

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 582**

51 Int. Cl.:

C07C 51/43	(2006.01)
C07C 53/12	(2006.01)
C07C 53/08	(2006.01)
B27K 3/36	(2006.01)
C07C 51/44	(2006.01)
B27K 3/02	(2006.01)
B27K 3/34	(2006.01)
B27K 5/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2021 PCT/EP2021/071221**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2022 WO22023452**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2021 E 21755395 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024 EP 4188901**

54 Título: **Purificación del fluido de acetilación de madera**

30 Prioridad:

28.07.2020 EP 20188106

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2025

73 Titular/es:

**TITAN WOOD LIMITED (100.00%)
4th Floor, 3 Moorgate Place
London EC2R 6EA, GB**

72 Inventor/es:

**RATERING, PETER MARTINUS FRANCISCUS y
KAPPEN, THEODORUS GERARDUS MARINUS
MARIA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 015 582 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

Purificación del fluido de acetilación de madera

Campo de la invención

5 La invención se refiere a la purificación del ácido acético recuperado de un proceso de acetilación de madera, dando como resultado la eliminación de subproductos y/o impurezas de la madera. En particular, la invención se refiere a la eliminación de impurezas de terpenos y terpenoides del ácido.

Antecedentes

10 La acetilación de materiales lignocelulósicos, en adelante denominados madera, es un proceso bien reconocido mediante el cual se pueden mejorar diversas propiedades de estos materiales. Esto se relaciona con, entre otros, a la durabilidad y estabilidad dimensional.

15 Los procesos de acetilación de madera generalmente tienen en común que la madera se somete al contacto con un fluido de acetilación, en condiciones de acetilación adecuadas. Una referencia de antecedentes es el documento WO 2009/095687. En este documento se describe un proceso para la acetilación de madera, que comprende las etapas de sumergir la madera en un líquido de acetilación en un recipiente a presión de reacción, realizar un procedimiento de impregnación, eliminar el exceso de fluido de acetilación, introducir un fluido inerte (normalmente gas nitrógeno, el fluido inerte comprende posiblemente anhídrido acético no inerte y/o ácido acético) en el recipiente, hacer circular y calentar el fluido inerte siguiendo un régimen de calentamiento para producir una acetilación adecuada de la madera, y eliminar el fluido circulante y dejar que la madera acetilada se enfríe.

20 Los fluidos de acetilación generalmente se seleccionan entre ácido acético, anhídrido acético y mezclas de los mismos. Después del proceso de acetilación de la madera, el líquido de acetilación utilizado se elimina de la madera. De este modo, se desea evitar desperdiciar el medio de acetilación eliminado, por ejemplo, recirculándolo y reutilizándolo en la acetilación de madera.

25 En muchos casos, el fluido de acetilación utilizado contendrá un exceso de ácido acético, ya que éste se forma como subproducto de la acetilación. Se desea separar dicho ácido acético y darle un uso separado, venderlo como producto químico y/o usarlo en la producción de ceteno.

30 Sin embargo, la fuente específica de dicho ácido acético, es decir, la acetilación de la madera, conlleva limitaciones inherentes a su uso posterior debido a la presencia de impurezas de terpenos y terpenoides de la madera. Otras impurezas que se desean eliminar normalmente incluyen subproductos, como acetonitrilo y ésteres de ácido acético como acetato de metilo y acetato de etilo. La acetilación de la madera también puede resultar en la presencia de cloruros en el fluido de acetilación utilizado. La concentración de cloruro en el fluido de acetilación utilizado depende del contenido de cloruro y, en general, de la composición química de la madera antes de la acetilación. El nivel de impurezas de cloruro presente en la madera también puede depender de la especie de madera y de la región de donde proviene la madera; por ejemplo, los cloruros son particularmente pronunciados en la madera de caucho, más particularmente si se cultiva en regiones costeras.

35 Los terpenos y terpenoides incluyen tanto impurezas de la madera nativa como productos de conversión que resultan del calor al que se someten los terpenos y terpenoides de la madera nativa durante la acetilación de la madera.

40 Estas impurezas, y en particular los terpenos y terpenoides, son notoriamente difíciles de eliminar. Esto no es deseable cuando se recircula el fluido de acetilación, particularmente porque obtener los altos grados de acetilación deseados de manera controlada requiere el uso de fluido de acetilación de pureza controlada. Además, la presencia de impurezas, en particular de terpenos y terpenoides, limita el uso posterior, y mucho menos las ventas por separado, del ácido acético recuperado de la acetilación de la madera. Por ejemplo, no es deseable usarlo en un horno de ceteno, ya que las impurezas de terpenos y terpenoides mencionadas anteriormente tienden a provocar la formación de coque en el horno, como resultado de las altas temperaturas que se aplican en el mismo.

45 En este documento WO 2009/120257 se aborda la purificación del ácido acético recuperado de la acetilación de la madera. En este caso, el ácido acético que comprende las impurezas mencionadas anteriormente se suministra a una columna de destilación junto con agua. La adición necesaria de las cantidades de agua generalmente necesarias para dicha destilación presenta el inconveniente de producir ácido acético más diluido del deseado. También en otros aspectos, como por ejemplo el consumo de energía térmica, la adición de agua a la columna de destilación reduce la viabilidad económica del proceso. Por lo tanto, se desea eliminar terpenos y terpenoides sin destilación con agua.

Resumen de la invención

La invención, en un aspecto, presenta un proceso para purificar fluido de acetilación utilizado recuperado de un proceso de acetilación de madera, dicho fluido comprende de acetilación recuperado ácido acético, el proceso comprende someter el fluido de acetilación recuperado a enfriamiento por debajo del punto de fusión del ácido acético bajo la formación de cristales, y separar los cristales del fluido.

5 En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para eliminar una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en cloruros, acetonitrilo, ésteres de ácido acético tales como acetato de metilo y acetato de etilo, terpenos, terpenoides y combinaciones de los mismos, de un fluido de acetilación utilizado recuperado de un proceso de acetilación de madera, dicho fluido de acetilación recuperado, que comprende ácido acético, se somete a un enfriamiento por debajo del punto de fusión del ácido acético, lo que provoca la formación de cristales, y posteriormente se separan los cristales del fluido.

10 La invención incluye específicamente, en un aspecto adicional, un proceso para eliminar una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en terpenos, terpenoides y combinaciones de los mismos, de un fluido de acetilación utilizado recuperado de un proceso de acetilación de un material lignocelulósico, dicho fluido comprende de acetilación recuperado ácido acético, que comprende someter el fluido de acetilación recuperado a enfriamiento por debajo del punto de fusión del ácido acético bajo la formación de cristales, y separar los cristales del fluido.

15 En otro aspecto más, la invención presenta un proceso para la acetilación de madera, que comprende someter la madera a contacto con un fluido de acetilación que comprende anhídrido acético y/o ácido acético en condiciones de acetilación de madera, dando como resultado madera acetilada y fluido de acetilación utilizado que comprende ácido acético, y purificar el fluido de acetilación utilizado mediante un proceso como el descrito en cualquiera de los párrafos anteriores de este resumen.

20 En un aspecto adicional, la invención proporciona el uso de ácido acético obtenido mediante el método de purificación presentado en este documento, como reactivo en la producción de ceteno a partir de ácido acético, y/o en la producción de anhídrido acético a partir de ácido acético y ceteno, así como un proceso integrado para la acetilación de madera y la producción de anhídrido acético.

Descripción detallada

30 La invención pone en práctica el conocimiento juicioso para someter el fluido de acetilación utilizado a una cristalización por enfriamiento. De este modo se ha descubierto que se puede obtener ácido acético purificado a partir de terpenos con puntos de fusión no sólo inferiores sino también superiores al del ácido acético. Este hallazgo es sorprendente, ya que se esperaría que dichos terpenos también cristalizaran o cocrystalizaran con ácido acético. Además, considerando la notoria dificultad para eliminar las impurezas de terpenos y terpenoides del fluido de acetilación utilizado, era inesperado que se pudiera encontrar otro método diferente a la destilación azeotrópica.

35 Como hallazgo adicional inesperado, se encontró que se puede aplicar la cristalización por enfriamiento del fluido de acetilación utilizado para eliminar una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en cloruros, acetonitrilo, agua, ésteres de ácido acético tales como acetato de metilo y acetato de etilo. Los cloruros son típicamente cloruros iónicos presentes en el ácido acético después de la separación del ácido acético/anhídrido acético seguida de un enfriamiento con agua. Sin querer limitarse a la teoría, los inventores consideran que los cloruros detectados comprenden cloruro de hidrógeno y cloruro de acetilo (generalmente hidrolizado). Otros cloruros en el proceso pueden incluir cloruros orgánicos estables y cloruros no volátiles que permanecen con el anhídrido en la separación de anhídrido/ácido acético.

40 La invención se refiere preferiblemente a la eliminación del fluido de acetilación utilizado de impurezas que son terpenos, terpenoides o una combinación de los mismos. Los terpenos son una clase grande y diversa de compuestos orgánicos, producidos por una variedad de plantas, incluidos los árboles. Los terpenos son hidrocarburos. Los terpenoides son terpenos modificados, que contienen grupos funcionales adicionales, generalmente que contienen oxígeno. Los terpenos existen como monoterpenos y también como oligoterpenos.

45 Los terpenos se pueden clasificar según la cantidad de unidades de isopreno en la molécula; un prefijo en el nombre indica la cantidad de unidades de terpenos necesarias para ensamblar la molécula. Los hemiterpenos constan de una sola unidad de isopreno. El isopreno en sí se considera el único hemiterpeno, pero los derivados que contienen oxígeno, como el prenol y el ácido isovalérico, son hemiterpenoides. Los monoterpenos constan de dos unidades de isopreno y tienen la fórmula molecular $C_{10}H_{16}$. Los ejemplos de monoterpenos y monoterpenoides incluyen geraniol, terpineol, limoneno, mirceno, linalol o pineno. Los iridoides derivan de los monoterpenos. Los sesquiterpenos constan de tres unidades de isopreno y tienen la fórmula molecular $C_{15}H_{24}$. Los ejemplos de sesquiterpenos y sesquiterpenoides incluyen humuleno, farnesenos y farnesol. Los diterpenos están compuestos por cuatro unidades de isopreno y tienen la fórmula molecular $C_{20}H_{32}$. Ejemplos de diterpenos y diterpenoides son el cafestol, el kahweol, el cembreno y el taxadieno. Los sesterterpenos, terpenos que tienen 25 carbonos y cinco unidades de isopreno, son raros en relación con los otros tamaños. Un ejemplo de sesterterpenoide es el geranilfarnesol. Los triterpenos constan de seis unidades de isopreno y tienen la

fórmula molecular $C_{30}H_{48}$. Los sesquiterpenos están compuestos por siete unidades de isopreno y tienen la fórmula molecular $C_{35}H_{56}$. Ejemplos de sesquiterpenos son el ferrugicadiol y el tetraprenilcurcumeno. Los tetraterpenos contienen ocho unidades de isopreno y tienen la fórmula molecular $C_{40}H_{64}$.

5 Preferentemente, el procedimiento de la invención purifica el fluido de acetilación de los principales terpenos de base de madera. Estos terpenos a base de madera comprenden, entre otros, canfeno, α -terpinoleno, mirceno, α -pineno, β -pineno, p-cimeno, 3-careno y limoneno.

10 El procedimiento de la invención se lleva a cabo con fluido de acetilación utilizado recuperado de cualquier proceso de acetilación de madera. Dichos procesos de acetilación de madera incluyen procesos en fase líquida, procesos en fase gaseosa y combinaciones de los mismos. En general, la madera a acetilar se impregnará con líquido de acetilación y se someterá a una o más etapas de calentamiento, generalmente bajo presión elevada. El fluido de acetilación puede ser ácido acético, anhídrido acético o combinaciones de los mismos. En general, el fluido de acetilación utilizará subproductos de la acetilación de la madera, componentes extraídos de la madera, como terpenos y/o terpenoides, y exceso de fluido de acetilación. Normalmente, cuando se incluye anhídrido acético en el fluido de acetilación, un subproducto es el ácido acético. El exceso de líquido de acetilación generalmente será anhídrido acético, ácido acético o ambos.

15 Con frecuencia, en el caso de procesos de acetilación que producen una combinación de anhídrido acético y ácido acético como fluido de acetilación utilizado, se desea separar primero el ácido acético del anhídrido acético. En general esto se hace mediante destilación. Como se señala en la técnica, dicha destilación dará como resultado ácido acético del cual no se eliminan, o al menos no lo suficiente, las impurezas derivadas de la madera, como los terpenos y/o los terpenoides.

20 En una realización, el anhídrido acético está presente además del ácido acético en el fluido de acetilación utilizado que se somete a cristalización por enfriamiento.

25 En una realización, el fluido de acetilación utilizado se ha sometido a una etapa de eliminación de anhídrido acético antes de someterse al método de cristalización por enfriamiento de la presente invención. Se entenderá que la eliminación del anhídrido acético se logra adecuadamente mediante destilación.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo generalmente de acuerdo con procesos de acetilación optimizados como se conocen en el campo. Los procesos preferidos comprenden las siguientes etapas:

- Suministrar la madera (madera maciza o elementos de madera);
- Controlar y, en su caso, ajustar el contenido de humedad de la madera o de los elementos de madera;
- 30 – Impregnar la madera o elementos de madera con líquido de acetilación;
- Someter la madera o elementos de madera impregnados a una o más etapas de calentamiento para efectuar la acetilación de los elementos de madera;
- Separar la madera o elementos de madera acetilados del exceso de líquido de acetilación.

35 De acuerdo con lo anterior, la invención también se refiere a un proceso para la acetilación de madera, que comprende someter la madera a contacto con un fluido de acetilación que comprende anhídrido acético y/o ácido acético en condiciones de acetilación de madera, dando como resultado madera acetilada y un fluido de acetilación utilizado que comprende ácido acético. En este proceso, el fluido de acetilación utilizado se somete a purificación mediante un método de cristalización por enfriamiento de acuerdo con una o más de las realizaciones descritas anteriormente y posteriormente en este documento.

40 El proceso de acetilación en sí puede llevarse a cabo, como se conoce en la técnica, utilizando un fluido de acetilación líquido y/o gaseoso. Los fluidos de acetilación típicos son el ácido acético, el anhídrido acético y sus mezclas. Preferiblemente, el fluido de acetilación inicial utilizado es anhídrido acético (como resultado de la reacción de acetilación, la composición del fluido de acetilación cambiará durante el proceso, ya que de este modo se forma ácido acético).

45 En realizaciones interesantes, la acetilación se lleva a cabo de acuerdo con cualquiera de los procesos de acetilación descritos en los documentos WO2009/095687, WO2011/95824, WO2013/117641, WO2013/139937, o WO2016/008995.

50 Las reacciones de acetilación se llevan a cabo generalmente a temperaturas de entre 120 °C y 200 °C, como por ejemplo entre 160 °C y 180 °C. La duración del tratamiento de acetilación suele oscilar entre 30 minutos y 3 horas. El experto será capaz, para un equipo reactor determinado y en función de la especie de madera a acetilar, de optimizar las condiciones de tiempo y temperatura.

En el procedimiento de la invención, el fluido de acetilación utilizado se somete a una cristalización por enfriamiento. Para este fin, el fluido recuperado se enfría hasta un punto por debajo del punto de fusión del

- fluido de acetilación utilizado. En realizaciones en las que el fluido de acetilación ha sido sometido a una eliminación sustancial de anhídrido acético, el enfriamiento será inferior al punto de fusión del ácido acético. Como el punto de fusión es de 16.6 °C, el enfriamiento se realizará generalmente por debajo de esta temperatura, como por ejemplo a una temperatura en un rango de 0° a 16 °C, como por ejemplo 10 °C a 15 °C.
- 5 Se pueden aplicar generalmente temperaturas más bajas, y se aplicarán en el caso de que el fluido de acetilación tenga un punto de congelación más bajo, por ejemplo en el caso de la presencia de cantidades sustanciales de compuestos de punto de fusión más bajo, como por ejemplo agua y/o anhídrido acético. El experto en la materia podrá determinar sin dificultad el punto de congelación de cualquier fluido, como el fluido de acetilación utilizado.
- 10 Al llevar a cabo el método de cristalización por enfriamiento de la invención, se prefiere recircular el líquido que queda después de la cristalización, es decir, el licor madre, en lugar de desecharlo después de cada ronda de cristalización. De este modo, el fluido recirculado se repondrá con fluido de acetilación recuperado fresco. Esto tiene la ventaja de reducir el desperdicio y hace que el proceso sea más económico. En realizaciones preferidas, dichas aguas madres se recirculan al menos 20 veces, tal como al menos 50 veces, por ejemplo,
- 15 de 20 a 200 veces, preferiblemente de 50 a 100 veces. Durante dicha recirculación, como resultado de la cristalización repetida del ácido acético, aumentará la concentración de otros líquidos posiblemente presentes además del ácido acético. Por ejemplo, si hay agua presente en un 0.1 % en un fluido de acetilación recién recuperado, aumentará en más del 5 % después de 60 reciclados en el licor madre recirculado. De hecho, el agua puede considerarse una impureza que está presente en un contenido relativamente alto en comparación
- 20 con las otras impurezas en el ácido acético y se acumulará en las aguas madres (al igual que todas las demás moléculas que no se congelan). La mezcla de dicho fluido de acetilación recuperado fresco con el licor madre recirculante puede ocurrir por lotes desde un recipiente colector para el fluido de acetilación utilizado. El proceso de cristalización se lleva a cabo preferiblemente como un proceso continuo. De este modo, el fluido de acetilación recién recuperado utilizado se puede añadir en lotes o también como alimentación continua.
- 25 Los líquidos adicionales suelen ser anhídrido acético o agua. El primero estará presente como resultado de la composición original del fluido de acetilación, y la cantidad dependerá del grado en el que dicho anhídrido se elimine opcionalmente antes de someter el fluido de acetilación utilizado al método de cristalización de la invención. El agua puede estar presente dependiendo de la concentración de ácido acético y/o anhídrido acético utilizado como fluido de acetilación de madera. Se puede añadir agua para apagar el anhídrido. Esto reduce el riesgo de corrosión en el equipo de cristalización, ya que dicho enfriamiento rápido eliminará eficazmente el anhídrido, haciendo así que el líquido de proceso resultante (líquido de acetilación utilizado para enviar a la cristalización) sea menos corrosivo. El procedimiento de la invención también funciona ventajosamente en circunstancias tales como tener mayores cantidades de anhídrido acético y/o agua presentes en el fluido de acetilación utilizado. Esto no se podía predecir, en vista de la disminución del punto
- 30 de congelación (o, dicho de otro modo, del punto de fusión) del ácido acético como resultado de la presencia de dichos líquidos adicionales, especialmente en el caso de estar presente agua. Por ejemplo, el punto de congelación del ácido acético se reduce de 16 °C a 5 °C cuando hay presente un 10 % de agua.
- El enfriamiento puede realizarse en cualquier recipiente o tubo adecuado para permitir la formación de cristales. El experto en la materia está familiarizado con el equipo adecuado, como por ejemplo un cristizador de pared raspada. Se entenderá que, para llevar a cabo el presente método, el equipo de cristalización permitirá el enfriamiento. Normalmente, los cristales formados se someterán a un lavado, generalmente en una columna de lavado, por ejemplo para eliminar una película líquida del licor madre que normalmente permanece en la cristalización fundida. La persona experta tiene buenos conocimientos sobre cómo operar el equipo de cristalización.
- 40 Para lograr la cristalización no es necesario tomar medidas especiales. Si se desea, se puede facilitar el proceso añadiendo una pequeña cantidad, como menos del 10 % en peso, como menos del 5 % en peso, por ejemplo, entre 1 % a 3 % en peso, de un contaminante adecuado, por ejemplo, agua o anhídrido acético, para ayudar a iniciar la cristalización. El experto en la materia conocerá técnicas para facilitar la cristalización, como rayar la pared del cristizador, por ejemplo, con una espátula.
- 45 Puede resultar ventajoso potenciar la cristalización teniendo presentes uno o más cristales semilla de ácido acético. Estos cristales semilla se pueden añadir al fluido cuando su temperatura es cercana o inferior al punto de fusión del ácido acético. Los cristales semilla generalmente se obtendrán y almacenarán con antelación. Ventajosamente, también se pueden obtener en el lugar, en el proceso de la invención.
- 50 En una realización interesante, la cristalización se lleva a cabo en dos etapas. En una primera etapa, el fluido de acetilación recuperado se somete a un enfriamiento por debajo del punto de fusión del ácido acético bajo formación de cristales. Esta etapa se puede realizar como se indicó anteriormente, con o sin cristales semilla. Posteriormente, en una segunda etapa, una primera porción de los cristales así obtenidos, generalmente después de lavar cualquier película de líquido de alimentación residual, se somete a fusión para obtener una masa fundida de ácido acético. Como no todos los cristales se funden, se retiene una segunda porción de los mismos. El ácido acético fundido se recircula y se somete nuevamente a enfriamiento, hasta llegar por debajo
- 55 del punto de fusión del ácido acético. Este enfriamiento se realiza en presencia de al menos una parte de los
- 60

5 cristales retenidos, por lo que la segunda etapa de cristalización se realiza en presencia de semillas. La masa fundida recirculada se puede someter a enfriamiento como tal, o después de combinarse con una cantidad adicional de fluido de acetilación utilizado recuperado de un proceso de acetilación de madera (ya sea del mismo proceso ejecutado, o de un proceso diferente del mismo, o - por ejemplo, si varios reactores de acetilación funcionan en paralelo, de un proceso diferente). El proceso mencionado anteriormente se puede repetir para proporcionar múltiples pasos de lavado y recristalización, lo que generalmente conduce a un mayor grado de pureza.

10 En la realización de dos etapas, dicha primera porción (es decir, los cristales a volver a fundir) comprende generalmente más del 50 % de los cristales formados en la primera etapa. Preferiblemente, dicha primera porción comprende del 60 % al 99 % de los cristales formados en la primera etapa, y más preferiblemente del 85 % al 95 % de los mismos. Si se desea, se pueden llevar a cabo etapas terceras y posteriores: después de la cristalización de la segunda etapa, se puede volver a fundir una parte de los cristales formados y continuar el proceso como se indicó anteriormente. De esta manera, la acetilación de la madera y la recuperación del fluido de acetilación con el proceso de purificación de la invención, puede ser una operación continua o
15 semicontinua.

En otra realización interesante, los cristales semilla se añaden por separado, como los que se proporcionan desde el almacenamiento, sin necesidad de volver a fundir los cristales obtenidos del mismo fluido de acetilación que se está cristalizando. Una ventaja de esta realización es que facilita más fácilmente la realización de la cristalización en un proceso continuo. Se entenderá que el proceso continuo también puede implicar ventajosamente la refundición y la recristalización.

20

También es concebible una combinación de las realizaciones anteriores. De esta manera, en cualquier etapa, se pueden elegir cristales semilla que provengan del almacenamiento o de en el lugar de la formación de cristales. Por ejemplo, en una primera etapa, los cristales semilla se pueden proporcionar a partir del almacenamiento y, en una o más etapas posteriores, los cristales semilla se obtienen dejando parte de los cristales formados fuera de la refundición.

25

La madera a acetilar se presenta en forma de elementos de madera o de madera maciza, incluyendo también chapas de madera. Los elementos de madera pueden ser preferiblemente, por ejemplo, virutas de madera, hebras de madera, partículas de madera. La madera pertenece preferentemente a especies de madera no duraderas, como maderas blandas, por ejemplo, coníferas, típicamente abeto, pino o abeto rojo, o a maderas duras no duraderas, como madera de caucho. Ejemplos no limitativos de tipos de madera adecuados son el abeto, el abeto de Sitka, el pino marítimo, el pino silvestre, el pino radiata, el eucalipto, el aliso rojo, el aliso europeo, el haya, el abedul, el pino taeda, el pino lodgepole, el pino tea, el pino rojo, el pino amarillo del sur, el cedro japonés (sugi) y la cicuta. También son adecuadas las monocotiledóneas, como la palma, y otras maderas duras, como la paulownia, el caucho, la teca, el arce, el roble, el roble blanco y similares.

30

Normalmente la madera que se va a acetilar no es pulpa de madera. En particular, los procesos de acetilación de madera se distinguen de los procesos en los que los materiales de partida a base de madera, como la pulpa, se someten a reacciones químicas que implican la formación de nuevos materiales y/o formas, como en la fabricación de nanocelulosa a partir de materiales de partida a base de celulosa. Básicamente, los procesos de acetilación de la madera sirven para conservar la madera (madera maciza, chapas de madera, elementos de madera) en su forma original y solo modifican la madera en la medida en que se acetila. En particular, a excepción, por ejemplo, de la nanocelulosa, la madera acetilada contiene, además de celulosa, también hemicelulosa y, sobre todo, lignina. El efecto de acetilar la madera es acetilar estos componentes de la madera, dando como resultado la presencia de celulosa acetilada, hemicelulosa acetilada y lignina acetilada.

35

40

Las dimensiones típicas de los elementos de madera sometidos a acetilación se dan en la siguiente tabla.

45 Tabla 1

Elemento de madera	Longitud (mm)		Ancho (mm)		Espesor (mm)	
	desde	hasta	desde	hasta	desde	hasta
Papas fritas	5	75	5	50	1.5	25
Hebras	20	120	5	40	0.25	1.5
Astillas (esquirlas)	5	75	0.15	0.5	0.15	0.5
Partículas	1.5	20	0.15	5	0.15	5
Haces de fibras	1.5	25	0.15	0.5	0.15	0.5
Fibras	1	5	0.05	0.1	0.05	0.1

En algunas realizaciones, los elementos de madera tienen una longitud de 1.0-75 mm, un ancho de 0.05-75 mm y un espesor de 0.05-15 mm.

5 En realizaciones alternativas, la madera es madera maciza o chapas de madera y preferiblemente tiene una longitud o anchura de al menos 8 cm. El espesor es preferiblemente de al menos 1 mm. En algunas realizaciones, la madera tiene un ancho de 2 cm a 30 cm, un espesor de 2 cm a 16 cm y una longitud de 1.5 a 6.0 m. En otras realizaciones, la madera tiene un espesor de al menos 1 mm, un ancho de 20 cm - 2.5 m y una longitud de 20 cm a 6 m.

10 En resumen, la presente divulgación proporciona un método de purificación de fluido de acetilación utilizado recuperado de un proceso de acetilación de madera. El método implica someter el fluido de acetilación recuperado a una cristalización por enfriamiento. Mediante este método se eliminan las impurezas de terpenos y terpenoides, así como otras impurezas. También se divulga un método para acetilar madera que da como resultado madera acetilada y un fluido de acetilación utilizado que comprende ácido acético, y purificar el fluido de acetilación utilizado mediante cristalización por enfriamiento.

15 Se entenderá que el producto obtenido del método de purificación descrito anteriormente, es ácido acético purificado. Este ácido acético purificado resultante se puede utilizar por separado, venderse como producto químico y, en particular, se puede utilizar en la producción de anhídrido acético, ceteno o, de forma más general, agentes acetilantes, bloques de construcción de agentes acetilantes, intermediarios o componentes de fluidos de acetilación.

20 El experto en la materia está plenamente familiarizado con los métodos de producción de ceteno a partir de ácido acético, así como con la producción de anhídrido acético a partir de ácido acético y ceteno. El proceso de fabricación de ceteno generalmente comprende la deshidratación del ácido acético sometiéndolo a calor. Esto ocurre típicamente en un horno de ceteno, que funciona a temperaturas del orden de, por ejemplo, 700 °C a 750 °C. El anhídrido acético se puede formar en una reacción exotérmica al hacer reaccionar el ceteno con ácido acético. La presente invención incluye el uso de ácido acético obtenido mediante el método de purificación presentado en esta divulgación, en todas sus modalidades, como reactivo en la producción de ceteno a partir de ácido acético, como reactivo en la producción de anhídrido acético a partir de ácido acético y ceteno, o como reactivo en ambos. El ceteno utilizado en la producción de anhídrido acético puede obtenerse de otros lugares, pero preferiblemente se obtiene en un proceso de fabricación de ceteno acoplado al proceso de producción de anhídrido acético. Cualquiera o ambos del proceso de fabricación de ceteno y el proceso de anhídrido acético, están acoplados a un proceso de acetilación de madera del cual se recupera y purifica el fluido de acetilación de acuerdo con el método de cristalización descrito en este documento. Este acoplamiento es tal que el ácido acético purificado obtenido es conducido a cualquiera de los procesos de fabricación de ceteno o al proceso de fabricación de anhídrido acético. Esto se puede lograr, por ejemplo, de acuerdo con el esquema de proceso general de la Fig. 1 en Documento WO 2016/09060. Esto implica enviar ácido acético, que se obtiene después de separarlo del anhídrido acético ("Separación ACA/ANH") en el fluido de acetilación utilizado recuperado de la acetilación de la madera, a uno o ambos de un horno de ceteno ("Horno de craqueo") y un reactor para la producción de anhídrido acético ("Reacción ANH"). En esta realización de la presente invención, se implementa un proceso de cristalización por enfriamiento como se describió anteriormente, aguas abajo de la separación ACA/ANH, y aguas arriba tanto del horno de craqueo como de la reacción ANH. Preferentemente, esto permite un proceso integrado para la acetilación de la madera y la producción de anhídrido acético. En dicho procedimiento, el proceso para la acetilación de la madera comprende someter la madera a contacto con un fluido de acetilación que comprende anhídrido acético y/o ácido acético en condiciones de acetilación de la madera. Esto da como resultado madera acetilada y fluido de acetilación utilizado que comprende ácido acético, mediante lo cual el proceso comprende purificar el fluido de acetilación utilizado mediante cristalización por enfriamiento como se describe sustancialmente anteriormente, en todas las realizaciones. El proceso de cristalización de la invención da como resultado la obtención de ácido acético purificado, en el que el ácido acético purificado, opcionalmente mezclado con ácido acético fresco, se utiliza en la producción de ceteno y anhídrido acético como se describió anteriormente. El anhídrido producido se puede utilizar luego como fluido de acetilación o como componente del mismo en el proceso antes mencionado para la acetilación de madera.

55 Se entenderá que son muy posibles variaciones de los procesos acoplados. Por ejemplo, el ácido acético purificado se puede utilizar en la producción de ceteno, mientras que la producción de anhídrido acético emplea ácido acético fresco, o viceversa. O, por ejemplo, el anhídrido acético producido no se utiliza en la acetilación de la madera, sino que se utiliza o se vende fuera del proceso integrado. Estas y otras variaciones serán claras para el experto.

Otros usos del ácido acético purificado resultante son la producción de monómero de acetato de vinilo para ser polimerizado en poli(acetato de vinilo) y otros polímeros, para la producción de ésteres para ser utilizados como solventes en tintas, pinturas y recubrimientos, y en aplicaciones alimentarias.

La invención se ilustra con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

A menos que se indique lo contrario, todos los valores de partes por millón (ppm), porcentajes (%) y relaciones corresponden a valores de miligramos por kilogramo, porcentaje de peso y relaciones de peso respectivamente. La densidad de todas las soluciones mencionadas en estos ejemplos se considera igual.

- 5 A menos que se indique lo contrario, los experimentos divulgados en el presente documento se realizaron con ácido impuro producido por destilación del fluido de acetilación utilizado de la planta de acetilación de madera industrial que produce madera Accoya®. Este ácido acético impuro contenía aproximadamente 1 % de anhídrido acético, varios terpenos en concentraciones que variaban desde menos de 10 a más de cien ppm, aproximadamente mil ppm de acetato de metilo y aproximadamente 50 ppm de acetato de etilo y acetonitrilo.
- 10 Por impurezas se entenderán terpenos, terpenoides, ésteres de ácido acético, acetonitrilo o una combinación de los mismos.

Por ácido acético impuro se entenderá una solución que contiene ácido acético como componente principal e impurezas que deben eliminarse mediante la presente invención.

- 15 A menos que se indique lo contrario, cuando se añadió agua a ácido acético impuro que contenía anhídrido acético, la mezcla se mantuvo durante un tiempo suficiente para que se completara la hidrólisis del anhídrido acético.

- 20 El ácido acético impuro, el ácido acético purificado y el licor madre se analizaron mediante cromatografía de gases, con el fin de determinar la concentración de impurezas orgánicas. El ácido acético impuro sometido a apagado rápido, el ácido acético purificado sometido a apagado rápido y el licor madre extinguido se pueden analizar mediante titulación argentométrica, para determinar la concentración de cloruro. Los resultados se dan en ppm y en % de la concentración en el ácido acético impuro original. La precisión experimental y analítica se evaluó mediante el control del balance de masa en cada impureza.

- 25 A menos que se indique lo contrario, la configuración de cristalización experimental consistió en un cristizador tubular con una camisa equipada con un enfriador de circulación. A través de la parte interior del tubo se recirculaba continuamente el ácido acético mediante una bomba peristáltica. Antes del inicio de la cristalización, el tiempo de residencia en el cristizador se midió y fue de 1.5 minutos. Se bombeó agua de refrigeración a través de la camisa del tubo a un caudal tal que la temperatura en la camisa de refrigeración fue uniforme en cada punto. Se consideró que el equilibrio de temperatura se había alcanzado cuando la temperatura del ácido acético que salía del sistema de cristalización no variaba en más de 1 grado Celsius por minuto.

- 30 A menos que se indique lo contrario, los cristales producidos se lavaron con una cantidad mínima de ácido acético glacial a temperatura ambiente antes de fundirse.

En los ejemplos se hace referencia a las siguientes impurezas:

3C = 3-careno;

α P = alfa-pineno;

- 35 β P = beta-pineno;

α TA = acetato de alfa-terpinilo;

fen = fencona;

lim = limoneno;

cym = p-cimeno;

- 40 cam = canfeno;

ACN = acetonitrilo;

EAc = acetato de etilo;

MAc = acetato de metilo;

α T = alfa-terpineno.

- 45 **Ejemplo 1**

Se realizó un experimento con ácido acético obtenido por destilación a partir de fluido de acetilación utilizado obtenido de una planta de acetilación de madera industrial que produce Madera maciza acetilada Accoya®.

ES 3 015 582 T3

Antes del experimento, se analizó una muestra de ácido acético en una columna de cromatografía de gases, para determinar la cantidad de impurezas.

5 El montaje experimental consistió en un tubo de vidrio con una camisa. A través de la parte interior del tubo se recirculaba continuamente el ácido acético. Se bombeó agua fría (14 °C) a través de la camisa del tubo y luego se descargó en el desagüe. Se utilizaron dos bombas rotativas, una para recircular el ácido acético a través del circuito cerrado y otra para bombear el agua fría a través de la camisa.

10 Para provocar la cristalización, después de 30-40 minutos de enfriamiento, se detuvo el circuito de ácido acético y se cerró el fondo del tubo. Se insertó suavemente un termómetro en la parte superior del tubo, provocando movimiento y aumentando la superficie del sistema. Esto dio como resultado una cristalización casi instantánea del ácido acético en todo el tubo.

15 A continuación, se fundió el ácido acético hasta aproximadamente el 90 % (por determinación visual), dejando aproximadamente un 10 % de los cristales para que sirvieran como semilla para la cristalización posterior. Luego de dicha fusión se inició nuevamente el ciclo de ácido acético. Esta vez la cristalización fue significativamente más lenta y los cristales de ácido acético cubrieron la mayor parte de las paredes y la parte interior del tubo.

20 En promedio, las impurezas (principalmente terpenos) se eliminaron en un grado de 40 % a 50 %. La eliminación fue consistente para todas las impurezas de terpenos determinadas, independientemente, por ejemplo, del punto de fusión de los terpenos. Es inesperado que se eliminen terpenos con un punto de congelación más alto que el del ácido acético, como el canfeno (punto de congelación 50 °C-51 °C). Esto también es válido para las realizaciones en las que, como resultado de la presencia de agua y/o anhídrido, el punto de fusión del ácido acético de hecho se reduce. Por ejemplo, el terpeno fencona (punto de fusión 6 °C) se elimina eficazmente del ácido acético tanto en ausencia como en presencia de agua.

La eliminación de impurezas mejora considerablemente lavando los cristales con ácido acético purificado. Se obtienen mayores tasas de eliminación al volver a fundir y recrystallizar los cristales de ácido acético lavados.

25 **Ejemplo 2**

30 Se hicieron circular 100 ml de ácido acético impuro marcado con Ba en el sistema de cristalización. La temperatura del agua de refrigeración se fijó a 13.0 °C. El ácido y el agua fría se hicieron circular hasta alcanzar el equilibrio de temperatura. Luego, se colocaron 50 mg de semillas de ácido acético cristalino en la zona de cristalización del equipo, lo que desencadenó la cristalización del ácido acético impuro. Después de 15 minutos, el licor madre denominado Bb se drenó del equipo. Se recuperaron 77 ml de licor madre. Se detuvo el enfriamiento del equipo y se fundieron los cristales, obteniéndose 18 ml de ácido acético purificado marcado como Bd.

35 Los resultados analíticos mostraron un enriquecimiento de las aguas madres y un agotamiento del ácido acético purificado en todas las impurezas. Las concentraciones en ppm y las concentraciones relativas al ácido acético impuro inicial se muestran en las tablas 2 y 3 respectivamente.

Tabla 2

Concentración en terpenos del ácido acético impuro Ba, del licor madre Bb y del ácido acético purificado Bd (en ppm)									
	3C	α P	α TA	fen	lim	cym	cam	ACN	EAC
Ba	93	64	7	19	190	29	47	49	68
Bb	109	83	8	25	227	35	55	55	79
Bd	21	16	3	4	40	8	12	17	16

Tabla 3

Concentración en terpenos del licor madre Bb y del ácido purificado Bd con respecto al ácido acético impuro Ba (en %)									
	3C	α P	α TA	fen	lim	cym	cam	ACN	EAC
Bb	118 %	130 %	117 %	130 %	119 %	118 %	117 %	112 %	117 %

ES 3 015 582 T3

Bd	22 %	24 %	51 %	19 %	21 %	28 %	25 %	35 %	24 %
----	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, la presente purificación del ácido acético se lleva a cabo en presencia de cantidades relativamente grandes de impurezas (como ocurrirá, por ejemplo, en una recirculación repetida). Para este fin, 80 ml de ácido acético impuro fueron contaminados además con limoneno de grado técnico, 3-careno, alfa-pineno, canfeno, para-cimeno, beta-pineno y acetato de metilo. El ácido acético altamente impuro producido fue etiquetado como Ca.

10 Se hizo circular Ca en el sistema de cristalización. La temperatura del agua de refrigeración se fijó a 14.0 °C. El ácido y el agua fría se hicieron circular hasta alcanzar el equilibrio de temperatura. Luego, se colocaron 50 mg de semillas de ácido acético cristalino en la zona de cristalización del equipo, lo que desencadenó la cristalización del ácido acético altamente impuro. Después de 1 hora, el licor madre denominado Cb se drenó del equipo. Se recuperaron 73 ml de licor madre. Se detuvo el enfriamiento del equipo y se fundieron los cristales, obteniéndose 10 ml de ácido acético purificado marcado con Cd.

15 Los resultados analíticos muestran un enriquecimiento de las aguas madres en casi todas las impurezas y un agotamiento del ácido acético purificado en todas las impurezas. Las concentraciones en ppm y las concentraciones relativas al ácido acético impuro inicial se muestran en las tablas 4 y 5 respectivamente.

Tabla 4

Concentración en terpenos del ácido acético altamente impuro Ca, del licor madre Cb y del ácido acético purificado Cd (en ppm)												
	3C	α P	α TA	fen	lim	cym	cam	α T	β P	ACN	EAc	MAc
Ca	2439	1935	12	24	2137	1907	1347	11	2443	479	1626	13156
Cb	2619	2106	23	24	2309	2095	1480	11	2605	479	1685	12553
Cd	323	248	5	5	285	231	168	3	299	64	142	964

Tabla 5

Concentración de impurezas del licor madre Cb y del ácido purificado Cd en relación al ácido acético impuro Ca (en %)												
	3C	α P	α TA	fen	lim	cym	cam	α T	β P	ACN	EAc	MAc
Cb	107	109	193	101	108	110	110	103	107	100	104	95
Cd	13	13	41	21	13	12	12	26	12	13	9	7

20

Ejemplo 4

25 Se hizo circular una mezcla de 95 ml de ácido acético impuro y 5 ml de agua marcada como Da en el equipo de cristalización. La temperatura del agua de refrigeración se fijó a 7.0 °C. La mezcla Da y el agua fría se hicieron circular hasta alcanzar el equilibrio de temperatura. Luego, se colocaron 50 mg de semillas de ácido acético cristalino en la zona de cristalización del equipo, lo que desencadenó la cristalización del ácido acético impuro. El agua de refrigeración se ajustó a 5.0 °C. Después de 20 minutos, se drenó del equipo el licor madre denominado Db. Se recuperaron 88 ml de licor madre. Se detuvo el enfriamiento del equipo y se fundieron los cristales, obteniéndose 12 ml de ácido acético purificado marcado como Dd.

30 Los resultados analíticos muestran un enriquecimiento de las aguas madres en la mayoría de las impurezas y un agotamiento del ácido acético purificado en todas las impurezas. Las concentraciones en ppm y las concentraciones relativas al ácido acético impuro inicial se muestran en las tablas 6 y 7 respectivamente.

Tabla 6

ES 3 015 582 T3

Concentración en impurezas del ácido acético Da, del licor madre Db y del ácido acético purificado Dd (en ppm)										
	3C	α P	α TA	fen	lim	cym	cam	ACN	EAc	MAc
Da	89	41	14	26	180	29	26	50	66	416
Db	91	46	15	19	175	29	22	51	69	470
Dd	32	18	5	8	54	12	11	20	19	143

Tabla 7

Concentración de impurezas del licor madre Db y del ácido purificado Dd con respecto al ácido acético impuro Da (en %)										
	3C	α P	α -TA	fen	lim	cym	cam	ACN	EAc	MAc
Db	102	112	105	71	97	100	85	104	105	113
Dd	36	45	35	29	30	42	44	41	29	34

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para purificar fluido de acetilación utilizado recuperado de un proceso de acetilación de madera, dicho fluido comprende de acetilación recuperado ácido acético, el proceso comprende someter el fluido de acetilación recuperado a enfriamiento por debajo del punto de fusión del ácido acético bajo la formación de cristales, y separar los cristales del fluido.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende eliminar impurezas seleccionadas del grupo que consiste en cloruros, acetonitrilo, ésteres de ácido acético tales como acetato de metilo y acetato de etilo, terpenos, terpenoides y combinaciones de los mismos.
- 10 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la madera se selecciona del grupo que consiste en madera maciza, chapas de madera y elementos de madera.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso de acetilación de madera comprende someter la madera a un fluido de acetilación que comprende anhídrido acético, preferiblemente consistente en anhídrido acético.
- 15 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende enfriar el fluido de acetilación recuperado en presencia de uno o más cristales semilla de ácido acético.
- 20 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende las etapas de (a) someter el fluido de acetilación recuperado a enfriamiento por debajo del punto de fusión del ácido acético bajo la formación de cristales; (b) someter una primera porción de los cristales a fusión para obtener una masa fundida de ácido acético, reteniendo de este modo una segunda porción de los cristales; (c) recircular dicha masa fundida de ácido acético; (d) someter dicha masa fundida a enfriamiento por debajo del punto de fusión del ácido acético en presencia de al menos parte de los cristales retenidos.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha primera porción comprende entre el 60 % a 99 % de los cristales formados en la etapa (a), preferiblemente entre el 85 % a 95 % de los mismos.
- 25 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que comprende añadir por separado cristales semilla.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido de acetilación recuperado comprende anhídrido acético y ácido acético.
- 30 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende someter el fluido de acetilación recuperado a la eliminación de anhídrido acético, tal como por destilación, antes de que dicho fluido se someta a dicho enfriamiento.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el enfriamiento se realiza a una temperatura inferior al punto de fusión del ácido acético.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el enfriamiento se realiza a una temperatura en un rango de 0° a 16 °C, preferiblemente de 10 °C a 15 °C.
- 35 13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende someter los cristales formados a lavado.
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una pluralidad de etapas posteriores de fusión y recristalización.
- 40 15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido restante después de la separación de los cristales se recircula y se somete nuevamente a las etapas de enfriamiento y cristalización, realizándose dicha recirculación de 20 a 200 veces, preferiblemente de 50 a 100 veces.
- 45 16. Un proceso para la acetilación de madera, que comprende someter la madera a contacto con un fluido de acetilación que comprende anhídrido acético y/o ácido acético en condiciones de acetilación de madera, dando como resultado madera acetilada y fluido de acetilación utilizado que comprende ácido acético, y purificar el fluido de acetilación utilizado mediante un proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
17. Un proceso para la producción de ceteno que comprende purificar el fluido de acetilación utilizado mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para obtener ácido acético, y someter dicho ácido acético a deshidratación para producir ceteno.

18. Un proceso para la producción de anhídrido acético que comprende purificar el fluido de acetilación utilizado mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para obtener ácido acético, y someter dicho ácido acético a reacción con ceteno para producir anhídrido acético.
- 5 19. El proceso de la reivindicación 17 o 18, en el que dicho proceso para producir ceteno y dicho proceso para producir anhídrido acético están acoplados de tal manera que el ceteno producida se utiliza como reactivo en la producción de anhídrido acético, en el que el ácido acético purificado, opcionalmente mezclado con ácido acético de otra fuente, se utiliza en la producción de ceteno, en la producción de anhídrido acético o en ambas.
- 10 20. Un proceso integrado para la acetilación de madera y la producción de anhídrido acético, en el que el proceso para la acetilación de madera es un proceso de acuerdo con la reivindicación 16, obteniendo de este modo ácido acético purificado, en el que el ácido acético purificado, opcionalmente mezclado con ácido acético fresco, se utiliza en la producción de ceteno y anhídrido acético como se define en la reivindicación 19, y en el que el anhídrido acético así obtenido se proporciona al fluido de acetilación utilizado en dicho proceso para la acetilación de madera.