(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 556 467**

(51) Int. CI.:

C25B 3/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2012 E 12744004 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2742172**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de vainillina por oxidación electroquímica de soluciones o suspensiones acuosas de lignina**

(30) Prioridad:

11.08.2011 EP 11177320
04.07.2012 EP 12175005

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
RHEINISCHE FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT BONN (50.0%)

(72) Inventor/es:

STECKER, FLORIAN;
MALKOWSKY, ITAMAR MICHAEL;
FISCHER, ANDREAS;
WALDVOGEL, SIEGFRIED R. y
REGENBRECHT, CAROLIN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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 preparación de vainillina por oxidación electroquímica de soluciones o suspensiones acuosas de lignina

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de vainillina por oxidación electroquímica de una suspensión o solución acuosa que contiene lignina.

Las ligninas son un grupo de macromoléculas tridimensionales que aparecen en la pared celular de las plantas y están compuestas por diversos bloques de formación de monómeros fenólicos tales como alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. Las ligninas se incorporan en la pared celular de la planta durante el crecimiento de las plantas y efectúan, así, que la célula adopte la consistencia de madera (lignificación). Aproximadamente del 20 % al 30 % de la materia seca de las plantas lignificadas comprende ligninas. Además de la celulosa y quitina, las ligninas son, en consecuencia, los compuestos orgánicos más frecuentes en la Tierra.

La lignina y las sustancias que comprenden lignina tales como lignina alcalina, sulfato de lignina o sulfonato de lignina se producen en grandes cantidades como un subproducto en distintos procedimientos industriales tales como la fabricación de papel. La producción total de sustancias que comprenden lignina se estima en aproximadamente 20000 millones de toneladas por año. La lignina, por ende, es una materia prima valiosa. Cierta cantidad de esta lignina se sigue usando en la actualidad. Por ejemplo, se usa lignina alcalina, que se puede producir por tratamiento alcalino del licor negro que surge de la fabricación del papel, en Norteamérica como un aglutinante para tableros aglomerados a base de madera y celulosa, como dispersantes, para clarificación de soluciones de azúcar, estabilización de emulsiones asfálticas y también estabilización de espuma. Sin embargo, con mucho la mayor cantidad de lignina de desecho se usa como un donante de energía, por ejemplo, para el procedimiento de la pasta química de madera, por combustión. Como la lignina es un valioso material aromático, además de su utilización energética es deseable convertir la lignina en otros materiales valiosos en mayor medida.

La vainillina, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, es un aromatizante sintético que se usa en vez de la costosa vainilla natural en gran medida como un aromatizante para chocolate, confitería, licores, productos de panadería y otros alimentos dulces y también para producir azúcar de vainilla. Se usan menores cantidades en desodorantes, perfumes y para mejorar el sabor de productos farmacéuticos y preparaciones vitamínicas. La vainillina también es un intermediario en la síntesis de diversos fármacos tales como, por ejemplo, L-dopa, metildopa y papaverina. Por ende, hay un interés fundamental por nuevos procedimientos rentables para producir vainillina. El aromatizante vainillina, debido a su similitud estructural con los bloques de formación básicos de lignina, es apropiado como una molécula diana para las síntesis partiendo de lignina.

El documento WO 87/03014 describe un procedimiento para la oxidación electroquímica de lignina a temperaturas de preferentemente 170 a 190 °C en soluciones acuosas fuertemente alcalinas con mezcla durante la electrólisis. Como ánodos se usan electrodos primariamente de cobre o de níquel. Como producto de bajo peso molecular se obtiene una mezcla compleja que contiene, entre otras cosas, ácido vanílico (ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico), vainillina, 4-hidroxi-benzaldehído, 4-hidroxiacetofenona y acetovainillona (4-hidroxi-3-metoxiacetofenona) y también opcionalmente fenol, ácido siríngico (ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico) y siringaldehído (4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído). En general, el ácido 4-hidroxibenzoico es el producto principal. Solo cuando se usan electrodos de níquel es posible obtener vainillina como el producto principal de la electrólisis, a pesar de requerir temperaturas de 170 °C y solución de hidróxido de sodio 3 M como electrolito. Las condiciones fuertemente alcalinas y las altas temperaturas, sin embargo, llevan a que los productos de bajo peso molecular formados en la oxidación sufran reacciones de degradación tales como superoxidación y desproporción. Además, las soluciones alcalinas acuosas, en las condiciones descritas en el documento WO 87/03014, son altamente corrosivas y llevan a una destrucción de la celda electrolítica y del material de electrodo. Estos procesos corrosivos dan origen a una introducción de metales pesados considerable en los productos obtenidos, de modo tal que ya no son más apropiados para la industria alimentaria incluso después de la purificación.

C. Z. Smith y col. J. Appl. Electrochem. 2011, DOI 10.1007/s10800-010-0245-0 asimismo describen estudios acerca de la oxidación electroquímica de sulfato de lignina en vainillina en condiciones alcalinas en presencia de electrodos de níquel a temperaturas de 170 °C. Como celda electrolítica se usa una celda con circulación en la que el electrolito que comprende sulfato de lignina se hace circular de forma continua a través de una disposición de electrodos cilíndrica con una rejilla de níquel cilíndrica central como cátodo y una rejilla de níquel que rodea cilíndricamente el cátodo como ánodo.

El documento WO 2009/138368 describe un procedimiento para la degradación electrolítica de lignina, en el que se oxida un electrolito que comprende lignina acuoso en presencia de un electrodo de diamante. En este caso, entre otras cosas, se forma un producto de bajo peso molecular que contiene, en fracciones casi iguales, vainillina junto con otros derivados de hidroxibenzaldehído tales como acetovainillina o guayacol. La selectividad de la oxidación de lignina con respecto a la vainillina por eso es baja. Como hallaron los estudios de los propios inventores, el electrodo de diamante no resiste las condiciones de intensa corrosión con valores de pH básicos durante la electrólisis. Ya después de un corto tiempo, el electrodo de diamante está dañado severamente. Por ello, es necesario llevar a cabo la electrólisis en el intervalo de pH ácido.

Parpot P. y col., Journal of Applied Electrochemistry 2000, DOI:10.1023/A:1004003613883, describen la degradación oxidativa electroquímica de lignina kraft en celdas discontinuas y de flujo continuo en ánodos de Pt, Au, Ni, Cu, DSA-O_2 y PbO_2.

Tian M. y col., Electrochemistry Communications 2010, DOI:10.1016/J.ELECOM.2010.01.035 describen la oxidación fotoquímica y electroquímica de lignina kraft con revestimiento de Ta_2O_5-IrO_2 en disposición de nanotubos de TiO_2.

El documento EP 0882814 describe la deslignificación electroquímica de pasta acuosa con material que contiene lignina.

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento que permita la preparación de vainillina por oxidación electroquímica de lignina o sustancias que comprenden lignina con buenos rendimientos y con alta selectividad con respecto a la formación de vainillina. Además, el procedimiento debe poderse llevar a cabo en condiciones que sean menos corrosivas que las condiciones del estado de la técnica y ataquen los electrodos usados menos severamente. En particular, la vainillina se debe obtener en una forma que no imposibilite el uso como aromatizante en la industria alimentaria.

Estos y otros objetivos se logran por medio del procedimiento descrito a continuación para la oxidación electroquímica de corrientes acuosas de materia que comprenden lignina en el que, como ánodo, se usa un electrodo de plata.

La presente invención, por ello, se refiere a un procedimiento para la preparación de vainillina, que comprende una oxidación electroquímica de una suspensión o solución acuosa que comprende lignina en un ánodo, en el que como ánodo se usa un electrodo de plata.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la vainillina que se produjo por medio del procedimiento de acuerdo con la invención como aromatizante en la industria alimentaria.

El procedimiento de acuerdo con la invención está asociado con una serie de ventajas. Así, los materiales de electrodo usados llevan a un significativo aumento de la selectividad. Esta elevada selectividad se puede lograr sorprendentemente incluso a una temperatura comparativamente baja de hasta 100 °C. Además, los materiales de ánodo usados de acuerdo con la invención prueban ser extraordinariamente resistentes a las condiciones de reacción corrosivas y, contrariamente a los procedimientos del estado de la técnica, no tiene lugar una corrosión o una corrosión significativa.

Las soluciones o suspensiones acuosas que comprenden lignina, aquí y más adelante, significan una solución o suspensión acuosa que comprende lignina o derivados de lignina, por ejemplo, sulfato de lignina, sulfonato de lignina, lignina kraft, lignina alcalina o lignina de organosolv o una mezcla de ellos, como componente de lignina. La solución o suspensión acuosa puede ser una solución o suspensión acuosa que se produce como un subproducto en un proceso técnico como la fabricación de pasta de papel, pasta química de madera o celulosa, por ejemplo, licor negro y las corrientes de agua de desecho que comprenden lignina del procedimiento de sulfito, del procedimiento de sulfato, del procedimiento de organocell u organosolv, del procedimiento ASAM, del procedimiento kraft o del procedimiento de fabricación de pasta natural. La solución o suspensión acuosa puede ser una solución o suspensión acuosa que se produce por disolución de una lignina o derivado de lignina, por ejemplo, sulfato de lignina, sulfonato de lignina, lignina kraft, lignina alcalina o lignina de organosolv, o de una lignina que se produce en un proceso técnico como la producción de pasta de papel, pasta química de madera o celulosa, por ejemplo, lignina de licor negro, del procedimiento de sulfito, del procedimiento de sulfato, del procedimiento de organocell u organosolv, del procedimiento ASAM, del procedimiento kraft o del procedimiento de fabricación de pasta natural.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, un electrolito acuoso que comprende lignina que comprende lignina o una sustancia con lignina y está en forma de una suspensión o solución acuosa se somete a una oxidación electroquímica, es decir, una electrólisis. En este caso, en el ánodo tiene lugar la oxidación de la lignina o derivado de lignina presente. En el cátodo, normalmente, se produce una reducción del electrolito acuoso, por ejemplo, con formación de hidrógeno.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, como ánodo se puede usar en principio cualquier electrodo de plata conocido por un experto. Este puede estar compuesto por completo de plata o una aleación con plata o puede ser un electrodo de soporte que presenta un soporte que está recubierto con plata o una aleación con plata. Los electrodos usados como ánodo pueden ser, por ejemplo, electrodos en forma de metales expandidos, rejillas o chapas.

Como aleación que comprende plata se pueden usar aleaciones de monedas que comprenden plata que son conocidas por el experto. Además de la plata, comprenden preferentemente cobre, níquel, hierro o mezclas de estos metales. Cabe mencionar cobre-plata, níquel-plata, plata-hierro y cobre-níquel-plata. Las aleaciones de plata preferidas normalmente presentan un contenido de plata de al menos el 50 % en peso. La parte de los otros componentes de plata está normalmente en el intervalo del 1 al 40 % en peso, en particular en el intervalo del 5 al 35 % en peso. Son ejemplos de tales aleaciones de plata una aleación del 90 % en peso de plata y el 10 % en peso de níquel y también cuproplata, que es una aleación del 72,5 % en peso de plata y el 27,5 % en peso de cobre.

Con preferencia, como ánodo se usa un electrodo de plata, en el que la plata o una aleación que comprende plata está dispuesta como revestimiento en un soporte eléctricamente conductor que es diferente de la plata. El espesor de la capa de plata en este caso es generalmente inferior a 1 mm, por ejemplo, de 10 a 300 µm, con preferencia, de 10 a 100 µm.

Los materiales de soporte apropiados para tales electrodos revestidos con plata son materiales eléctricamente conductores tales como niobio, silicio, tungsteno, titanio, carburo de silicio, tantalio, cobre, oro, níquel, hierro, grafito, soportes cerámicos tales como subóxido de titanio o aleaciones que comprenden plata. Los soportes preferidos son metales, en particular metales que tienen un potencial estándar inferior a la plata tales como, por ejemplo, hierro, cobre, níquel o niobio. Se prefiere usar soportes en forma de metales expandidos, rejillas o chapas, en el que los soportes comprenden, en particular, los materiales antes mencionados. En particular, estos metales expandidos o chapas comprenden hasta el 50 % en peso, con preferencia, 75 % en peso, en particular 95 % en peso, basándose en el peso total del soporte de hierro, cobre o níquel.

Como cátodo, en principio se puede usar cualquier electrodo conocido por el experto y apropiado para la electrólisis de sistemas acuosos. Ya que en el cátodo pueden tener lugar procesos de reducción y la vainillina se oxida en el ánodo, cuando se usa un electrodo de metal pesado como, por ejemplo, un cátodo de níquel, la polución de la vainillina con este metal pesado es tan baja que la vainillina resultante se puede usar sin problemas en la industria alimentaria. Sin embargo, es ventajoso no usar cátodos que comprendan níquel o plomo. Con preferencia, los materiales del electrodo exhiben un bajo sobrepotencial de hidrógeno. Se da preferencia aquí a electrodos que comprenden un material de electrodo seleccionado de plata, níquel, aleaciones que comprenden plata, óxido mixto de RuO_xTiO_x, titanio platinado, platino, acero inoxidable, grafito o carbón. Con preferencia particular, aquí, un material de electrodo se selecciona de plata, titanio platinado, níquel, platino o acero inoxidable, sobre todo plata, níquel y platino. Con preferencia particular, el cátodo es un electrodo de metal noble recubierto. Como capa de metal noble se consideran particularmente revestimientos de plata o platino o aleaciones que consisten sustancialmente, es decir, al menos en el 50 % en peso, en plata, platino o mezclas de ellos. El espesor de la capa de metal noble en este caso es generalmente inferior a 1 mm, por ejemplo, de 10 a 300 µm. Los materiales de soporte apropiados para tales electrodos revestidos con metal noble son materiales eléctricamente conductores como se citaron en la presente con anterioridad en conexión con el electrodo de plata. Se prefiere usar soportes en forma de metales expandidos, rejillas o chapas, en el que los soportes comprenden, en particular, los materiales antes mencionados. En particular, estos metales expandidos o chapas están compuestos por el 50 % en peso, con preferencia, el 75 % en peso, en particular el 95 % en peso con respecto al peso total del soporte de hierro o cobre.

La disposición de ánodo y cátodo no está restringida y comprende, por ejemplo, disposiciones de rejillas planas y/o placas que también pueden estar dispuestas en forma de varias pilas de polaridad alternante y disposiciones cilíndricas de redes, rejillas o tubos de forma cilíndrica, que también se pueden disponer en forma de varios cilindros de polaridad alternante.

Para lograr óptimos rendimientos de espacio-tiempo, el experto conoce diversas geometrías de electrodo. Aquellas que son ventajosas son una disposición bipolar de varios electrodos, una disposición en la que un ánodo en forma de varilla está rodeado por un cátodo cilíndrico o una disposición en la que no solo el cátodo sino también el ánodo están compuestos de una red de alambre y estas redes de alambre se colocaron una sobre otra y se enrollaron cilíndricamente.

En una forma de realización de la invención, el ánodo y el cátodo están separados entre sí por un separador. En principio, los separadores apropiados son todos los separadores habitualmente usados en celdas electrolíticas. El separador es normalmente un material plano poroso dispuesto entre los electrodos, por ejemplo, una rejilla, red, tejido o tela no tejida, de un material no eléctricamente conductor que es inerte en las condiciones de electrólisis, por ejemplo, un material de plástico, en particular un material de Teflon o un material de plástico revestido de Teflon.

Para la electrólisis se puede usar cualquier celda electrolítica conocida por el experto, como una celda de flujo continuo dividida o no dividida, celda de brecha capilar o celda de placas apiladas. Se da particular preferencia a la celda de flujo continuo no dividida, por ejemplo, una celda de flujo continuo con circulación en la que el electrolito se hace circular de forma continua al lado de los electrodos. El procedimiento se puede llevar a cabo con buen éxito no solo discontinua, sino también continuamente.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo asimismo a escala industrial. Las correspondientes celdas electrolíticas son conocidas por el experto. Todas las realizaciones de esta invención se refieren no solo a la escala de laboratorio, sino también a la escala industrial.

En una forma de realización preferida de la invención, los contenidos de la celda electrolítica se mezclan. Para esta mezcla de los contenidos de la celda se pueden usar todos los agitadores mecánicos conocidos por el experto. Asimismo se prefiere el uso de otros procedimientos de mezcla tales como Ultraturrax, ultrasonido o boquillas de chorro.

Al aplicar el voltaje de electrólisis a los ánodos y los cátodos se pasa corriente eléctrica a través del electrolito. A fin de evitar reacciones colaterales, tales como superoxidación y formación de gas de oxi-hidrógeno, en general no se

excederá una densidad de corriente de 1000 mA/cm^2, en particular de 100 mA/cm^2. Las densidades de corriente a las que se lleva a cabo el procedimiento son, en general, de 1 a 1000 mA/cm^2, con preferencia, de 1 a 100 mA/cm^2. Con preferencia particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo con densidades de corriente entre 1 y 50 mA/cm^2.

La duración total de electrólisis depende de por sí de la celda electrolítica, los electrodos usados y la densidad de corriente. Un experto puede determinar una duración óptima por medio de experimentos de rutina, por ejemplo, por toma de muestras durante la electrólisis.

A fin de evitar un depósito sobre los electrodos, se puede cambiar la polaridad en breves intervalos de tiempo. La polaridad se puede cambiar en un intervalo de 30 segundos a 10 minutos, dando preferencia a un intervalo de 30 segundos a 2 minutos. Para este fin, es conveniente que ánodo y cátodo estén compuestos del mismo material.

Los procedimientos conocidos en el estado de la técnica se deben llevar a cabo frecuentemente a altas presiones y a temperaturas muy por encima de 100 °C. Esto plantea requisitos particulares a la celda electrolítica, dado que debe estar diseñada para sobrepresión. Además, no solo la celda electrolítica sino también los electrodos padecen en las condiciones corrosivas que se establecen a una temperatura elevada. En el procedimiento de acuerdo con la invención no es necesario trabajar a altas presiones y temperaturas.

La electrólisis se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento según la invención en general a una temperatura en un intervalo de 0 a 100 °C, con preferencia de 50 a 95 °C, en particular de 75 a 90 °C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la electrólisis se lleva a cabo en general a una presión inferior a 2000 kPa, con preferencia inferior a 1000 kPa, en particular inferior a 150 kPa, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 1000 kPa, en particular de 80 a 150 kPa. Con preferencia particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una presión en el intervalo de presión atmosférica (101 ± 20 kPa).

En una forma de realización de particular preferencia, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a de 80 °C a 85 °C y en el intervalo de presión atmosférica (101 ± 20 kPa).

La suspensión o solución acuosa que comprende lignina en general comprende del 0,5 al 30 % en peso, con preferencia del 1 al 15 % en peso, en particular del 1 al 10 % en peso de lignina con respecto al peso total de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina.

En todos los procesos de la fabricación de papel, pasta química de madera o celulosa se producen corrientes de agua de desecho que comprenden lignina. Se pueden usar como suspensión o solución acuosa que comprende lignina en el procedimiento de acuerdo con la invención. Las corrientes de agua de desecho del procedimiento de sulfito para la fabricación de papel comprenden lignina frecuentemente como ácido lignosulfónico. El ácido lignosulfónico se puede usar directamente en el procedimiento de acuerdo con la invención o primero se puede hidrolizar en condiciones alcalinas. En el procedimiento de sulfato o kraft se producen corrientes de agua de desecho que comprenden lignina, por ejemplo, en forma de licor negro. En el procedimiento organocell que, debido a sus ventajas medioambientales, tendrá más importancia en el futuro, la lignina se produce como lignina organosolv. Las corrientes de agua de desecho que comprenden ácido lignosulfónico o lignina organosolv y también licor negro son particularmente apropiados como suspensión o solución acuosa que comprende lignina para el procedimiento de acuerdo con la invención.

Como alternativa, las suspensiones o soluciones acuosas que contienen lignina también se pueden preparar por disolución o suspensión de al menos un material que comprende lignina. El material que comprende lignina comprende con preferencia al menos el 10 % en peso, en particular al menos el 15 % en peso y con preferencia particular al menos el 20 % en peso de lignina con respecto al peso total del material que comprende lignina. El material que comprende lignina se selecciona con preferencia de paja, bagazo, lignina kraft, sulfonato de lignina, lignina oxidada, lignina organosolv u otros residuos que comprenden lignina de la industria del papel o la producción de fibras, en particular de lignina kraft, sulfonato de lignina y lignina oxidada que se produce en la oxidación electroquímica de lignina no oxidada.

En una forma de realización preferida se usa lignina oxidada que procede de un ciclo de electrólisis previo. Se probó que era ventajoso el uso de lignina oxidada en al menos otro ciclo de electrólisis, con preferencia en al menos otros dos ciclos de electrólisis y en particular en al menos otros tres ciclos de electrólisis. Es ventajoso en este uso repetido de la lignina oxidada que se puede obtener de forma repetida vainillina. En consecuencia, el rendimiento de vainillina con respecto a la cantidad de lignina usada originalmente está marcadamente aumentado y, en consecuencia, la rentabilidad del procedimiento total está aumentada. Además, debido al uso repetido de la lignina oxidada, la concentración de la vainillina sensible a la oxidación en el electrolito por operación de oxidación se puede mantener tan baja que las reacciones colaterales no deseadas como la superoxidación se pueden suprimir efectivamente, mientras que el rendimiento total de vainillina aumenta en todo el procedimiento (varios ciclos de electrólisis).

Para mejorar la solubilidad de la lignina en la suspensión o solución acuosa que comprende lignina, puede ser ventajoso disolver o suspender el material que comprende lignina junto con bases inorgánicas. Las bases

inorgánicas que se pueden usar son hidróxidos de metales alcalinos tales como NaOH o KOH, sales de amonio tales como hidróxido de amonio y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio, por ejemplo, en forma de soda. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos, en particular NaOH y KOH. La concentración de bases inorgánicas en la suspensión o solución acuosa que comprende lignina no debería exceder los 5 mol/l y en particular 4 mol/l y entonces está normalmente en el intervalo de 0,01 a 5 mol/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 4 mol/l.

Se da particular preferencia al uso de corrientes de agua de desecho o residuos de la fabricación de papel y pasta química de madera, en particular licor negro o lignina kraft.

Con altas concentraciones de lignina en la suspensión o solución acuosa que comprende lignina, la viscosidad de la solución o suspensión puede aumentar mucho y la solubilidad de la lignina se puede volver muy baja. En estos casos, puede ser ventajoso, antes de la oxidación electroquímica, llevar a cabo una prehidrólisis de la lignina, por lo que se mejora la solubilidad de la lignina y la viscosidad de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina se reduce. Normalmente, para la prehidrólisis de lignina, se calienta en una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino a más de 100 °C. La concentración del hidróxido de metal alcalino está en general en el intervalo de 0,1 a 5 mol/l, con preferencia, de 0,5 a 5 mol/l, en particular de 1,0 a 3,5 mol/l. Con preferencia se usa hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. En una forma de realización preferida del procedimiento de prehidrólisis, la solución de hidróxido de metal alcalino que comprende lignina se calienta hasta una temperatura de 150 a 250 °C, en particular de 170 a 190 °C y se agita vigorosamente durante 1 a 10 h, con preferencia de 2 a 4 h. La lignina prehidrolizada se puede separar de la solución de hidróxido de metal alcalino antes de la oxidación electroquímica. Como alternativa es posible llevar a cabo la oxidación electroquímica directamente con la solución de hidróxido de metal alcalino que comprende lignina.

El procedimiento de acuerdo con la invención hace posible en principio trabajar tanto en el intervalo de pH ácido como alcalino. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la suspensión o solución acuosa que comprende lignina en general tiene un valor de pH en el intervalo de pH 0 a 14, con frecuencia en el intervalo de pH 6 a 14, con preferencia en el intervalo de pH 7 a 13, en particular en el intervalo de pH 8 a 13.

Como se trató previamente, la vainillina formada en la electrólisis es sensible en condiciones alcalinas a los procesos de oxidación y desproporción. En consecuencia, es fundamentalmente ventajoso para la estabilidad de la vainillina resultante trabajar con valores de pH bajos. Ya que la solubilidad de la lignina y muchos de sus derivados es máxima en el intervalo alcalino, puede ser conveniente, a pesar de los problemas de estabilidad de la vainillina, trabajar en el intervalo alcalino. Debido al uso de electrodos de plata, sin embargo, es posible emplear condiciones de electrólisis mucho más moderadas que en el estado de la técnica, de modo que la degradación de la vainillina se produzca solo en una medida menor o incluso se pueda evitar.

En una primera forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la suspensión o solución acuosa que comprende lignina tiene un valor de pH de pH 0 a pH 8, con preferencia de pH 1 a 5, en especial pH 1 a pH 3. Con preferencia, el valor de pH se ajusta con ácidos inorgánicos fácilmente solubles en agua tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácidos orgánicos tales como ácido para-toluenosulfónico o mezclas de diversos ácidos. Se da particular preferencia al ácido sulfúrico.

En otra forma de realización también preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la suspensión o solución acuosa que comprende lignina tiene un valor de pH en el intervalo de pH 6 a pH 14, con preferencia de pH 7 a pH 13, en particular de pH 8 a pH 13.

En otra forma de realización también preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la suspensión o solución acuosa que comprende lignina tiene un valor de pH de al menos pH 8, en particular de al menos pH 10 y en especial de al menos pH 12, por ejemplo, un pH en el intervalo de pH 8 a pH 14, con preferencia de pH 10 a pH 14, en particular de pH 12 a pH 14.

Para mejorar la solubilidad de la lignina se añaden a la suspensión o solución acuosa que comprende lignina, en este caso, como aditivo hidróxidos de metales alcalinos, en particular NaOH o KOH. La concentración de los hidróxidos de metales alcalinos está, en general, en un intervalo de 0,1 a 5 mol/l, con frecuencia en el intervalo de 0,5 a 5 mol/l, con preferencia de 1 a 3,5 mol/l, en particular de 1,0 a 3,0 mol/l. Algunas corrientes de agua de desecho de la fabricación de papel y pasta química de madera como, por ejemplo, licor negro, ya tienen, debido a la producción, una correspondiente concentración de hidróxidos de metal alcalino.

La suspensión o solución acuosa que comprende lignina puede contener una sal conductora para mejorar la conductividad. Se refiere en general a sales de metales alcalinos sales como sales de Li, Na, K o sales de amonio cuaternario tales como tetra(alquil C_1-C_6)amonio o sales de tri(alquil C_1-C_6)metilamonio. Los contraiones que se tienen en cuenta son sulfato, hidrogenosulfato, sulfatos de alquilo, sulfatos de arilo, haluros, fosfatos, carbonatos, fosfatos de alquilo, carbonatos de alquilo, nitrato, alcoholatos, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, perclorato o bistriflato o bistriflimida.

Además, como sales conductoras también son apropiados líquidos iónicos ("ionic liquids"). Los líquidos iónicos electroquímicamente estables apropiados se describen en “Ionic Liquids in Synthesis”, ed.: Peter Wasserscheid,

Tom Welton, Verlag Wiley-VCH 2003, capítulos 1 a 3.

Para la oxidación electroquímica de la lignina se puede añadir mediador que comprende metal o libre de metal a la suspensión o solución acuosa que comprende lignina. Los mediadores implican pares redox que hacen posible una oxidación electroquímica indirecta. El mediador se convierte electroquímicamente en un estado de oxidación mayor y luego actúa como oxidante y se regenera luego de nuevo por oxidación electroquímica. Esto es, por ende, una oxidación electroquímica indirecta del compuesto orgánico, dado que el mediador es el oxidante. La oxidación del compuesto orgánico con el mediador en la forma oxidada se puede llevar a cabo en este caso en la celda electrolítica en la que el mediador se convertía en la forma oxidada o en uno o más reactores separados ("procedimiento fuera de la celda"). El último procedimiento mencionado tiene la ventaja de que toda posible traza residual del compuesto orgánico que se ha de oxidar no interfiere en la producción o regeneración del mediador.

Los mediadores apropiados son compuestos que pueden existir en dos estados de oxidación, actúan como oxidantes en el mayor estado de oxidación y se pueden regenerar electroquímicamente. Los mediadores que se pueden usar son, por ejemplo, sales o complejos de los siguientes pares redox: Ce (III/IV), Cr (II/III), Cr (III/VI), Ti (II/III), V (II/III), V (III/IV), V (IV/V), Ag (I/II), AgO^+/AgO^-, Cu (I/II), Sn (II/IV), Co (II/III), Mn (II/III), Mn (II/IV), Os (IV/VIII), Os (III/IV), $Br_2/Br^-/BrO_3$, I-/I_2, I_3^+/I_2 $IO_3^{+/}IO_4^-$, sal de Fremy (nitrosodisulfonato de dipotasio) o incluso mediadores orgánicos tales como ABTS (ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico), TEMPO, viológenos tales como ácido violúrico, NAD^+/NADH, $NADP^+$/NADPH, en el que los sistemas citados también pueden ser complejos metálicos con diversos ligandos o incluso ligandos de disolventes tales como, por ejemplo, H_2O, NH_3, CN-, OH-, SCN-, halógenos, O_2, acetilacetonato, dipiridilo, fenantrolina o 1,10-fenantrolin-5,6-diona. Con preferencia, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usan mediadores libres de metales de transición, por ejemplo, nitrosodisulfonatos tales como sal de Fremy (nitrosodisulfonato de dipotasio). El mediador se usa preferentemente en cantidades del 0,1 al 30 % en peso, con preferencia particular del 1 al 20 % en peso con respecto al peso total de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina.

En una forma de realización de particular preferencia, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin adición de mediadores.

La suspensión o solución acuosa que comprende lignina puede comprender además un disolvente inerte. Los disolventes apropiados son disolventes apróticos polares con una elevada estabilidad electroquímica tales como acetonitrilo, propionitrilo, adiponitrilo, suberonitrilo, propilencarbonato, etilencarbonato, diclorometano, nitrometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, hexafluoroacetona, N-metilpirrolidona, triamida de ácido hexametilfosfórico, dimetilsulfóxido y dimetilpropilenurea (DMPU). Otros disolventes apróticos polares apropiados se describen en Kosuke Izutsu, "Electrochemistry in Nonaqueous Solutions", Verlag Wiley-VCH 2002, capítulo 1.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los disolventes inertes se usan en general en una cantidad de no más del 60 % en peso, con preferencia no más del 30 % en peso, en particular no más del 20 % en peso, por ejemplo, 2,5 al 30 % en peso o 5 al 20 % en peso con respecto a la cantidad total de la suspensión o solución acuosa que comprende la lignina usada.

La vainillina obtenida por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se puede eliminar de la solución acuosa que comprende lignina por medio de procedimientos conocidos por el experto. Con preferencia, la vainillina se retira por destilación o extracción de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina.

Los procedimientos de destilación apropiados son procedimientos de destilación conocidos por el experto tales como, por ejemplo, destilación al vacío, destilación bajo una atmósfera de gas de protección o destilación con vapor de agua. Una ventaja de la separación de vainillina por procedimientos de destilación consiste en que la vainillina no se pone en contacto con disolventes orgánicos que son potencialmente peligrosos para la salud.

La vainillina se puede retirar asimismo por extracción de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina. Esto es particularmente ventajoso, dado que la vainillina sensible no se expone a una posterior solicitación térmica. Los procedimientos de extracción conocidos por el experto son apropiados para ello.

La suspensión o solución acuosa que comprende lignina se puede mezclar con un disolvente orgánico a fin de separar así la vainillina formada (extracción de líquido-líquido). Los disolventes orgánicos apropiados son disolventes orgánicos no miscibles con agua, por ejemplo, hidrocarburos con 5 a 12 átomos de carbono tales como hexano u octano, hidrocarburos clorados con 1 a 10 átomos de carbono tales como diclorometano o cloroformo, éteres alifáticos con 2 a 10 átomos de carbono tales como éter dietílico o éter diisopropílico, éteres cíclicos o ésteres alifáticos tal como etanoato de etilo. Se da preferencia a disolventes orgánicos libres de halógeno. Además, es posible extraer la vainillina con la ayuda de fluidos supercríticos. Es apropiado en particular para ello el CO_2 supercrítico.

La lignina formada asimismo se puede retirar de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina por extracción de fase sólida. Los agentes de extracción de fase sólida se añaden para este fin a la suspensión o solución acuosa que comprende lignina. La vainillina (vainillato) adsorbido en el agente de extracción se puede eluir luego de la fase sólida usando disolventes orgánicos polares conocidos por el experto tales como, por ejemplo,

metanol. Además, también es posible una extracción de fase sólida similar a la síntesis de fase sólida. En este caso, la vainillina se une covalentemente como vainillato a la fase sólida. Tras separar las fases sólidas de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina, la vainillina se libera nuevamente rompiendo el enlace covalente. En ambos casos se obtiene un producto crudo concentrado que luego se puede purificar y aislar de forma más simple por destilación.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la vainillina generada se retira de la solución o suspensión acuosa que comprende lignina por extracción de fase sólida.

Además, es posible liberar por destilación la suspensión o solución acuosa que comprende lignina de los componentes volátiles de la solución o suspensión antes de separar la vainillina. La vainillina se puede extraer luego del residuo restante usando el agente de extracción antes mencionado.

La separación de la vainillina puede realizarse de modo continuo o discontinuo. Es particularmente ventajoso retirar la vainillina de la suspensión o solución acuosa que comprende lignina de modo continuo durante la oxidación electroquímica. En particular, se prefiere retirar la vainillina de la solución acuosa que comprende lignina por extracción continua (de fase sólida) o destilación con vapor de agua.

Los productos de vainillina por superoxidación que se pueden formar durante la electrólisis se pueden retirar con facilidad. Los estudios de los inventores hallaron que los productos de superoxidación que se formaron en presencia de un electrodo de plata usado de acuerdo con la invención tienen una elevada parte de grupos carboxilo y así se pueden eliminar del producto de reacción de una manera simple por medio de técnicas conocidas por el experto como el uso de intercambiadores iónicos o extracción.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, la vainillina se produce sin el uso de un ánodo de metal pesado. Por ello, debido a la baja polución con metales pesados de la vainillina producida, la misma se puede usar en la industria alimentaria. La invención, por ello, también tiene por objeto el uso de la vainillina que se produjo por medio del procedimiento descrito como aromatizante en la industria alimentaria.

Tras completar la electrólisis, la suspensión o solución acuosa que comprende lignina, además de la vainillina formada, aún comprende lignina oxidada. Después de separar la vainillina y opcionalmente otros productos de bajo peso molecular, la lignina oxidada se puede obtener por secado de la solución acuosa que comprende lignina. Una lignina producida de esta manera se puede usar, por ejemplo, ventajosamente como un aditivo en la industria de materiales de la construcción, por ejemplo, como aditivo de cemento u hormigón.

Los siguientes ejemplos pretenden describir más la invención y no se entienden como limitantes.

Análisis

Para el análisis por cromatografía de gases de los productos de electrólisis, como fase estacionaria se usó una columna HP-5 de la empresa Agilent de 30 m de largo, 0,25 mm de diámetro y 1 µm de espesor de capa. Esta columna se calienta por medio de un programa de temperaturas de 50 °C en el curso de 10 min con 10 °C/min a 290 °C. Esta temperatura se mantiene durante 15 min. El gas portador usado era hidrógeno con un caudal de 46,5 ml/min.

Ejemplo 1:

520 mg de lignina kraft se disolvieron con agitación en un electrolito de 81 g de NaOH acuoso 3 M en una celda no dividida. La celda tiene un ánodo de chapa de plata y un cátodo de chapa de níquel (respectivamente 2,5 cm × 3 cm) que se montan en paralelo entre sí a una distancia de 0,5 cm. La solución se electrolizó con agitación durante 28 horas (Q = 1411 C) con una densidad de corriente de 1,9 mA/cm^2 y una temperatura de 80 °C. El voltaje de la celda que se estableció estaba en el intervalo de 2-3 V. Después de fluida la cantidad de carga, los contenidos de la celda se enfriaron hasta temperatura ambiente y se mezclaron con una cantidad conocida de un patrón (n-hexadecano). A continuación, se filtraron todos los sólidos eventualmente presentes. La solución se ajustó luego a pH ~1-2 con ácido clorhídrico acuoso al 10 % y se mezcló con 20 ml de diclorometano. El sólido gelatinoso que se precipitó se filtró a través de tierra de diatomeas y se enjuagó con diclorometano. La fase orgánica se separó. La fase acuosa se extrajo nuevamente tres veces cada vez con 80 ml de diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con 50 ml de agua y 50 ml de solución salina saturada antes de secarlas sobre Na_2SO_4. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, quedó un residuo marrón dorado oleoso que se analizó por cromatografía de gases con respecto a su composición.

El análisis por cromatografía de gases del producto bruto orgánico dio la siguiente composición típica con respecto a la lignina usada (% en peso):

1,20 % de vainillina, 0,66 % de acetovainillona, 0,21 % de ácido vanílico. Por ello, la selectividad para vainillina es del 58 %.

Ejemplo 2

La electrólisis se llevó a cabo de una manera análoga al ejemplo 1 con el siguiente cambio: la solución se electrolizó durante 20 horas (Q = 1000 C). Composición típica de los extractos orgánicos con respecto a la lignina usada (% en peso):

1,04 % de vainillina, 0,56 % de acetovainillona, 0,25 % de ácido vanílico. Esto da una selectividad para vainillina del 56,2 %.

Ejemplo comparativo

El procedimiento se llevó a cabo de una manera análoga al ejemplo 1 con el siguiente cambio: la solución se electrolizó durante 22 horas (Q = 1411 C) usando un ánodo de Ni y un cátodo de Ni. Composición típica de los extractos orgánicos con respecto a la lignina usada (% en peso): 0,57 % de vainillina, 0,09 % de acetovainillona.

Ejemplo 3

8,336 g de lignina kraft se dispusieron en una celda de temperatura controlable con una camisa de enfriamiento y se disolvieron con agitación en 1008 g de NaOH acuoso 3 M. En la disposición de electrólisis se conectaron 11 chapas de plata (cada una de 6,5 cm × 7,0 cm) de una manera bipolar con un espaciado de 0,3 cm, de manera tal que la celda comprendiera diez semicompartimientos. La electrólisis procedió de forma galvanoestática con una densidad de corriente de j = 1,9 mA/cm^2 y una temperatura de 80 °C. La solución se electrolizó durante 12,6 horas (Q = 4000 C; con respecto al electrolito; Q = 40 000 C). El voltaje de la celda establecida estaba en el intervalo de 3-3,5 V. Después de fluir la cantidad de carga, los contenidos de la celda se llevaron hasta temperatura ambiente y los sólidos presentes se filtraron a través de una frita. Los filtrados se ajustaron a pH = 1-2 con ácido clorhídrico acuoso al 10 % y se mezclaron con 100 ml de diclorometano. El sólido gelatinoso precipitado se filtró a través de tierra de diatomeas y se enjuagó con diclorometano.

La fase orgánica del filtrado se separó y la fase acuosa se extrajo en dos porciones, cada una cuatro veces con respectivamente 100 ml de diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con 200 ml de solución salina saturada antes de secarlas sobre Na_2SO_4. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, quedó un residuo marrón dorado oleoso que se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice 60, gradiente de ciclohexano-acetato de etilo v/v 3:2 → 1:1).

La purificación por cromatografía en columna del producto bruto orgánico (m = 191 mg) dio el siguiente rendimiento típico con respecto a la lignina usada: pasaje 1: 15 mg = 0,18 % de guayacol; 45 mg = 0,54 % de vainillina; 20 mg = 0,24 % de acetovainillona.

El residuo de lignina en la frita se disolvió por adición de 1008 g de NaOH 3 M de la tierra de diatomeas. Después de filtrar, la solución se electrolizó de nuevo en las condiciones antes mencionadas, se trató y se caracterizó. La purificación por cromatografía en columna del producto bruto orgánico (m = 76 mg) dio los siguientes rendimientos típicos con respecto a la lignina usada (% en peso):

Pasaje 2: 39 mg = 0,47 % de vainillina.

Ejemplo 4:

523 mg de lignina kraft se disolvieron en un electrolito de 80 g de NaOH acuoso 1 M, se disolvieron con agitación en una celda no dividida de temperatura controlable. La celda tenía dos electrodos de chapa de plata (cada una de 2,5 cm × 3,2 cm) que se montaron en paralelo entre sí con un espaciado de 0,5 cm. La solución se electrolizó a una densidad de corriente de 1,9 mA/cm^2 y una temperatura de 80 °C durante 24,5 horas (Q = 1411 C). Después de fluir la cantidad de carga, los contenidos de la celda se enfriaron hasta temperatura ambiente y se mezclaron con una cantidad conocida de un patrón (n-hexadecano). Luego se ajustó la solución a pH = 1-2 con ácido clorhídrico acuoso al 10 % y se mezcló con 20 ml de diclorometano. El sólido gelatinoso que se precipitó se filtró a través de tierra de diatomeas y se enjuagó con diclorometano. La fase orgánica se separó. La fase acuosa se extrajo otras tres veces cada vez con 80 ml de diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con 50 ml de agua y 50 ml de solución salina saturada antes de secarlas sobre Na_2SO_4. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, quedó un residuo marrón dorado oleoso (m = 15 mg) que se analizó con respecto a su composición por cromatografía de gases.

El análisis por cromatografía de gases del producto bruto orgánico dio los siguientes rendimientos típicos con respecto a la lignina usada (% en peso): 0,65 % de vainillina, 0,12 % de acetovainillona.

Ejemplo 5

La electrólisis se llevó a cabo de una manera análoga al ejemplo 4 con el siguiente cambio: 526 mg de lignina kraft se disolvieron con agitación en un electrolito de 80 g de NaOH acuoso 0,5 M y se electrolizaron con una densidad de corriente de 1,9 mA/cm^2 y una temperatura de 80 °C durante 20,6 horas (Q = 1411 C). Composición típica de los extractos orgánicos (m = 57 mg) con respecto a la lignina usada (% en peso): 1,37 % de vainillina, 0,10 % de acetovainillona.

Ejemplo 6:

La electrólisis se llevó a cabo de una manera análoga al ejemplo 4 con el siguiente cambio: 525 mg de lignina alcalina se disolvieron con agitación en un electrolito de 86 g de NaOH 3 M y se electrolizaron con una densidad de corriente de 1,9 mA/cm^2 y una temperatura de 80 °C durante 20,6 horas (Q = 1411 C). Dos chapas de plata (4,0 cm × 2,5 cm) con un espaciado de 0,5 cm se usaron como electrodos. Rendimientos típicos de los extractos orgánicos (m = 41 mg) con respecto a la lignina usada (% en peso): 0,76 % de vainillina, 0,37 % de acetovainillona, 0,88 % de ácido vanílico.

Ejemplo comparativo 2:

La electrólisis se llevó a cabo de una manera análoga al ejemplo 4 con el siguiente cambio: la celda tenía dos electrodos de chapa de níquel (cada uno de 2,5 cm × 4,0 cm) que se montaron en paralelo entre sí con un espaciado de 0,5 cm.

525 mg de lignina alcalina se disolvieron con agitación en un electrolito de 80 g de NaOH 1 M y se electrolizaron con una densidad de corriente de 1,9 mA/cm^2 y una temperatura de 80 °C durante 23,1 horas (Q = 1411 C). Rendimiento típico de los extractos orgánicos (m = 38 mg) con respecto a la lignina usada (% en peso): 0,38 % de vainillina.

Ejemplos 7 a 9:

524-526 mg de lignina kraft se disolvieron con agitación en 80 g de electrolito en una celda no dividida de temperatura controlable. La celda tenía un ánodo de aleación de Ag/Ni (0,5 cm × 32,5 cm) que se sujetó en espiral en la celda. La aleación estaba compuesta en un 90 % de plata y un 10 % de níquel. Como cátodo sirvió una red de níquel que se sumergió en el electrolito en el centro en la espiral. La solución se electrolizó con una densidad de corriente de 1,9 mA/cm^2 y una temperatura de 80 °C (Q = 1411 C) durante 12,6 horas. El máximo voltaje terminal durante la reacción era de 3,0 V. Tras fluir la cantidad de carga, los contenidos de la celda se enfriaron hasta temperatura ambiente, se mezclaron con una cantidad conocida de un patrón (*n*-hexadecano) y se filtró todo sólido eventualmente presente. Luego la solución se ajustó a pH = 1-2 con ácido clorhídrico concentrado y se mezcló con 20 ml de diclorometano. El sólido gelatinoso precipitado se filtró a través de tierra de diatomeas y se enjuagó con aproximadamente 25 ml de diclorometano. La fase orgánica se separó. La fase acuosa se extrajo otras tres veces cada vez con 80 ml de diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con 50 ml de solución salina saturada antes de secarlas sobre Na_2SO_4. Después de retirar el disolvente a presión reducida quedaba un residuo marrón dorado oleoso que se analizó con respecto a su composición por cromatografía de gases. El análisis por cromatografía de gases de los productos brutos orgánicos dio composiciones típicas con respecto a la lignina usada (% en peso) que se resumen en la tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	Electrolito	Rendimiento [% en peso] [1)]			
		Vainillina	Acetovainillina	Guyacol	Ácido vanílico
7	NaOH 3 M	1,61	0,36	0,09	0,27
8	NaOH 2 M	1,51	0,42	-	0,23
9	NaOH 1 M	2,84	0,04	-	--
[1)] Determinación por medio de cromatografía de gases frente a un patrón interno con respecto a la lignina kraft usada (% en peso).					

Ejemplo 10:

El procedimiento se llevó a cabo de una manera análoga al ejemplo 7 con el siguiente cambio: 525-526 mg de lignina kraft se disolvieron con agitación en 85 g de NaOH acuoso 3 M en una celda no dividida. La celda está provista de ánodo y cátodo compuestos por cuproplata (3,0 × 4,0 cm^2) que se montaron en paralelo entre sí con un espaciado de 0,5 cm. La solución se electrolizó durante 17,2 h (Q = 1411 C). El voltaje máximo de la celda durante la reacción era de 2,9 V.

Los rendimientos de los extractos orgánicos con respecto a la lignina usada (% en peso) eran: 1,51 % de vainillina, 0,15 % de acetovainillona.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de vainillina que comprende una oxidación electroquímica de una suspensión o una solución acuosas que comprenden lignina en un ánodo, en el que como ánodo se usa un electrodo de plata.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, como electrodo de plata, se usa un electrodo en el que plata o una aleación que comprende plata están dispuestas como revestimiento sobre un soporte eléctricamente conductor que es diferente de plata.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que se usan metales expandidos o chapas como soportes del revestimiento de plata.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrodo usado como cátodo presenta una superficie que está seleccionada de plata, níquel, aleaciones que comprenden plata, óxidos mixtos de RuO_xTiO_x, titanio platinado, platino, acero inoxidable, grafito o carbón.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la electrólisis se lleva a cabo con una densidad de corriente en un intervalo de 1 a 1000 mA/cm^2.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la oxidación electroquímica se lleva a cabo a temperaturas en un intervalo de 0 a 100 °C.

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la oxidación electroquímica se lleva a cabo a presiones por debajo de 1000 kPa.

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión o la solución acuosas que comprenden lignina usada es una corriente que comprende lignina de la producción de pasta de papel, pasta química de madera o de celulosa.

9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la suspensión o la solución que comprenden lignina se preparan disolviendo o suspendiendo al menos un material que comprende lignina, que se selecciona de lignina procedente de licor negro, lignina kraft, sulfonato de lignina, lignina alcalina, lignina organosolv y los residuos correspondientes de la industria del papel, la producción de pasta química de madera o de celulosa.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión o la solución acuosas que comprenden lignina comprenden del 0,5 al 30 % en peso de lignina o un derivado de lignina con respecto al peso total de la suspensión o de la solución acuosas que comprenden lignina.

11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión o la solución acuosas que comprenden lignina se producen disolviendo o suspendiendo lignina oxidada que se ha obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión o la solución acuosas que comprenden lignina tienen un pH en un intervalo de pH 8 a pH 14.

13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la vainillina formada en la oxidación se retira continuamente de la solución o de la suspensión acuosas que comprenden lignina.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la vainillina formada en la oxidación electroquímica se retira de la solución o de la suspensión acuosas que comprenden lignina por extracción continua con un disolvente orgánico.

15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la vainillina se retira de la solución o de la suspensión acuosas que comprenden lignina por extracción en fase sólida.