

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 462 433

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 19935

(54) Perfectionnements apportés aux procédés et aux appareillages pour l'obtention de furfural à partir de matières végétales.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 307/50.

(22) Date de dépôt..... 3 août 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

(71) Déposant : BERTIN & CIE, SA, résidant en France.

(72) Invention de : Bernard Pierre Marie Raymond.

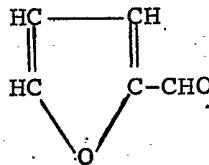
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Ores,
6, av. de Messine, 75008 Paris.

La présente invention est relative à un nouveau procédé de préparation du furfural à partir de matières végétales, et à l'appareillage pour la mise en œuvre de ce procédé.

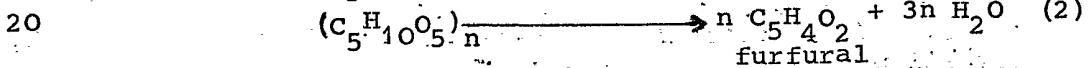
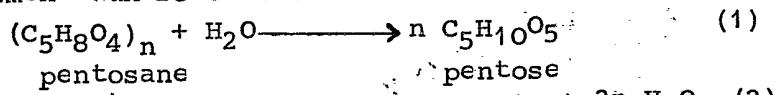
Le furfural est un composé de formule :

5



qui présente une grande importance industrielle en raison de ses
10 nombreuses applications, notamment pour la fabrication de fibres
textiles synthétiques, de matières plastiques, de caoutchoucs
synthétiques, etc...

Le furfural est obtenu à partir de matières végétales contenant des pentosanes, telles qu'épis de maïs, balles d'a-
voine, de riz ou de coton, par hydrolyse des pentosanes pour
obtenir des pentoses, qui, par déshydratation, donnent le fur-
fural, conformément aux réactions suivantes :



Il a été proposé de fabriquer le furfural à partir de matières végétales contenant des pentosanes par traitement de ces dernières, préalablement humectées d'un acide dilué non volatil, qui joue le rôle de catalyseur de la dégradation des pentosanes selon les réactions (1) et (2), par de la vapeur d'eau sous une pression relativement élevée, de l'ordre de 4,2 kg/cm². Suivant cette technique, décrite dans le Brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 1 735 084 du 7 SEPTEMBRE 1922, le traitement par la vapeur d'eau sous pression réalise en même temps la dégradation des pentosanes et la distillation du furfural résultant de cette dégradation. Toutefois, les rendements en furfural obtenus par ce procédé sont très faibles, en sorte que celui-ci ne présente qu'un faible intérêt économique pour la production de furfural à l'échelle industrielle. C'est pourquoi on a cherché à améliorer les procédés de production de furfural à partir de matières végétales contenant des pentosanes, en

soumettant ces dernières à un traitement à la vapeur d'eau comportant essentiellement deux étapes, comme décrit dans le Brevet français 1 181 953 du 3 SEPTEMBRE 1957. Suivant le procédé décrit dans ce brevet, la matière première est soumise à 5 un traitement préalable par la vapeur d'eau, sous une pression voisine de la pression atmosphérique, puis à une deuxième étape de traitement par la vapeur d'eau sous une pression plus élevée, variant de 2,8 kg/cm² en début d'opération à 7 kg/cm² en fin d'opération. L'acide non volatil utilisé comme catalyseur peut 10 être de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou un acide alcane-sulfonique et peut être ajouté aux matières végétales indifféremment soit lors de la deuxième étape du traitement, soit lors de l'étape de traitement préalable. La vapeur d'eau mise en œuvre est de la vapeur d'eau surchauffée à 270°C environ 15 sous une pression de 10,5 kg/cm² et le rendement en furfural mentionné est de 68 % de la théorie, ce qui devrait correspondre à 16 % environ en poids de furfural par rapport au poids sec de la charge. La première étape du procédé peut se dérouler dans un récipient de construction moins robuste que le digesteur, qui 20 doit être apte à supporter les températures et les pressions élevées, dans lequel se déroule la deuxième étape du procédé. Ce procédé présente cependant lui aussi de nombreux inconvénients, représentés par : - les rendements encore insuffisants en furfural qu'il assure et - la mise en œuvre de températures 25 et de pressions de vapeur élevées, qui nécessite l'utilisation, au moins au cours de la deuxième étape du procédé, d'appareillages spéciaux, en règle générale très coûteux, aptes à supporter de telles températures et pressions, et présentant des risques d'explosion.

30 Il existe également un procédé dit "Procédé Agrifurane" (cf. "TECHNIQUES DE L'INGENIEUR - Génie Chimique", Vol.4, page J.6020-1501) de production du furfural par hydrolyse en milieu acide de matières végétales riches en pentosanes. Ce procédé réalise l'hydrolyse par injection de vapeur dans des réacteurs 35 en acier, sous une pression de 10 bars. Les vapeurs furfuralées qui sortent de ces réacteurs contiennent 5 à 6 % en poids de

furfural, en sorte qu'il est nécessaire, pour récupérer le furfural technique à 90 %, non seulement de les condenser, mais de les soumettre à une distillation azéotropique, qui est une opération relativement compliquée et coûteuse. Le rendement en furfural obtenu est de 10 à 13 % par rapport au poids sec de la matière première mise en oeuvre. Ce procédé présente donc l'inconvénient de mettre en oeuvre des pressions élevées, qui nécessitent l'utilisation de réacteurs résistant à ces pressions, et le rendement en furfural qu'il permet d'obtenir est extrêmement faible et ne peut être atteint qu'au prix de traitements d'élimination de l'eau qui impliquent des appareillages relativement onéreux et qui sont longs et compliqués.

La présente invention s'est en conséquence donné pour but de pourvoir à un procédé perfectionné de production du furfural, qui répond mieux aux nécessités de la pratique que les procédés proposés conformément à l'Art antérieur, notamment en ce qu'il est plus économique que les procédés de l'Art antérieur, car il permet la production de furfural sans avoir recours à l'application de températures et de pressions élevées, en ce qu'il permet la récupération et le recyclage de l'acide utilisé comme catalyseur, en ce qu'il permet d'améliorer les rendements de production de furfural et en ce qu'il peut être mis en oeuvre dans des appareillages relativement peu onéreux, qui n'ont pas à subir des contraintes imposées par des températures et des pressions élevées.

La présente invention a pour objet un procédé de production de furfural à partir de matières végétales contenant des pentosanes, caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape, on effectue l'hydrolyse des pentosanes contenus dans les matières végétales, en présence d'un acide minéral fort concentré, à la pression atmosphérique, à une température de l'ordre de 25 à 50°C, pour obtenir une solution de pentoses qui est déshydratée au cours d'une deuxième étape, par action de la vapeur à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 35 110°C, en milieu acide concentré, pour donner du furfural.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, les deux étapes ci-dessus sont réalisées dans des réacteurs différents.

Conformément à l'invention, le furfural obtenu est soumis à un processus de purification approprié, pour obtenir du furfural pur.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé objet 5 de l'invention, l'acide minéral fort concentré en présence duquel est réalisée l'hydrolyse des matières végétales, est un acide volatil, de préférence de l'acide chlorhydrique 10 à 12N, à 20 % de concentration.

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, 10 l'hydrolyse des matières végétales par un acide minéral fort concentré, est réalisée en l'espace de 1 à 2 heures.

Lorsque la durée de l'hydrolyse est limitée à 1 à 2 heures, seuls les pentosanes sont dégradés ; si elle est prolongée au-delà de ces durées, la cellulose de la matière végé- 15 tale est attaquée par l'acide fort concentré, pour donner lieu à des sucres, et notamment à du glucose.

Selon une modalité particulièrement avantageuse du procé- 20 dé objet de l'invention, le processus d'hydrolyse est accéléré en soumettant le milieu réactionnel à agitation.

Conformément à l'invention, cette agitation est obtenue 25 en faisant recirculer la solution acide de pentoses obtenue au cours de la première étape, dans le milieu réactionnel constitué par les matières végétales et l'acide minéral fort concentré.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé 30 objet de l'invention, la vapeur de déshydratation mise en oeuvre au cours de la deuxième étape du procédé est à une température de 100 à 105° C environ.

Conformément à l'invention, l'étape de déshydratation est réalisée par circulation à contre-courant, dans un réacteur, 35 de la solution de pentoses à déshydrater et de la vapeur de déshydratation.

Selon une disposition particulièrement avantageuse de l'invention, la solution de pentoses à déshydrater et la vapeur de déshydratation sont introduites en continu dans l'étape de 35 déshydratation.

Selon une disposition avantageuse de l'invention, à la fin de l'étape de déshydratation, l'acide concentré est récupéré sans requérir de traitement de séparation, pour être recyclé dans l'étape d'hydrolyse.

5 Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, les résidus résultant de l'hydrolyse des matières végétales sont séparés par simple chauffage, de l'acide concentré utilisé pour l'hydrolyse, qu'ils contiennent, si celui-ci est un acide volatil, pour être récupérés et valorisés.

10 La présente invention a également pour objet un appareillage pour la production du furfural en mettant en oeuvre le procédé défini plus haut, lequel appareillage est caractérisé en ce qu'il comprend en combinaison : - au moins un premier réacteur associé à un dispositif d'amenée des matières 15 végétales et à un réservoir de stockage d'acide fort concentré auquel il est relié par une conduite d'alimentation ; - au moins un deuxième réacteur dans lequel débouche une conduite d'amenée de la solution de pentoses contenant de l'acide fort concentré, en provenance d'au moins un premier réacteur, et 20 qui comporte des moyens d'introduction de vapeur d'eau à une température de l'ordre de 100 à 105°C, une conduite d'évacuation de l'acide concentré, qui débouche dans la conduite d'alimentation en acide du premier réacteur et une conduite d'évacuation des vapeurs furfuralées vers un condenseur et un 25 décanteur d'où le furfural séparé est envoyé par des moyens appropriés à un réservoir de stockage.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'appareillage conforme à l'invention, au moins un premier réacteur est associé à des moyens d'agitation du mélange réactionnel qu'il 30 contient et qui est essentiellement constitué par les matières végétales et l'acide fort concentré.

Selon une disposition avantageuse de ce mode de réalisation, les moyens d'agitation susdits sont essentiellement constitués par des moyens de recirculation de la solution acide 35 de pentoses, qui recyclent cette dernière dans au moins un premier réacteur.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'appareillage conforme à l'invention, le (s) deuxième (s) réacteur(s) est (ou sont) rempli(s) d'un garnissage pour améliorer la distribution et le contact des réactifs dans le(s)dit(s) 5 deuxième(s) réacteur(s).

Selon une modalité avantageuse de l'invention, l'eau condensée récupérée à la sortie du condenseur et du décanteur, est envoyée à un bouilleur ou analogue d'où elle est recyclée, après vaporisation, dans la conduite d'introduction de vapeur 10 d'eau dans au moins un deuxième réacteur.

Conformément à l'invention, l'appareillage comporte en outre une installation de purification du furfural provenant du réservoir de stockage susdit, dans laquelle le furfural est débarrassé de l'eau qu'il contient et qui est reliée, par 15 l'intermédiaire d'une conduite, à un réservoir de stockage de furfural anhydre.

Selon une disposition avantageuse de l'invention, l'appareillage comprend, à la sortie d'au moins un premier réacteur, un condenseur-évaporateur dans lequel les sucres, et en 20 particulier le glucose, obtenus par attaque acide de la cellulose des matières végétales, sont séparés de l'acide évacué d'au moins un deuxième réacteur, pour être récupérés à la sortie dudit condenseur-évaporateur, préalablement au recyclage de l'acide dans au moins un premier réacteur.

25 Pour la mise en œuvre du procédé de production du furfural conforme à la présente invention, l'on opère de préférence dans les conditions exposées ci-après :

La matière première contenant des pentosanes mise en œuvre, est constituée par différents déchets végétaux, tels 30 que rafles de maïs, balles d'avoine, de riz, de coton ou autres résidus d'origine agricole, ou par des matières végétales à structure rigide, comme des souches de bois, ou encore par des déchets de scieries tels que chutes de scierie, copeaux, sciure, poussière de bois.

35 L'acide fort concentré mis en œuvre dans le procédé est, de préférence, un acide volatil, tel que l'acide chlorhy-

drique 10-12N à 20 % de concentration.

La vapeur d'eau mise en oeuvre dans la deuxième étape du procédé, à savoir l'étape de déshydratation des pentoses obtenus dans la première étape du procédé, est de la vapeur 5 d'eau à 100-105°C et à la pression atmosphérique, ce qui procure un certain nombre d'avantages, qui seront explicités plus loin.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention est mis en oeuvre suivant le schéma de principe représenté à la Figure 1 des dessins annexés.

10 On introduit dans un premier réacteur les matières végétales à traiter ainsi que l'acide fort concentré, de préférence volatil, à une température comprise entre 25 et 50°C et de préférence comprise entre 30 et 40°C. La réaction d'hydrolyse acide des pentosanes des matières végétales, est 15 réalisée en l'espace de 1 à 2 heures. Si l'on prolonge la durée de contact entre l'acide et les matières végétales, la cellulose de ces dernières est alors attaquée par l'acide, et est dégradée pour donner des sucres, et en particulier du glucose, qui sont récupérés, par séparation de l'acide dans une 20 installation appropriée, préalablement au recyclage de l'acide dans le premier réacteur : il a été constaté que l'on obtient un bon rendement en glucose pour une durée moyenne de contact entre l'acide et les matières végétales, de l'ordre de 8 heures.

25 L'hydrolyse des pentosanes donne lieu à une solution de pentoses qui est envoyée dans un deuxième réacteur, éventuellement après passage dans un échangeur de chaleur, tandis que les résidus de l'hydrolyse sont récupérés à leur sortie du premier réacteur, pour être valorisés, après avoir été traités 30 par chauffage pour les débarrasser de l'acide volatil qui se sépare en entraînant avec lui l'eau éventuellement contenue dans les matières végétales. Ces résidus peuvent être utilisés soit comme combustibles, par exemple pour produire la vapeur nécessaire à la deuxième étape du procédé, soit comme source 35 de protéines végétales.

Le deuxième réacteur est avantageusement constitué par une colonne remplie d'un garnissage, en céramique par exemple, qui favorise le contact et la distribution des réactifs dans ledit réacteur.

5 La solution de pentoses contenant de l'acide concentré est envoyée à sa sortie du premier réacteur, à la partie supérieure du deuxième réacteur, tandis que la vapeur d'eau à 100-105°C est introduite, à la pression atmosphérique, à la base dudit deuxième réacteur. Les vapeurs contenant du furfural se 10 dégagent du deuxième réacteur pour être amenées à un condenseur relié à la partie supérieure dudit deuxième réacteur. Les vapeurs furfuralées obtenues à la sortie du deuxième réacteur contiennent 30 % de furfural, ce qui constitue un avantage important : en effet, du fait que l'on effectue la réaction de 15 furfuralisation à la pression atmosphérique, les vapeurs qui sortent du réacteur de furfuralisation sont plus chargées en furfural qu'elles ne peuvent l'être dans un traitement de furfuralisation qui utilise une pression de l'ordre de 10 bars, comme c'est le cas dans le procédé Agrifurane. Cette teneur de 20 l'ordre de 30 % en furfural dans les vapeurs, permet de récupérer le furfural par une simple opération de condensation et de décantation et ne nécessite pas le recours à un traitement de distillation azéotropique, de mise en œuvre difficile, avec un appareillage onéreux.

25 Après passage dans le condenseur et dans un décanteur approprié, l'eau condensée est envoyée dans un bouilleur dans lequel elle est vaporisée, puis recyclée dans la conduite d'admission de vapeur d'eau qui alimente le deuxième réacteur en vapeur d'eau.

30 A sa sortie du décanteur, le furfural est récupéré dans un réservoir de stockage sous forme de furfural technique à 90 %, après avoir barboté, le cas échéant, dans un neutraliseur contenant du carbonate de soude et de la soude pour en éliminer les traces d'acide qu'il contient.

35 Bien que l'on ait fait référence dans ce qui précède,

à un premier réacteur dans lequel a lieu l'hydrolyse des pentosanes en pentoses, et à un deuxième réacteur dans lequel a lieu la déshydratation des pentoses en furfural, il va de soi que l'installation industrielle peut comprendre une pluralité 5 de premiers réacteurs montés en série et/ou en parallèle et une batterie de deuxièmes réacteurs qui sont montés en série et/ou en parallèle et dans laquelle la solution de pentoses et la vapeur d'eau circulent successivement à contre-courant, pour améliorer la distribution et le contact vapeur/solution 10 de pentoses et parfaire la réaction de déshydratation des pentoses en furfural.

Le furfural technique à 90 % peut avantageusement être soumis à un traitement complémentaire de purification pour le débarrasser de l'eau qu'il contient encore à la fin du traitement 15 de déshydratation, par distillation dans une colonne d'épuration, telle que colonne à plateaux sous vide, d'où le furfural anhydre est récupéré pour être envoyé dans un réservoir de stockage, tandis que l'eau est récupérée et débarrassée, dans un condenseur et un séparateur, des traces de furfural 20 qu'elle contient, qui sont renvoyées à la colonne de distillation, tandis que l'eau peut être récupérée par tous moyens appropriés pour être éventuellement recyclée, après vaporisation, dans la conduite d'admission de vapeur d'eau dans le deuxième réacteur.

25 Le procédé qui fait l'objet de la présente invention présente de nombreux avantages par rapport aux procédés proposés dans l'Art antérieur.

En effet, la réalisation du procédé dans deux réacteurs séparés, en utilisant des conditions de température 30 modérées et la pression atmosphérique, minimise les réactions secondaires qui se produisent dans les procédés de l'Art antérieur au stade de la réaction de déshydratation, et notamment la résinification du furfural lors de sa formation, les réactions de condensation du furfural, l'oxydation du furfural 35 par l'oxygène contenu dans les matières végétales, le risque

de ces réactions secondaires étant pratiquement éliminé non seulement par l'utilisation des conditions de température et de pression objets de l'invention, mais aussi par le fait que la déshydratation des pentoses a lieu dans une enceinte 5 distincte d'où les matières végétales initialement traitées sont absentes et que, de plus, le furfural peut être séparé de la phase liquide, sous forme de vapeurs furfuralées, au fur et à mesure de sa formation, évitant ainsi les réactions parasites résultant d'un contact prolongé entre le furfural 10 et la phase liquide.

L'utilisation, pour l'hydrolyse acide, d'un acide fort concentré, permet d'obtenir un bon rendement d'hydrolyse : elle réduit considérablement la durée de la réaction ; de plus, lors de l'étape de déshydratation, l'acide n'est pas entraîné 15 par la vapeur et peut ainsi être recyclé vers le réacteur d'hydrolyse après séparation éventuelle des sucres de l'acide. Cet avantage supplémentaire est dû au fait que la déshydratation est réalisée à 100-105°C, c'est-à-dire à une température inférieure à la température de vaporisation de l'azéotrope 20 eau-acide fort concentré (dans le cas où l'on utilise l'acide chlorhydrique, la température de vaporisation de l'azéotrope eau-HCl est à 110°C), et que l'on a une concentration en acide proche de l'azéotrope : 20 % en poids d'HCl. A cela vient s'ajouter, comme on l'a dit plus haut, que l'utilisation d'un 25 acide fort concentré volatil, tel que l'acide chlorhydrique, facilite considérablement la récupération et la valorisation des résidus obtenus après hydrolyse car cet acide se sépare très aisément des résidus solides par chauffage, en entraînant l'eau éventuellement contenue dans les matières végétales 30 traitées.

La possibilité de recycler l'acide sortant du ou des réacteurs de déshydratation, représente un facteur économique très favorable dans la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention.

En outre, la suppression quasi totale des réactions parasites améliore de façon importante, par voie de conséquence, le rendement en furfural obtenu.

D'autre part, la souplesse du procédé conforme à 5 l'invention, dans lequel on peut choisir à volonté la durée de la réaction d'hydrolyse acide, permet de contrôler la composition de d'obtenir soit uniquement des pentoses, soit également d'autres produits valorisables tels que des sucres.

10 Un autre avantage du procédé objet de l'invention réside dans le fait que l'utilisation de températures modérées et de la pression atmosphérique permet le déroulement du procédé conforme à l'invention dans un appareillage relativement peu coûteux, attendu qu'il n'a pas à être soumis aux contraintes 15 résultant de l'utilisation de températures et de pressions élevées comme c'est le cas dans l'Art antérieur. De plus, les investissements énergétiques sont considérablement réduits par rapport aux procédés de l'Art antérieur du fait que l'on travaille à des températures relativement basses et à la 20 pression atmosphérique, éliminant en outre les risques de pertes thermiques du fait des conditions opératoires particulièrement favorables du procédé.

Par ailleurs, la sécurité des installations est considérablement améliorée par rapport à l'Art antérieur et, en 25 particulier, les risques d'explosion sont éliminés du fait que l'on travaille à la pression atmosphérique.

D'autre part, les conditions de mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention permettent une marche en continu, au stade de la déshydratation, réduisant ainsi la durée 30 totale du procédé de production de furfural par rapport aux durées nécessaires dans les procédés de l'Art antérieur.

Un autre avantage important du procédé objet de l'invention, est d'éliminer la nécessité de la distillation azéotropique nécessaire dans les procédés de l'Art antérieur, puisque 35 les vapeurs furfuralées qui sortent de l'étape de furfuration contiennent environ 30 % de furfural.

Outre les dispositions qui précédent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément 5 de description qui va suivre, qui se réfère aux dessins annexés dans lesquels :

- la Figure 1 représente, comme déjà mentionné, le schéma de principe du procédé conforme à l'invention et
- la Figure 2 représente de façon schématique, une installation 10 de production du furfural conforme à l'invention, et qui se réfère, en outre, à un exemple de mise en oeuvre du procédé dans un appareillage conforme à l'invention.

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces dessins et les parties descriptives correspondantes, de même que 15 l'exemple de mise en oeuvre du procédé, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

La Figure 1 représente un schéma de principe du procédé qui fait l'objet de l'invention, dans lequel les matières 20 végétales sont introduites par un dispositif approprié 1, dans un premier réacteur 2 dans lequel un acide fort concentré est également introduit par une conduite 3. L'acide fort concentré, qui est avantageusement de l'acide chlorhydrique 11N, à 20 % de concentration, est introduit dans le réacteur 2, à 25 une température comprise entre 25 et 50°C, et de préférence, entre 30 et 40°C. L'hydrolyse a lieu dans le réacteur 1, à la pression atmosphérique .

La solution de pentoses obtenue par hydrolyse des pentosanes contenus dans les matières végétales traitées en 30 présence de l'acide, est envoyée par la conduite 4 dans un deuxième réacteur 5, dans lequel elle parvient, éventuellement après réchauffage dans un réchauffeur 6. Alors que la solution de pentoses contenant l'acide fort concentré est introduite à la partie supérieure du réacteur 5, la vapeur 35 d'eau à 100-105°C est introduite à la base du réacteur 5, en sorte qu'il s'établit une circulation à contre-courant entre la solution de pentoses à déshydrater et la vapeur

d'eau à 100-105°C. La réaction de déshydratation des pentoses a lieu à la pression atmosphérique à la température de la vapeur d'eau, c'est-à-dire à 100-105°C.

Le furfural est évacué du réacteur 5, de préférence 5 à la partie supérieure de ce dernier, sous forme de vapeurs furfuralées qui sont envoyées dans un condenseur, tandis que l'acide qui constitue la phase liquide, est soutiré à la base du réacteur 5 pour être recyclé, éventuellement après réchauffage dans le réchauffeur 6, dans le réacteur 2 d'hydrolyse.

Les résidus végétaux obtenus à la suite de l'hydrolyse des matières végétales, sont soutirés du réacteur 2 pour subir un traitement thermique d'élimination de l'acide résiduel qu'ils contiennent, en vue de leur récupération et de leur valorisation.

L'installation de production de furfural représentée à la Figure 2 est conçue selon le principe du schéma de fonctionnement représenté à la Figure 1.

Cette installation comprend trois unités :

- 20 - une unité dans laquelle est réalisée l'hydrolyse des pentoses en pentoses,
- une unité dans laquelle les pentoses sont déshydratés pour donner du furfural,
- une unité d'épuration du furfural technique obtenu lors de 25 la deuxième étape, pour obtenir du furfural anhydre.

L'unité d'hydrolyse comprend deux réacteurs 10 dans chacun desquels les matières végétales à traiter sont introduites à l'aide d'un dispositif approprié, tel qu'un transporteur à courroie 11 qui coopère avec un élévateur ou analogue 3012 qui transfère les matières végétales de leur lieu de stockage 13 au transporteur 11. Les matières végétales sont avantageusement introduites par gravité dans les réacteurs 10.

L'acide fort concentré provenant d'un réservoir de stockage 14 est introduit à une température de 25 à 50°C, 35 et de préférence à une température de 30 à 40°C, dans les réacteurs 10, par la conduite 15. La réaction d'hydrolyse

acide des pentosanes contenus dans les matières végétales a lieu dans les réacteurs 10, à la pression atmosphérique et à une température modérée avantageusement comprise entre 25 et 50°C, et de préférence comprise entre 30 et 40°C.

5 Du fait de l'utilisation d'un acide fort concentré, la réaction d'hydrolyse est extrêmement efficace et rapide ; sa durée est de 1 à 2 heures en moyenne. Toutefois, dans la mesure où l'on souhaite obtenir non seulement du furfural, mais également des sucres résultant de l'attaque de la cellulose des matières végétales par l'acide, on peut prolonger la durée de la réaction dans les réacteurs 10. Il est apparu qu'un temps de contact entre les matières végétales et l'acide de l'ordre de 8 heures, permet d'obtenir une dégradation de la cellulose jusqu'au glucose, lequel est récupéré ainsi 15 qu'il sera précisé plus loin. La durée de la réaction d'hydrolyse est également déterminée par le type de matières végétales traitées : c'est ainsi que sa durée sera plus longue dans le cas où l'on traite des matières végétales à structure rigide, telles que des souches de bois par exemple.

20 On recueille à la sortie des réacteurs 10, d'une part les résidus végétaux de l'hydrolyse qui sont soutirés par les conduites 16 et, d'autre part la solution de pentoses contenant l'acide fort concentré. Dans le cas où l'on réalise non seulement l'hydrolyse des pentosanes, mais aussi la dégradation 25 de la cellulose en sucres, et notamment en glucose, il est nécessaire de prévoir un appareillage de séparation des sucres de l'acide d'attaque, lequel appareillage peut avantageusement être constitué par un évaporateur-condenseur 32 monté en dérivation sur la conduite 42, à la sortie duquel 30 les sucres, notamment le glucose, sont récupérés (en 33), tandis que l'acide est recyclé par la conduite 34, dans la conduite 15 d'alimentation des réacteurs 10 en acide.

La réaction d'hydrolyse est accélérée dans les réacteurs 10 en soumettant le milieu réactionnel, constitué par 35 les matières végétales et l'acide, à agitation. Cette agita-

tion est avantageusement obtenue par recirculation de la solution acide de pentoses obtenue dans le milieu réactionnel : tout ou partie de ladite solution est repris par une pompe 46 et recyclé dans chacun des réacteurs 10 par une conduite 5 47.

La solution de pentoses contenant l'acide fort concentré est envoyée, éventuellement après mise en température dans un échangeur de chaleur 43, par une conduite 17 dans une batterie de colonnes 18,19,20 montées en série, contenant un 10 garnissage de contact 21, en céramique par exemple.

De la vapeur d'eau à 100-105°C est également envoyée par une conduite 22 dans la batterie de colonnes 18,19,20. Alors que la solution de pentoses est introduite successivement à la partie supérieure des colonnes 18,19,20 par les 15 conduites 17,23 et 24, la vapeur à 100-105°C est introduite à la pression atmosphérique à la base de la colonne 20, dans laquelle elle circule à contre-courant de la solution de pentoses ; elle transforme ainsi par déshydratation les pentoses en furfural qu'elle entraîne lors de son passage successivement dans les colonnes 19 par la conduite 25, et 18 par la conduite 26 : les vapeurs furfuralées sont évacuées au sommet de la colonne 18 par une conduite 27 ; ces vapeurs furfuralées contiennent 30 % de furfural du fait que le traitement s'est déroulé à la pression atmosphérique, permettant 25 ainsi aux vapeurs de recevoir une charge plus importante en furfural que ce n'est le cas dans les installations de traitement de l'Art antérieur, dans lesquelles la pression appliquée, qui est généralement de l'ordre de 10 bars, empêche les vapeurs de se charger en furfural dans une proportion supérieure à 5 à 30 6 %. Du fait de leur teneur élevée en furfural, les vapeurs furfuralées n'ont pas à subir, pour permettre la récupération du furfural, un traitement de distillation azéotropique comme c'est le cas dans l'Art antérieur ; un simple traitement par passage dans un condenseur 28, puis un décanteur 29, suffit 35 pour récupérer le furfural liquide ; le furfural liquide,

décanté dans le décanteur 29, est envoyé à un réservoir de stockage 30 éventuellement après neutralisation, l'eau condensée étant envoyée du décanteur 29 dans un bouilleur 31 où elle est vaporisée pour être recyclée dans la conduite 22 5 d'alimentation de la colonne 20 en vapeur d'eau à 100-105°C. L'acide chlorhydrique 11N est soutiré à la base de la colonne 20 d'où il est recyclé par la conduite 42 dans la conduite 15 d'alimentation des réacteurs 10 en acide, après avoir été remis à une température de 25-50°C, et de préférence à 30-40°C 10 dans un échangeur de chaleur 43 et après avoir été débarrassé des sucres qu'il contient, dans l'évaporateur-condenseur 32.

Le furfural recueilli dans un réservoir 30 est un furfural technique à 90 % d'où il est nécessaire d'éliminer 15 l'eau présente en tant qu'impureté, dans la mesure où l'on désire obtenir du furfural anhydre. Cette étape d'épuration est réalisée par circulation de la solution de furfural technique à 90 % dans une installation d'épuration connue en elle-même, telle qu'une colonne de distillation à plateaux 20 36. Le furfural est introduit par la conduite 35 dans ladite colonne à 50°C environ, sous un vide de 0,1 bar. Le furfural anhydre obtenu est soutiré par une conduite 37 en direction de réservoirs de stockage 42, tandis que l'eau séparée du furfural et contenant une faible 25 quantité de furfural dissous est envoyée dans un condenseur 38, puis un séparateur 39 d'où le furfural décanté est renvoyé dans la colonne 36 par une conduite 40, tandis que l'eau est évacuée, par une conduite 45, vers un éjecteur 41 qui l'envoie, au besoin, par tous moyens appropriés au bouilleur 31 30 où elle est vaporisée, puis recyclée dans la conduite 22. Le furfural anhydre est récupéré à sa sortie de la colonne 36 dans une installation de stockage 44.

EXEMPLE DE MISE EN OEUVRE DU PROCEDE DE PRODUCTION DE FURFURAL CONFORME A L'INVENTION :

Des rafles de maïs à 12 % d'humidité sont introduites à raison de 1,95 tonne/heure dans chacun des réacteurs 10, 5 par l'intermédiaire du transporteur à courroie 11. De l'acide chlorhydrique 11N à 20 % de concentration et à une température de 40°C, provenant du réservoir 14, est introduit par la conduite 15 dans chacun des réacteurs 10.

La durée de l'hydrolyse acide, qui est réalisée dans 10 les réacteurs 10 à une pression de 1 bar et à une température de 40°C, est de 8 heures environ. La durée de l'hydrolyse des pentosanes contenus dans les matières végétales, en pentoses n'est que de 1 heure, dans les conditions de la réaction ; la prolongation de la durée de contact des matières végétales 15 avec l'acide chlorhydrique utilisé comme catalyseur de l'hydrolyse, jusqu'à 8 heures, provoque l'attaque de la cellulose des matières végétales et sa dégradation jusqu'au stade du glucose. La solution de pentoses obtenue qui contient l'acide chlorhydrique et le glucose est recyclée au moins en partie 20 à l'aide de la pompe 46 et de la conduite 47 dans chacun des réacteurs 10, pour provoquer une agitation dans le réacteur et accélérer d'une part l'hydrolyse et, d'autre part, la dégradation de la cellulose. La solution de pentoses qui contient l'acide chlorhydrique, quitte les réacteurs 10 par 25 la conduite 17, vers l'étape de furfuralisation. Les résidus végétaux de l'hydrolyse sont soutirés des réacteurs 10 par la conduite 16, à raison de 1,45 tonne/heure, vers des unités de traitement appropriées.

La solution acide de pentoses est envoyée, par la 30 conduite 17, dans une batterie de colonnes garnies 18,19,20 en même temps que de la vapeur d'eau à 105°C et à une pression de 1 à 1,3 bars, est introduite à contre-courant dans la batterie de colonnes 20,19,18.

A leur sortie de la batterie de colonnes 18,19,20, les 35 vapeurs furfuralées à 100°C, contenant 30 % de furfural, sont

traitées dans un condenseur, puis dans un décanteur pour récupérer du furfural technique à 90 % et de l'eau qui est vaporisée et recyclée sous forme de vapeur dans la batterie de colonnes 20,19,18.

5 L'acide chlorhydrique 11N est soutiré, à raison de 13 m³/heure, à la base de la colonne 20 pour être recyclé dans le circuit 15 d'alimentation en acide des réacteurs 10, éventuellement après remise à une température de 40°C dans l'échangeur 43. Avant d'être recyclé dans le circuit 15 d'alimentation en acide des réacteurs 10, l'acide chlorhydrique de la conduite 42 est envoyé, par une dérivation, dans un évaporateur-condenseur 32 dans lequel il est débarrassé du glucose qu'il contient, lequel est récupéré en 33, en vue de son utilisation et/ou de sa valorisation éventuelle.

15 L'on obtient du furfural anhydre à raison de 250 kg/heure, par traitement du furfural technique à 90 % obtenu à l'issue du stade de déshydratation, dans une installation d'épuration sous vide (0,1 bar) à 50°C comprenant essentiellement une colonne de distillation à plateaux ou autres, 20 comme décrit plus haut en relation avec la Figure 2.

Il résulte de la description qui précède que, quels que soient les modes de mise en oeuvre, de réalisation et d'application adoptés, l'on obtient des procédés et appareillages pour l'obtention de furfural à partir de matières végétales, qui présentent par rapport aux procédés et appareillages visant au même but antérieurement connus, des avantages importants dont certains ont été mentionnés dans ce qui précède et dont d'autres avantages ressortiront de l'utilisation desdits procédés et appareillages.

30 Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre, de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien 35 en la matière, sans s'écartez du cadre, ni de la portée de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de furfural à partir de matières végétales contenant des pentosanes, caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape, on effectue l'hydrolyse des pentosanes contenus dans les matières végétales, en présence d'un 5 acide minéral fort concentré, à la pression atmosphérique, à une température de l'ordre de 25 à 50°C, pour obtenir une solution de pentoses qui est déshydratée au cours d'une deuxième étape, par action de la vapeur à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 110°C, en milieu acide 10 concentré, pour donner du furfural.

2. Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que les deux étapes précitées sont réalisées dans des réacteurs distincts.

3. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 15 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide minéral fort concentré en présence duquel est réalisée l'hydrolyse des matières végétales, est un acide volatil.

4. Procédé selon la Revendication 3, caractérisé en ce que l'acide fort concentré volatil mis en oeuvre est de 20 l'acide chlorhydrique 10 à 12N, à 20 % de concentration.

5. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'hydrolyse des matières végétales par un acide minéral fort concentré, est réalisée en l'espace de 1 à 2 heures.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le temps de contact entre les matières végétales et l'acide minéral fort concentré est prolongé jusqu'à 4 à 12 heures pour provoquer la dégradation de la cellulose des matières végétales jusqu'au stade des sucres, 30 et notamment du glucose, qui sont récupérés par tous moyens appropriés.

7. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le processus d'hydrolyse est accéléré en soumettant le milieu réactionnel à agitation.

8. Procédé selon la Revendication 7, caractérisé en ce que cette agitation est obtenue en faisant recirculer la solution acide de pentoses obtenue au cours de la première étape, dans le milieu réactionnel constitué par les matières végétales et l'acide minéral fort concentré.

9. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la vapeur de déshydratation mise en oeuvre au cours de la deuxième étape du procédé est à une température de 100 à 105°C environ.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'étape de déshydratation est réalisée par circulation à contre-courant, dans un réacteur, de la solution de pentoses à déshydrater et de la vapeur de déshydratation.

15 11. Procédé selon la Revendication 10, caractérisé en ce que la solution de pentoses à déshydrater et la vapeur de déshydratation sont introduites en continu dans l'étape de déshydratation.

12. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 20 1 à 11, caractérisé en ce que, à la fin de l'étape de déshydratation l'acide concentré est récupéré sans requérir de traitement de séparation, pour être recyclé dans l'étape d'hydrolyse.

13. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 25 1 à 12, caractérisé en ce que les résidus résultant de l'hydrolyse des matières végétales sont séparés par chauffage de l'acide concentré utilisé pour l'hydrolyse, pour être récupérés et valorisés.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le furfural obtenu est soumis à un processus de purification approprié, pour obtenir du furfural pur.

15. Procédé selon la Revendication 14, caractérisé 35 en ce que le furfural obtenu à l'issue de l'étape de déshy-

dratation est purifié par distillation, par application d'un vide de l'ordre de 0,1 à 0,2 bar, à une température de 45-55°C environ.

16. Appareillage pour la production de furfural en 5 mettant en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 15, lequel appareillage est caractérisé en ce qu'il comprend en combinaison : - au moins un premier réacteur associé à un dispositif d'amenée des matières végétales et à un réservoir de stockage d'acide fort concentré 10 auquel il est relié par une conduite d'alimentation ; - au moins un deuxième réacteur dans lequel débouche une conduite d'amenée de la solution de pentoses contenant l'acide fort concentré en provenance d'au moins un premier réacteur, et qui comporte des moyens d'introduction de vapeur d'eau à une 15 température de l'ordre de 100 à 105°C, une conduite d'évacuation de l'acide concentré, qui débouche dans la conduite d'alimentation en acide d'au moins un premier réacteur et qui recycle ledit acide dans ce dernier, et une conduite d'évacuation des vapeurs furfuralées vers un condenseur et 20 un décanteur d'où le furfural est envoyé par des moyens appropriés à un réservoir de stockage.

17. Appareillage selon la Revendication 16, caractérisé en ce qu'au moins un premier réacteur est associé à des moyens d'agitation du mélange réactionnel qu'il contient et 25 qui est essentiellement constitué par les matières végétales et l'acide fort concentré.

18. Appareillage selon la Revendication 17, caractérisé en ce que les moyens d'agitation susdits sont essentiellement constitués par des moyens de recirculation de la solution acide de pentoses, qui recyclent cette dernière dans au moins un premier réacteur.

19. Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 16 à 18, caractérisé en ce que le(s) deuxième(s) réacteur(s) est (ou sont) rempli(s) d'un garnissage pour 35 améliorer la distribution et le contact des réactifs dans

le(s) dit(s) deuxième(s) réacteur(s).

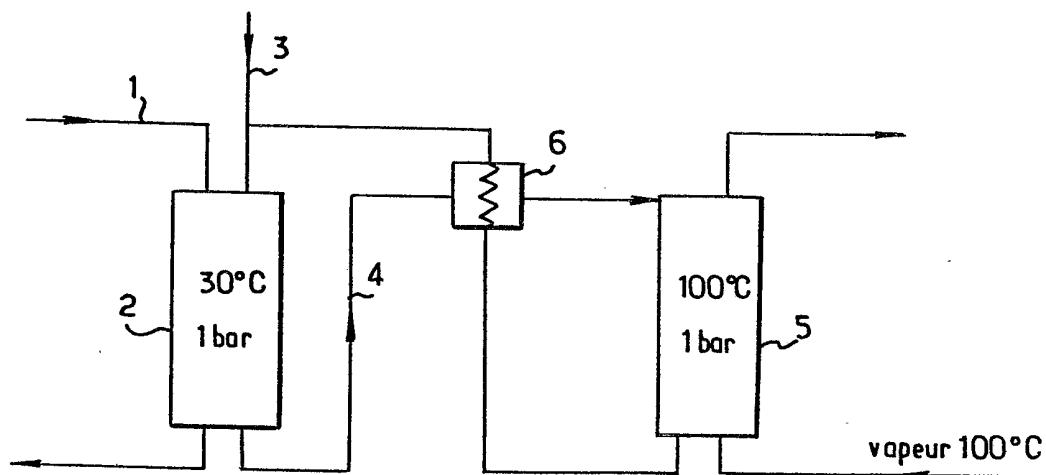
20. Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 16 à 19, caractérisé en ce que l'eau condensée récupérée à la sortie du condenseur et du décanteur est envoyée à un bouillleur ou analogue, d'où elle est recyclée, après vaporisation, dans la conduite d'introduction de vapeur d'eau dans au moins un deuxième réacteur.

21. Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 16 à 20, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une installation de purification de furfural provenant du réservoir de stockage susdit, dans laquelle le furfural est débarrassé de l'eau qu'il contient et qui est reliée à un réservoir de stockage de furfural anhydre.

22. Appareillage selon la Revendication 21, caractérisé en ce que l'installation de purification susdite comprend une colonne de distillation mise sous vide de l'ordre de 0,1 à 0,2 bar et maintenue à une température de 45 à 55°C.

23. Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 16 à 22, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un condenseur-évaporateur dans lequel les sucres, et en particulier le glucose, obtenus par attaque acide de la cellulose des matières végétales, sont séparés de l'acide évacué d'au moins un deuxième réacteur, pour être récupérés à la sortie dudit condenseur-évaporateur, préalablement au recyclage de l'acide dans au moins un premier réacteur.

Fig. 1



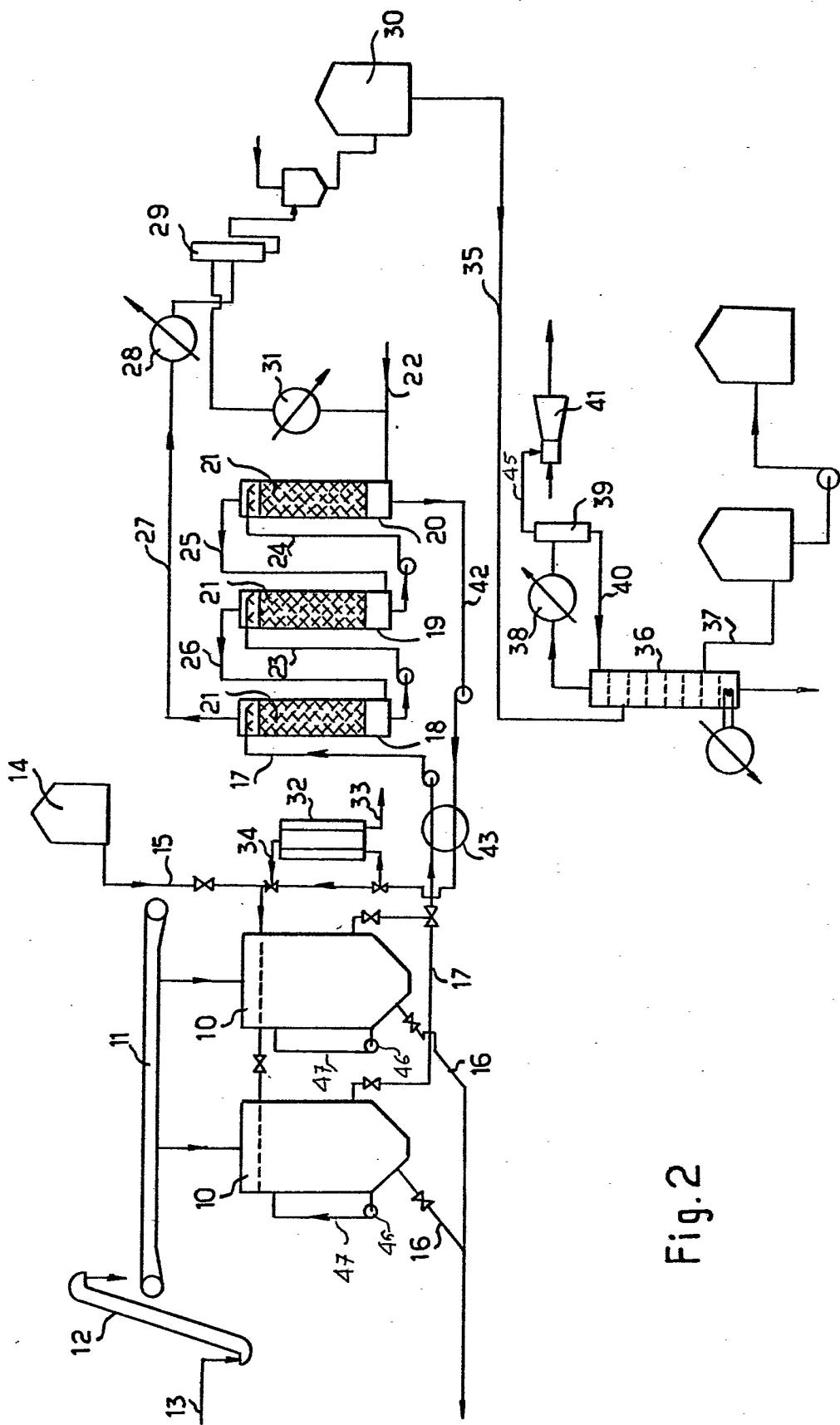


Fig. 2