

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 524**

51 Int. Cl.:

C08B 3/06 (2006.01)

C08B 3/20 (2006.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2016** **PCT/EP2016/058147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016** **WO16166177**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2016** **E 16717118 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3283530**

54 Título: **Procedimiento para la acetilación de la madera**

30 Prioridad:

13.04.2015 EP 15163386

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.11.2024

73 Titular/es:

TRICOYA TECHNOLOGIES LTD (100.0%)
4th Floor, 3 Moorgate Place
London EC2R 6EA, GB

72 Inventor/es:

MARISSAL, DANIEL y
KAPPEN, THEODORUS GERARDUS MARINUS
MARIA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 987 524 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la acetilación de la madera

La invención se refiere al campo de la acetilación de la madera. En particular, la presente invención proporciona un procedimiento para la acetilación de la madera que incluye el secado de la madera acetilada, en el que el secado comprende al menos dos etapas.

Antecedentes de la invención

La acetilación de la madera se utiliza para mejorar la durabilidad de la madera y de los elementos de madera utilizados en la preparación de diversos productos tales como tableros de fibra. La acetilación se realiza típicamente en un reactor de tipo discontinuo o continuo. Una vez finalizado el proceso de acetilación, la madera acetilada suele secarse para eliminar los productos químicos. El documento US2010/331531 divulga un procedimiento para acetilar madera que comprende una etapa de secado con vapor de un medio de acetilación. El documento WO2012/037481 divulga un procedimiento para la acetilación de la madera que comprende una etapa de secado con un gas inerte.

Cuando se acetila madera en cantidades industriales, es un deseo general acetilar de forma relativamente rápida y económica. Esto es especialmente válido para los procesos continuos que a menudo utilizan un tiempo de residencia determinado de la madera en el reactor. Por lo tanto, se desea que también la etapa de secado posterior a la etapa de acetilación se realice de forma rápida y eficiente.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la acetilación de madera que permita la eliminación rápida y eficiente de los productos químicos residuales de la madera acetilada.

Resumen de la invención

Para responder mejor a uno o más de los deseos anteriores, la invención presenta un procedimiento para la acetilación de la madera como se describe en la reivindicación 1 que comprende tratar la madera con un medio de acetilación en condiciones de reacción de acetilación de la madera y secar la madera acetilada, en el que el secado comprende al menos dos etapas, en las que la madera se seca primero con un primer medio de secado y después con un segundo medio de secado.

Descripción detallada de la invención

La invención, en un sentido amplio, se basa en la juiciosa idea de que el secado de madera acetilada tras un proceso de acetilación puede llevarse a cabo de manera más eficiente en varias etapas, utilizando diferentes medios de secado. El secado en la presente invención se refiere a una etapa posterior a la reacción, es decir, después de la reacción de acetilación, o después de todas las etapas de la reacción de acetilación en caso de que se lleven a cabo varias etapas de reacción. Durante este secado posterior a la reacción, se eliminan los productos químicos residuales de la madera acetilada (en particular, el medio de acetilación y los subproductos de la reacción). En algunas realizaciones, el secado tiene por objeto eliminar las cantidades residuales de ácido acético y anhídrido acético después de la(s) etapa(s) de acetilación. Por lo tanto, el secado, tal como se utiliza en esta aplicación, es claramente diferente de la eliminación del agua de la madera no acetilada, como suele hacerse en una etapa de preacetilación.

Según la presente invención, la madera se seca en al menos dos etapas. Primero se seca con un primer medio de secado y después con un segundo medio de secado, opcionalmente en el que el primer medio de secado tiene una mayor capacidad calorífica que el segundo medio de secado y/o el primer medio de secado comprende un mayor contenido (% molar) de medio de acetilación que el segundo medio de secado. Aunque algunas técnicas convencionales utilizan un gas inerte caliente para el secado, puede llevar un tiempo considerable reducir la cantidad de impurezas a un nivel aceptable. Un tiempo de secado más largo es especialmente aplicable a los procesos de acetilación a alta presión, ya que después de la liberación de presión que sigue a la etapa de acetilación, la madera se enfría debido al flashing (intermitencia) y necesita ser recalentada. Si el secado se realiza utilizando un gas inerte como el nitrógeno, debido a su baja capacidad calorífica se tarda más tiempo en secar la madera.

Este problema se resuelve secando primero con un primer medio de secado, preferiblemente de alta capacidad calorífica, y secando después con un segundo medio de secado. El primer medio de secado tiene preferiblemente una mayor capacidad calorífica y cumple dos objetivos. En primer lugar, calienta eficazmente la madera y, en segundo lugar, es capaz de eliminar las sustancias químicas de la madera hasta un cierto nivel. Aunque ese nivel puede seguir siendo demasiado alto en comparación con los requisitos industriales, el uso de otro medio de secado, preferiblemente un gas inerte, en una segunda etapa permite reducir el contenido de sustancias químicas a un nivel suficientemente bajo, que cumple las normas industriales (<0.5 % en peso para el ácido acético residual). Una combinación de ambas etapas, por lo tanto, consigue un secado rápido y eficaz de la madera acetilada a un bajo contenido de ácido acético residual. El uso de un medio de acetilación en la primera etapa también permite la integración eficaz de gases de purga de secado en el proceso de acetilación, al tiempo que minimiza el uso y la posterior purificación de gases inertes. El uso de un gas inerte en la etapa final permite niveles bajos de hidrocarburos residuales. Así pues, la selección juiciosa del medio de secado,

opcionalmente de los flujos de gas de reciclado y purga y del tiempo de residencia en cada etapa de secado permite mejorar la eficacia del secado.

La madera adecuada para el procedimiento según la invención puede ser madera maciza o elementos de madera. La madera maciza suele tener una anchura y un grosor de 1 a 30 cm, y una longitud de 1 a 6 m. Preferiblemente, la madera tiene una anchura y un grosor de 2 a 10 cm y una longitud de 1.5-4 m. Sin embargo, también pueden utilizarse otras dimensiones.

En una realización preferida, la madera se presenta en forma de elementos de madera. Preferiblemente, los elementos de madera tienen un tamaño de una altura y anchura de 0.1 cm a 3 cm, y una longitud de 1 a 7 cm. En algunas realizaciones puede ser preferible que los elementos de madera tengan una altura y anchura de 1 a 2.5 cm, y una longitud de 2 a 5 cm, por ejemplo, aproximadamente 2.5 cm x 1.5 cm x 1.5 cm de tamaño. La morfología de los elementos de madera puede ser, entre otros, astillas de madera, fibras de madera, harina de madera, hebras de madera, virutas de madera, etc. En una realización preferida, los elementos de madera son astillas de madera. La madera o los elementos de madera pertenecen preferiblemente a especies de madera no duradera, como maderas blandas, por ejemplo, coníferas, píceas, pinos o abetos, o a maderas duras no duraderas, normalmente píceas, pinos o abetos, hayas, abedules, eucaliptos, álamos o alisos.

Preferiblemente, la madera tiene un contenido de humedad de como máximo 6 % en peso de base seca, antes de la acetilación. Después de astillar los árboles, la madera verde tiene un contenido de humedad natural (MC) típico de > 100 % en peso en base seca. El contenido de humedad de la madera se reduce preferiblemente por debajo del 6 % en peso seco, antes de tratar la madera en el proceso de acetilación. Con contenidos de humedad más altos, se consumirá demasiada cantidad del medio de acetilación (que normalmente contiene anhídrido acético) en una reacción con el agua de la madera en lugar de con los grupos hidroxilo de la madera, lo que hace que el proceso de acetilación sea menos eficaz. Otra desventaja de un MC demasiado alto es que la fuerte reacción exotérmica del anhídrido acético con el agua de la madera puede provocar un sobrecalentamiento local en la madera y puede producirse la decoloración de la madera. Más preferiblemente, el contenido de humedad es inferior al 4 % en peso, idealmente inferior al 3 % en peso. La reducción del contenido de humedad puede lograrse mediante técnicas convencionales de secado continuo o por lotes.

Según el procedimiento de la presente invención, la madera se acetila para obtener madera acetilada. La acetilación se consigue tratando la madera con un medio de acetilación en condiciones de reacción de acetilación de la madera. Por «medio de acetilación» se entiende un compuesto o una mezcla de compuestos capaces de acetilar los grupos hidroxilo de la celulosa en la madera. Por ejemplo, el ácido acético o el anhídrido acético son medios de acetilación adecuados. Preferiblemente, el medio de acetilación comprende ácido acético, anhídrido acético o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el medio de acetilación comprende una mezcla de ácido acético y anhídrido acético. En particular, dicha mezcla comprende preferiblemente al menos un 50 % en peso, más preferiblemente al menos un 85 % en peso de anhídrido acético.

Por «condiciones de reacción de acetilación de la madera» se entienden las condiciones en las que la madera se somete a acetilación. Un experto conoce las condiciones específicas de temperatura y presión para lograr la acetilación de la madera. Por lo general, la acetilación se realiza a temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura de 70-190°C. Un ejemplo de proceso de acetilación es el descrito en el documento EP 680810. Preferiblemente, las condiciones de acetilación comprenden el calentamiento a una temperatura comprendida entre 160-190°C.

La acetilación tiene lugar a una presión incrementada de al menos 1 barg. Preferiblemente, la presión en el reactor de acetilación está en el rango de 1.5-5 barg, más preferiblemente 2-3.5 barg. Cuando la acetilación tiene lugar bajo una presión aumentada, lo ideal es que la presión se libere antes de entrar en la fase de acabado, es decir, antes del secado. Puesto que la madera todavía contiene líquido de la etapa de acetilación después de la acetilación, la liberación de la presión dará lugar a un enfriamiento rápido de la madera debido a la intermitencia. En el procedimiento según la presente invención, el secado en dos etapas permite un recalentamiento rápido y eficaz de la madera enfriada a la temperatura de secado y la eliminación de los productos químicos restantes de la madera.

El medio de acetilación sin reaccionar de la etapa de acetilación se recicla preferiblemente y se reutiliza en el proceso. Esto puede realizarse condensando el vapor en la parte de salida del reactor y separando por destilación el anhídrido acético. El anhídrido acético separado puede entonces reutilizarse en el proceso y el ácido acético separado puede almacenarse o utilizarse en otro proceso, o convertirse en anhídrido acético por procedimientos conocidos.

En caso de que la acetilación se realice a una presión elevada, la presión se libera sustancialmente al final de la reacción de acetilación. Preferiblemente, la presión desciende hasta aproximadamente -0.4 barg a 0.3 barg.

En una realización del presente proceso, la madera acetilada al final de la acetilación contiene al menos un 55 % en peso de líquido sobre la base seca del peso de la madera acetilada. Cuando se utiliza una presión elevada, el contenido de líquido antes mencionado se refiere a la madera antes de la despresurización.

En una realización, la despresurización se consigue descargando el material acetilado del reactor usando una disposición de una o más válvulas rotativas y/o compuertas.

En otra etapa se seca la madera acetilada. Por secado se entiende la eliminación del medio de acetilación y de los productos de reacción de la madera acetilada. Durante el secado se eliminan el ácido acético y el anhídrido acético sin reaccionar, preferiblemente hasta un nivel inferior al 0.5 % en peso.

5 Una característica importante de la presente invención es que el secado comprende al menos dos etapas en las que se utilizan diferentes medios de secado.

En una primera etapa, la madera se seca con un primer medio de secado, que comprende un vapor de medio de acetilación y preferiblemente comprende vapor de medio de acetilación sobrecalentado. Medio sobrecalentado significa calentado a una temperatura superior a su punto de ebullición, sin hervir. Por su naturaleza, el medio de acetilación sobrecalentado es adecuado para secar la madera acetilada que contiene medio de acetilación líquido y otros residuos de acetilación. El primer medio de secado tiene preferiblemente una capacidad calorífica superior a la capacidad calorífica del segundo medio de secado, utilizado en una etapa siguiente. El primer medio de secado comprende preferiblemente un mayor contenido (% molar) de medio de acetilación que el segundo medio de secado.

15 El vapor del medio de acetilación comprende preferiblemente ácido acético, anhídrido acético o una mezcla de los mismos. De manera adecuada, el vapor del medio de acetilación puede comprender el medio de acetilación sin reaccionar de la etapa de acetilación, que preferiblemente se recicla y reutiliza en el proceso.

20 El primer medio de secado comprende preferiblemente al menos un 90 % en peso del medio de acetilación (preferiblemente, una mezcla de ácido acético y anhídrido acético) y un máximo del 10 % en peso de un gas inerte como nitrógeno o similar. Preferiblemente, el medio de acetilación es una mezcla de ácido acético y anhídrido acético. Un ejemplo de composición preferida del primer medio de secado es 20-50 % en peso de ácido acético, 50-80 % en peso de anhídrido acético y 0-3 % en peso de nitrógeno.

Preferiblemente, el tiempo de residencia en la primera etapa de secado es de 5-25 min. La tasa de flujo de gas a sólido en la primera etapa de secado es preferiblemente de 1-6 en relación de masas.

25 En una segunda etapa de secado, la madera se seca con un segundo medio de secado, que es un gas inerte. Gas inerte significa que es inerte a la madera o a la reacción de acetilación. Preferiblemente, el gas inerte es nitrógeno, dióxido de carbono o gas de combustión. Más preferiblemente, el gas inerte es nitrógeno.

30 En ambas etapas pueden utilizarse técnicas de secado convencionales, por ejemplo, soplando con un gas (caliente) sobre la madera. Preferiblemente, la madera acetilada se seca en una o ambas etapas de secado a una temperatura comprendida entre 150-190°C, más preferiblemente entre 160-180°C. El secado en la primera etapa se lleva a cabo a una presión inferior a la presión de reacción de acetilación. Preferiblemente, se utiliza presión ambiente durante el secado, más preferiblemente se utiliza la presión de -0.4 barg a 0.3 barg.

El tiempo de residencia en la segunda etapa de secado es preferiblemente de 15-40 min. La tasa de flujo de gas a sólido en la segunda etapa de secado es preferiblemente de 0.7-5 de relación de masas.

35 Preferiblemente, la madera acetilada antes de la descarga o despresurización contiene al menos un 55 % en peso de líquido sobre la base seca del peso de la madera acetilada; después de la intermitencia, es decir, al comienzo de la primera etapa de secado, el contenido de líquido se reduce normalmente a al menos un 30 % en peso. Durante la primera fase de secado, el contenido de líquido se reduce normalmente al 2-8 % en peso, como máximo al 10 % en peso. Durante la segunda etapa de secado, este contenido se reduce aún más hasta un máximo del 0.5% en peso en base seca.

40 Las dos etapas de secado descritas pueden realizarse adecuadamente en recipientes que garantizan un tiempo de residencia mínimo para todos los elementos de madera y que proporcionen una buena distribución, preferiblemente uniforme, del medio de secado a través de los elementos de madera en el secador. El medio de secado puede fluir en contracorriente o en corriente cruzada con respecto a los elementos de madera. El medio de secado utilizado para cada etapa de secado se recicla preferiblemente para alcanzar el caudal de secado requerido con un requisito mínimo de gas de reposición. Cada bucle de reciclado puede estar provisto de (i) refrigeración para condensar y luego separar los hidrocarburos desgasificados del medio de secado reciclado y/o (ii) una reposición o purga de vapor para mantener el equilibrio de masas. El medio de secado alimentado en cada etapa se calienta preferiblemente antes de introducirlo en el recipiente de secado.

El recipiente de secado puede ser de lote o continuo, opcionalmente de flujo de pistón, recipiente o silo. El recipiente de secado puede ser alternativamente un dispositivo de tornillo con un flujo cruzado de gas de secado.

50 La reacción de acetilación y las etapas de secado pueden realizarse de manera continua o por lotes. Preferiblemente, la reacción de acetilación y/o cada una de las etapas de secado se llevan a cabo como un proceso continuo, más preferiblemente las tres etapas mencionadas se llevan a cabo de manera continua. En una realización alternativa, la reacción de acetilación y/o cualquiera de las etapas de secado se llevan a cabo por lotes. Preferiblemente, las tres etapas mencionadas se llevan a cabo por lotes.

Uno o más de la reacción de acetilación y cada una de las etapas de secado pueden efectuarse en el mismo recipiente o en recipientes separados. En una realización, la reacción de acetilación y cada una de las etapas de secado se llevan a cabo en un recipiente separado, preferiblemente siendo cada etapa continua. En una realización alternativa, la reacción de acetilación y cada una de las etapas de secado se lleva a cabo en el mismo recipiente, preferiblemente cada etapa por lotes.

La madera acetilada seca puede enfriarse a temperatura ambiente. Para ello pueden utilizarse técnicas convencionales como el enfriamiento por aire o por agua.

Una ventaja importante del procedimiento según la presente invención es que permite obtener madera acetilada con un alto grado de acetilación y un bajo contenido de ácido residual de forma rápida y eficaz. Debido al procedimiento de secado en dos etapas descrito anteriormente con diferentes medios de secado, la madera puede ser (re)calentada de manera eficiente y rápida y los productos químicos residuales pueden ser eliminados en un período de tiempo relativamente corto. El tiempo total de secado es preferiblemente inferior a 90 minutos, más preferiblemente entre 20 y 65 minutos.

Preferiblemente, el contenido de acetilo de la madera acetilada es del 17% al 26%, medido por cromatografía líquida de alta presión (HPLC), preferiblemente al menos el 19%, más preferiblemente el 21%.

El contenido de ácido acético residual (AR) es una medida del ácido acético residual no enlazado o procedente de la hidrólisis de residuos de anhídrido acético sin reaccionar contenidos en la madera. El ácido acético también puede proceder de la propia madera, por lo que el AR mide tanto el ácido acético original como el ácido acético sobrante de la reacción de acetilación. Para determinar el ácido residual (AR) se agita una cantidad bien definida de 3-5 g de material de muestra en agua desmineralizada durante 1 hora. Tras esta etapa de extracción, la muestra se separa de la fracción acuosa por filtración. Posteriormente, esta fracción de agua se titula con una solución conocida de hidróxido de sodio (NaOH), utilizando fenolftaleína como indicador, a partir de la cual se puede calcular la concentración de ácido residual de la muestra.

El procedimiento según la presente invención permite conseguir el AR de la madera acetilada por debajo del 1% en peso, preferiblemente por debajo del 0.9%, más preferiblemente por debajo del 0.5% en peso. Más preferiblemente, la madera acetilada contiene menos del 0.2% de ácido residual en peso. En una realización preferida, el contenido de AR es de 0.05 a 0.9 % en peso. Una de las ventajas de los bajos niveles de ácido acético residual es que la madera no tiene olor a ácido acético.

La madera acetilada obtenida según el procedimiento de la presente invención puede utilizarse en diversas aplicaciones. Los elementos de madera acetilada pueden ser útilmente refinados y convertidos en tableros, tales como tableros de fibra de densidad media, que poseerán una estabilidad dimensional superior, durabilidad, estabilidad a la luz ultravioleta y conductividad térmica, en comparación con los tableros derivados de elementos de madera no acetilada.

El siguiente ejemplo no limitativo sirve para ilustrar la invención. En este ejemplo y en toda esta especificación, todos los porcentajes, partes y relaciones son en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo

Una mezcla de astillas de madera de dimensiones 2.5 cm x 1.5 cm x 1.5 cm, compuesta por un 80 % de abeto Sitka y un 20 % de pino Loblolly, se ha secado hasta alcanzar un contenido de humedad del 2.5 %. Esta mezcla se introduce en una etapa de acetilación en la que se rocía con una mezcla líquida de anhídrido acético/ácido acético y se calienta con una mezcla sobrecalentada de anhídrido acético/ácido acético (en donde la proporción de líquido a gas es de 1:2.5 peso:peso) a una temperatura de 180°C, a una presión de 2.5 barg. La proporción en peso entre anhídrido acético y ácido acético en la mezcla del medio de acetilación es de 90:10. Tras un tiempo de residencia de 30 minutos en estas condiciones, se libera la presión y las astillas de madera se transfieren a la fase de secado, que se realiza a 0 barg. La primera etapa de secado se produce con una relación de flujo de gas a flujo sólido de 3.2:1 (masa:masa) con una composición en fase gaseosa de 33% de ácido acético, 65% de anhídrido acético y 2% de nitrógeno. El tiempo de residencia para esta etapa es de 15 minutos, donde las virutas se calientan a una temperatura de 170°C. Posteriormente, las virutas se transfieren a la segunda etapa de secado, donde se calientan con nitrógeno a 170°C durante 25 minutos más. Este proceso dio como resultado astillas de madera acetilada con un contenido de acetilo (CA) del 23.2% y un contenido de ácido residual del 0.3 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la acetilación de madera que comprende:
 - tratar la madera con un medio de acetilación en condiciones de reacción de acetilación de la madera, en donde las condiciones de reacción de acetilación comprenden una presión de al menos 1 barg; y
 - 5 - secar la madera acetilada, en donde el secado comprende al menos dos etapas, en donde la madera se seca primero con un primer medio de secado y luego con un segundo medio de secado, en donde el primer medio de secado comprende un vapor de medio de acetilación, en donde el segundo medio de secado es un gas inerte; en donde el secado en la primera etapa se lleva a cabo a una presión que es inferior a la presión de reacción de acetilación; en donde la temperatura de secado en la primera etapa de secado está en el rango de 150-190°C o en donde el primer medio de secado comprende vapor de medio de acetilación sobrecalentado.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer medio de secado tiene una capacidad calorífica mayor que el segundo medio de secado.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo medio de secado es nitrógeno.
- 15 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el secado en la segunda etapa se lleva a cabo a una presión inferior a la presión de reacción de acetilación.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio de acetilación comprende ácido acético, anhídrido acético o una mezcla de los mismos.
- 20 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio de acetilación comprende una mezcla de ácido acético y anhídrido acético, que comprende preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 85 % en peso de anhídrido acético.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las condiciones de acetilación comprenden calentar a una temperatura comprendida en el rango 160-190°C.
- 25 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de secado en la segunda etapa de secado está en el rango 150-190°C.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la primera etapa de secado el tiempo de residencia es de 5-25 min y, opcionalmente, el caudal de gas a sólido es de relación másica de 1-6.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la segunda etapa de secado el tiempo de residencia es de 15-40 min y, opcionalmente, el caudal de gas a sólido es de relación másica de 0.7-5.
- 30 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de líquido en la madera acetilada después de la acetilación y antes del secado es de al menos 55 % en peso en base seca.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de líquido en la madera acetilada se reduce durante la primera etapa de secado a por lo menos 2-8 % en peso en base seca y en la segunda etapa de secado a un máximo de 0.5 % en peso en base seca.