

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 841**

51 Int. Cl.:

C11B 11/00 (2006.01)

C11B 13/00 (2006.01)

C11B 3/12 (2006.01)

C07C 69/587 (2006.01)

C07C 69/753 (2006.01)

C07C 69/58 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C07C 41/26 (2006.01)

C07C 37/055 (2006.01)

C07C 43/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2009 PCT/FI2009/050277**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09125072**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2009 E 09729942 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2262881**

54 Título: **Método de producción de un producto a base de aceite vegetal**

30 Prioridad:

10.04.2008 FI 20085300

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

25.06.2019

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

MOKKILA, KOSTI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 717 841 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

Método de producción de un producto a base de aceite vegetal

5 La presente invención se refiere a un método de fabricación de estilbano y sus derivados a partir de composiciones que comprenden pinosilvina o sus derivados.

10 La resina de lejjas celulósicas (tall oil) comprende de forma natural compuestos de estilbano. Son ejemplos de compuestos de estilbano, entre otros, trans- y cis-estilbano y resveratrol, piceatannol y pinosilvina. Normalmente, estos compuestos comprenden dos anillos de benceno y entre ellos una cadena de etenileno, en cuyo caso hay sustituyentes hidroxilo en los últimos tres compuestos mencionados, ya sea en un anillo de benceno o en ambos.

15 Estos compuestos se forman durante el crecimiento normal del árbol. Cuando se fabrica pasta de papel a partir de madera mediante el uso del método del sulfato, los compuestos de estilbano se transfieren, al menos en parte, a un subproducto, en concreto, un flujo de resina de lejjas celulósicas en bruto del proceso de pasta de papel. En la bibliografía, se han analizado los porcentajes de compuestos de estilbano de resina de lejjas celulósicas, pero basándose en los resultados, sin embargo, se ha estimado que las cantidades son tan pequeñas que anteriormente ni siquiera se han tenido en cuenta la separación comercial y la recuperación de los compuestos de estilbano a partir de resina de lejjas celulósicas.

20 Se conoce la separación de diferentes componentes a partir de resina de lejjas celulósicas por diversas publicaciones. En la Patente de los EE.UU. N.º 3644179 se desvela un método para el fraccionamiento continuo de resina de lejjas celulósicas que contiene componentes propensos a reaccionar después tras el calentamiento. La Patente EP N.º 0952208 desvela un proceso para la obtención de compuestos neutros a partir de resina de lejjas celulósicas en bruto, mientras que Holmbom et al. describe un proceso para separar los componentes extractivos de madera volátiles a partir de resina de lejjas celulósicas.

25 La Patente de los EE.UU. N.º 2005033027 desvela un proceso para separar productos valiosos de cualquier matriz o materias primas dadas que estén compuestas principalmente de componentes saponificables y componentes insaponificables. Los productos valiosos incluyen esteroides, vitaminas, flavonoides y tocoferoles.

30 Se describen la separación y/o la preparación de compuestos derivados de estilbano a partir de resina de lejjas celulósicas en las Publicaciones de Patentes US3531533, EP0141271 y US3257338. En la Patente de los EE.UU. N.º 3531533 se prepara 2,2'-metileno-bis(estilbano trans-3,5-sustituido) a partir de estilbano trans-3,5-sustituido que está disponible en fracciones superiores de resina de lejjas celulósicas. La Patente EP N.º 0141271 desvela un proceso para la fotólisis selectiva de trans-3,5-dimetoxiestilbano a cis-3,5-dimetoxiestilbano en ácido graso de resina de lejjas celulósicas destilado por irradiación y la Patente de los EE.UU. N.º 3257438 presenta un proceso de puesta en contacto de ácidos grasos de resina de lejjas celulósicas y catalizador de trifluoruro de boro, y de separación de una fracción de producto de ácidos grasos de resina de lejjas celulósicas del destilado de una fracción de ebullición de la parte superior que contiene una cantidad sustancial del compuesto de estilbano presente originalmente.

35 La Patente EP N.º 1291355 se refiere a un proceso para recuperar esteroides y/o alcoholes de cera a partir de un material de origen a base de resina de lejjas celulósicas en bruto. Dependiendo de la calidad de la materia prima usada, también es posible separar otros componentes, tal como componentes en fracciones de destilados ligeros, por destilación.

40 El propósito de la presente invención es un método de producción de composiciones que comprenden ésteres de pinosilvina y de monometil éter de pinosilvina.

45 La presente invención se basa en el descubrimiento de que los compuestos de estilbano, en particular los compuestos de pinosilvina, migran a las diferentes fracciones de producto generadas por la destilación de resina de lejjas celulósicas, de acuerdo con su peso molecular y de cuán destilables son. La pinosilvina y su monometil éter reaccionan en condiciones adecuadas, en asociación con el proceso de destilación de RLCB, para formar, entre otros, ésteres de ácidos grasos y ácidos resínicos, en cuyo caso su tamaño molecular normalmente aumenta. En ese caso, pueden separarse fácilmente de los flujos de productos reales del proceso de destilación, flujos que contienen, entre otros, ácidos grasos y/o ácidos resínicos.

50 Inesperadamente, también se ha descubierto que los compuestos se concentran en particular en dichas fracciones de destilación que, sin ser útiles para el procesamiento adicional, hasta ahora se han retirado y quemado o se han utilizado para aplicaciones por lo demás secundarias. En relación con la presente invención, se ha descubierto que las fracciones en cuestión comprenden, a diferencia de lo que se ha observado anteriormente, cantidades tan grandes de estos compuestos de estilbano que, después de la concentración, forman un material inicial muy interesante para la producción de compuestos de estilbano.

55 El método de acuerdo con la presente invención se caracteriza por lo que se indica en la parte de caracterización de la Reivindicación 1.

Se obtienen ventajas considerables por medio de la presente invención. Por tanto, por medio del proceso que se presenta en el presente documento, es posible separar de la resina de lejías celulósicas, a escala industrial, compuestos totalmente nuevos y valiosos, y fracciones de producto que comprenden estos compuestos, que hasta la fecha no han estado ampliamente disponibles en el mercado. Los compuestos de pinosilvina, que se separan de esta manera, pueden usarse tal cual o modificarse adicionalmente por medio de diferentes métodos químicos.

Investigaciones recientes sugieren que los compuestos de estilbano ofrecen un gran potencial para el desarrollo de complementos alimentarios que afectan a la salud o incluso productos farmacéuticos. Como se describe en el presente documento, se genera una composición, que es una materia prima adecuada para producir compuestos de estilbano y que contiene, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos de monometil éter de pinosilvina y ésteres de ácido resínico de monometil éter de pinosilvina. A partir de estos compuestos es posible fabricar, además del monometil éter de pinosilvina mencionado anteriormente, otros derivados de estilbano numerosos, tales como pinosilvina, piceatannol, resveratrol, rapontigenina y pteroesilbano.

En la presente invención, los compuestos de estilbano se refieren en particular a estos compuestos mencionados justo anteriormente junto con sus derivados.

A continuación, la presente invención se examinará más detenidamente con la ayuda de una descripción detallada y el dibujo adjunto. La Figura muestra un diagrama de bloques típico de una destilería de resina de lejías celulósicas.

Como se ha descrito anteriormente, la presente invención se basa en el descubrimiento de que las fracciones generadas por la destilación o evaporación de la RLCB, incluyendo los productos finales de las columnas de destilación y de las unidades de evaporación, comprenden inesperadamente grandes cantidades de compuestos de estilbano y ésteres de estos, y, en consecuencia, estas fracciones son adecuadas como materiales iniciales para la recuperación de dichos compuestos.

En la presente invención, "resina de lejías celulósicas" (tall oil) significa un material que se genera como subproducto en el proceso de fabricación de pasta de papel y que contiene extractos de la madera que se usa en la cocción de la pasta de papel.

Los componentes principales de la resina de lejías celulósicas son ácidos grasos, ácidos resínicos y compuestos neutros. Los ácidos grasos son normalmente ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal, que están formados por 16-24 carbonos, o ácidos carboxílicos, que contienen 1-3 dobles enlaces. La industria y el comercio se interesan principalmente en los ácidos grasos C₁₈, que forman la mayor parte de los ácidos grasos de la resina de lejías celulósicas. De manera similar, los ácidos resínicos de la resina de lejías celulósicas son ácidos carboxílicos, pero la mayor parte de su estructura de carbono está formada por tres anillos. Hay presentes varios tipos diferentes de ácidos resínicos en la resina de lejías celulósicas y difieren entre sí principalmente en cuanto a sus diferentes grupos laterales y el número y la posición de sus dobles enlaces.

Los compuestos de pinosilvina pueden aparecer en la resina de lejías celulósicas como compuestos puros, cuyos ejemplos más típicos son pinosilvina (PS), monometil éter de pinosilvina (PSME) y dimetil éter de pinosilvina (PSDME).

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques típico de una destilería de resina de lejías celulósicas.

Como muestra la figura, el RLCB se procesa en varias etapas antes de que sea posible separar y recuperar de la resina de lejías celulósicas los ácidos resínicos y los ácidos grasos contenidos en ella.

La resina de lejías celulósicas se destila en condiciones de baja presión porque las presiones de vapor de los materiales que se han de procesar son muy bajas. Además, a temperaturas elevadas, los materiales tienden a descomponerse en compuestos sin valor y, por tanto, se pretende mantener las condiciones del proceso lo más moderadas posible. En Europa, un "proceso en seco" se aplica normalmente en el proceso de destilación de resina de lejías celulósicas, cuya presión de funcionamiento se encuentra en el nivel de 3-30 mbar (3-30 hPa) (a). En otras partes del mundo, normalmente se usa un "proceso en húmedo", es decir, destilación de vapor que tiene una presión de proceso en el nivel de 250 mbar (250 hPa) (a).

Normalmente, la baja presión requerida se genera mediante el uso de varios generadores de vapor en serie o mediante eyectores y una bomba de anillo líquido en serie. La baja presión, que se necesita en la primera etapa de la destilación, es decir, el secado de la resina de lejías celulósicas, y cuya presión inferior es ligeramente inferior a la del proceso de destilación, por lo general se genera solamente con una bomba de anillo líquido.

La RLCB proveniente de la fábrica de pasta de papel contiene aproximadamente el 2 % de agua. En el proceso de destilación en seco, este porcentaje de agua es perjudicial para el funcionamiento de los dispositivos de vacío. En consecuencia, la RLCB se seca en la primera etapa, después de lo cual el agua y el aceite primario en el producto de la parte superior se separan entre sí. El secado puede realizarse, por ejemplo, conduciendo la RLCB, antes de la separación de la resina natural, normalmente a un evaporador de película delgada en el que la presión de

funcionamiento es de aproximadamente 40 mbar (40 hPa) (a) y la temperatura normalmente de 200-240 °C.

En la etapa de secado, el agua libre y la trementina y otros componentes más ligeros se retiran de la RLCB en forma de rendimiento de evaporación. El rendimiento se condensa antes de que alcance la unidad de vacío y, en la mayoría de los casos, se combina con el flujo de aceite eyector que proviene de los eyectores. Después del secado, la RLCB generalmente se conduce directamente a la retirada de la resina natural, que normalmente está formada por dos evaporadores de película delgada en serie o una columna de resina natural separada. El propósito de esta etapa es separar tan cuidadosamente como sea posible todos los componentes de la RLCB que se evaporan fácilmente de los componentes que se evaporan escasamente. Los componentes que se evaporan fácilmente se retiran de los evaporadores como un flujo de producto gaseoso y se dirigen, ya sea directamente en forma de un gas o a través de evaporación, en forma de un líquido, dentro de la columna de resina.

Además del flujo de gas que sale de las unidades de vacío, también se genera normalmente una mezcla de agua y los componentes orgánicos más ligeros, cuyas fases orgánica y acuosa se separan entre sí normalmente por medio de decantación gravitacional. La fase orgánica, generalmente conocida como aceite eyector, normalmente contiene trementina y los ácidos más ligeros y compuestos neutros que forman parte de la RLCB.

El aceite eyector generalmente se genera en el intervalo del 2-4 % de la RLCB. El agua que se retira durante la decantación contiene, además del agua o el condensado de vapor que las unidades de vacío utilizan como medio de funcionamiento, también el agua que está contenida en la RLCB húmeda y que generalmente es inferior al 2 % de la cantidad de la RLCB. El aceite eyector se usa generalmente como combustible en la caldera de aceite caliente de la destilería.

Cuando se destila RLCB nórdica, el rendimiento de resina natural es de aproximadamente el 30 % de la RLCB seca. La mayor parte de esta resina natural se usa como biocombustible. La resina natural contiene aproximadamente el 10-15 % de sitosterol, ya sea en forma de un compuesto libre o en forma de ésteres. Como resultado, hay compañías en el mundo que separan el sitosterol de la resina natural con el fin de vender el sitosterol para su uso adicional en la producción de aditivos alimentarios para productos alimentarios que afectan a la salud.

La fracción de la destilación de la resina natural separada se lleva dentro de la columna de resina, donde los ácidos resínicos se separan de ella en forma del producto de la parte inferior y las fracciones más ligeras se recuperan como producto de la parte superior. Después de eso, a partir del excedente, generalmente se separa el aceite primario en la primera columna y el ácido graso en la segunda columna. El ácido graso se recupera normalmente como una fracción de la destilación en la segunda columna, lo que genera un aceite base como su producto de la parte inferior. Además de los ácidos resínicos y los ácidos grasos pesados de las etapas de destilación anteriores, también los componentes que se evaporan escasamente que se generan en asociación con la destilación, se concentran en la parte inferior de la columna de ácido graso. En general, este flujo se combina directamente con la resina natural y, en consecuencia, finalmente se usa como biocombustible para la producción de energía. El producto de la parte inferior de la columna de ácido graso se genera normalmente del 4 al 6 % de la cantidad de la RLCB. El objetivo es concentrar los ácidos C₁₈, que forman parte de la resina de lejías celulósicas, en la fracción de ácido graso descrita anteriormente. Cuando se destila resina de lejías celulósicas nórdica, el rendimiento de ácidos grasos es normalmente del 35-40 % de la resina de lejías celulósicas seca introducido. Los ácidos grasos se usan normalmente en la producción de resinas alquídicas, es decir, agentes aglutinantes para pinturas, mediante la preparación de ésteres de un ácido graso y algo de polialcohol.

Los ácidos resínicos se concentran en productos de ácido resínico, cuyo rendimiento en los países nórdicos es de aproximadamente el 22-25 % de la RLCB seca. Los ácidos resínicos se usan, por ejemplo, en la producción de diferentes ésteres y pegamentos.

En las destilerías que tienen una baja eficiencia de separación, también debe extraerse del proceso una fracción de producto, que se conoce como resina de lejías celulósicas destilada, con el fin de generar ácidos grasos y ácidos resínicos que sean lo suficientemente puros. Esta fracción contiene principalmente ácidos grasos y además un 25-35 % de ácidos resínicos y un pequeño porcentaje de compuestos neutros. Los componentes más pesados y, por tanto, los que menos se evaporan, de la resina de lejías celulósicas salen del proceso de destilación en forma de una fracción de producto que se conoce como resina natural de resina de lejías celulósicas. Los ácidos grasos de cadena corta (normalmente C₁₆) y los compuestos neutros ligeros, que forman parte de la RLCB, se concentran en el aceite primario. En general, el aceite primario se extrae en el extremo superior de cada columna de destilación, pero en las destilerías más avanzadas, solo de la columna de aceite primario. En los países nórdicos, el aceite primario suele ser aproximadamente el 7 % de la cantidad de la RLCB seca. Hasta la fecha, no existen aplicaciones de refinación adicionales para el aceite primario y, en consecuencia, este aceite se usa principalmente como combustible a base de recursos naturales renovables.

En las dos alternativas del proceso principal, la temperatura de la parte superior de las columnas está generalmente en el intervalo de 160-180 °C y las temperaturas de la parte inferior de las columnas en el intervalo de 240-275 °C. La etapa más caliente del proceso de resina de lejías celulósicas se produce durante la separación de la resina natural, cuya temperatura está normalmente en el intervalo de 300-320 °C.

Cuando se usa una columna de resina natural para separar resina natural, los componentes que se evaporan, que se dirigen a una destilación adicional, se separan de la parte superior de la columna y la resina natural forma el producto de la parte inferior de la columna.

- 5 Durante la separación de la resina natural, el producto obtenido de la parte inferior es resina natural de resina de lejjas celulósicas. A partir del proceso de destilación principal, al menos el producto de la parte inferior de la columna de resina, producto que contiene grandes cantidades de componentes pesados y también una gran cantidad de ácidos resínicos recuperables, con frecuencia se devuelve a la separación de resina natural. Las condiciones de la etapa de resina natural son normalmente 10-30 mbar (10-30 hPa) (a) y 300-320 °C.

10 El flujo de gas y/o líquido que proviene de la retirada de resina natural se dirige dentro de la columna de resina. De esta columna, normalmente se extraen cuatro fracciones: de la parte superior de la columna, en la mayoría de los casos se extrae un pequeño flujo de aceite primario; y debajo de ella, se alimenta una fracción de ácido graso en bruto adicionalmente en la columna de aceite primario; de la parte inferior de la columna, se toma una fracción de ácido resínico gaseosa para la condensación inmediata; y de la caldera inferior, el flujo de retorno a la separación de la resina natural. Además, en las destilerías más antiguas, la fracción de resina de lejjas celulósicas destilada (RLCD) se extrae de un punto ligeramente por encima de la extracción de la fracción de ácido resínico. Además, algunas destilerías toman también el producto ácido resínico de la parte inferior de la columna o de su caldera inferior.

20 Una columna de destilación de resina es normalmente una columna compactada con placas de relleno, que se diseñan para la destilación al vacío, cuya caldera inferior es un evaporador de película descendente o un evaporador de circulación forzada. Las otras columnas, la columna de aceite primario y la columna de ácido graso, de una destilería de resina de lejjas celulósicas típica tienen la misma estructura básica que la de la columna de resina. La composición de ácidos grasos en bruto, proveniente de la columna de ácido resínico, se dirige dentro de la columna de aceite primario. Normalmente, provienen de la columna dos flujos de productos: el aceite primario de la parte superior y un flujo que se conoce como ácido graso en bruto 2, de la parte inferior.

30 La separación precisa del aceite primario es esencial cuando el objetivo es generar un ácido graso, cuyo color sea el más claro posible y cuyo color sea estable. El producto de la parte inferior de la columna de aceite primario se dirige dentro de la columna de ácido graso, de la que normalmente se extraen tres fracciones del producto: de la parte superior, nuevamente, el aceite primario, que normalmente se dirige de nuevo dentro de la columna de aceite primario, de un poco más abajo de la parte superior, el ácido graso producto y, de la caldera inferior, una fracción que se denomina aceite de la parte inferior.

35 Junto con la presente invención, se ha descubierto que cuando se procesa resina de lejjas celulósicas en bruto en una destilería de resina de lejjas celulósicas tal como se ha descrito anteriormente, los compuestos de estilbano se distribuyen en las diferentes fracciones de producto de la destilería. En las diversas etapas de procesamiento y almacenamiento de la resina de lejjas celulósicas en bruto, es posible que PS y PSME reaccionen adicionalmente con los componentes principales de la resina de lejjas celulósicas, en concreto los ácidos grasos y los ácidos resínicos, y se formen junto con los ácidos grasos y ácidos resínicos mencionados anteriormente, ésteres de pinosilvina o su monometil éter.

45 El comportamiento de los ésteres de pinosilvina y sus monometil éteres en el proceso de destilación de la resina de lejjas celulósicas difiere significativamente del comportamiento correspondiente de los ácidos o compuestos de pinosilvina. Los ésteres se evaporan muy escasamente y migran a los productos de la parte inferior de la destilería, mientras que los compuestos de estilbano libres y los ácidos grasos y los ácidos resínicos migran normalmente a otras fracciones de producto de la destilería.

50 Junto con la presente invención, también se ha descubierto que los compuestos de estilbano esterificados afectan adversamente a la calidad de los destilados de resina de lejjas celulósicas provocando un oscurecimiento del color de los destilados. En consecuencia, es ventajoso separarlos durante el proceso de destilación lo más cuidadosamente posible de los productos principales de la destilería, es decir, de los ácidos grasos y los ácidos resínicos.

55 Es posible recuperar los compuestos de estilbano sin reaccionar de las fracciones de destilado de la destilería de resina de lejjas celulósicas, mientras que los compuestos de estilbano, que se han esterificado con los ácidos grasos y/o ácidos resínicos, o compuestos de estilbano que han reaccionado de otro modo y, por tanto, se vuelven menos volátiles, pueden separarse de las fracciones de producto de la parte inferior de la destilería.

60 Si los derivados de estilbano reaccionan a ésteres, en los que la parte ácida está formada por un ácido que tiene un peso molecular muy bajo, también es posible hacer que los ésteres generados migren dentro de las fracciones de destilación.

65 Además, debe observarse que también es posible separar los compuestos de estilbano de los compuestos que han migrado al sistema de vacío de la destilería, en particular si se aplica destilación por vapor de agua durante la

destilación de la resina de lejías celulósicas.

Como se describe en el presente documento, la composición generada, que es adecuada para la producción de compuestos de estilbano, contiene un éster de pinosilvina o un éster de monometil éter de pinosilvina o mezclas de los compuestos enumerados. Más adecuadamente, la composición se concentra, es decir, se enriquece en relación con estos compuestos. Esta "concentración" incluye, entre otras, la opción en la que se retiran otros componentes de la composición que contiene derivados de estilbano, en cuyo caso aumenta el porcentaje de derivados de estilbano, y la opción en la que los derivados de estilbano se separan de la composición y se recuperan.

De acuerdo con una realización preferida, la composición contiene ésteres de monometil éter de pinosilvina, la parte ácida de cuyos ésteres se forma de un ácido inorgánico u orgánico, en particular, un ácido orgánico que está presente en la resina de lejías celulósicas en bruto, o que se genera a partir de resina de lejías celulósicas en bruto durante su procesamiento de refinación. Normalmente, dichos ácidos son ácidos grasos y ácidos resínicos y ácidos de alcano inferior.

En consecuencia, la parte ácida de los ésteres puede derivar, por ejemplo, de ácido carboxílico, que contiene una estructura de hidrocarburo de cadena lineal que incluye 16-24 carbonos y que está completamente saturado o que contiene 1-3 dobles enlaces. Más preferentemente, la parte ácida del éster del monometil éter de pinosilvina deriva de ácido linoleico, ácido linoléico o ácido oleico.

También es posible que la parte ácida del éster de pinosilvina o monometil éter de pinosilvina provenga de un ácido carboxílico tricíclico, alifático o aromático. Son ejemplos de estos ácidos el ácido abiético, el ácido deshidroabiético, el ácido neoabiético, el ácido palustreno, el ácido pimárico y el ácido levopimárico.

Las partes ácidas de los ésteres pueden provenir de un ácido o de mezclas de dos o más ácidos.

En general, los compuestos de pinosilvina forman aproximadamente el 0,1-20 % en peso de la fracción o el producto de la parte inferior que se ha de separar, pero es posible concentrar esta composición mediante la separación de los componentes más ligeros, por ejemplo, mediante evaporación. Después de una etapa de concentración de este tipo, el porcentaje de los compuestos de estilbano es generalmente de al menos el 3 % en peso, especialmente de aproximadamente el 5-80 % en peso, especialmente de aproximadamente el 5-50 % en peso, calculado a partir del peso total de la composición.

La proporción de la pinosilvina, los ésteres de pinosilvina, el monometil éter de pinosilvina, los ésteres de monometil éter de pinosilvina o el dimetil éter de pinosilvina, o una mezcla de dos o más compuestos, de la composición, es de aproximadamente el 1-95 % en peso, especialmente de aproximadamente el 10-60 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 15-50 % en peso, calculada a partir del peso total de la composición.

Por tanto, de acuerdo con una realización, la composición que se describe en el presente documento comprende resina natural de resina de lejías celulósicas que se concentra con el fin de aumentar la proporción de los ésteres en los compuestos de estilbano.

En el método de acuerdo con la presente invención, se recupera una fracción, que contiene compuestos de estilbano, a partir de una fracción de la destilación o la evaporación de la resina de lejías celulósicas en bruto y esta fracción se enriquece en relación con los compuestos de estilbano. Esta fracción de destilación o evaporación es preferentemente un producto de la parte superior, un producto de la parte inferior o una extracción lateral tomada de una intersección elegida, o un flujo que migra dentro del sistema de vacío, desde una columna de destilación o un evaporador.

En el proceso de destilación de la resina de lejías celulósicas, los compuestos de estilbano esterificados migran principalmente hacia la resina natural y, en particular, hacia el producto de la parte inferior de la columna de ácido graso. En consecuencia, de acuerdo con una realización, la fracción que contiene ésteres de los compuestos de estilbano se recupera como la fracción de la parte inferior de la columna de destilación de ácidos grasos.

También es posible recuperar una mezcla, que contiene ésteres de compuestos de estilbano, como un producto superior de la parte superior de la etapa de destilación o evaporación de cualquier proceso de destilación de resina de lejías celulósicas, pero en particular como un producto de la parte superior de una columna de destilación de ácidos grasos ligeros. Los compuestos de estilbano que forman parte del producto superior se esterifican, si es necesario, pero no necesariamente, con el fin de facilitar la concentración de los mismos. Puede usarse ácido orgánico o ácido mineral como ácido esterificante. Son ejemplos de estos ácidos de alcano inferior, ácidos grasos y ácidos resínicos.

Después de que los compuestos de estilbano se esterifican, se concentran en relación con el producto de la parte superior, pero también es posible realizar la separación sin ninguna esterificación mediante el uso de métodos de separación conocidos de tecnología química.

Los flujos de proceso generados mediante la destilación de resina de lejías celulósicas también pueden combinarse con el fin de producir una materia prima adecuada. En consecuencia, una composición que es particularmente adecuada para la producción de compuestos de estilbano se consigue mediante la combinación de la fracción de la parte inferior de la columna de destilación de ácidos grasos y el producto de la parte superior de la destilación de ácidos grasos ligeros.

A partir del producto de la parte inferior de la columna de ácido graso, así como a partir de otros flujos generados mediante la destilación de resina de lejías celulósicas, es fácil concentrar los compuestos de estilbano mediante vaporización del producto de la parte inferior a baja presión. La vaporización puede tener lugar, por ejemplo, en un evaporador de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de película delgada o un evaporador de recorrido corto, o algún otro dispositivo que sea apropiado para la evaporación a presión. Son métodos de separación alternativos, entre otros, la destilación repetida, la extracción, la separación cromatográfica, los métodos de intercambio iónico, la adsorción, la absorción, la destilación por baja presión y la cristalización por separación. Además, se podrían tener en cuenta diferentes métodos de filtración, por ejemplo, la filtración por membrana, en la concentración de los compuestos.

Las técnicas de separación mencionadas anteriormente también pueden aplicarse cuando los ésteres de los compuestos de pinosilvina se desintegran antes del proceso de separación, ya sea transformándolos de nuevo a los productos iniciales de los ésteres o a otros compuestos de estos productos iniciales. Esta reacción que desintegra los ésteres puede realizarse ya sea en un ambiente acuoso o con disolventes usando, si es necesario, un producto químico auxiliar que genera condiciones alcalinas u otro producto químico que promueva la ruptura de los ésteres.

Otra posible técnica de separación es la interesterificación, en la que el componente de alcohol del éster, en este caso el compuesto de pinosilvina, se reemplaza por otro alcohol.

Se ha descubierto que los compuestos de pinosilvina reaccionan en un proceso de destilación normal de resina de lejías celulósicas y forman ésteres de ácidos grasos y ácido resínicos. Debido a que los ésteres son más fáciles de separar de otros componentes de resina de lejías celulósicas que los compuestos de pinosilvina libres, es posible facilitar la formación de ésteres mediante el tratamiento de mezclas, que se han de destilar, en una o varias etapas del proceso mediante la adición en ellas de un aditivo que cataliza la esterificación, por ejemplo, ácido o compuestos que liberan iones de hidrógeno (protones) cuando los compuestos reaccionan con ácidos grasos o ácidos resínicos. Se sabe que los iones de hidrógeno (protones) que entran en la mezcla en asociación con la adición del ácido o que se liberan a través de diferentes reacciones, catalizan la reacción de esterificación.

A partir de la composición que se describe en el presente documento, los compuestos de estilbano se recuperan como ésteres de diferentes ácidos, en particular de ácidos minerales o alcanos o ácidos grasos o ácidos resínicos, o como mezclas de éstos.

Es posible separar los compuestos de estilbano, que están libres de fracciones, mediante el uso de las mismas técnicas que se han descrito anteriormente con respecto a los ésteres. Los compuestos de estilbano también pueden modificarse mediante métodos de tecnología química para formar dichos compuestos que son más fáciles de separar del resto de la fracción que el compuesto original. En consecuencia, los compuestos de estilbano en los productos de destilación pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, para formar ésteres o sales, en cuyo caso su separación se facilita adicionalmente. Una forma clásica de separar compuestos fenólicos, cosa que con frecuencia también son los compuestos de pinosilvina, de los ácidos carboxílicos, es tratar una mezcla de los mismos con hidrógenocarbonato de sodio, en cuyo caso los ácidos forman sales, pero los compuestos fenólicos no. La presente invención puede utilizarse, por ejemplo, en la producción de pinosilvina o monometil éter de pinosilvina.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la presente invención:

Ejemplo 1

Se evaporó ácido graso en bruto, que se produce en una destilería de resina de lejías celulósicas, en un evaporador de recorrido corto a una presión de 5 mbar (5 hPa) (a) y una temperatura de 220 a 240 °C. Como resultado, se obtuvo un flujo de destilado que formó del 85 al 97 % de la alimentación y un flujo de producto de la parte inferior que, correspondientemente, formó del 3 al 15 % de la alimentación.

Cuando el producto de la parte inferior se analizó mediante el uso del método CGEM, se descubrió que el producto comprendía del 3 al 30 % en peso de ésteres de monometil éter de pinosilvina, junto con ácidos grasos o ácidos resínicos.

Los análisis anteriores no habían conseguido descubrir o demostrar la existencia de estos compuestos.

Ejemplo 2

5 El producto de la parte inferior del ensayo descrito anteriormente se trató durante un período de cuatro horas, usando una mezcla del 15 % en peso de lejía y agua (NaOH), mientras se calentaba y se mezclaba. Después de eso, la fase acuosa se separó de la fase orgánica. La fase orgánica se evaporó nuevamente en un evaporador de corto recorrido a una presión de 5 mbar (5 hPa) (a) y una temperatura de 160 a 270 °C.

10 En los destilados generados, el porcentaje de monometil éter de pinosilvina varió en el intervalo del 25 al 60 % en peso.

Ejemplo 3

15 En un proceso de concentración alternativo, se trató en primer lugar el producto de la parte inferior en el ensayo de evaporación de ácidos grasos en bruto que se aplicó en el Ejemplo 1, mientras se calentaba y se mezclaba, mediante el uso de una solución de lejía al 15 % en peso, con el propósito de romper los ésteres en la solución en alcoholes libres y en sales de ácidos.

20 Después de eso, se añadió un 30 % en peso de ácido sulfúrico a la fase orgánica. La mezcla de reacción se dejó sedimentar y la fase acuosa que se generó se separó de la fase orgánica. La fase orgánica se dirigió a la evaporación de corto recorrido (5 mbar (5 hPa) (a), 160 a 270 °C), en cuyo caso el destilado generado fue un flujo que comprendía del 25 al 60 % en peso de monometil éter de pinosilvina.

25 Debe indicarse que la volatilidad del monometil éster de pinosilvina difiere de las volatilidades de los ácidos grasos o los ácidos resínicos por lo que es posible usar la destilación al vacío tradicional para purificar el éster monometílico de pinosilvina, incluso adicionalmente concentrándolo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una composición adecuada para la producción de pinosilvina o monometil éter de pinosilvina, **caracterizado porque**, a partir de una fracción de la destilación o la evaporación de resina de lejjas
5 celulósicas (tall oil) en bruto, se recupera una fracción, que contiene ésteres de pinosilvina o monometil éter de pinosilvina, fracción que se enriquece después en relación con los ésteres de pinosilvina o monometil éter de pinosilvina.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el flujo de alimentación de la destilación o la
10 evaporación es una fracción, que es el producto de la parte superior, el producto de la parte inferior o una extracción lateral tomada de una intersección elegida, de una columna de destilación o un evaporador de la destilería de resina de lejjas celulósicas.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** una fracción, que contiene ésteres de
15 pinosilvina o ésteres de monometil éter de pinosilvina, se recupera como la fracción de la parte inferior de la columna de destilación de ácidos grasos.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** una fracción que
20 comprende ésteres de pinosilvina o ésteres de monometil éter de pinosilvina, se recupera en forma del producto de la parte superior de la columna o del evaporador que se usa en la destilación de resina de lejjas celulósicas.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la pinosilvina o los monometil éteres de
25 pinosilvina, que forman parte del producto de la parte superior, se esterifican con ácidos de alcanos inferiores o ácidos grasos o ácidos resínicos, o dichos pinosilvina o monometil éteres de pinosilvina se modifican mediante métodos de tecnología química para formar compuestos que son más fáciles de separar del resto de la fracción que los compuestos originales.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el producto de la parte superior de la
30 destilería de resina de lejjas celulósicas u otro flujo de producto se concentran con respecto a los ésteres de pinosilvina o monometil éter de pinosilvina después de la esterificación de dichos pinosilvina o monometil éter de pinosilvina.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se forma una
35 composición adecuada para la fabricación de pinosilvina o monometil éter de pinosilvina mediante la combinación de la fracción de la parte inferior de la columna de destilación de ácidos grasos y el producto de la parte superior de la destilación de los ácidos grasos ligeros.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque**, con el fin de mejorar el
40 rendimiento del éster a partir de la pinosilvina o el monometil éter de pinosilvina, la resina de lejjas celulósicas en bruto o una de sus fracciones de destilación se lleva a condiciones que facilitan la generación de ésteres, a través de una reacción entre pinosilvina o monometil éter de pinosilvina y ácidos grasos o ácidos resínicos.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en la resina de lejjas
45 celulósicas en bruto o su fracción de destilación se ponen en contacto con un aditivo que cataliza la esterificación.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** se usa oxígeno como el aditivo que cataliza
la esterificación.
11. El método de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado porque** un compuesto, que descarga iones
50 de hidrógeno cuando reacciona con ácidos grasos o ácidos resínicos, se usa como el aditivo que cataliza la esterificación.

RESINA DE LEJÍAS CELULÓSICAS EN BRUTO

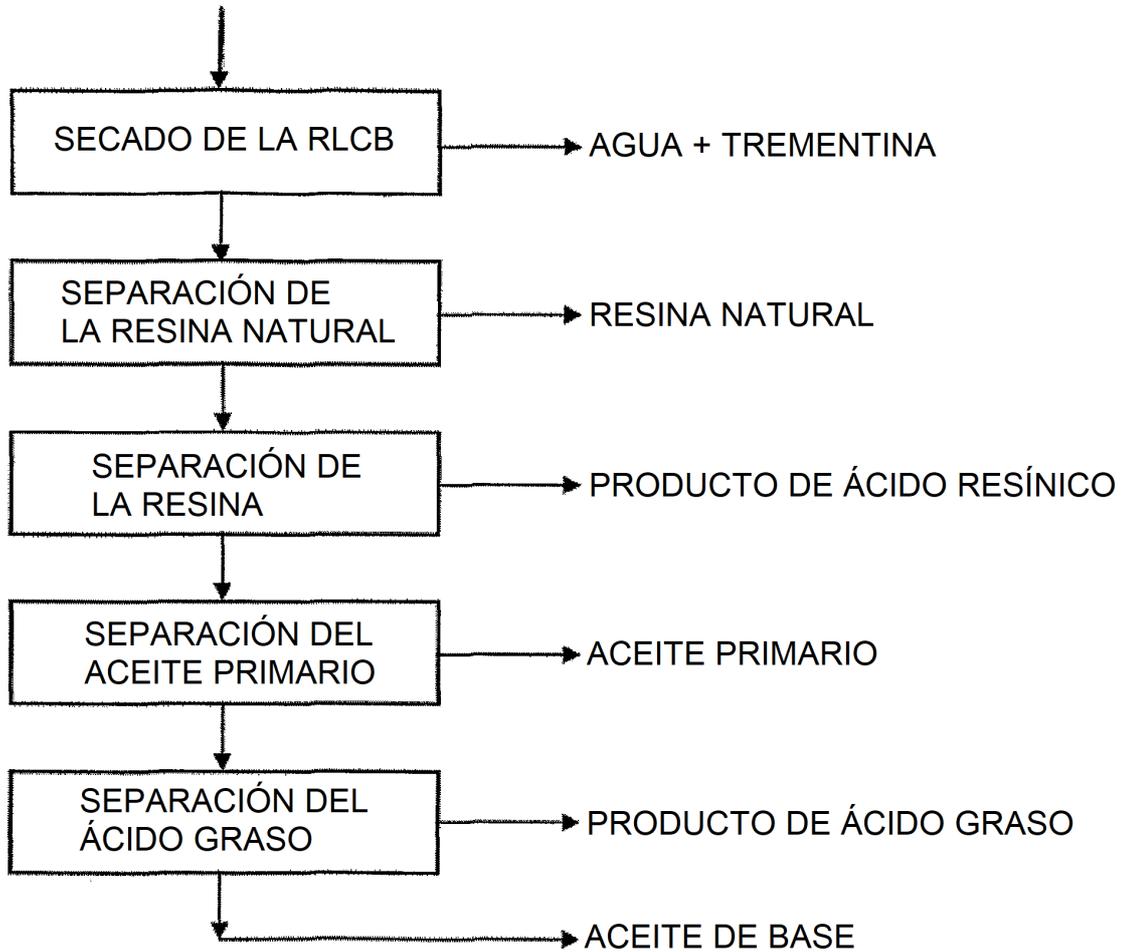


Fig. 1