

230
234

17

G. NATTA, E. BEATI, M. PEGORARO, G. GUGLIELMI

Ricerche sul ricupero dell'acido acetico sottoprodotto dell'estrazione del furfurolo da materiali vegetali

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,"

ANNO XXXVIII - GENNAIO 1956 - Pag. 6

**SOC. AN. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3**

G. NATTA, E. BEATI, M. PEGORARO, G. GUGLIELMI

Ricerche sul ricupero dell'acido acetico sottoprodotto dell'estrazione del furfurolo da materiali vegetali

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,,

ANNO XXXVIII - GENNAIO 1956 - Pag. 6

SOC. AN. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, E. BEATI (*), M. PEGORARO, G. GUGLIELMI

Ricerche sul recupero dell'acido acetico sottoprodotto dell'estrazione del furfurolo da materiali vegetali

Gli autori prendono in esame la possibilità di recupero dell'acido acetico, sottoprodotto della produzione di furfurolo da materiali pentosanici, presente normalmente in soluzione diluitissima nelle condense dei vapori usati per l'estrazione, e descrivono delle prove fatte in laboratorio per dimostrare l'applicabilità di un nuovo ciclo operativo continuo che consente di arricchire in acido acetico i liquidi condensati. Tale risultato è ottenuto mediante evaporazione continua delle condense dei vapori usati per l'estrazione del furfurolo liberate da quest'ultimo e loro riciclo attraverso il flusso continuo dei materiali pentosanici trattati.

Tale metodo ha permesso in prove di laboratorio, senza sensibilmente modificare la resa in furfurolo ed in acido acetico ed il consumo di vapore, di giungere a concentrazioni del 10-13% di acido acetico, tale da consentire l'applicazione dei metodi noti di concentrazione dell'acido acetico mediante estrazione con solventi.

Introduzione.

Vengono riportati in questa pubblicazione alcuni risultati di ricerche effettuate già alcuni anni or sono presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano per il recupero dell'acido acetico, sottoprodotto dell'estrazione del furfurolo da materiali vegetali contenenti pentosani.

Tale recupero, che non era stato sinora risolto industrialmente, viene generalmente considerato non realizzabile in modo economicamente interessante. Infatti, a causa dell'elevata quantità di vapor d'acqua necessaria per l'estrazione del furfurolo, compresa a seconda dei processi usati e dei materiali trattati da 2 a 3 volte il peso della materia prima pentosanica, la concentrazione dell'acido acetico nelle soluzioni, ottenute dalla condensazione di tale vapore risulta in generale molto bassa (1÷2%) e quindi non sufficiente per consentire una estrazione economica coi comuni procedimenti.

Sebbene in forte diluizione, i quantitativi di acido acetico presenti non sono trascurabili e possono rappresentare il 30-110% in peso del furfurolo prodotto a seconda dei materiali trattati.

Tale acido acetico rimane in parte trattenuto in fase liquida dal materiale esausto, qualora quest'ultimo venga scaricato dalle autoclavi di reazione ancora bagnato, e in parte si ritrova nelle condense del vapore impiegato per l'estrazione del furfurolo.

Nel caso che si impieghi il processo continuo già descritto su questa rivista (1), che usa come catalizzatore l'acido cloridrico, tutto l'acido acetico si ritrova nelle acque di condensa, poichè il materiale esausto viene scaricato allo stato secco e perciò esente da acidi volatili come l'acetico. Dopo distillazione del furfurolo l'acido acetico rimane nelle acque madri in uno stato di grande diluizione.

(*) Il dott. BEATI ha collaborato alle ricerche effettuate prima del 1950.

Prima di descrivere le nostre ricerche sullo studio di un nuovo metodo per il recupero dell'acido acetico da tali soluzioni diluite, premettiamo alcuni dati (tabella 1) da noi raccolti sulle quantità e concentrazioni medie di acido acetico presenti nelle condense provenienti dall'estrazione del furfurolo da materiali diversi, trattati secondo il processo continuo da noi studiato.

TABELLA 1

Materiale trattato	Furfurolo estraibile secondo A.O.A.C. % sul secco	Rese in furfurolo ottenute in prove continue % sul secco	Acido acetico estratto % sul secco (*)	Conc. dell'acido acetico nelle condense g/100 cm ³ (*)
tutoli di granturco	20,7	12-16	5,1	1,4
gusci di semi di girasole	17,8	11-13	7,7	2,3
bagasse (isola di Cuba)	17,5	10-12	6,4	1,7
bagasse (impero inglese)	13,45	9-10	5,7	1,9
pula di frumento	16,45	9-10	3,9	1,4
paglia di lino (Francia) (°)	14	10-13	7,4	2,2
sansa d'oliva (Sicilia)	14,35	6-7,5	4,6	1,5
gusci di mandorle	14,7	10-11	7,7	2,3
lolla di riso	12,4	8-10	3,5	0,67
legno di castagno (detannizzato)	9,2	6-7	7,1	2,1

(°) Esperienze eseguite dal dott. ANDREOLI.

(*) Valori medi di più prove.

In tale tabella sono riportati pure i valori delle rese teoriche in furfurolo dei vari materiali e taluni valori medi delle rese pratiche in furfurolo che dipendono

dal tipo del materiale trattato e in modo notevole dalle condizioni di esercizio. Esse possono raggiungere il 70-85% del teorico con materiali aventi elevata superficie specifica (paglia di lino, lolla di riso, bagasse, trucioli di legno, ecc) ma risultano più basse con materiali compatti o poco permeabili (sansa di olive).

Le rese in acido acetico appaiono meno variabili con il variare delle condizioni di esercizio. I dati riportati rappresentano i valori medi di decine di prove diverse per ogni singolo materiale.

Precedenti ricerche, condotte da vari autori allo scopo di chiarire il meccanismo delle reazioni secondo le quali hanno origine i prodotti derivati dalla decomposizione delle sostanze vegetali, avevano permesso di stabilire che tra i fondamentali costituenti dei materiali vegetali (cellulosa, emicellulosa, lignina, ecc.) la principale sorgente dell'acido acetico è l'emicellulosa che contiene numerosi gruppi acetilici (2), sia nel caso che abbiano luogo prevalentemente fenomeni d'idrolisi, sia nel caso che abbiano invece luogo prevalentemente processi di decomposizione termica (3).

E' anche noto che i legni duri, notoriamente più ricchi in pentosani dei legni teneri, forniscono sia per idrolisi che per distillazione secca maggiori quantità di acido acetico.

HEUSER e BROTZ (4) dimostrarono inoltre che i pentosani isolati dal legno danno, a distillazione distruttiva, il 36% di acido acetico.

Nel caso del processo da noi studiato, la quantità di acido acetico prodotto è in genere superiore a quello che potrebbe derivare da quella parte di pentosani che non si è trasformata in furfurolo. Ad es. nel caso della paglia di lino per la quale si sono ottenute rese pratiche in furfurolo dell'11-13% sul peso del materiale secco trattato (corrispondente al 18,2-22,2% di pentosani) rispetto al 14% di furfurolo estraibile (corrispondente al 24% di pentosani) si è osservato una produzione di acido acetico del 7,5% sul materiale secco. Si deve ritenere che nel processo da noi studiato nel quale si verificano fenomeni idrolitici (nella parte del reattore occupata dal materiale bagnato) e fenomeni di decomposizione termica (prevalentemente nella zona inferiore del reattore) la sorgente principale dell'acido acetico sia costituita dalle emicellulose.

Applicabilità dei metodi ordinari di ricupero dell'acido acetico alle soluzioni diluite.

Per lo studio del ricupero dell'acido acetico si è supposto di avere prima eliminato l'acido cloridrico dalla fase vapore.

Usando il procedimento da noi elaborato (5) si può avere già nell'apparecchio di estrazione un abbattimento praticamente completo dell'acido cloridrico per opera del materiale freddo ed impregnato di acqua che percorre l'estrattore in contro corrente coi vapori acidi. Le eventuali tracce di acido cloridrico ancora presenti possono facilmente essere eliminate per neutralizzazione selettiva (ad es. con soluzioni di acetato di calcio).

Prima di esaminare un nuovo ciclo operativo che consente di elevare la concentrazione in acido acetico della condensa, accenniamo ai metodi classici impiegabili per la separazione dell'acido acetico dall'acqua.

Essi non risultano economicamente applicabili alle soluzioni molto diluite per le seguenti ragioni:

1) La rettifica, dopo eliminazione per distillazione azeotropica del furfurolo, risulta oltremodo onerosa a causa del noto avvicinamento alla diagonale che presenta la curva di equilibrio liquido/vapore del sistema binario $H_2O - CH_3COOH$ nel campo delle alte concentrazioni d'acqua (6).

2) L'estrazione con solventi dell'acido acetico dalla sopra descritta soluzione risulta pure onerosa a causa dell'alto rapporto solvente/acido acetico necessario.

3) L'abbattimento dell'acido acetico in fase vapore, cioè prima della condensazione dei vapori d'estrazione, mediante reazione con una sostanza avente carattere basico, è un processo il cui costo è entro certi limiti indipendente dalla concentrazione dell'acido acetico, e dipendente solo dalla quantità assoluta di esso. Poteva perciò apparire adatto al nostro caso.

Tra le sostanze aventi carattere alcalino da noi provate in laboratorio si dovettero scartare tutte quelle ad alta basicità (ad es. la calce spenta) perchè esse causano notevoli perdite di furfurolo dovute a reazioni di polimerizzazione e condensazione. Il carbonato di calcio, sostanza debolmente alcalina, appare invece soddisfacente sia dal punto di vista della stabilità del furfurolo che da quello della efficienza neutralizzante.

Esperienze di carattere orientativo sono state da noi eseguite facendo gorgogliare una corrente d'aria la cui portata veniva misurata a mezzo di un contatore, in una soluzione acquosa a titolo noto in acido acetico (3-4%).

I vapori avviati in una colonnina cilindrica a sezione circolare tenuta in bagno termostatico a 100 °C, avente l'altezza di 25 cm, la sezione di 12,6 cm² e riempita di pezzi di marmo aventi ciascuno dimensione media di 0,54 cm³, venivano poi condensati. I risultati ottenuti dimostrano che per portate spaziali di aria di 30 l/h.litro riempimento il rapporto tra l'acido acetico neutralizzato e quello inizialmente presente in fase vapore è molto elevato e risulta compreso fra il 90-95% per concentrazioni dell'acido acetico comprese tra 0,06 e 0,12 g/litro di gas.

Tali esperienze, pur essendo state condotte in presenza di un eccesso di gas inerte e quindi in condizioni diverse da quelle realizzabili in pratica, forniscono un indice sulla possibilità di effettuare facilmente la neutralizzazione con carbonato di calcio dell'acido acetico in fase vapore.

Sebbene tale metodo appaia tecnicamente efficace, esso risulta oggi antieconomico a causa del basso valore della soluzione di acetato di calcio e del costo di separazione dell'acido acetico per spostamento con acido solforico, tenuto conto dei bassi costi dell'acido acetico di sintesi.

Tra i metodi esaminati solo quello per estrazione con solventi può risultare economicamente applicabile nel caso però che si possano trattare soluzioni più concentrate di acido acetico (ad es. dell'ordine di grandezza del 10%).

Ciclo operativo che consente di aumentare la concentrazione dell'acido acetico nelle acque di scarico (5).

Il ciclo operativo qui esaminato è descritto dettagliatamente nel *brevetto italiano* n. 502590 (5). Si fonda sul principio che il vapore occorrente per l'estrazione del furfurolo non è costituito da solo vapore acqueo, ma risulta acido per acido acetico, perchè viene ottenuto per rievaporazione delle acque acide che si scaricano dalla base della colonna di distillazione del furfurolo. Il riciclo dei vapori attraverso la colonna di estrazione del furfurolo, che è alimentata e scaricata in modo continuo dal materiale pentosanico, può portare ad un arricchimento notevole in acido acetico delle condense se il ciclo operativo è effettuato in modo tale da:

- 1) scaricare materiale secco;
- 2) introdurre materiale non eccessivamente bagnato;
- 3) chiudere il bilancio dell'acqua introdotta col materiale più quella formata, attraverso l'eliminazione di una parte dell'acqua in testa alla colonna di distillazione azeotropica del furfurolo e della restante parte sotto forma di soluzione acetica esente di furfurolo.

Un semplice bilancio materiale permette di stabilire come valore limite della concentrazione dell'acido acetico raggiungibile in un ciclo chiuso uguale a quello da noi realizzato in laboratorio (fig. 1) in assenza di perdite e in condizioni di regime, la seguente espressione:

$$c = \frac{\eta S}{\eta S + U + R + I - E}$$

in cui

S = peso del materiale secco introdotto nel reattore

η = resa di acido acetico calcolata sul materiale secco introdotto

U = peso di acqua associata al materiale entrante (come umidità)

R = peso di acqua e di altri prodotti di reazione diversi dall'acido acetico, non allontanati dalla testa della colonna di distillazione

I = peso di liquido di impregnazione

E = peso di acqua eliminata dal ciclo col furfurolo dalla testa della colonna di distillazione.

Allo scopo di esaminare dal punto di vista chimico l'applicabilità di tale ciclo sono state effettuate prove di laboratorio per

- 1) esaminare l'influenza dell'acido acetico preesistente sulla resa in acido acetico ed in furfurolo;
- 2) esaminare le possibilità pratiche di arricchimento della condensa in acido acetico.

E' stata così da noi realizzata un'apparecchiatura di laboratorio (fig. 1) che consentiva di effettuare un ciclo operativo che presenta caratteristiche poco dissimili da quelle di un ciclo veramente continuo.

L'apparecchiatura (completamente in vetro) da noi allestita consisteva essenzialmente di un reattore in vetro pyrex (I) (diametro = 60 mm: h = 2200), di una colonna di distillazione a riempimento Raschig (II) (d = 50 mm: h = 2000 circa), di un recipiente di misura del liquido di riciclo (III), di un evaporatore (IV) e di due surriscaldatori in serie (V) e (VI), quest'ultimo situato nell'interno del reattore, immediatamente sopra il dispositivo di chiusura.

Le connessioni vennero realizzate per lo più per mezzo di giunti smerigliati conici o sferici.

Il riscaldamento delle soluzioni e degli schermi termici venne regolato elettricamente.

Per ragioni di semplicità il caricamento e lo scarico del materiale pentosanico erano intermittenti, ma la marcia veniva realizzata in modo da avvicinarsi a condizioni continue, dato che in genere si caricava un quantitativo medio orario di 100 g circa di materiale e si scaricava il corrispondente quantitativo di materiale esausto, mentre la capacità della colonna, espressa in grammi di materiale, era molto più alta e dipendeva dal peso specifico del materiale trattato: ad es. nel caso della lolla del riso era di 600 g circa. Brevi interruzioni dell'al-

imentazione del vapore erano necessarie durante tali operazioni intermittenti di carico e scarico parziali. Il materiale riempiva la maggior parte della colonna di reazione impegnandone la frazione compresa tra la chiusura superiore ed un sostegno inferiore realizzato con una raggera di robusti pioli di rame argentato fissati a sbalzo sull'estremo inferiore di un'asta cilindrica cava portacoppia, a fondo cieco, pure di rame argentato che correndo lungo l'asse della colonna passava attraverso il dispositivo di chiusura superiore ed era sospesa ad un sostegno non solidale con la colonna. L'asta reggeva saldati a sbalzo tra l'estremità inferiore e la chiusura superiore coppie di pioli di rame ruotate l'uno rispetto all'altra di 90°, destinate a facilitare la discesa del materiale.

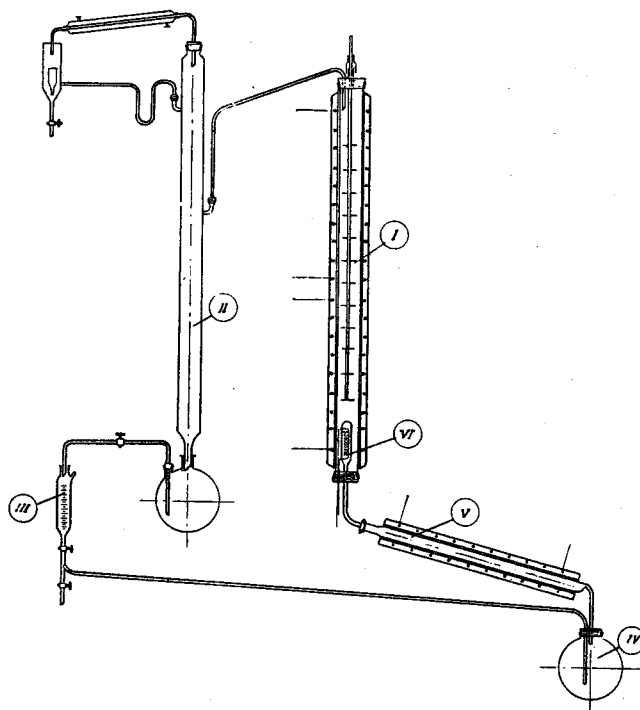


Fig. 1 - Apparecchiatura usata nelle prove.

I - Reattore; II - Colonna di distillazione; III - Misuratore di portata del riciclo; IV - Evaporatore; V - Surriscaldatore; VI - Surriscaldatore.

Il caricamento veniva effettuato alzando il dispositivo di chiusura superiore di gomma, che poteva scorrere sull'asta agevolmente, per quanto a perfetta tenuta.

Lo scarico veniva effettuato togliendo il dispositivo di chiusura inferiore dopo che la camera compresa tra la raggera ed il fondo era stata occupata dal materiale esausto, scaricatosi mediante cauti movimenti rotatori e traslatori dell'asta di rame.

Il vapore surriscaldato (circa 200-300 g/h) dopo di aver subito un desurriscaldamento completo, per avere essiccato lo strato di fondo del materiale, saliva unitamente al liquido evaporato, in controcorrente al materiale pentosanico che veniva introdotto impregnato in genere con piccole quantità di HCl (2-4% sul materiale introdotto) in soluzione acquosa. La condensazione parziale del vapore dovuta al materiale freddo introdotto, unita al liquido originario d'impregnazione, fornisce il riflusso necessario alla rettifica e all'abbattimento del catalizzatore. Tale criterio venne già esaurientemente illustrato (1) e costituisce, come è noto, il fondamento del processo.

I prodotti di reazione ed il resto dei vapori venivano sottoposti a rettifica nella colonna adiacente di distillazione, alimentata, in fase vapore, a circa 2/3 della sua altezza per garantire un ottimo esaurimento del furfurolo. Il riflusso era fornito dallo strato leggero acquoso povero in furfurolo risultante dalla smiscelazione del condensato. Il furfurolo, l'acqua ad esso associata nello strato pesante, i prodotti bassobollenti (teste) ed i gas permanenti originatisi nelle reazioni di decomposizione del materiale vegetale, venivano allontanati dalla testa della colonna e sottratti al ciclo.

Operando in tali condizioni non si riscontrò mai presenza di acidità inorganica nel condensato presente nel decantatore. L'acido acetico, le piccole quantità di cloridrico presente, e la maggior parte dell'acqua venivano invece raccolti in fase liquida nel pallone di fondo e avviati in modo discontinuo, ma ad intervalli regolari di circa 20', nell'evaporatore principale attraverso il recipiente graduato di misura. Da quest'ultimo venivano effettuati saltuariamente gli spurghi in modo da eliminare dal sistema la quantità di soluzione acquosa acida corrispondente all'aumento delle quantità di liquido inizialmente in ciclo. La soluzione acida allontanata dal ciclo veniva analizzata: veniva così determinata la quantità di acido cloridrico presente e l'acidità organica complessiva che veniva attribuita all'acido acetico.

Numerose esperienze da noi effettuate secondo il processo ora descritto, usando come materiale di partenza lolla di riso, sansa, paglia di lino e gusci di mandorle, dimostrano la possibilità di arricchire in acido acetico le soluzioni circolanti. La tabella 2 fornisce i risultati

ottenuti trattando col metodo del riciclo i gusci di mandorle macinati e impregnati con le quantità di acido cloridrico ivi riportate, in prove effettuate in più giorni successivi (con interruzioni notturne e domenicali).

A scopo di confronto nella tabella 3 vengono dati i risultati ottenuti trattando lo stesso materiale nella medesima apparecchiatura, a condizioni di regime raggiunte, ma alimentando il reattore con vapore d'acqua puro, cioè senza riciclo. Le prove furono anch'esse effettuate in giorni successivi.

Dall'esame dei risultati appare evidente che a parità di condizioni di impregnazione del materiale di partenza è praticamente indifferente, ai fini del raggiungimento di elevate rese in furfurolo, operare con o senza riciclo. La idrolisi è catalizzata praticamente solo dall'acido cloridrico. Infatti l'acido acetico ha un'azione catalitica praticamente nulla, a pressione ordinaria, come risulta da prove di estrazione da noi effettuate in laboratorio su lolla di riso, usando le modalità dell'A.O.A.C. ma sostituendo alla soluzione di HCl , una soluzione di CH_3COOH a concentrazione uguale a quella praticamente ottenibile nel processo da noi studiato (12%).

Per quanto riguarda l'acido acetico, il vantaggio del suo ottenimento, col sistema della ricircolazione, a concentrazioni del 10-13%, compensa certamente lo svantaggio della minore resa complessiva. E' da tenere conto che l'abbassamento apparente della resa può es-

TABELLA 2

Materiale trattato: gusci di mandorle macinati.

Caratteristiche: umidità 9,4% - furfurolo estraibile secondo A.O.A.C. 14,7% sul secco - peso specifico apparente 0,44 kg/dm³.

Prova n.	Giorni di operazione	condiz. di impregnaz. % in peso di HCl sul peso dei gusci trattati	% furf. estr. sul secco	condense evap. per kg gusci secchi litri	conc. media CH_3COOH nei prelievi g/100 cm ³
1	1°	2% HCl in sol. acq. al 20%	4,15	0,53	10,2
	2°	»	8,5	2,98	10,4
	3°	»	9,05	3,44	10,8
	4°	»	7,86	3,15	11,2
	5°	»	8,0	1,66	12,5
Acido acetico prodotto durante la prova 6,3% sul secco					
2	1°	2% HCl in sol. acq. al 20%	5,56	1,46	8,7
	2°	»	8,15	3,6	10,4
	3°	»	7,38	2,46	13,1
	4°	»	8,6	3,15	12,2
	5°	»	11,0	6,8	11,8
	6°	»	8,65	4,18	12,3
	7°	»	8,1	3,5	12,9
	8°	»	8,22	2,94	11,2
Acido acetico prodotto: 5,91% sul secco					
3	1°	4% HCl in sol. acq. al 25%	7,85	1,5	7,6
	2°	»	10,5	1,66	8,2
	3°	»	10,0	2,75	9,95
	4°	»	11,3	2,75	10,6
	5°	»	10,2	2,84	10,3
	6°	»	9,2	2,44	11,5
	7°	»	9,8	3,22	12,8
	8°	»	8,55	2,3	12,9
Acido acetico prodotto: 5,14% sul secco					

TABELLA 3

Materiale trattato: gusci di mandorle macinati.

Caratteristiche: umidità 9,4% - furfurolo estraibile secondo A.O.A.C. 14,7% - peso specifico apparente 0,44 kg/dm³.

% in peso di HCl sul peso del materiale trattato	% furfurolo estratto sul secco	conden- se/kg gu- sci secchi litri	% acido acetico e- stratto sul secco	concentraz. acido acetico gr/100 cm ³
4% HCl in sol. acq. al 25%	8,0	2,2	6,62	3,01
»	8,1	2,43	5	2,05
»	10,7	2,67	7,36	2,76
»	11,0	2,73	8,2	3,00
»	11,3	3,1	8,4	2,72
»	9,2	2,49	7,8	3,14
»	9,9	2,72	7,5	2,76

sere dovuto alle maggiori perdite fisiche che si riscontrano nell'apparecchio di laboratorio e che sono dovute al modo intermittente con cui viene condotto. Infatti durante le aperture del dispositivo di chiusura del reattore, effettuate a caldo, si hanno perdite in acido acetico tanto maggiori quanto maggiori sono le sue concentrazioni nei vapori.

L'iniziale incremento delle rese in furfurolo che si osserva col progredire delle singole prove nel tempo, è giustificato dal fatto che l'acido cloridrico, continuamente immesso col materiale, impiega un certo tempo prima di raggiungere quella distribuzione in colonna a cui corrispondono le maggiori rese.

La fig. 2 illustra le concentrazioni in peso dell'acido acetico e cloridrico nel reflusso, raggiunte nelle successive zone della colonna occupata dal materiale trattato. Per ottenere tale diagramma, le varie frazioni del materiale pentosanico trattato (nel caso qui illustrato, lolla di riso) vennero separate ed esaminate dopo fermata e raffreddamento della colonna; si fece per ciascuna frazione la determinazione dell'umidità, dell'acido acetico, dell'acido cloridrico e si calcolarono così le concentrazioni raggiunte nella fase liquida impregnante le singole frazioni ponderali. Tali frazioni ponderali sono all'incirca proporzionali al volume occupato e quindi all'altezza di colonna impregnata da ciascuna frazione.

La distribuzione delle concentrazioni, segnata in fig. 2, ha importanza puramente qualitativa, poiché le analisi sono state effettuate dopo fermata della mar-

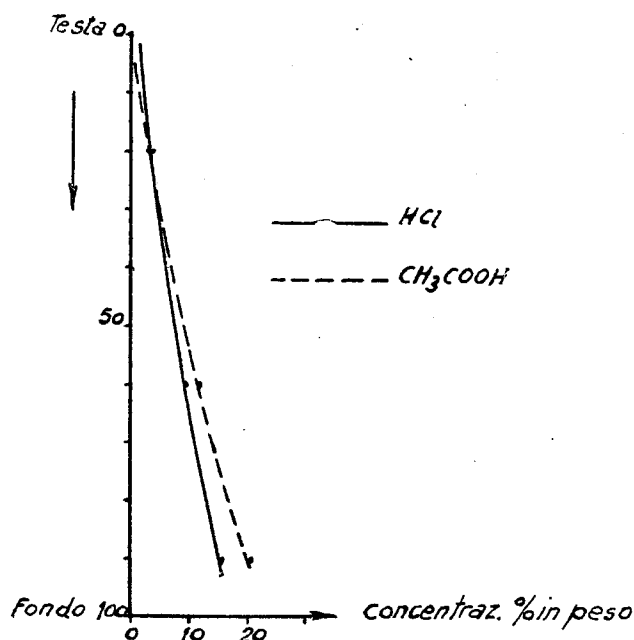


Fig. 2 - Concentrazione dell'acido cloridrico e acetico nella fase liquida impregnante il materiale nelle diverse zone del reattore.

cia continua e raffreddamento dell'apparecchiatura, ma è sufficiente a dimostrare che anche in presenza di quantità relativamente elevate di acido acetico, si tende nella marcia continua a raggiungere un regime stazionario con elevato gradiente della concentrazione di entrambi gli acidi, cloridrico e acetico, positivo verso il basso, prima di raggiungere la zona di completo essiccamento.

Istituto di chimica industriale del Politecnico, Milano, settembre 1955.

G. NATTA, E. BEATI, M. PEGORARO, G. GUGLIELM

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. NATTA - E. BEATI, *La Chimica e l'Industria* 33, 63 (1951).
- 2) R. M. MITCHELL - G. J. RITTER, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1958 (1940).
- 3) F. FISCHER - H. TROPSCH, *Ber.* 56 B, 2418 (1923).
- 4) HEUSER - BROTZ, *Papier Fabrik* 23, 69 (1925).
- 5) G. NATTA, *Brevetto italiano* 502.590 del 29-VII.1953 (concesso il 30-XI-1954).
- 6) R. GELMONT - D. F. OTHMER, *Ing. Eng. Chem.* 36, 1061 (1944).

G. NATTA, E. BEATI, M. PEGORARO, G. GUGLIELMI: Recherches sur la récupération de l'acide acétique, un sousproduit de l'extraction du furfurool des matériaux végétaux.

Les AA. prennent en considération la possibilité de récupération de l'acide acétique, un sousproduit de la production de furfurool en partant de matériaux pentosaniques, présent normalment en solution très diluée dans les condensats de vapeurs employés pour l'extraction. Ils décrivent quelques essais de laboratoire faits pour démontrer la possibilité d'application d'un nouveau cycle d'opération continu qui permet l'enrichissement en acide acétique des liquides condensés. On obtient ce résultat au moyen de l'évaporation continue des condensats de vapeurs employés pour l'extraction du furfurool libérés de ce dernier et de leur recyclation à travers le flux continu des matériaux pentosaniques traités.

Cette méthode a permis au cours d'essais de laboratoire, sans modifier remarquablement le rendement en furfurool et en acide acétique ainsi que la consommation de vapeur, d'arriver à des concentrations de 10-13% d'acide acétique, qui permettent l'application des méthodes habituelles de concentration de l'acide acétique par extraction avec des solvants.

G. NATTA, E. BEATI, M. PEGORARO and G. GUGLIELMI: The recovery of acetic acid by-product from extraction of furfural from vegetable materials.

Research upon the technique for the recovery of acetic acid, which, in the production of furfural from pentosans, is normally present in very low concentrations in the condensate of the steam employed in the extraction process. The laboratory experiments made in order to find a convenient continuous process permitting to increase the concentration of the acetic acid in the condensate liquor are described. Good results are obtained through continuous evaporation of the condensate liquor of the steam employed for the extraction of furfural which is recycled back to the extraction step. It has been possible in laboratory, without practically lowering the yields of furfural and acetic acid and without increasing steam consumption, to reach a concentration of 10-13% of acetic acid. Such a concentration makes possible the use of the normal concentration methods based upon solvent extraction.

G. NATTA, E. BEATI, M. PEGORARO, G. GUGLIELMI: Ueber die Wiedergewinnung der bei der Furfurolextraktion aus pflanzlichen Rohstoffen als Nebenprodukt anfallenden Essigsäure.

Verff. untersuchen die Möglichkeit der Wiedergewinnung der bei der Furfurolextraktion aus Pentosan-hältigen Rohstoffen anfallenden Essigsäure, die unter normalen Bedingungen in äusserst verdünnter Lösung im Kondensat des für die Extraktion benötigten Dampfes enthalten ist, und beschreiben Laboratoriumsversuche auf Grund welcher die Anwendbarkeit eines neuen kontinuierlichen Verfahrens zur Anreicherung des Essigsäuregehalt der Kondensate bewiesen wird. Dieses Ergebnis wurde durch kontinuierliche Verdampfung der Kondensate des für die Furfuroolgewinnung benützten Dampfes nach Abscheidung des Furfurools erzielt, und Rückführung in den Kreislauf der behandelten Pentosan-hältigen Substanzen.

Dieses Verfahren hat in Laboratoriumsversuchen gestattet, ohne wesentlichen Einfluss auf die Furfurool- und Essigsäureausbeute oder auf den Dampfbedarf, die Essigsäurekonzentrationen auf 10-13% zu bringen, wodurch die Möglichkeit der Anwendung der bekannten Verfahren zur Konzentrierung der Essigsäure mittels Lösungsmittel-extraktion geboten wird.