

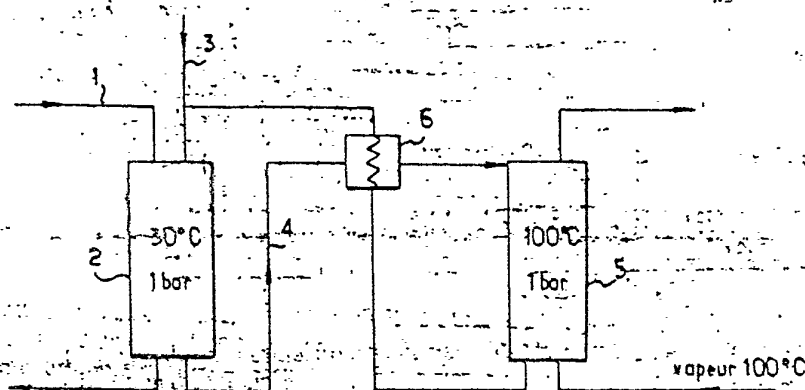


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ³ : C07D 307/50; C13K 13/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 81/00407 (43) Date de publication internationale: 19 février 1981 (19.02.81)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR80/00128 (22) Date de dépôt international: 31 juillet 1980 (31.07.80) (31) Numéro de la demande prioritaire: 79/19935 (32) Date de priorité: 3 août 1979 (03.08.79) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): BERTIN & CIE [FR/FR]; Z.I. Boîte Postale 3, F-78370 Plaisir (FR). (72) Inventeur, et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): RAYMOND, Bernard, Pierre, Marie [FR/FR]; Rue de Catoy, F-40440 Ondres (FR).		(74) Mandataire: CABINET ORES; 6, Avenue de Messine, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: BR, CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), HU, JP, SE (brevet européen), SU, US. Publiée Avec rapport de recherche internationale Avec revendications modifiées

(54) Title: IMPROVEMENTS TO PROCESSES AND APPARATUSES FOR OBTAINING FURFURAL FROM PLANT MATERIALS

(54) Titre: PERFECTIONNEMENTS APPORTÉS AUX PROCÉDES ET AUX APPAREILLAGES POUR L'OBTENTION DE FURFURAL A PARTIR DE MATIÈRES VÉGÉTALES



(57) Abstract

Process and apparatus for producing furfural from plant materials. The hydrolysis of pentosanes contained in plant materials is effected in a first reactor (2) in the presence of a strong concentrated acid, at 20-70°C, at atmospheric pressure, and dehydration of the pentoses into furfural is effected in a second reactor (5) by vapor action at atmospheric pressure and at a temperature lower or equal to 110°C, in a strong acid concentrated medium. Application: production of furfural.

(57) Abrégé

Procédé et appareillage pour la production de furfural à partir de matières végétales. L'hydrolyse des pentosanes contenus dans les matières végétales est effectuée dans un premier réacteur (2) en présence d'un acide fort concentré, à 20-70°C, à la pression atmosphérique, et la déshydratation des pentoses en furfural est réalisée dans un deuxième réacteur (5) par action de la vapeur à la pression atmosphérique et à une température inférieure ou égale à 110°C, en milieu acide concentré. Application: production de furfural.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	KP	République populaire démocratique de Corée
AU	Australie	LI	Liechtenstein
BR	Brésil	LU	Luxembourg
CF	République Centrafricaine	MC	Monaco
CG	Congo	MG	Madagascar
CH	Suisse	MW	Malawi
CM	Cameroun	NL	Pays-Bas
DE	Allemagne, République fédérale d'	NO	Norvège
DK	Danemark	RO	Roumanie
FI	Finlande	SE	Suède
FR	France	SN	Sénégal
GA	Gabon	SU	Union soviétique
GB	Royaume-Uni	TD	Tchad
HU	Hongrie	TG	Togo
JP	Japon	US	Etats-Unis d'Amérique

PERFECTIONNEMENTS APPORTES AUX PROCEDES ET
AUX APPAREILLAGES POUR L'OBTENTION DE FURFURAL
A PARTIR DE MATIERES VEGETALES

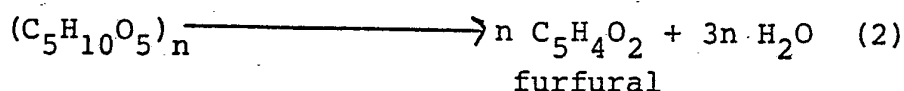
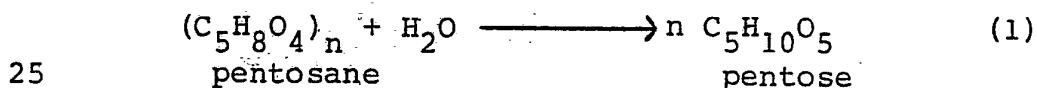
La présente invention est relative à un nouveau
 5 procédé de préparation du furfural à partir de matières
 végétales, et à l'appareillage pour la mise en oeuvre
 de ce procédé.

Le furfural est un composé de formule :



qui présente une grande importance industrielle en rai-
 15 son de ses 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 végé-
 20 tales contenant des pentosanes, telles qu'épis de maïs,
 balles d'avoine, de riz ou de coton, par hydrolyse des
 pentosanes pour obtenir des pentoses, qui, par déshydra-
 tation, donnent le furfural, conformément aux réactions
 suivantes :



Il a été proposé de fabriquer le furfural à partir
 de matières végétales contenant des pentosanes par



2

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 $4,2 \text{ kg/cm}^2$. Suivant cette technique, décrite dans le Brevet des ETATS-UNIS D'AMERIQUE 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 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 $2,8 \text{ kg/cm}^2$ en début d'opération à 7 kg/cm^2 en fin d'opération. L'acide non volatil utilisé comme catalyseur peut 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 oeuvre est de la vapeur d'eau surchauffée à 270°C environ sous une pression de $10,5 \text{ kg/cm}^2$ 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 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 oeuvre de températures 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.

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 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 fort concentré, à la pression atmosphérique, à une température de l'ordre de 20 à 70°C, pour obtenir une solution de pentoses qui est déshydratée au cours d'une deuxième étape, par action de la vapeur à une pression de 1 à 2 bars et à une température inférieure ou égale à 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 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 5 à 6N (concentration azéotrope à 20 % en poids).

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, l'hydrolyse des matières végétales par un acide



fort concentré, est réalisée en l'espace de 1 à 2 heures.

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

Selon une modalité particulièrement avantageuse du procédé 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 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 fort concentré.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé 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 110°C environ.

Conformément à l'invention, 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.

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 déshydratation.

Selon une autre disposition particulièrement avantageuse de l'invention, la solution de pentoses à déshydrater est admise en tête du réacteur d'où elle s'écoule par gravité, alors que la vapeur circule à contre-courant à partir du fond du réacteur, permettant ainsi une extraction rapide en continu, du furfural formé, et évitant, par suite, toute réaction de résinification de ce dernier.



Selon encore une autre disposition avantageuse de l'invention, la solution de pentoses à déshydrater est additionnée d'un agent antimoissant approprié, qui, selon une modalité avantageuse de l'invention, peut être un antimoissant à base de siliconés.

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, à la fin de l'étape de déshydratation, l'acide concentré est récupéré par simple décantation, pour être recyclé dans l'étape d'hydrolyse.

Selon une modalité avantageuse de l'invention, l'acide récupéré est soumis, préalablement à son recyclage, à un processus de distillation pour le ramener à sa composition azéotropique de 20 % en poids.

Selon encore 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.

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 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 qui comporte des moyens d'introduction de vapeur d'eau à une température de l'ordre de 100 à 110°C, un orifice inférieur d'évacuation de l'acide concentré, qui débouche dans la conduite d'alimentation en acide du premier réacteur et un orifice supérieur d'évacuation des vapeurs furfuralées vers un condenseur et un décanteur d'où le furfural liquide 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 contient et
5 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 de pentoses, qui
10 recyclent cette dernière dans au moins un premier réacteur.

L'introduction des matières végétales dans un tel premier réacteur, ainsi que l'évacuation de leurs résidus, peuvent être effectuées de manière continue ou semi-continue par des orifices à sas de types connus.

15 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) deuxième(s) réacteur(s).

Selon une disposition avantageuse de l'invention, le(s) deuxième(s) réacteur(s) est (ou sont) entouré(s) de moyens de réchauffage dudit (ou desdits) réacteur(s) tels que serpentins de réchauffage à la vapeur par exemple, pour limiter au maximum la condensation de la vapeur de déshydratation.

Selon une modalité avantageuse de l'invention,
25 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 d'eau dans au moins un deuxième réacteur.

30 Conformément à l'invention, le bouilleur ou analogue est, de préférence, un bouilleur fonctionnant en thermo-siphon.

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

conduite, à un réservoir de stockage de furfural anhydre.

Egalement conformément à l'invention, l'acide de déshydratation évacué du ou des deuxième(s) réacteur(s) est envoyé, préalablement à son recyclage dans au moins
5 un premier réacteur, dans une colonne de distillation pour en extraire l'eau (notamment l'eau générée au cours de la réaction) et le ramener à sa composition initiale.

Selon une disposition avantageuse de l'invention,
10 l'appareillage comprend, à la sortie d'au moins un premier réacteur, 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
15 réacteur, pour être récupérés à la sortie dudit condenseur-évaporateur, préalablement au recyclage de l'acide dans au moins un premier réacteur.

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

La matière première contenant des pentosanes mise en oeuvre, est constituée par différents déchets végétaux, tels que rafles de maïs, balles d'avoine, de
25 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.

30 L'acide fort concentré mis en oeuvre dans le procédé est, de préférence, un acide volatil, tel que l'acide chlorhydrique 5-6N.

La vapeur d'eau mise en oeuvre dans la deuxième étape du procédé, à savoir l'étape de déshydratation
35 des pentoses obtenus dans la première étape du procédé, est de la vapeur d'eau à 100-110°C, à une pression de 1 à 2 bars, 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.

5 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 20 et 70°C et de préférence comprise entre 30 et 60°C. La réaction d'hydrolyse acide des pentosanes des matières végétales, est réalisée en l'espace de 1 à 2 heures. Si l'on
10 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 installation appropriée, préalablement au recyclage de l'acide dans le premier
15 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.

L'hydrolyse des pentosanes donne lieu à une solution de pentoses qui est envoyée dans un deuxième réacteur, éventuellement après
20 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 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
25 la vapeur nécessaire à la deuxième étape du procédé, soit comme source de protéines végétales.

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

Dans certains cas cependant, on observe un bouchage progressif du garnissage de ce deuxième réacteur dans lequel a lieu la déshydratation par des impuretés entraînées issues des matières végétales à traiter. En pareil cas, on peut filtrer la solution de pentoses à
35 l'aide d'un filtre monté sur la conduite d'alimentation de ce deuxième réacteur. En variante, on peut remplacer la colonne à garnissage par plusieurs, trois par exemple, deuxièmes réacteurs agités,

montés en série.

A sa sortie du premier réacteur, la solution de pentoses contenant de l'acide concentré est envoyée à la partie supérieure du deuxième réacteur, tandis que la vapeur d'eau à 100-110°C est introduite, à une pression de 1 à 2 bars, et, de préférence, à la pression atmosphérique, à la base dudit deuxième réacteur. Les vapeurs contenant du furfural se 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 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 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 oeuvre difficile, avec un appareillage onéreux.

Après passage dans le condenseur et dans un décanteur approprié, l'eau condensée est envoyée dans un bouilleur, qui fonctionne de préférence en thermo-siphon, 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.

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.

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 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 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 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 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.

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

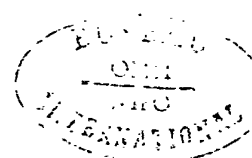
En effet, la réalisation du procédé dans deux réacteurs séparés, en utilisant des conditions de température modérées et sensiblement la pression atmosphérique, minimise les réactions secondaires qui se produisent dans les procédés de l'Art antérieur au stade de la réaction de déshydratation, et notamment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



furfural 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 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 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 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 100-110°C, c'est-à-dire à une température inférieure à la température de vaporisation de l'azéotrope 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 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 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.

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

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
15 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 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
20 par rapport aux procédés de l'Art antérieur du fait que l'on travaille à des températures relativement basses et à la pression atmosphérique, éliminant en outre les risques de pertes thermiques du fait des conditions
25 opératoires particulièrement favorables du procédé.

Par ailleurs, la sécurité des installations est considérablement améliorée par rapport à l'Art antérieur et, en particulier, les risques d'explosion sont éliminés du fait que l'on travaille à la pression
30 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 totale du procédé de production de furfural par rapport aux durées nécessaires dans les procédés de l'Art antérieur.
35

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 les vapeurs furfuralées qui sortent de l'étape de furfuralisation contiennent environ
5 30 % de furfural.

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

L'invention sera mieux comprise à l'aide du
10 complément 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 ;

15 - la figure 2 représente de façon schématique, un mode de réalisation d'une installation de production de furfural, conforme à l'invention, laquelle se réfère, en outre, à un exemple de mise en oeuvre du procédé dans un appareillage conforme à l'invention ;

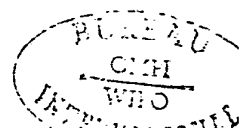
20 - la figure 3 représente, de façon schématique, un autre mode de réalisation d'une installation de production de furfural, conforme à l'invention, et

- la figure 4 représente sous forme de courbes l'influence de la température sur la cinétique de la
25 réaction d'hydrolyse, tandis que

- la figure 5 représente les courbes des rendements molaires de la réaction de furfuralisation.

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces dessins et les parties descriptives correspondantes,
30 de même que 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
35 du procédé qui fait l'objet de l'invention, dans lequel les matières 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 5,5N, à 20 % de concentration, est introduit dans le réacteur 2, à une température comprise entre 20 et 70°C, et de préférence, entre 30 et 60°C. L'hydrolyse a lieu dans le réacteur 2, à la pression atmosphérique.

La solution de pentoses obtenue par hydrolyse des pentosanes contenus dans les matières végétales traitées en 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 d'eau à 100-110°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 100-110°C. La réaction de déshydratation des pentoses a lieu sensiblement à la pression atmosphérique à la température de la vapeur d'eau, c'est-à-dire à 100-110°C.

Le furfural est évacué du réacteur 5, de préférence 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 refroidissement dans l'échangeur 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 titre d'exemple non limitatif à la figure 2 est conçue selon le principe du schéma de fonctionnement

16

représenté à la figure 1.

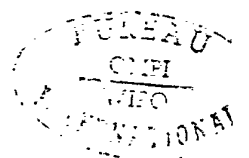
Cette installation comprend trois unités :

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

10 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 12 qui transfère les matières
15 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
20 20 à 70°C, et de préférence à une température de 30 à 60°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
25 modérée avantageusement comprise entre 20 et 70°C, et de préférence comprise entre 30 et 60°C.

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.
30 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
35 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 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
5 des matières végétales à structure rigide, telles que des souches de bois par exemple.

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
10 le cas où l'on réalise non seulement l'hydrolyse des pentosanes, mais aussi la dégradation de la cellulose en sucres, et notamment en glucose, il est nécessaire de prévoir un appareillage de séparation des sucres
15 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 les sucres, notamment le glucose, sont récupérés (en 33), tandis que l'acide est recyclé par la
20 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 les matières végétales et l'acide, à agitation.
25 Cette agitation 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 recyclée dans chacun des réacteurs 10 par une conduite 47.

30 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 garnissage de contact 21,
35 en céramique par exemple.

De la vapeur d'eau à 100-110°C est également envoyée par une conduite 22 dans la batterie de colonnes



18

18, 19, 20. Alors que la solution de pentoses est introduite successivement à la partie supérieure des colonnes 18, 19, 20 par les conduites 17, 23 et 24, la vapeur à 100-110°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, soit 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 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 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 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 d'alimentation de la colonne 20 en vapeur d'eau à 100-110°C. L'acide chlorhydrique 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 refroidi à une température de 20-70°C et de préférence à 30-60°C dans un échangeur de chaleur

43 et après avoir été débarrassé des sucres qu'il contient, dans l'évaporateur-condenseur 32, comme indiqué plus haut.

Le furfural recueilli dans le réservoir 30 est un furfural technique à 90 % d'où il est nécessaire d'éliminer 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 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 44, tandis que l'eau séparée du furfural et contenant une faible 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 où elle est vaporisée, puis recyclée dans la conduite 22.

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, par l'intermédiaire du transporteur à courroie 11. De l'acide chlorhydrique 5,5N à 20 % de concentration azéotropique 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 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 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 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 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 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 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.

L'acide chlorhydrique 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.

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, comme décrit plus haut en relation avec la figure 2.

L'installation de production de furfural représentée à titre d'exemple non limitatif à la figure 3 est conçue, de même que l'installation représentée à la figure 2, selon le principe du schéma de fonctionnement représenté à la figure 1.

Dans l'installation de la figure 3, l'unité dans laquelle est réalisée l'hydrolyse des pentosanes en pentoses comprend un seul réacteur 48, dans lequel les matières végétales à traiter sont introduites en continu à l'aide d'un dispositif approprié tel que celui décrit en référence à la figure 2.

L'acide fort concentré provenant d'un réservoir de stockage 49 est introduit en continu à une température de 60°C, dans le réacteur 48 par la conduite 50, à contre-courant des matières végétales. La réaction d'hydrolyse acide des pentosanes contenus dans les matières végétales a lieu dans le réacteur 48, à la pression atmosphérique et à une température modérée, de l'ordre de 60°C, en l'espace de 1 à 2 heures. Les résidus végétaux de l'hydrolyse, sont recueillis, à la base du réacteur 48, par l'intermédiaire d'un sas réactif 87 par exemple, sur un filtre à bande 51, où ils subissent un égouttage, et d'où ils sont envoyés dans une colonne de lavage à l'eau 52, pour en extraire l'acide, puis ils sont transférés dans une presse à vis 53 sur laquelle ils sont déshydratés avant d'être brûlés et gazéifiés dans un four à brûleur 54 pour fournir la vapeur, stockée dans le conteneur 55, destinée à être utilisée pour la furfuralisation.

La solution de pentoses contenant l'acide fort concentré est recueillie en tête du réacteur 48 et est envoyée par la conduite 56 dans un réacteur 57 de furfuralisation, après avoir été mise en température dans un échangeur de chaleur 58, et éventuellement additionnée d'un agent anti-moussant. La colonne de furfuralisation 57 peut éventuellement contenir un garnissage de contact en matériau approprié. De la vapeur d'eau à 110°C est introduite dans le bas de la colonne de furfuralisation 57, à contre-courant de la solution de pentoses à transformer en furfural, sous une pression de 1,3 bars. Plutôt que d'introduire la vapeur directement dans la colonne 57, comme dans l'exemple de réalisation représenté à la figure 2, dans l'installation représentée de façon schématique à la figure 3, on fait recirculer la solution qui descend par gravité à la base de la colonne 57, à l'aide d'une pompe 59 dans un bouilleur à thermo-siphon 60 dans lequel une partie du liquide est vaporisée, la vapeur formée étant injectée par la conduite 61 à la base de la colonne 57.

La vapeur furfuralée sort en tête de colonne à 30 % en poids de furfural. Après condensation et refroidissement dans le condenseur 62, le mélange eau-furfural se sépare en deux phases dans un séparateur 65 :

- une phase à 95 % en poids de furfural qui est envoyée, par la conduite 63, dans la colonne de déshydratation 64 ;
- une phase à 8 % en poids de furfural qui est réinjectée à l'aide de la pompe 66 dans la colonne de furfuralisation 57.

De préférence, la phase à 95 % en poids de furfural est soumise, avant d'être introduite dans la colonne de déshydratation 64, à un processus de neutralisation, de préférence à l'aide de Na_2CO_3 , dans un réacteur 67 d'où elle est reprise dans la cuve 68.

L'acide fort concentré est soutiré à la base de la colonne de furfuralisation 57 en vue de son recyclage dans le réacteur d'hydrolyse 48. Toutefois, compte tenu de l'humidité résiduelle des matières végétales traitées par l'acide dans le réacteur 48 et de l'eau générée au cours de la réaction de furfuralisation, le titre de l'acide a tendance à être inférieur à sa composition initiale, à sa sortie de la colonne 57. Il est donc opportun de ramener l'acide à son titre initial avant de le recycler dans le réacteur 48. Une telle rectification est réalisée dans une colonne de distillation 69 dans laquelle l'acide dilué soutiré de la colonne 57 est amené par la conduite 70. On recueille :

- en tête de la colonne 69 l'eau résiduelle et les éventuelles substances volatiles entraînées par l'acide à sa sortie de la colonne 57 (telles que méthanol)
- en fond de la colonne 69, l'acide rectifié prêt à être recyclé dans le réacteur 48 par la conduite 71 (en passant par le réservoir de stockage 49 et la conduite 50).

La colonne de distillation 69 traite non seulement l'acide soutiré à sa sortie de la colonne de furfuralisation 64, mais avantageusement également l'acide extrait des résidus végétaux à leur sortie du réacteur 48, qui lui est amené par la conduite 73 en provenance du réservoir 72.

La phase à 95 % en poids de furfural est introduite, par la conduite 74, dans la colonne de déshydratation 64 qui fonctionne sous un vide de 100 mm Hg, à 100°C. La colonne 64 est une colonne de distillation à plateaux dans laquelle le furfural provenant de la colonne de furfuralisation, qui est un furfural technique à 95 %, est déshydraté pour en éliminer l'eau présente en tant qu'impureté. Le furfural à 99 % obtenu à la sortie de la colonne de distillation 64 est évacué de cette dernière à l'aide de la pompe 75, pour être envoyé dans la cuve de réception 76 puis, à l'aide de

la pompe 77, dans la cuve de stockage de furfural anhydre 78.

L'eau séparée du furfural et contenant une faible quantité de furfural dissous, est évacuée en tête de la colonne de distillation 64 pour être envoyée dans un condenseur 79, puis un séparateur 80 d'où le furfural décanté est renvoyé dans la colonne 64 par la conduite 81, tandis que l'eau est évacuée vers un éjecteur 82 à partir duquel elle peut être envoyée dans le bouilleur à thermo-siphon 60 où elle est vaporisée, puis recyclée dans la colonne de furfuralisation 57.

De même que les résidus végétaux de l'hydrolyse sont incinérés pour fournir de la vapeur pour l'étape de furfuralisation, rendant ainsi le procédé autonome énergétiquement, les impuretés soutirées au pied (83) de la colonne de furfuralisation 57 sont également envoyées à l'incinérateur 54 pour y être brûlées et fournir de la vapeur utilisable dans le procédé, et les impuretés issues de l'hydrolyse des matières végétales récupérées au pied (84) de la colonne 69 de régénération de l'acide fort concentré d'hydrolyse sont envoyées, après neutralisation dans le réacteur 85 et séparation dans le décanteur 86, à l'incinérateur 54 où elles sont également brûlées pour fournir de la vapeur au procédé.

On décrira ci-après, à titre d'exemple non limitatif l'application de l'installation schématisée à la figure 3, à la production de 5000 t/an de furfural, à partir de 35 000 t/an de rafles de maïs à 30 % d'humidité (étant cependant entendu que le procédé conforme à l'invention s'applique avec les mêmes avantages à l'obtention de furfural à partir de matières végétales riches en pentosanes, à teneur en humidité moindre), le poids de matière sèche étant donc de l'ordre de 25 000 t/an et sa composition étant de :



25

- . 32 % de pentosanes
- . 50 % de cellulose
- . 18 % de lignine.

L'hydrolyseur 48 dont le volume est de 40 m^3 est
5 alimenté en rafles de maïs à raison d'environ $3,12 \text{ t/heure}$ de matière sèche et en acide chlorhydrique à 20 % à 60°C , à raison de $9,36 \text{ m}^3/\text{heure}$. Le débit de la solution d'hydrolysats à la sortie 56 de l'hydrolyseur 48 est de $6,55 \text{ m}^3/\text{heure}$ et la concentration en pentoses de
10 l'hydrolysats est de 150 g/litre .

La solution d'hydrolysats contenant 150 g/litre de pentoses entre dans la colonne de furfuralisation 57 dont le volume utile est de 14 m^3 à un débit de $6,55 \text{ m}^3/\text{heure}$. La vapeur est injectée à 110°C , à une pression
15 de $1,3 \text{ bars}$, à un débit de $1,5 \text{ t/heure}$. La vapeur furfuralée qui sort de la colonne 57 est condensée dans le condenseur 62 pour donner notamment un mélange eau-furfural à 95 % en poids de furfural (et une concentration en pentoses de 8 g/litre). Dans ces conditions, le
20 débit de la pompe de recirculation 59 dans le bouilleur 60 est de $27 \text{ m}^3/\text{heure}$.

La régénération de l'acide d'hydrolyse, tel que l'acide chlorhydrique, à sa sortie de la colonne de furfuralisation 57 et préalablement à son recyclage dans
25 l'hydrolyseur 48, est effectuée dans la colonne de distillation 69, qui est de préférence une colonne à plateaux. La colonne 69 est alimentée par une solution d'acide chlorhydrique issue :

- de l'extraction des résidus végétaux à leur sortie
30 de l'hydrolyseur 48, collectée dans le réservoir 72 :

$3,46 \text{ T/heure}$ à 13 % d'HCl

- de la furfuralisation : $8,56 \text{ T/heure}$ à 17 % d'HCl
soit, au total, $11,7 \text{ T/heure}$ à 15,8 % d'HCl en poids, à un débit d'alimentation de 12 T/heure à 15,8 % d'HCl en
35 poids. Le débit de soutirage de l'HCl régénéré en fond de colonne est de $9,3 \text{ T/heure}$ d'HCl à 20 % azéotropique.



Le débit de sortie de l'eau résiduelle en tête de colonne est de 2,42 T/heure et le débit d'impuretés en pied de colonne est de 0,3 T/heure.

Les pertes d'HCl sont de 1 % par rapport à l'HCl
5 d'alimentation, soit, sur une unité de 5 000 T/an de furfural,

au niveau de la furfuralisation :

$$1,4 \times 0,01 = 0,014 \text{ T/heure d'HCl}$$

au niveau du soutirage des impuretés :

10 $0,3 \text{ T/heure} \times 0,2 = 0,06 \text{ T/heure d'HCl,}$
soit 0,4 T/T de furfural.

Le mélange à 95 % en poids de furfural est envoyé après décantation dans le décanteur 65 et neutralisation dans le réacteur 67, à un débit d'alimentation de
15 0,67 T/heure, dans une colonne de déshydratation 64 qui fonctionne sous un vide de 100 mm Hg, pour obtenir à la sortie de la colonne 64, un furfural à 99 % en poids, à un débit de sortie de 0,65 T/heure, après avoir extrait 0,04 T/heure d'eau environ. On obtient
20 le furfural à 99 % à raison de 625 kg/heure.

La consommation totale de l'installation en vapeur d'eau est de 7 T/heure et la consommation totale d'eau de 185 m³/ heure.

La combustion des 2,12 T/heure (en matière sèche)
25 che) de résidus végétaux issus de l'hydrolyseur 48 - avec un PCI de 3400 kcal/kg - produit 7200 Th/h, soit 11 T/heure de vapeur, qui est donc fournie en un large excédent par rapport aux besoins de l'installation (environ 7 T/heure).

30 L'influence de la température sur la cinétique de la réaction d'hydrolyse des pentosanes en pentoses a été déterminée en étudiant l'évolution de la concentration en pentose dans le réacteur d'hydrolyse fermé, en fonction du temps pour plusieurs températures.

35 Les conditions de ces essais sont réunies dans le Tableau I ci-après :



35 30 25 20 15 10 5

TABLEAU I
 ESSAIS D'HYDROLYSE DE MATIERES VEGETALES RICHES
 EN PENTOSANES EN PENTOSE

Rafles utilisées : rafles de maïs séchées en Crib - composition : 11 % d'humidité en poids
 38 % de pentosanes en poids

- densité : 160 kg/m³

Essai n°	Température (°C)	Poids de rafles brutes dans l'hydrolyseur (kg)	Poids de matière sèche (kg)	Poids de pentosanes (kg)	Volume d'acide à 20% dans l'hydrolyseur (l)	Volume liquide total (l)	Concentration maximale en pentoses dans l'hydrolyseur (g/l)	Poids de matière sèche / Poids de liquide
1	23	45,6	40,5	15,4	173	178	99	0,26
2	47	40,4	36	13,6	150	154,4	100	0,27
3	60	40	35,0	13,5	175	179,4	85	0,22



L'évolution de la concentration en pentoses dans l'hydrolyseur en fonction de la température, ressort des courbes de la figure 4 dans laquelle :

- la courbe (1) montre l'évolution à 23°C
- 5 - la courbe (2) montre l'évolution à 47°C
- la courbe (3) montre l'évolution à 60°C

Ces essais permettent la mise en évidence de deux phénomènes :

- l'apparition d'un équilibre pentosanes-pentoses qui
10 ralentit la cinétique d'hydrolyse et qui empêche d'atteindre la concentration maximale en pentoses, dans le réacteur fermé,
- l'apparition d'une réaction de dégradation pour la
température de 60°C et une durée d'hydrolyse de 5 heu-
15 res environ

et permettent de calculer l'enthalpie de la réaction d'hydrolyse :

$$\Delta H = 15,5 \text{ kcal/mol}$$

L'étude de l'influence du temps de séjour de
20 l'hydrolysate dans la colonne de furfuralisation sur le rendement en furfural a donné les résultats suivants, qui ont été traduits en courbes dans la figure 5 annexée :

- le rendement en furfural croît en fonction du temps
25 de séjour dans la colonne de furfuralisation. L'optimum est obtenu lorsqu'on adapte le temps de séjour à la cinétique d'obtention du furfural : cf. courbe (1) de la figure 5 où $t_s = 2$ heures ;
- le rendement en furfural décroît pour des temps de
30 séjour élevés ($t_s > 2$ heures) ; les réactions parasites ne sont plus négligeables.

La courbe 2 donne le rendement molaire furfural +
pentose obtenu par mole de pentose injecté et la courbe
3 donne le taux de pentoses non transformés en furfural.
35 Ces courbes permettent de vérifier les excellents rendements du furfural que permet d'atteindre le procédé conforme à la présente invention.



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.

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 en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée, de la présente invention.



REVENDEICATIONS

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'hydro-
5 lyse des pentosanes contenus dans les matières végétales, en présence d'un acide f o r t concentré, à la pression atmosphérique, à une température de l'ordre de 20 à 70°C, pour obtenir une solution de pentoses qui est déshydratée au cours d'une deuxième étape, par action de la va-
10 peur à une pression de 1 à 2 bars absolus environ et à une température inférieure ou égale à 110°C, en milieu acide concentré, pour donner du furfural.

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

3°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide minéral fort concentré en présence duquel est réalisée l'hydrolyse des
20 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 l'acide chlorhydrique 5 à 6N, à 20 % en poids de concentration azéotrope.

5°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'hydrolyse des matières
25 végétales par un acide f o r t concentré, est réalisée en l'espace de 1 à 2 heures.

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 f o r t concentré est
30 prolongé jusqu'à 4 à 12 heures pour provoquer la dégradation de la cellulose des matières végétales jusqu'au stade des sucres, 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
35 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 fort concentré.

5 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 110°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.

20 12°) Procédé selon les Revendications 10 et 11, caractérisé en ce que la solution de pentoses à déshydrater est admise en tête du réacteur d'où elle s'écoule par gravité, alors que la vapeur circule à contre-courant à partir du fond du réacteur, permettant ainsi une extraction rapide en continu du furfural formé, et évitant, par suite, toute réaction de résinification de ce dernier.

25 13°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la vapeur de déshydratation introduite dans l'étape de déshydratation, est obtenue par combustion et gazéification des résidus végétaux issus de l'étape d'hydrolyse.

30 14°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la vapeur de déshydratation introduite dans l'étape de déshydratation est obtenue par vaporisation d'une partie de la solution de pentoses introduite dans l'étape de déshydratation.

35 15°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la solution de pentoses à déshydrater est additionnée d'un agent antimoussant appro-



prié.

16°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 15, caractérisé en ce que, à la fin de l'étape de déshydratation l'acide concentré est récupéré par simple décantation, pour être recyclé dans l'étape d'hydrolyse.

17°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'acide récupéré à la fin de l'étape de déshydratation est soumis, préalablement à son recyclage, à un processus de distillation pour le ramener à sa composition azéotropique de 20 % en poids.

18°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 12 et 14 à 17, 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.

19°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le furfural obtenu est soumis à un processus de purification approprié, pour obtenir du furfural pur.

20°) Procédé selon la Revendication 19, caractérisé en ce que le furfural obtenu à l'issue de l'étape de déshydratation est purifié par distillation, par application d'un vide de l'ordre de 0,1 à 0,3 bar absolu, à une température pouvant atteindre 100°-110°C.

21°) Appareillage pour la production de furfural en mettant en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 20, 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 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 température de l'ordre de 100 à 110°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 5 un condenseur et un décanteur d'où le furfural est envoyé par des moyens appropriés à un réservoir de stockage.

22°) Appareillage selon la Revendication 21, caractérisé en ce qu'au moins un premier réacteur est associé à des moyens d'agitation du mélange réactionnel qu'il con- 10 tient et qui est essentiellement constitué par les matières végétales et l'acide fort concentré.

23°) Appareillage selon la Revendication 22, caractérisé en ce que les moyens d'agitation susdits sont essentiellement constitués par des moyens de recirculation 15 de la solution acide de pentoses, qui recyclent cette dernière dans au moins un premier réacteur.

24°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 21 à 23, caractérisé en ce que le(s) deuxième(s) réacteur(s) est (ou sont) rempli(s) d'un garnis- 20 sage pour améliorer la distribution et le contact des réactifs dans le(s) dit(s) deuxième(s) réacteur(s).

25°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 21 à 24, caractérisé en ce que le(s) deuxième(s) réacteur(s) est (ou sont) entouré(s) de moyens de ré- 25 chauffage dudit (ou desdits) réacteur(s) tels que serpents de réchauffage à la vapeur.

26°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 21 à 25, caractérisé en ce que l'eau condensée récupérée à la sortie du condenseur et du décanteur est 30 envoyée à un bouilleur ou analogue, d'où elle est recyclée, après vaporisation, dans la conduite d'introduction de vapeur d'eau dans au moins un deuxième réacteur.

27°) Appareillage selon la Revendication 26, caractérisé en ce que le bouilleur ou analogue est, de préférence, un bouilleur fonctionnant en thermo-siphon. 35

28°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 21 à 27, caractérisé en ce qu'il comporte, en ou-



tre, 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.

5 29°) Appareillage selon la Revendication 28, caractérisé en ce que l'installation de purification susdite comprend une colonne de distillation mise sous vide de l'ordre de 0,1 à 0,3 bar et maintenue à une température pouvant atteindre 100 à 110°C.

10 30°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 21 à 29, caractérisé en ce que l'acide de déshydratation évacué du ou des deuxième(s) réacteur(s) est envoyé, préalablement à son recyclage dans au moins un premier réacteur, dans une colonne de distillation pour en
15 extraire l'eau, (notamment l'eau générée au cours de la réaction) et le ramener à sa composition initiale.

20 31°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 21 à 30, 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.

RENDICATIONS MODIFIEES

(reçues par le Bureau international le 29 décembre 1980 (29.12.80))

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 dans un premier réacteur, l'hydrolyse des pentosanes contenus dans les matières végétales, en présence d'un acide fort concentré, à la pression atmosphérique ou à son voisinage, à une température de l'ordre de 20 à 70°C, pour obtenir une solution de pentoses qui est déshydratée au cours d'une deuxième étape, dans un deuxième réacteur, par action de la vapeur à une pression de 1 à 2 bars absolus environ et à une température inférieure ou égale à 110°C, en milieu acide concentré, pour donner du furfural.

2°) Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fort concentré en présence duquel est réalisée l'hydrolyse des matières végétales, est un acide volatil.

3°) Procédé selon la Revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort concentré volatil mis en oeuvre est de l'acide chlorhydrique 5 à 6N, à 20 % en poids de concentration azéotrope.

4°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrolyse des matières végétales par un acide fort concentré, est réalisée en l'espace de 1 à 2 heures.

5°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le temps de contact entre les matières végétales et l'acide 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, et notamment du glucose, qui sont récupérés par tous moyens appropriés.

6°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le processus d'hydrolyse est accéléré en soumettant le milieu réactionnel à agitation.

7°) Procédé selon la Revendication 6, 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 fort concentré.

5 8°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 7, 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 110°C environ.

10 9°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 8, 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 10°) Procédé selon la Revendication 9, caractérisé en ce que la solution de pentoses à déshydrater et la vapeur de déshydratation sont introduites en continu dans l'étape de déshydratation.

20 11°) Procédé selon les Revendications 9 et 10, caractérisé en ce que la solution de pentoses à déshydrater est admise en tête du réacteur d'où elle s'écoule par gravité, alors que la vapeur circule à contre-courant à partir du fond du réacteur, permettant ainsi une extraction rapide en continu du furfural formé, et évitant, par suite, toute réaction de résinification de ce dernier.

25 12°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la vapeur de déshydratation introduite dans l'étape de déshydratation, est obtenue par combustion et gazéification des résidus végétaux issus de l'étape d'hydrolyse.

30 13°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la vapeur de déshydratation introduite dans l'étape de déshydratation est obtenue par vaporisation d'une partie de la solution de pentoses introduite dans l'étape de déshydratation.

35 14°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la solution de pentoses à déshydrater est additionnée d'un agent antimoussant appro-



prié.

15°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 14, caractérisé en ce que, à la fin de l'étape de déshydratation l'acide concentré est récupéré par simple décantation, pour être recyclé dans l'étape d'hydrolyse.

16°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'acide récupéré à la fin de l'étape de déshydratation est soumis, préalablement à son recyclage, à un processus de distillation pour le ramener à sa composition azéotrope de 20 % en poids.

17°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 11 et 13 à 16, 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.

18°) Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le furfural obtenu est soumis à un processus de purification approprié, pour obtenir du furfural pur.

19°) Procédé selon la Revendication 18 caractérisé en ce que le furfural obtenu à l'issue de l'étape de déshydratation est purifié par distillation, par application d'un vide de l'ordre de 0,1 à 0,3 bar absolu, à une température pouvant atteindre 100°-110°C.

20°) Appareillage pour la production de furfural en mettant en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 19, 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 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 température de l'ordre de 100 à 110°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 5 un condenseur et un décanteur d'où le furfural est envoyé par des moyens appropriés à un réservoir de stockage.

21°) Appareillage selon la Revendication 20, caractérisé en ce qu'au moins un premier réacteur est associé à des moyens d'agitation du mélange réactionnel qu'il con- 10 tient et qui est essentiellement constitué par les matières végétales et l'acide fort concentré.

22°) Appareillage selon la Revendication 21, caractérisé en ce que les moyens d'agitation susdits sont essentiellement constitués par des moyens de recirculation 15 de la solution acide de pentoses, qui recyclent cette dernière dans au moins un premier réacteur.

23°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 20 à 22, caractérisé en ce que le(s) deuxième(s) réacteur(s) est (ou sont) rempli(s) d'un garnis- 20 sage pour améliorer la distribution et le contact des réactifs dans le(s) dit(s) deuxième(s) réacteur(s).

24°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 20 à 23, caractérisé en ce que le(s) deuxième(s) réacteur(s) est (ou sont) entouré(s) de moyens de ré- 25 chauffage dudit (ou desdits) réacteur(s) tels que serpents de réchauffage à la vapeur.

25°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 20 à 24, caractérisé en ce que l'eau condensée récupérée à la sortie du condenseur et du décanteur est 30 envoyée à un bouilleur ou analogue, d'où elle est recyclée, après vaporisation, dans la conduite d'introduction de vapeur d'eau dans au moins un deuxième réacteur.

26°) Appareillage selon la Revendication 25, caractérisé en ce que le bouilleur ou analogue est, de préférence, un bouilleur fonctionnant en thermo-siphon. 35

27°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 20 à 26, caractérisé en ce qu'il comporte, en ou-



tre, 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.

5 28°) Appareillage selon la Revendication 27, caractérisé en ce que l'installation de purification susdite comprend une colonne de distillation mise sous vide de l'ordre de 0,1 à 0,3 bar et maintenue à une température pouvant atteindre 100 à 110°C.

10 29°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 20 à 28, caractérisé en ce que l'acide de déshydratation évacué du ou des deuxième(s) réacteur(s) est envoyé, préalablement à son recyclage dans au moins un premier réacteur, dans une colonne de distillation pour en
15 extraire l'eau, (notamment l'eau générée au cours de la réaction) et le ramener à sa composition initiale.

 30°) Appareillage selon l'une quelconque des Revendications 20 à 29, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, un condenseur-évaporateur dans lequel les sucres,
20 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.

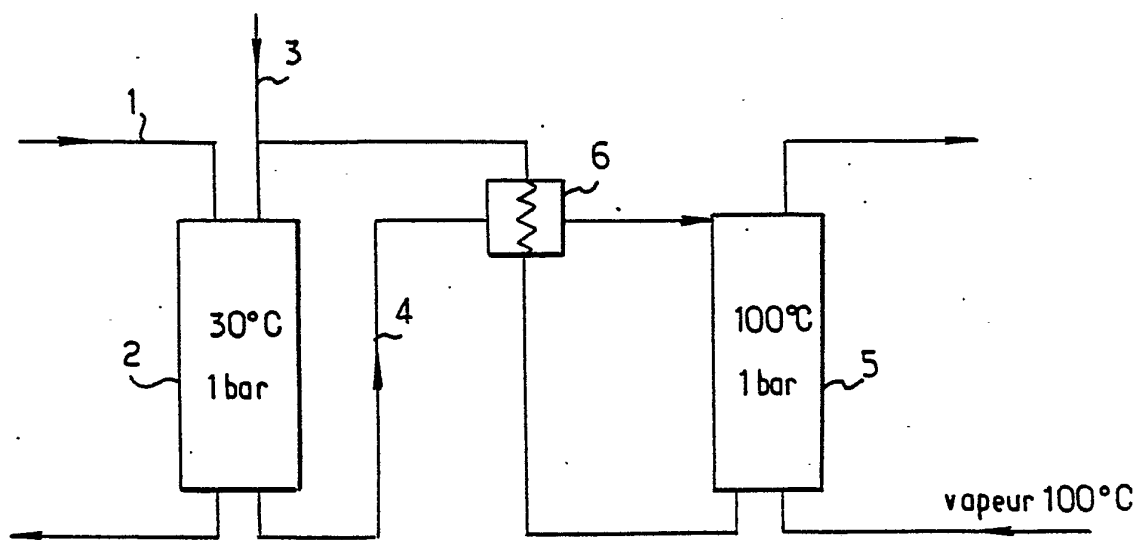


NOTE DE L'EDITEUR

Les revendications modifiées n'ont pas été présentées conformément à l'instruction administrative 205.

Les revendications originales 1 à 31 sont annulées , les revendications modifiées 1 à 30 sont ,donc nouvelles.

Fig. 1



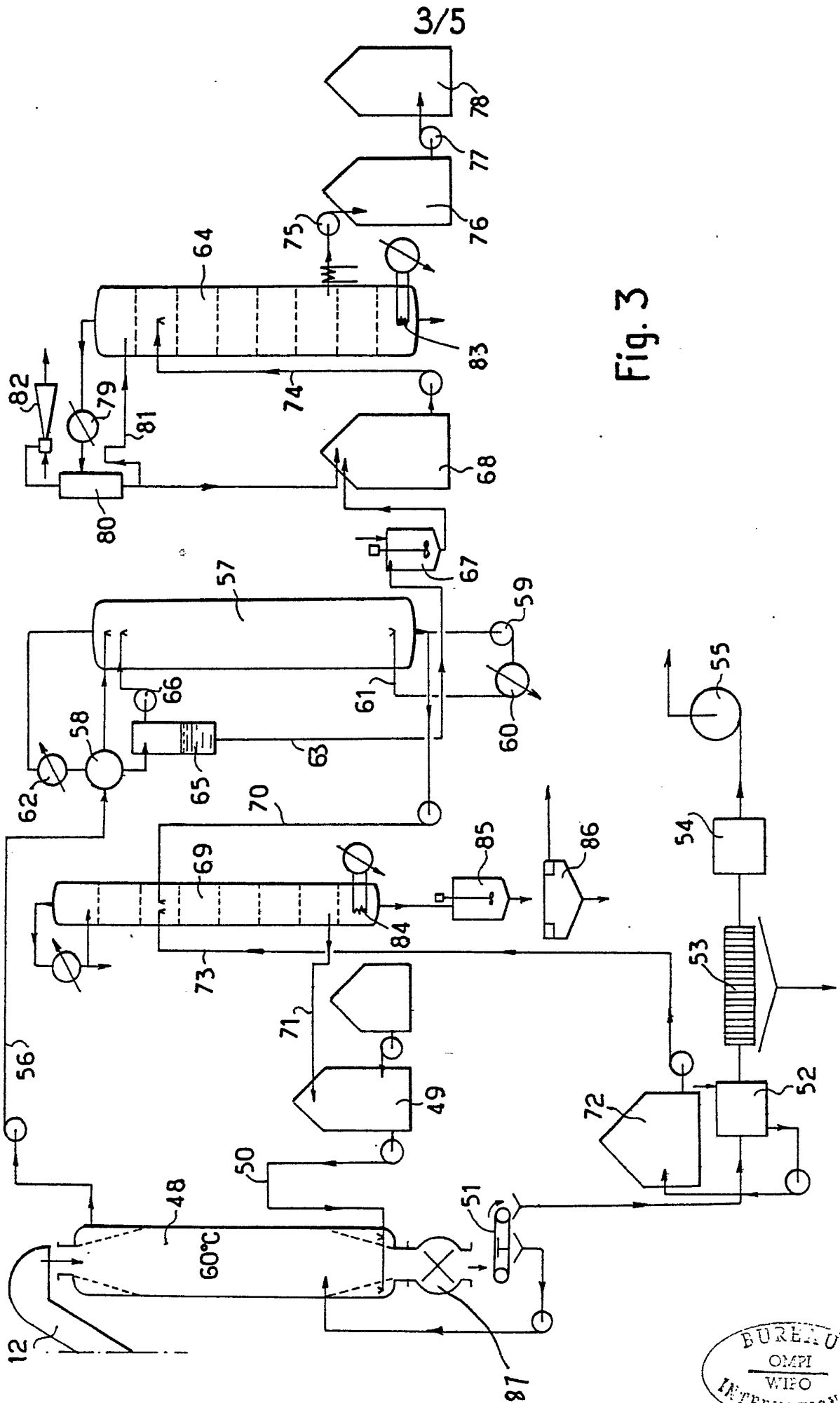
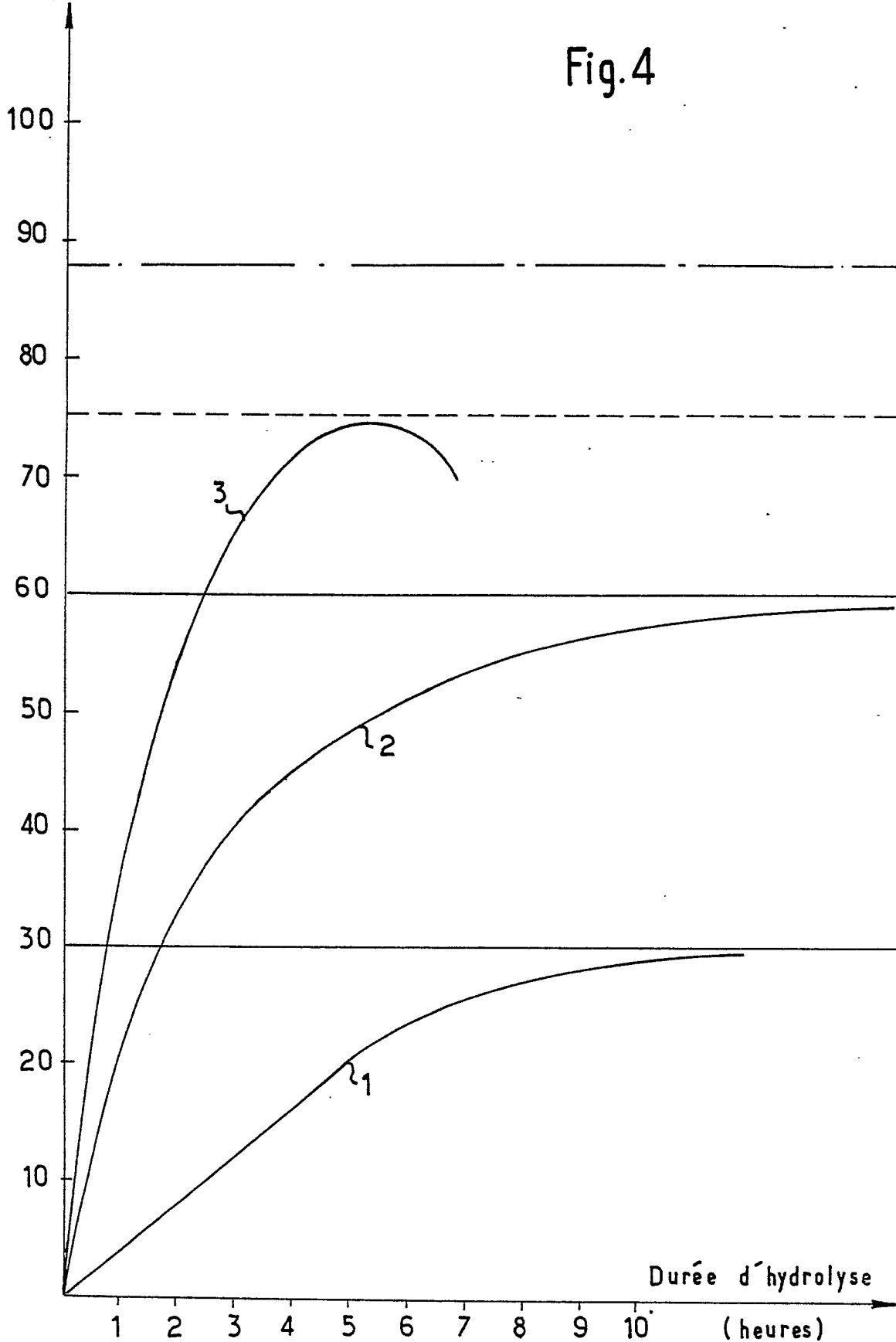


Fig. 3

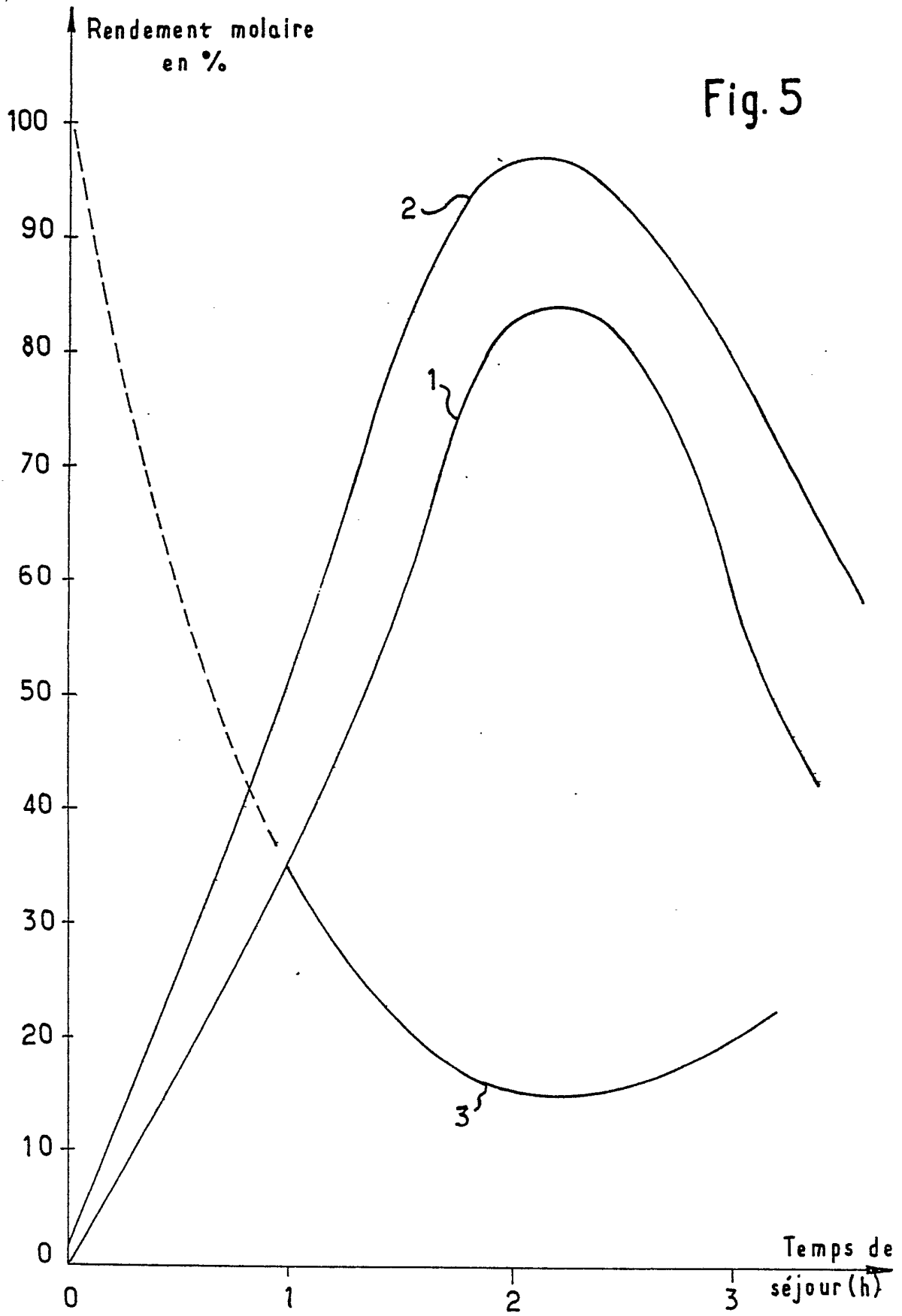


Concentration en pentoses
g/l

Fig.4



5/5



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 80/00128

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ³		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
Int.Cl. ³ C 07 D 307/50; C 13 K 13/00		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁴		
Système de classification	Symboles de classification	
Int.Cl. ³	C 07 D 307/50; C 13 K 13/00	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁴		
Catégorie ⁶	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹⁷	N° des revendications visées ¹⁸
X	DE, C, 719704, publié le 15 avril 1942 voir l'ensemble du brevet, Henkel & Cie	1, 2, 10-12, 16, 19, 21, 28
X	DE, C, 740602, publié le 1er novembre 1943 voir l'ensemble du brevet, Chemische Fabrik Löwenberg Dr. Warth & Co.	1-31
	FR, A, 720424, publié le 19 février 1932 voir l'ensemble du brevet, G.H. Blom- qvist et B.S. Groth	1, 2, 19-21, 28, 29
	FR, A, 1024196, publié le 30 mars 1953 voir l'ensemble du brevet, J. Elian et M. Lepingle	1-7, 15, 21- 23
	GB, A, 922685, publié le 3 avril 1963 voir l'ensemble du brevet, Ledoga S.p.A.	1, 3-5
<p>¹⁵ Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document cité pour raison spéciale autre que celles qui sont mentionnées dans les autres catégories</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international mais à la date de priorité revendiquée ou après celle-ci</p> <p>« T » document ultérieur publié à la date de dépôt international ou à la date de priorité, ou après, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée ²	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale ²	
19 septembre 1980	26 septembre 1980	
Administration chargée de la recherche internationale ¹	Signature du fonctionnaire autorisé ²	
Office Européen des Brevets	G.L.M. Kruidenberg	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR80/00128

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl. ³ C 07 D 307/50; C 13 K 13/00				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁴				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl. ³	C 07 D 307/50; C 13 K 13/00			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴				
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸		
X	DE, C, 719704, published on 15 April 1942, see the whole document, Henkel & Cie	1,2,10-12, 16,19,21,28		
X	DE, C, 740602, published on 1st November 1943, see the whole document, Chemische Fabrik Löwenberg Dr. Warth & Co.	1-31		
	FR, A, 720424, published on 19 February 1932, see the whole document, G.H. Blomqvist and B.S' Groth	1,2,19-21, 28,29		
	FR, A, 1024196, published on 30 March 1953, see the whole document, J. Elian et M.Lepingle	1-7,15,21-23		
	GB, A, 922685, published on 3 April 1963, see the whole document, Ledoga S.p.A.	1,3-5		
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p>	<p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>
<p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p>	<p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²			
19 September 1980 (19.09.80)	26 September 1980 (26.09.80)			
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰			
European Patent Office				