci-dessus en utilisant, à nouveau, 100 g de sciure et les 1000 g de filtrat mentionnés ci-dessus. On a ensuite répété encore deux fois l'opération précitée, toujours avec des portions fraîches de 100 g de sciure et, comme phase liquide, le filtrat de l'opération précédente. On a chaque fois prélevé des échantillons aux fins d'analyse. Les résultats sont consignés au Tableau I ci-dessous avec, y compris, les résultats d'analyse des portions de cellulose délignifiée obtenues.

Tableau I

Opération No.	Masse (g)	Lignine (%)	Rendement en sucres monomères		
			Nombre Kappa	Pentoses C ₅ (%)	Hexoses C ₆ (%)
1	45,7	6,9	46	80,7	8,2
2	47,1	7,25	48,3	82,5	7,2
3	49,1	9,85	65,7	82	5,8
4	54,5	18,2	121,3	100	2,4

Après la dernière opération, le liquide a été séparé comme à l'Exemple 1 en sa phase aqueuse et sa phase organique. La phase aqueuse a été extraite au toluène à contre-courant et les extraits, après évaporation du solvant, ajoutés à la couche organique. La phase aqueuse contenait environ 60 g de pentoses. Par distillation à la vapeur de cette phase aqueuse, on a transformé ces pentoses en furfural.

Les phases organiques combinées (environ 490 g) ont été

distillées (73 °C/13 Torr) ce qui a fourni 323 g de phénol (environ 67%), le restant étant constitué par un mélange de phénols de bois et de lignine partiellement dégradée ce qui a été montré par analyse par RMN.

On a ensuite pyrolysé sous azote à 450 °C le résidu non distillé ce qui a fourni 111,6 g (68% du résidu) d'un mélange anhydre de phénol (62,4%) et de composés phénoliques (37,6%) qu'on a soumis à une chromatographie en phase gazeuse [voir Schweers & Rechy, Papier, 26 (10a), 585 (1972)] ce qui a permis d'identifier un certain nombre de phénols typiques résultant de la dégradation de la lignine du bois, par exemple, le guaiacol, les crésols, les méthyl- et éthylguaiacols, etc.

Le résidu de la pyrolyse (51,3 g 30,7%) consistait en résidu carbonneux poreux et la différence pour faire 100% était due au départ de gaz non condensables.

Exemple 3

On a procédé exactement comme dans les Exemples précédents en utilisant 5 g de sciure de bois, 30 ml de HCl aqueux à 1,85% et 20 g du mélange des phénols obtenus par pyrolyse dans l'Exemple 2. On a ainsi obtenu 2 g de cellulose, K=33; 5% de lignine. La phase aqueuse contenait 0,85 g, 98,6% de la quantité théorique des pentoses sur la base du contenu en hémicellulose de la sciure utilisée, 0,24 g, 9% d'hexoses et 1 g de phénol. La phase organique (21 g) contenait 8,3 g de phénol séparé par distillation.

On a procédé à un essai comparatif en soumettant 10 g de sciure à 4 h d'hydrolyse dans 100 ml de HCl à 1,85% mais sans phénol. Dans ce cas, le rendement en pentoses n'a été que de 70% environ ce qui montre, et c'est là un effet surprenant et inattendu, que les phénols favorisent l'hydrolyse de l'hémicellulose des matières ligno-cellulosiques en même temps qu'ils effectuent la délignification de celles-ci.

Exemple 4

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, on a introduit 100 g du mélange de phénols tel qu'obtenu par pyrolyse à l'Exemple 2 et 123 g de formaldéhyde en solution aqueuse à 37%. On a ajouté encore 4,7 g de Ba(OH)₂·8H₂O et on a agité le mélange 2 h à 70 °C. On a alors acidifié à pH 6-7 avec du H₂SO₄ à 10% et procédé à une concentration sous pression réduite à une température ne dépassant pas 70 °C jusqu'à obtention d'une masse visqueuse. Cette masse constitue une résine type «Resol» au stade «A» de polymérisation. On l'utilise, par exemple, pour la fabrication de laminés, d'adhésifs pour agglomérés et de vernis thermo-durcissables suivant les moyens habituels.

Exemple 5

Etude des paramètres opérationnels

Dans le but de mieux connaître l'influence de paramètres opérationnels tels que température, temps réactionnel, concentration d'acide, rapport phénol/solide, on a entrepris une série d'essais avec des échantillons de 30 g (1 partie) de bagasse sèche (composition moyenne: cellulose 40,2%; hémicellulose 25,6%; lignine 22,2%; extractibles 7,24%; cendres 4,76%) qu'on a traités par des mélanges différents de phénol et d'eau acidifiée, à différentes températures et pendant des temps différents. Puis on a séparé la pâte délignifiée par essorage et on l'a extraite à la soude caustique aqueuse à 5% de manière à éliminer tout le phénol adsorbé sous forme de phénolate alcalin (puis on a acidifié le phénolate afin que le phénol se sépare et on a ajouté cette seconde récolte de phénol à la première récolte obtenue dans le liquide d'essorage). En addition à la détermination du poids de la pâte de cellulose purifiée et de son contenu en lignine résiduelle, on a mesuré

la teneur de la phase aqueuse en sucres C₅ et C₆ (pentoses et hexoses).

Pour les analyses, on a procédé comme suit: pour le phénol dans l'eau, on l'a converti en tribromophénol par le brome à pH 0-1 suivi de titration à rebours de l'excès de brome par le thiosulfate en présence de KI. On a aussi procédé à l'analyse par VPC (colonne DC 550, huile de silicone; température de la colonne: 147 °C; détecteur à ionisation de flamme; températures de l'injecteur: 190 °C; gaz porteur: azote au taux de 60 ml/min). On a également eu recours à l'analyse HPLC (High Performance Liquid Chromatography) (colonne C-18 RP-Waters-Bondapak 10 µ; solvant: acétone/eau 40/60 à 1 ml/min; détection à λ=245 mµ; standard interne: acétophénone).

On a analysé les sucres provenant de l'hydrolyse dans la phase aqueuse et les fractions de lavage par la méthode à l'otoluidine. Les résultats de ces analyses sont portés dans les Tableaux qui suivent.

Les paramètres opératoires utilisés dans les essais décrits ainsi que les résultats figurent aux Tableaux II à IV ci-après. Dans ces Tableaux, la colonne intitulée «solides séparés» (parties en poids) concerne la somme de la cellulose isolée, la lignine non dissoute, les cendres et d'autres impuretés insolubles. Le % en poids de la lignine de cette cellulose est à la colonne suivante. Les chiffres concernant les sucres libérés par hydrolyse sont donnés en % par rapport à la valeur théorique (100%) représentée par le contenu en cellulose et hémicellulose de l'échantillon de départ.

Tableau II

Effet du temps réactionnel à différentes températures dans la réaction d'une partie de bagasse, 4 parties de phénol et 6 parties de HCl aqueux à 1,85% en poids.

Essai No.	Temp. °C	Temps de réaction (h)	Solides séparés (pp)	Lignine résiduelle dans la fibre (%)	Sucres pentoses (%)	hexoses (%)
B-14	90	1	0,59	11,4	68	10
B-12	90	2	0,42	10	84,3	—
B-13	90	3	0,52	7,14	91	3
B-7	90	4	0,52	5,5	85	—
B-9	100	1	0,44	6,4	85	17
B-10	100	2	0,45	4,4	89	13
B-11	100	3	0,43	4,1	91	16
B-8	100	4	0,43	3	95	11

Les chiffres du Tableau II indiquent qu'une prolongation du temps réactionnel améliore la dissolution de la lignine et l'hydrolyse des pentosanes. La quantité de sucres C₆ dissous ne change guère. Les résultats à 100 °C sont meilleurs qu'à 90 °C.

Tableau III

Effets obtenus en variant le taux de phénol par rapport à l'acide (acide aqueux à 1,85%; 1 partie de bagasse; 4 h à 100 °C).

Essai No.	Solution acide (pp)	Phénol (pp)	Solides séparés (pp)	Lignine dans la pâte (%)	Sucres pentoses (%)	hexoses (%)
B-19	8	2	0,44	5,1	91	12
B-18	7	3	0,42	4	93	16
B-8	6	4	0,435	3	95	11
B-20	5	5	0,42	3,6	93	16
B-8'''	9	6	0,41	3	95	16

Les chiffres du Tableau III indiquent que, mis à part une légère variation du taux de lignine dans la cellulose, la diminution du taux de phénol utilisé pour la délignification n'a pas grande importance.

Tableau IV

Effets résultant des variations de la concentration en acide de la phase aqueuse; 1 partie de bagasse, 4 parties de phénol; 6 parties de solution acide à 100 °C pendant 4 h.

Essais No.	HCl conc. (%)	Solides séparés (pp)	Lignine dans la pâte (%)	Sucres pentoses (%)	hexoses (%)	Phénols (%)
B-23	0,01	0,91	13,2	16,6	4,2	—
B-21	0,5	0,50	7,6	83,3	12,5	—
B-22	1,0	0,433	7,9	83,7	—	—
B- 8	1,85	0,435	3	95	11	99,13
B-36	10,0	0,34	2,22	6	16	96,25

Les données du Tableau IV montrent que des concentrations faibles d'acide, telles que celles divulguées par Hartmuth (brevet allemand 326.705) ne conviennent pas pour réaliser l'invention dans les conditions choisies, c'est-à-dire ébullition à la pression ordinaire. Trop d'acide est également néfaste aussi bien en ce qui concerne la production des pentoses que du phénol.

Exemple 6

Cet exemple sera mieux compris si on se réfère au dessin en annexe qui représente schématiquement un appareillage pilote pour la délignification de produits végétaux hachés suivant l'invention.

L'appareil représenté comprend un réacteur 1 rempli de matériau végétal particulaire jusqu'au niveau d'un écran 2 de retenue du solide mais qui laisse passer le liquide de délignification. Par l'intermédiaire d'une vanne 3, le fond du réacteur communique avec un réservoir 4 de la solution de délignification. Au moyen d'une pompe 7, on fait circuler cette solution du fond du réservoir 4 à la partie supérieure du réacteur 1 grâce aux vannes 5 et 6. De là, le liquide entre en contact avec les particules du matériau végétal effectuant ainsi un lessivage continu de celles-ci. Le réacteur 1 comprend un réfrigérant à reflux 8 et le réservoir 4 comprend un réfrigérant 9. L'appareil comprend encore deux manteaux chauffants 10 et 11 à circulation de liquide pour le réacteur et le réservoir, respectivement; le liquide de chauffage (huile ou un liquide quelconque) est mis en circulation par une pompe et chauffé par un élément de chauffe 13 contrôlé thermostatiquement. Une vanne de dérivation 14 est placée entre la pompe 7 et la vanne 6 pour permettre de contrôler le débit de circulation du liquide de délignification de manière à maintenir le liquide à douce ébullition dans le réacteur 1.

Le fonctionnement de l'appareil va de soi pour l'homme de métier d'après la description qui précède et le dessin. D'autres commentaires sont donc superflus et il suffit de donner les paramètres opératoires du présent Exemple: dans un réacteur 1 dont la double enveloppe 10 présente un diamètre intérieur de 40 mm et une longueur de 370 mm, on a tassé 67 g de bagasse hachée à 10% d'humidité (60,3 g de bagasse sèche). Ce réacteur est relié au sommet à un réfrigérant 8 refroidi à l'eau. Le fond de la colonne a été relié au réservoir thermostatisé 4 contenant la quantité requise de phénol aqueux acidifié pour la délignification, soit 400 g de phénol (pureté 99,5%) et 600 ml de HCl aqueux à 1,85%. On a chauffé le phénol aqueux à 100°, température à laquelle la dissolution de phénol dans l'eau est complète et la phase est

homogène. On a mis cette phase en circulation au moyen de la pompe de recirculation en téflon 7. On a réglé le flux de liquide de manière à en maintenir le niveau à une valeur adéquate au-dessus du lit fixe de bagasse au moyen de la vanne de dérivation 14; par cela, on a aussi rendu homogène le liquide circulant dans le circuit. On a maintenu 3 h le liquide en circulation après équilibrage de la température à 100 °C. Dans le lit fixe de bagasse, on a maintenu le liquide en légère ébullition par élévation de la température de l'huile de chauffe thermostatisée à 120 °C. Après la fin de la réaction, on a arrêté la pompe et on a essoré le liquide par gravité pendant le refroidissement. On a recueilli et on a refroidi le liquide dans le réservoir 4. Puis on a séparé la couche organique (phase organique principale) de la couche aqueuse par 15 décantation. La couche aqueuse, après séparation du premier jet de substances organiques, a été remise en circulation 3 h à 100° à travers le lit de pâte de bagasse. Par ce traitement, on a séparé un surplus de phénol qui était retenu par la fibre. On a refroidi la phase liquide (phase aqueuse principale) à température ambiante de manière qu'elle se sépare à nouveau en 20 deux couches. On a à nouveau décanté la nouvelle couche organique (second jet de phénol) de la couche aqueuse et on l'a réunie au premier jet. Puis on a lavé la cellulose restant dans le réacteur 1 comme suit:

1^{er} lavage: On a remis 500 ml d'eau dans le circuit et on l'a mis en circulation 2,5 h à 100 °C. Puis on a évacué cette eau sous léger vide et on l'a mise en réserve aux fins d'analyse.

2^e lavage (à l'alcali): On a fait circuler à nouveau 2 h à travers le lit de fibres une solution de 10 g d'hydroxyde de sodium dans 500 ml d'eau à 40° (température maximum). On a évacué cette solution sous pression légèrement réduite et on l'a acidifiée à pH 5 avec du HCl. On a soumis cette solution à l'analyse du phénol.

3^e lavage (à l'acide): On a retiré la pâte cellulosique du réacteur et, sur un entonnoir de Büchner, on l'a lavée par 35 petites portions d'eau acidulée à pH 4 de manière à éliminer toute trace d'alcalinité (total de la solution de lavage: 2 l). On a essoré la pâte de cellulose par centrifugation dans un panier jusqu'à un taux d'humidité résiduelle de 50-60%. On a prélevé un aliquot de cette fibre et on l'a séchée pour déterminer le rendement total: trouvé 29 g de fibre de bagasse.

Dans la réaction, on a donc utilisé 67 g de bagasse (60,3 g à l'état sec), 400 g de phénol, 600 ml de HCl aqueux à 1,85%. Le total des composants est donc d'environ 1067 g.

On a recouvré, après la réaction et avant recirculation, 472 g de phase aqueuse principale, 294,5 g de phase organique principale et environ 300 g de pâte humide, ce qui, au total, correspond de près aux valeurs ci-dessus. Après les 3 h de recirculation, réextraction de la fibre et la réunion des 50 couches organiques, les poids respectifs étaient: phase aqueuse principale 377,5 g (analyse, 7,2% de phénol = 27,2 g de phénol); phases organiques réunies: 424 g (analyse, 71,6% = 303,94 g de phénol); premières eaux de lavage: 466,3 g (analyse, 7,45 = 34,74 g de phénol); second lavage alcalin: 55 acide: 2006 g (analyse, contenu en phénol négligeable). Ainsi, le total du phénol dans ces diverses fractions est de 393 g, ce qui correspond à presque tout le phénol mis en jeu.

La fibre récupérée (29 g = 48% de la bagasse sèche) avait 60 un nombre K = 13, ce qui correspond à 2,7% de lignine résiduelle. On a hydrolysé des aliquots de cette fibre dans du HCl 40% et, par analyse des solutions résultantes diluées, on a trouvé que l'échantillon contenait 78,75% de cellulose (par analyse des sucres en C₆) et 3,5% d'hémicellulose (d'après 65 l'analyse des sucres en C₅). La différence, 17,75%, est due à la lignine résiduelle, aux cendres et à d'autres composants insolubles.

On a distillé sous pression réduite 100 g de la phase orga-

nique (contenant, en principe, 28,3 g de substances autres que du phénol libre), ce qui a fourni 97 g de phénol humide plus un résidu de 3 g de lignine humide. On en a déduit (en se rapportant au total de la phase organique) que le contenu total de celle-ci en lignine était de 10,6 g.

Exemple 7

Délicatification du bois avec de l'acide oxalique à la place de HCl.

On a utilisé: 20 g de sciure de bouleau (22,2 g à l'état humide), 80 g de phénol, 100 ml d'une solution 0,5 N d'acide oxalique (22,5 g/l), 100 ml d'eau. On a chauffé 4,5 h à 100 °C.

Après refroidissement et élimination par filtrage du liquide, on a lavé la fibre sur le filtre par plusieurs portions d'eau chaude. On a récupéré un total de 2 l de phase aqueuse. La phase organique était de 0,055 l. Le rendement en sucres monomères du liquide était: pentoses (C₅): 31,55%, hexoses (C₆): 15,12%.

La fibre lavée et séchée pesait 15,5 g. Son indice K était de 87,45, ce qui correspond à un taux de lignine résiduaire de 13,11% (2,03 g). Le poids de lignine initialement présente était de 4 g; en conséquence, 50% de cette lignine de départ a été dissoute.

Exemple 8

On a fait bouillir 4 h 20 g de bagasse sèche à 100° avec 80 g de vanilline et 120 g de HCl aqueux à 1,85%. On a filtré à chaud sur un bûchner et on a lavé le solide avec 600 ml d'eau bouillante (par portions) et 200 ml de solution aqueuse de NaOH à 1% puis de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité. Le rendement en fibre délignifiée était de 8,9 g (à sec); K = 20 (3% de lignine). Après repos, le liquide s'est séparé en deux couches; la phase organique a été prélevée et distillée de manière à récupérer la vanilline. Dans la phase aqueuse se trouvaient 92% des pentoses par rapport à la théorie et 12% des hexoses (provenant de l'hydrolyse de la cellulose).

Exemple 9

On a répété la procédure de l'Exemple 8 mais en utilisant 100 g d'un mélange 1:1:1 de o-, p- et m-crésols et 150 ml de HCl aqueux à 1,85%. Après lavage comme ci-dessus, la phase aqueuse a donné 96% de sucres en C₅ et 15% de sucres en C₆; on a récupéré les crésols par distillation de la phase organique. La pyrolyse du résidu a fourni une récolte de phénols de bois. Rendement en fibre sèche 8,1 g; K = 18,7 (2,8% de lignine).

Exemple 10

On a pétri ensemble 60 g de bagasse hachée (poids calculé sur la base du produit sec), 84 g de phénol et 126 g de HCl aqueux à 1,85% jusqu'à imprégnation complète du solide par le liquide. Puis on a divisé le matériau humide en 4 parts, on a introduit chacune de celles-ci dans un tube en verre de 100 ml fermé avec un bouchon. On a chauffé ces tubes pendant des temps différents (voir plus loin) sans agitation, puis après refroidissement, on a traité la masse réactionnelle comme dans les Exemples précédents afin d'en séparer les constituants. Les résultats concernant les rendements de cellulose délignifiée et la lignine résiduelle de celle-ci apparaissent au Tableau V. Les essais ont été effectués deux fois et les résultats en sont une moyenne.

Tableau V

Echantillon	Temps de chauffe (h)	Rendement en fibre (%)	Lignine résiduelle dans la fibre après lavage par NaOH (%)
1	1	40,5	4,18
2	2	40,5	4,4
3	3	40	3,5
4	4	41	3,5

Les résultats ci-dessus montrent qu'un chauffage prolongé n'apporte pas une amélioration notable.

Exemple 11

On a placé 111 g (100 g entièrement sec) de bagasse des-humidifiée dans un évaporateur rotatif (Rotavapor) avec 160 g de phénol et 240 g de HCl aqueux à 1,85%. On a fait tourner l'évaporateur 30 min à température ordinaire afin d'assurer un bon mélange, puis on a chauffé à reflux (bain à 105°). On a réalisé 4 essais indépendants résumés au Tableau VI ci-dessous.

Tableau VI

Echantillon	Temps réactionnel (h)	Rendement en fibre (%)	Lignine résiduelle dans la fibre (%)	Rendement en sucres pentoses (%)	hexoses (%)
1	1	40	4,86	85	16
2	2	39	4,80	81	21
3	3	41	4,89	85	16
4	4	43	3,99	74	16

Exemple 12

On a effectué des essais similaires à ceux de l'Exemple 10 en utilisant 42,5 g de copeaux de bouleau (38,25 g sec), 53,55 g de phénol et 80,32 g de HCl aqueux à 1,85%. Quatre échantillons ont été chauffés pendant des temps différents. Les résultats sont consignés au Tableau VII.

Tableau VII

Echantillon	Temps de chauffe (h)	Rendement en fibre (%)	Lignine résiduelle dans la fibre (%)	Rendement en sucres pentoses (%)	hexoses (%)
1	1,75	42	7,14	65	20
2	1,75	42	7,56	53	70
3	2,75	41,6	4,76	91	33
4	2,75	41,7	4,66	64	12

Exemple 13

On a effectué quatre essais identiques à ceux de l'Exemple 11 à partir de portions de 110 g de copeaux de bouleau avec addition de 80 g de phénol et 120 g de HCl aqueux à 1,85% (échantillon A) ou addition de 160 g de phénol et 240 g de HCl à 1,85% (échantillon B). Les périodes de chauffe ont été: 20 min de préchauffage jusqu'au reflux, puis 2 et 4 h à reflux. Après refroidissement, on a lavé la fibre avec de l'eau bouillante, du NaOH dilué chaud et de nouveau de l'eau.

Les résultats figurent au Tableau VIII.

Tableau VIII

Echantillon	Temps de chauffe (h)	Rendement en fibre (%)	Lignine résiduelle sur la fibre (%)	Rendement en sucres pentoses (%)	hexoses (%)
A-1	2	44	7,1	77	6,8
A-2	4	39	4,2	82	5,8
B-1	2	40	5,6	78	11,4
B-2	4	37	1,9	90	12

Ces résultats ne montrent pas de différences notables excepté en ce qui concerne la quantité de cellulose transformée en hexoses qui augmente avec les proportions d'acide et de phénol utilisés.

Exemple 14

On a porté 1 h au reflux dans un évaporateur rotatif un mélange de 111 g de bagasse hachée (100 g à l'état parfaitement sec), 160 g de phénol et 240 g d'acide sulfurique aqueux IN (4,625% en poids). Puis on a filtré et essoré, ce qui a fourni un liquide se séparant en deux couches (80 ml de couche organique et 75 ml de couche aqueuse). On a lavé la fibre sur le filtre par plusieurs portions d'eau bouillante puis avec une solution IN de NaOH. Les eaux de lavage ont été réunies à la phase aqueuse (75 ml). Le solide, séché, pesait 42,9 g.

On a analysé la lignine et les sucres dans les fractions ci-dessus et on a obtenu les résultats suivants (la distribution des sucres est donnée en % de la quantité théorique contenue dans la bagasse):

Fractions aqueuses combinées: C₅, 60%; C₆, 9%; lignine, -.

Phase organique: C₅, 20%; C₆, 1%; lignine, 38%.

Fibre sèche: C₅, 20%; C₆, 90%; lignine, 12%.

On a fait bouillir 1 h les 80 ml de la phase organique avec 80 ml de la fraction des eaux de lavage réunies et, après refroidissement et séparation des phases, on a trouvé par analyse que 80% de sucres originellement retenus dans la phase organique avaient passé en solution aqueuse. Ainsi, le rendement des pentoses (dissous dans la phase aqueuse) était de 76%. Les autres résultats analytiques ont montré que 88% de la lignine de l'échantillon avait été dissoute, le taux de lignine résiduelle dans la fibre étant de 6,3%.

Exemple 15

On a mis 1 h à reflux, avec 160 g de phénol et 240 g de HCl aqueux à 1,85%, 110 g de bagasse brute (100 g à l'état parfaitement sec) ayant la composition suivante en % en poids: pentosanes 25,6; cellulose 40,2; lignine 25,8; SiO₂ plus les extractibles dans l'eau et les extractibles par solvants organiques 12. On a essoré sur un filtre, ce qui a fourni une masse C de fibres et un filtrat se séparant en deux couches au repos: une phase aqueuse et une phase organique AP. On a décanté la phase aqueuse et on a lavé le solide C sur le filtre avec celle-ci; puis on a pressé fortement la fibre C et, après repos, le total des liquides expulsés s'est à nouveau séparé en une phase aqueuse BW et une phase organique BP qu'on a ajoutée à AP. Puis on a à nouveau lavé C avec de l'eau chaude et on a bien essoré par pressage. Le liquide de lavage D a été récolté et analysé pour son contenu en phénol, sucres, acide et autres substances dissoutes. Des analyses semblables ont été faites sur les autres fractions: BW, AP + BP et la fibre C. Les résultats figurent au Tableau IX.

Tableau IX (g)

Fraction	Phénol	Pentosanes	Pentoses	Cellulose
C (46,8)	0,1	4,68	-	33,6
⁵ BW (180)	11,3	-	14,7	-
D (3300)	28,04	-	6,54	-
BP (180)	118,7	-	2,8	-
Total	158,14	4,68	24,04	33,6

Fraction	Glucose	Lignine	SiO ₂	Autres extractibles
¹⁰ C (46,8)	-	5,09	3	-
BW (180)	3,85	-	-	4,9
D (3300)	2,5	-	-	2,45
²⁰ BP (180)	1	20,8	-	1,7
Total	7,35	25,89	12,05	

Exemple 16

²⁵ On a effectué le même type d'essais que ceux de l'Exemple 15 au moyen de 150 g de copeaux de bouleau (135,6 g sec, ayant la composition suivante en % en poids: pentosanes 23,4 (pentoses potentiels 26,6); cellulose 40,0 (hexoses potentiels 44,44); lignine 20,33; acides uroniques 8,98; groupes acétyle 3,6; extractibles à l'eau et en milieu organique 3,6); 217 g de phénol et 325 g de HCl à 1,85%. On a porté 4 h à reflux au lieu d'une h comme dans l'Exemple 15, toutes les autres conditions de travail étant les mêmes que dans cet Exemple. Les détails et résultats figurent au Tableau X.

Tableau X (g)

Fraction	Phénol	Pentosan- anes	Pentoses	Cellulose
⁴⁰ Fibre (62,5)	0,17	6,88	-	48,7
Phase aqueuse principale (274)	13,29	-	19,80	-
Phase aqueuse finale (3250)	24,83	-	5,5	-
⁴⁵ Phase organique (252,8)	175,8	-	2,88	-

Fraction	Glucose	Lignine	Acides uroniques	Acétyle	Autres
⁵⁰ Fibre (62,5)	-	5,33	-	-	4
Phase aqueuse principale (274)	2,83	-	8,75	3,5	1,84
⁵⁵ Phase aqueuse finale (3250)	1,6	-	2,44	0,98	1,03
Phase organique (252,8)	0,73	22,33	0,98	0,4	2,22

Exemple 17

⁶⁰ On a aussi effectué le procédé de la présente invention au moyen de matériaux ligno-cellulosiques préhydrolysés au lieu de matériaux ligno-cellulosiques bruts. Cette préhydrolyse est effectuée en portant à l'ébullition un mélange de copeaux de bois ou autres matériaux à l'état divisé et de HCl ou de H₂SO₄ aqueux dilué suivant la technique habituelle. Pendant la préhydrolyse dans cet acide dilué (par exemple 1

à 5% en poids dans la solution), une partie des pentosanes se convertit en pentoses qui se dissolvent dans la solution de préhydrolyse. Puis, après coup, on a effectué le procédé suivant l'invention, soit en enlevant tout ou partie de la solution de préhydrolyse et en la remplaçant par la quantité convenable d'acide dilué et de phénol selon les conditions décrites auparavant, soit en laissant en présence la solution de préhydrolyse et en ajoutant la quantité requise de phénol et en ajustant le pH (en ajoutant plus d'eau ou d'acide suivant la concentration de la solution de préhydrolyse) de manière à obtenir les rapports voulus d'acide et de phénol convenant à la présente solution de délignification. L'avantage principal de cette variante comprenant une préhydrolyse précédant la mise en œuvre de l'invention consiste en une meilleure récupération ultérieure du phénol mis en jeu; on ne sait d'ailleurs pas exactement pourquoi de telles conditions améliorent cette récupération du phénol. Un autre avantage est le raccourcissement dans certains cas du temps nécessaire à la délignification des spécimens de matières ligno-cellulosiques préhydrolysées. Lorsqu'on sépare au préalable la solution de préhydrolyse avant de mettre en œuvre la méthode suivant l'invention, on peut soit la traiter séparément pour en retirer les pentoses dissous, soit la combiner avec la phase aqueuse résultant de la délignification en vue d'un traitement global de récupération des sucres.

On a utilisé 100 g (sur la base de la matière sèche) de copeaux de chêne rouge ayant la composition suivante en % en poids: pentosanes 18 (pentoses potentiels 20,5); cellulose 39,9 (glucose potentiel 44,33); lignine 22,2; acides uroniques 3,1; Groupes acétyles 5; cendres, substances indéterminées et matières extractibles à l'eau et aux solvants organiques 11,68. On a fait bouillir cette matière 2 h dans 1 l de H₂SO₄ à 4%. Puis on a séparé le solide et on l'a fait bouillir 2 h avec un mélange de 240 g de HCl aqueux à 1,85% et 160 g de phénol. Après refroidissement, on a ajouté 1 l d'acétone, on a filtré et on a lavé le solide avec de l'acétone; puis on a extrait ce solide plusieurs heures dans un soxhlet. Toutes les liqueurs aqueuses et acétoniques ont été combinées et analysées pour déterminer la quantité de phénol récupérée. La quantité de phénol non récupérée se montait à 3-3,5 g seulement (environ 2%). Lors d'un essai de contrôle (sans étape de préhydrolyse),

la quantité de phénol non récupérée était de 4% environ. Par ailleurs, dans l'essai, la quantité de lignine résiduelle dans la fibre délignifiée n'était que de 2,3% en poids alors que ce chiffre était de 4,8% dans le cas des essais témoins.

Exemple 18

On a fait bouillir 1,5 h 107 g de paille de blé (100 g sec) avec 240 g de phénol et 360 g de HCl à 1,85%. Le produit brut avait l'analyse suivante (% en poids): Pentosanes 24,85; cellulose 41,55; lignine 17,26; acides uroniques 0,89; acétyles 5,54; SiO₂ 2,37; extractibles à l'eau et extractibles en milieu organique 5,65. Les étapes ultérieures de séparation ont été conduites exactement comme aux Exemples 15 et 16 et les résultats sont consignés au Tableau XI. Les chiffres sont en grammes.

Tableau XI (g)

Fraction	Phénol	Pentosanes	Pentoses	Cellulose
Fibre	0,12	2,32	—	43,94
Phase aqueuse principale (270,2)	17,56	—	17,72	—
Phase aqueuse finale (2000)	33,88	—	4,0	—
Phase organique (289,3)	188,44	—	3,55	—

Fraction	Glucose	Lignine	Acides uroniques	Acétyle	Autres
Fibre	—	2,29	—	—	2,4
Phase aqueuse principale (270,2)	3,42	—	0,6	3,0	3,48
Phase aqueuse finale (2000)	2,6	—	0,29	1,0	2,3
Phase organique (289,3)	0,6	14,97	0,1	1,54	2,5

