

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 780**

51 Int. Cl.:

C25B 3/02 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/EP2013/064064**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14006106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13734065 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2870275**

54 Título: **Procedimiento para la producción de vainillina**

30 Prioridad:

04.07.2012 EP 12174998

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

26.10.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**STECKER, FLORIAN;
FISCHER, ANDREAS;
KIRSTE, AXEL;
WALDVOGEL, SIEGFRIED;
REGENBRECHT, CAROLIN y
SCHMITT, DOMINIK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 587 780 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de vainillina

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de vainillina, que incluye una electrólisis de una suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina.

5 La transformación de recursos renovables en sustancias químicas valiosas, que son adecuadas de modo particular como sustancias aromáticas y odoríferas, es del más alto interés. La lignina así como sustancias que contienen lignina como lignina alcalina, sulfato de lignina o sulfonato de lignina, surgen como productos de degradación o bien productos secundarios en el procesamiento de la madera hasta pasta de madera. La producción total de sustancias que contienen lignina es estimada aproximadamente 20 mil millones de toneladas por año. Con ello, la lignina representa una materia prima valiosa. Entre tanto, parte de esta lignina es usada nuevamente. Por ejemplo, la lignina alcalina, la cual puede ser producida mediante tratamiento alcalino de la lejía negra que surge en la producción de papel, es usada en Norteamérica como agente aglutinante para placas de prensa a base de madera y celulosa, como agente dispersante, para aclarar soluciones de azúcar, estabilizar las emulsiones de asfalto así como estabilizar la espuma. Con mucho, la mayor parte del residuo de lignina es usada sin embargo mediante combustión como fuente de energía, por ejemplo para el proceso de pasta de madera.

El biopolímero lignina es un grupo de macromoléculas tridimensionales, que ocurre en la pared celular en las plantas, que se compone de diferentes elementos monoméricos fenólicos como p-cumarilalcohol, coniferilalcohol y sinapilalcohol. Debido a su composición, representa la única fuente significativa de aromas de la naturaleza. El uso de esta sustancia natural renovable además no compite con un uso como alimento.

20 La vainillina, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, es una sustancia aromática sintética, que es usada en gran extensión en lugar de la costosa vainilla natural, como sustancia aromática para alimentos, como sustancia odorífera en desodorantes y perfumes así como para el mejoramiento del gusto de productos farmacéuticos y preparados de vitaminas. La vainillina es también producto intermedio en la síntesis de diferentes medicamentos como por ejemplo L-Dopa, Metildopa y Papaverina.

25 Hasta ahora, los aldehídos aromáticos se han obtenido a partir de precursores petroquímicos. Debido a la similitud estructural de la vainillina con los componentes de la lignina, la lignina debería ser adecuada como material de partida para la producción de vainillina. Por ello, la escisión oxidativa de la lignina hasta vainillina y otros aldehídos aromáticos es objeto de numerosas investigaciones desde los años de 1940. Las conversiones más frecuentes de lignina son la oxidación química con óxido de cobre (véase J. M. Pepper, B. W. Casselman, J. C. Karapally, Can. J. Chem. 1967, 45, 3009-3012) o nitrobenzoceno (véase B. Leopold, Acta. Chem. Scand. 1950, 4, 1523-1537; B. Leopold, Acta. Chem. Scand. 1952, 6, 38-39, la acidólisis (véase J. M. Pepper, P. E. T. Bailis, E. Adler, Can. J. Chem. 1959, 37, 1241-1248), la hidrogenólisis (véase F. E. Brauns, Academic Press 1952, Nueva York, 511-535) o la ozonólisis (C. Doree, M. Cunningham, J. Chem. Soc. 1913, 103, 677-686). Uno de los procedimientos líderes es el tratamiento de lignina con oxígeno a 150 °C en medio alcalino, bajo presencia de catalizadores de cobre o cobalto (véase H. R. Bjorsvik, Org. Proc. Res. Dev. 1999, 3, 330-340).

El documento WO 87/03014 describe un procedimiento para la oxidación electroquímica de lignina a temperaturas preferiblemente de 170 a 190 °C en soluciones acuosas fuertemente alcalinas. Como ánodos se usan sobre todo electrodos de cobre o níquel. Como producto de bajo peso molecular se obtiene una mezcla compleja, que contiene entre otros, ácido vainillínico (ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico), vainillina, 4-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxiacetofenona y acetovainillona (4-hidroxi-3-metoxiacetofenona) así como dado el caso fenol, ácido siríngico (ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico) y siringaldehído (4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído). Por regla general, el producto principal es ácido 4-hidroxibenzoico. La selectividad respecto a la formación de la vainillina es baja y sólo medianamente satisfactoria a elevadas temperaturas. Además, bajo las condiciones de reacción comparativamente drásticas tiene lugar una fuerte corrosión de los materiales de los electrodos. Esta corrosión es problemática también desde el punto de vista de una contaminación de la vainillina con metales pesados. Además las elevadas temperaturas son inconvenientes desde el punto de vista energético. Sin embargo, una reducción de la temperatura conduce a una pérdida significativa de la selectividad.

50 C. Z. Smith et al., J. Appl. Electrochem. 2011, DOI 10.1007/s10800-010-0245-0 describen así mismo investigaciones para la oxidación electroquímica de sulfato de vainilla hasta vainillina bajo condiciones alcalinas, en electrodos de níquel a temperaturas de 170 °C. Como celda de electrólisis se usa una celda con circulación, a la cual se conduce el electrolito que contiene sulfato de lignina en la circulación continuamente, mediante un arreglo cilíndrico de electrodos con red cilíndrica central de níquel como cátodo y como ánodo una red de níquel que rodea de manera cilíndrica el cátodo. Los problemas de selectividad corrosión no son resueltos aquí.

55 El documento WO 2009/138368 describe un procedimiento para la degradación electrolítica de lignina, en el cual sobre un electrodo de diamante se oxida un electrolito acuoso que contiene lignina.

Al respecto, se forma entre otros un producto de bajo peso molecular, el cual contiene en cantidades aproximadamente iguales vainillina junto con otros derivados de hidroxibenzaldehído, como acetovainillona o guayacol. La selectividad de la oxidación de lignina respecto a vainillina es baja. Como muestran las presentes investigaciones, bajo las condiciones de reacción tiene lugar una corrosión del electrodo de diamante.

- 5 P. Parpot et al., J. Appl. Electrochem. 2000, DOI 10.1023/A:1004003613883 describen la degradación oxidativa electroquímica de lignina Kraft en celdas de lote y de flujo transversal sobre ánodos de Pt, Au, Ni, Cu, DSA-O2 y PbO₂.

El documento EP 0 882 814 A1 trata de la eliminación electroquímica de la lignina de pulpa acuosa con material que tiene lignina.

- 10 El documento WO 2013/021040 describe la electrólisis de soluciones o suspensiones que contienen lignina para la obtención de vainillina, en la que como material anódico se usan plata o aleaciones que contienen plata.

Es objetivo de la presente invención el suministro de un procedimiento que permita la producción de vainillina a partir de lignina o sustancias que contienen lignina, con buenos rendimientos y con elevada selectividad respecto a la formación de vainillina. Además, el procedimiento debería poder ser ejecutado bajo condiciones más suaves que las del procedimiento del estado de la técnica. También es objetivo el mejoramiento de la problemática de la corrosión. En particular, debería obtenerse la vainillina en una forma que no se oponga a un uso como sustancia aromática.

Este y otros objetivos se logran mediante el procedimiento descrito a continuación, en el cual se somete a electrólisis una suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina, en el que como material anódico se usa una aleación base, la cual es elegida de entre aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe, aleaciones base de Cu y aleaciones base de Ni.

Con ello la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de vainillina, que incluye una electrólisis de una suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina, en la que como material anódico se usa una aleación base, que es elegida de entre aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe, aleaciones base de Cu y aleaciones base de Ni.

El procedimiento de acuerdo con la invención está ligado a una serie de ventajas. Así, los materiales de electrodo usados conducen a un significativo aumento de la selectividad. Esta elevada selectividad puede ser alcanzada de manera sorprendente también a temperatura comparativamente baja de hasta 100 °C. Además los materiales anódicos usados de acuerdo con la invención se muestran como extraordinariamente resistentes frente a las condiciones corrosivas de reacción y, de modo diferente al procedimiento del estado de la técnica, no tiene lugar ninguna corrosión o ninguna corrosión digna de mencionarse.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se somete a electrólisis bajo condiciones alcalinas un electrolito acuoso que contiene lignina, el cual contiene lignina o una sustancia que contiene lignina y que está presente en forma de una suspensión o solución acuosa. Para ello, en el ánodo tiene lugar la oxidación de la lignina o derivado de lignina presente. Normalmente, en el cátodo ocurre una reducción de los electrolitos acuosos, por ejemplo con formación de hidrógeno.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan o varios ánodos de una aleación base como material anódico, en el que la aleación base es elegida de entre aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe, aleaciones base de Cu y aleaciones base de Ni.

40 Se entiende por una aleación base una aleación que contiene hasta por lo menos el 50 % en peso, en particular hasta por lo menos el 55 % en peso, en especial hasta por lo menos el 58 % en peso, por ejemplo del 50 al 99 % en peso, preferiblemente del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 95 % en peso, de modo particular preferiblemente del 55 al 90 % en peso y especialmente del 58 al 90 % en peso del respectivo metal base (Co en el caso de una aleación base de Co, Cu en el caso de una aleación base de Cu, Ni en el caso de una aleación base de Ni y Fe en el caso de una aleación base de Fe) y por lo menos otro componente de aleación, en el que la cantidad total de los otros componentes de aleación diferentes al metal base es normalmente de por lo menos el 1 % en peso, en particular por lo menos el 5 % en peso y en especial por lo menos el 10 % en peso y por ejemplo está en el intervalo del 1 al 50 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 5 al 50 % en peso, en particular en el intervalo del 5 al 45 % en peso, de modo particular preferiblemente en el intervalo del 10 al 45 % en peso y en especial en el intervalo del 10 al 42 % en peso, en el que todos los datos de % en peso se refieren cada caso al peso total de la aleación.

Normalmente otros componentes de aleación son sobre todo Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ti, Ag, Pb y Zn, pero también Si, C, P y S. De acuerdo con ello se prefieren aleaciones base, que contienen por lo menos otro de los previamente mencionados componentes de aleación, diferentes del metal base.

Se prefieren, en particular respecto a su estabilidad con simultánea buena selectividad y/o buen rendimiento, aleaciones base de Ni, aleaciones base de Fe y aleaciones base de Co, en particular aleaciones base de Ni y aleaciones base de Co.

5 Se prefieren, en particular respecto a su selectividad con simultánea estabilidad satisfactoria, aleaciones base de Cu.

De acuerdo con ello, una primera forma de realización de la invención se refiere a un procedimiento, en el cual el material anódico es una aleación base de Ni. Las aleaciones base de níquel típicas consisten esencialmente, es decir en hasta por lo menos 95 % en peso y en particular hasta por lo menos 98 % en peso y en especial hasta por lo menos 99 % en peso, en:

10 a1) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 95 % en peso, de modo particular preferiblemente del 55 al 90 % en peso y en especial del 58 al 90 % en peso de Ni y

b1) del 5 al 50 % en peso, en particular del 5 al 45 % en peso, de modo particular preferiblemente del 10 al 45 % en peso y en especial del 10 al 42 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre Cu, Fe, Co, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, Al, C y S.

15 En las aleaciones base de Ni la cantidad total de Al, Si, C y S preferiblemente no supera 5 % en peso. En la siguiente tabla 1 se indican las proporciones típicas de cantidad de los otros componentes de aleación, que pueden estar presentes en aleaciones base de Ni en cantidades significativas para la aleación:

Tabla 1: otros componentes de aleación de aleaciones base de Ni

Componente de aleación	Cantidad [% en peso]
Cu	5 a 35
Fe	0,5 a 18
Co	5 a 42
Mn	0,5 a 5
Cr	5 a 40
Mo	5 a 35
W	0,5 a 5
V	1 a 22
Nb	1 a 20
Ti	0,5 a 7
Al	0,1 a 3
Si	0,1 a 3
C	0,1 a 3
S	0,1 a 3

20 Entre las aleaciones base de Ni de la primera forma de realización se prefieren en particular aquellas que como otro componente de aleación contienen del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso de Cu. Estas aleaciones son denominadas a continuación como grupo 1.1. Aparte de Cu, las aleaciones base del grupo 1.1 pueden contener uno o varios de los siguientes componentes de aleación en una cantidad de hasta 45 % en peso, en particular hasta 40 % en peso: Fe, Co, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, Al, C y S. En tanto esté presente, 25 preferiblemente el otro componente de aleación está presente en una cantidad indicada en la Tabla 1.

Son ejemplos de aleaciones base de Ni del grupo 1.1 las aleaciones de las denominaciones EN abreviadas NiCu30Fe (Monel 400) y NiCu30Al así como la aleación níquel-Cu de la siguiente composición: 63 % en peso Ni, 30

% en peso Cu, 2 % en peso Fe, 1,5 % en peso Mn, 0,5 % en peso Ti (Monel 500K).

Entre las aleaciones base de Ni de la primera forma de realización se prefieren en particular también aquellas que como otro componente de aleación contienen 5 al 40 % en peso, en particular 15 al 30 % en peso de Cr. Estas aleaciones son denominadas a continuación como grupo 1.2. Aparte de Cr, las aleaciones base del grupo 1.2 pueden contener uno o varios de los siguientes componentes de aleación en una cantidad de hasta 40 % en peso, en particular hasta 35 % en peso: Fe, Co, Mn, Cu, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, Al, C y S. En tanto esté presente, preferiblemente el otro componente de aleación está presente en una cantidad indicada en la Tabla 1. Entre las aleaciones base de Ni del grupo 1.2 se prefieren en particular aquellas que contienen Mo, Nb y/o Fe como otros componentes de aleación, en particular en una cantidad total del 1 al 30 % en peso.

10 Son ejemplos de aleaciones base de Ni del grupo 1.2 las aleaciones de las denominaciones EN abreviadas NiCr19NbMo (Inconel® aleación 718) y NiCr15Fe (Inconel® aleación 600), NiCr22Mo19Fe5 (Inconel® 625), NiMo17Cr16FeWMn (Hastelloy® C276), una aleación de Ni-Cr-Fe con un contenido de níquel del 72 al 76 % en peso, un contenido de Cr del 18 al 21 % en peso, un contenido de C del 0,08 al 0,13 % en peso y un contenido de Fe del 5 % en peso y una aleación de Ni-Cr-Co-Mo con un contenido de níquel del 48 al 60 % en peso, un contenido de Cr del 19 % en peso, un contenido de Co del 13,5 % en peso y un contenido de Mo del 4,3 % en peso (Waspaloy®).

20 Entre las aleaciones base de Ni de la primera forma de realización se prefieren en particular también aquellas que como otro componente de aleación contienen del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso de Mo. Estas aleaciones son denominadas a continuación como grupo 1.3. Aparte de Mo las aleaciones base del grupo 1.3 pueden contener uno o varios de los siguientes componentes de aleación en una cantidad de hasta 40 % en peso, en particular hasta 35 % en peso: Fe, Co, Mn, Cu, Cr, W, V, Nb, Ti, Si, Al, C y S. En tanto esté presente, preferiblemente el otro componente de aleación está presente en una cantidad indicada en la Tabla 1. Entre las aleaciones base de Ni del grupo 1.3 se prefieren en particular aquellas que contienen Cr, Nb y/o Fe como otros componentes de aleación, en particular en una cantidad total del 1 al 30 % en peso.

25 Son ejemplos de aleaciones base de Ni del grupo 1.3 las aleaciones de las denominaciones EN abreviadas NiMo28 (Hastelloy® B y Hastelloy® B-2) y NiMo29Cr (Hastelloy® B-3).

Entre las aleaciones base de Ni de la primera forma de realización se prefieren en particular las de los grupos 1.2 y 1.3, respecto a una alta estabilidad con simultánea elevada selectividad.

30 Una segunda forma de realización de la invención se refiere a un procedimiento en el cual el material anódico es una aleación base de Co. Las aleaciones base de cobalto típicas consisten esencialmente, es decir hasta por lo menos 95 % en peso y en particular hasta por lo menos 98 % en peso y en especial hasta por lo menos 99 % en peso, en:

a2) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 95 % en peso, de modo particular preferiblemente del 55 al 90 % en peso y en especial del 58 al 90 % en peso de Co y

35 b2) del 5 al 50 % en peso, en particular del 5 al 45 % en peso, de modo particular preferiblemente del 10 al 45 % en peso y en especial del 10 al 42 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre Cu, Fe, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, P y C.

40 En las aleaciones base de Co la cantidad total de Si, C y P preferiblemente no supera 5 % en peso. En la siguiente tabla 2 se indican las fracciones de cantidad típicas de los otros componentes de aleación, que pueden estar presentes en aleaciones base de Co, en cantidades significativas para la aleación:

Tabla 2: otros componentes de aleación de aleaciones base de Co

Componente de aleación	Cantidad [% en peso]
Cu	5 a 35
Fe	0,5 a 18
Ni	5 a 40
Mn	0,5 a 6
Cr	5 a 40

ES 2 587 780 T3

Mo	1 a 35
W	0,5 a 5
Componente de aleación	Cantidad [% en peso]
V	1 a 22
Nb	1 a 20
Ti	0,5 a 8
Si	0,1 a 3
C	0,1 a 4
P	0,1 a 3

5 Entre las aleaciones base de Co de la segunda forma de realización se prefieren en particular aquellas que como otro componente de aleación contienen 5 al 40 % en peso, en particular del 7 al 30 % en peso de Cr. Estas aleaciones son denominadas a continuación como grupo 2.1. Aparte de Cr, las aleaciones base del grupo 2.1 pueden contener uno o varios de los siguientes componentes de aleación en una cantidad de hasta 40 % en peso, en particular hasta 35 % en peso: Fe, Ni, Mn, Cu, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, C y P. En tanto esté presente, preferiblemente el otro componente de aleación está presente en una cantidad indicada en la Tabla 2. Entre las aleaciones base de Co del grupo 2.1 se prefieren en particular aquellas se contienen Mo, W y/o Fe como otro componente de aleación, en particular en una cantidad total del 1 al 30 % en peso.

10 Son ejemplos de aleaciones base de Co del grupo 2.1 las aleaciones de las composiciones:

i. 53 % en peso de Co, 31 % en peso de Cr, 14 % en peso de Fe, 1,2 % en peso de C (Stellite® 4),

ii. 65 % en peso de Co, 28 % en peso de Cr, 4,5 % en peso de W, 1,2 % en peso de C, 1,1 % en peso de Si (Stellite® 6),

iii. 66,5 % en peso de Co, 28 % en peso de Cr, 5 % en peso de Mo, 0,5 % en peso de C (Stellite® 21),

15 iv. del 58 al 62 % en peso de Co, del 25 al 30 % en peso de Cr, del 5 al 10 % en peso de Mo, (tipos Vitallio, por ejemplo aleación Haynes 21),

v. 59 % en peso de Co, 8,5 % en peso de Cr, 29,5 % en peso de Mo, 2,1 % en peso de Si (T 400).

20 Una tercera forma de realización de la invención se refiere a un procedimiento en el cual el material anódico es una aleación base de Fe. Las aleaciones base de hierro típicas son acero inoxidable fuertemente aleado, como consisten por regla general esencialmente, es decir hasta por lo menos 95 % en peso y en particular hasta por lo menos 98 % en peso y en especial hasta por lo menos 99 % en peso, en:

a3) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 95 % en peso, de modo particular preferiblemente del 55 al 90 % en peso y en especial del 58 al 90 % en peso de Fe y

25 b3) del 5 al 50 % en peso, en particular del 5 al 45 % en peso, de modo particular preferiblemente del 10 al 45 % en peso y en especial del 10 al 42 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, P, S y C.

En las aleaciones base de Fe, la cantidad total de Si, C y P preferiblemente no supera 10 % en peso. En la siguiente tabla 3 se indican las fracciones típicas de cantidades de los otros componentes de aleación, que pueden estar presentes en las aleaciones base de Fe en cantidades significativas para la aleación:

30 Tabla 3: otros componentes de aleación de aleaciones base de Fe

Componente de aleación	Cantidad [% en peso]
Cu	1 a 18

Co	1 a 23
Ni	5 a 45
Componente de aleación	Cantidad [% en peso]
Mn	0,2 a 2
Cr	3 a 30
Mo	1 a 30
V	1 a 22
Nb	1 a 20
Ti	0,1 a 1
Si	0,1 a 3
C	0,1 a 4
P	0,1 a 4
S	0,1 a 4

Entre las aleaciones base de Fe de la tercera forma de realización se prefiere en particular acero inoxidable que contiene cromo, que aparte del metal base contienen Cr como componente de aleación, en la que el contenido de cromo por regla general está en el intervalo del 5 al 30 % en peso, en particular del 10 al 25 % en peso. Estas aleaciones son denominadas a continuación como grupo 3.1. Aparte de Cr, las aleaciones base del grupo 3.1 pueden contener uno o varios de los siguientes componentes de aleación en una cantidad de hasta 40 % en peso, en particular hasta 35 % en peso: Co, Ni, Mn, Cu, Mo, V, Nb, Ti, Si, C, S y P. En tanto esté presente, preferiblemente el otro componente de aleación está presente en una cantidad indicada en la tabla 3. Entre las aleaciones base de Fe del grupo 3.1 se prefieren en particular aquellas que contienen Ni, Mo, V, Ti, Si y/o Nb como otro componente de aleación, en particular en una cantidad total del 1 al 30 % en peso.

Son ejemplos de aleaciones base de Fe del grupo 3.1 acero al cromo, por ejemplo aceros X12Cr13, X6Cr17 y X20Cr13, aceros al cromo-níquel, por ejemplo X2CrNi12, X5CrNi18-10, X8CrNiS18-9, X2CrNi19-11, X2CrNi18-9, X10CrNi18-8, X1CrNi19-9, X2CrNiMo17-12-2, X2CrNiMo19-12, X2CrNiMo18-14-3, X2CrNiMoN18-14-3, X13CrNiMoN22-5-3, X6CrNiTi18-10, X6CrNiMoTi17-12-2, GX5CrNiMoNb19-11-2 y X15CrNiSi25-21, aceros al cromo-molibdeno, por ejemplo X12CrMoS17 y 25CrMo4 así como aceros al cromo-vanadio.

Una cuarta forma de realización de la invención se refiere a un procedimiento, en el cual el material anódico es una aleación base de Cu. Las aleaciones base de cobre típicas consisten por regla general esencialmente, es decir hasta por lo menos 95 % en peso y en particular hasta por lo menos 98 % en peso y en especial hasta por lo menos 99 % en peso, en:

a4) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 95 % en peso, de modo particular preferiblemente del 55 al 90 % en peso y en especial del 58 al 90 % en peso de Cu y

b4) del 5 al 50 % en peso, en particular del 5 al 45 % en peso, de modo particular preferiblemente del 10 al 45 % en peso y en especial del 10 al 42 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre Ag, Pb, Ni y Zn.

Son ejemplos de aleaciones base de Cu del grupo 3.1 la plata alemana (aleación del 62 % en peso de Cu, 18 % en peso de Ni y 20 % en peso de Zn) y cuproníquel (aleación del 75 % en peso de Cu y 25 % en peso de Ni).

Básicamente, como ánodo puede usarse toda forma de electrodo conocida por los expertos. Este puede consistir totalmente en la respectiva aleación base o ser un electrodo con soporte, que exhibe un soporte que está recubierto con la aleación base. Se prefieren electrodos, que consisten en la respectiva aleación base. Para los electrodos usados como ánodo, puede tratarse por ejemplo de electrodos en forma de metales desplegados, redes o chapas.

Como cátodo pueden usarse básicamente todos los electrodos conocidos por los expertos, adecuados para la

5 electrólisis de sistemas acuosos. Puesto que en el cátodo tienen lugar procesos de reducción y la lignina es oxidada en el ánodo, en el uso de un electrodo de metal pesado como por ejemplo un cátodo de níquel, la carga de la vainillina con este metal pesado es tan baja, de la vainillina obtenida puede ser usada sin problema en la industria de los alimentos. Preferiblemente los materiales de los electrodos muestran una baja sobretensión de hidrógeno. Al respecto, se prefieren electrodos que exhiben un material de electrodo elegido de entre níquel, aleaciones base de Ni, aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe, aleaciones base de Cu, plata, aleaciones base de Ag, es decir aleaciones ricas en plata con un contenido de plata de por lo menos 50 % en peso, óxidos mixtos RuO_xTiO_x , titanio platinado, platino, grafito o carbón. En particular el material de electrodo del cátodo es elegido de entre aleaciones base de Ni, aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe, aleaciones base de Cu, de modo particular preferiblemente de entre aleaciones base de Ni, aleaciones base de Co y aleaciones base de Fe y en especial de entre las aleaciones base de los grupos 1.1, 1.2, 1.3, 2.1 y 3.1.

15 Básicamente, como cátodo puede usarse toda forma de electrodo conocida por los expertos. Este puede consistir totalmente en el respectivo material de electrodo o ser un electrodo con soporte, que exhibe un soporte con capacidad de conducir la electricidad, el cual está recubierto con el material del electrodo. Se prefieren electrodos, que consisten en los respectivos materiales de electrodo, en particular en una de las aleaciones base mencionadas anteriormente, en especial en una de las aleaciones base de los grupos 1.1, 1.2, 1.3, 2.1 y 3.1. Para los electrodos usados como cátodos, puede tratarse por ejemplo de electrodos en forma de metales desplegados, redes o chapas.

20 No existe limitación para la disposición del ánodo y el cátodo e incluye por ejemplo disposiciones de cuadrículas y/o placas planas, que pueden estar dispuestas también en forma de varios lotes polarizados de manera alternante y disposiciones cilíndricas de redes, cuadrículas o tubos de forma cilíndrica, que pueden estar dispuestos también en forma de varios cilindros polarizados de manera alternante.

25 Para alcanzar óptimos rendimientos espacio-tiempo, los expertos conocen diferentes geometrías de electrodos. Son ventajosas una disposición bipolar de varios electrodos, una disposición en la cual un ánodo en forma de vástago está rodeado por un cátodo cilíndrico, o una disposición en la cual tanto el cátodo como también el ánodo consisten en una red de alambre y estas redes han sido enrolladas con forma cilíndrica y colocadas una sobre otra.

30 En una forma de realización de la invención, el ánodo y el cátodo están separados uno de otro por un separador. Básicamente, como separadores son adecuados todos los separadores usados comúnmente en celdas electrolíticas. Normalmente el separador es una estructura bidimensional porosa dispuesta entre los electrodos, por ejemplo una cuadrícula, red, tejido o fieltro, de un material que no conduce la electricidad, que es inerte bajo las condiciones de electrólisis, por ejemplo un material plástico, en particular un material de teflón o un material plástico recubierto con teflón.

35 Para la electrólisis puede usarse cualquier celda de electrólisis conocida por los expertos, como celdas de flujo transversal, celdas de rendija capilar o celdas de placas apiladas, divididas o no divididas. De modo particular se prefiere la celda no dividida de flujo transversal, por ejemplo una celda de flujo transversal con circulación, en la cual en la circulación el electrolito pasa de manera continua por entre los electrodos. El procedimiento puede ser ejecutado con buen éxito tanto de manera discontinua como también de manera continua.

Así mismo, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado a escala industrial. Las correspondientes celdas de electrólisis son conocidas por los expertos. Todas las formas de realización de esta invención se refieren tanto a la escala de laboratorio como a la industrial.

40 En una forma de realización preferida de la invención, se mezcla muy bien el contenido de la celda de electrólisis. Para esta mezcla del contenido de la celda puede usarse cualquier agitador mecánico conocido por los expertos. Así mismo se prefiere el uso de otros procedimientos de mezcla como el uso de Ultraturrax, ultrasonido, boquillas de un chorro o circulación cíclica o combinaciones de estas medidas.

45 Mediante la aplicación de la tensión de electrólisis en el ánodo y el cátodo se conduce corriente eléctrica a través de los electrolitos. Para evitar reacciones secundarias como sobreoxidación y formación de gas oxhídrico, por regla general no se supera una densidad de corriente de 1.000 mA/cm^2 , en particular 100 mA/cm^2 . La densidad de corriente en la cual se ejecuta el procedimiento está en general de 1 a 1.000 mA/cm^2 , preferiblemente de 1 a 100 mA/cm^2 . De modo particular preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado con densidades de corriente entre 1 y 50 mA/cm^2 .

50 Naturalmente, la duración total de la electrólisis depende de la celda de electrólisis, de los electrodos usados y la densidad de corriente. El experto puede determinar una duración óptima a través de ensayos de rutina mediante toma de muestras durante la electrólisis.

Para evitar un depósito sobre los electrodos, puede cambiarse la polaridad por breves intervalos de tiempo. El cambio de polaridad puede ocurrir en un intervalo de 30 segundos a 10 minutos, se prefiere un intervalo de 30

segundos a 2 minutos. Para esto es conveniente que el ánodo y el cátodo consistan en el mismo material.

Frecuentemente los procedimientos conocidos del estado de la técnica tienen que ser ejecutados a elevadas presiones y temperaturas muy por encima de 100 °C. Esto impone requerimientos particulares a las celdas de electrólisis, puesto que éstas tienen que ser diseñadas para sobrepresión. Además, tanto las celdas de electrólisis como también los electrodos sufren bajo las condiciones corrosivas que se ajustan a una temperatura elevada. En el procedimiento de acuerdo con la invención no es necesario trabajar a elevadas presiones y temperaturas.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención, la electrólisis es ejecutada por regla general a una temperatura en un intervalo de 0 a 100 °C, preferiblemente 50 a 95 °C, en particular 70 a 90 °C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la electrólisis es ejecutada por regla general a una presión por debajo de 2.000 kPa, preferiblemente por debajo de 1.000 kPa, en particular por debajo de 150 kPa, por ejemplo en el intervalo de 50 a 1.000 kPa, en particular 80 a 150 kPa. De modo particular preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado a una presión en el intervalo de la presión atmosférica (101 ± 20 kPa).

En una forma de realización preferida de modo particular, el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado a una temperatura en el intervalo de 50 a 95 °C, en particular 70 a 90 °C y en el intervalo de la presión atmosférica (101 ± 20 kPa).

La suspensión o solución acuosa que tiene lignina contiene en general del 0,5 al 30 % en peso, preferiblemente del 1 al 15 % en peso, en particular del 1 al 10 % en peso de lignina, referida al peso total de la suspensión o solución acuosa que contiene lignina.

De acuerdo con la invención, para la producción de la vainillina se realiza electrólisis a una suspensión o solución acuosa alcalina. Aquí y a continuación, se entiende por soluciones o suspensiones acuosas alcalinas que tienen lignina, una solución o suspensión acuosa que como componente de lignina contiene lignina o derivados de lignina, por ejemplo sulfato de lignina, sulfonato de lignina, lignina Kraft, lignina alcalina, lignina Organosolv o mezclas de ellas, y que exhibe un valor alcalino de pH, preferiblemente un valor de pH de por lo menos pH 10, en particular por lo menos pH 12 y en especial por lo menos pH 13.

La solución o bien suspensión acuosa alcalina puede ser una solución o bien suspensión acuosa alcalina que surge como producto secundario en un procedimiento técnico, como la producción de pasta de papel, de pasta de madera o de celulosa, por ejemplo lejía negra, así como las corrientes de agua residual que contiene lignina del proceso de sulfito, del proceso de sulfato, del proceso de organocelda o proceso de Organosolv, del procedimiento ASAM, del procedimiento Kraft o del procedimiento de despulpa natural. La solución o bien suspensión acuosa alcalina puede ser una solución o bien suspensión acuosa alcalina, que es producida por disolución de una lignina o derivado de lignina en álcali acuoso o en agua con adición de una base, por ejemplo sulfato de lignina, sulfonato de lignina, lignina Kraft, lignina alcalina o lignina Organosolv, o una lignina que surge en un procedimiento técnico como la producción de pasta de papel, pasta de madera o de celulosa, por ejemplo lignina de lejía negra, del proceso de sulfito, del proceso de sulfato, del proceso de organocelda o proceso Organosolv, del procedimiento ASAM, del procedimiento Kraft o del procedimiento de despulpa natural.

En todos los procesos de producción de pasta de papel, pasta de madera o celulosa surgen corrientes de agua residual que contiene lignina. Estas pueden, dado el caso después del ajuste de un valor alcalino de pH, ser usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención como suspensión o bien solución acuosa que contiene lignina. La corriente de agua residual del procedimiento de sulfito para la producción de papel contiene lignina frecuentemente como ácido ligninosulfónico. El ácido ligninosulfónico puede ser usado directamente en el procedimiento de acuerdo con la invención o ser hidrolizado primero en medio alcalino. En el procedimiento de sulfato o Kraft surgen corrientes de agua residual que contiene lignina, por ejemplo en forma de lejía negra. En el procedimiento de organocelda, que debido a su amigabilidad con el medio ambiente en el futuro alcanzará mayor importancia, surge la lignina como lignina Organosolv. Las corrientes de agua residual que contienen ácido ligninosulfónico o lignina Organosolv así como lejía negra, son adecuadas de manera particular como suspensiones o soluciones acuosas alcalinas que contienen lignina, para el procedimiento de acuerdo con la invención.

De modo alternativo, pueden producirse las suspensiones o soluciones acuosas que contienen lignina, también por disolución o suspensión en álcali acuoso, es decir una solución acuosa de una base adecuada, o en agua con adición de base, de por lo menos un material que contiene lignina. El material que tiene lignina contiene preferiblemente por lo menos 10 % en peso, en particular por lo menos 15 % en peso y en particular preferiblemente por lo menos 20 % en peso de lignina, referida al peso total del material que tiene lignina. El material que tiene lignina es preferiblemente elegido de entre lignina Kraft, sulfonato de lignina, lignina oxidada, lignina Organosolv u otros residuos de la industria del papel o producción de fibras que tienen lignina, en particular de entre lignina Kraft, sulfonato de lignina y lignina oxidada, que surge en la oxidación electroquímica de lignina no oxidada.

Como bases para el ajuste del valor de pH de la suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina pueden usarse sobre todo bases inorgánicas, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos como NaOH o KOH, sales de amonio como hidróxido de amonio y carbonatos de metales alcalinos como carbonato de sodio, por ejemplo en forma de soda. Se prefieren hidróxidos de metales alcalinos, en particular NaOH y KOH. La concentración de bases inorgánicas en la suspensión o solución acuosa que tiene lignina no debería superar 5 mol/L y en particular 4 mol/L y está normalmente en el intervalo de 0,01 a 5 mol/L y en particular en el intervalo de 0,1 a 4 mol/L.

En otra forma preferida de realización se usa lignina oxidada, que proviene de un ciclo anterior de electrólisis. Al respecto, ha probado ser ventajoso usar lignina oxidada en por lo menos otro ciclo de electrólisis, preferiblemente en por lo menos otros dos ciclos de electrólisis y en particular en por lo menos otros tres ciclos de electrólisis. Es ventajoso en este uso repetido de lignina oxidada, que puede obtenerse vainillina de manera repetida. Con ello aumenta claramente el rendimiento de vainillina, referido a la cantidad usada inicialmente de lignina y por ello aumenta la rentabilidad del procedimiento total. Además, mediante el uso repetido de la lignina oxidada puede mantenerse tan baja la concentración de vainillina sensible a la oxidación en los electrolitos por cada evento de oxidación, de modo que pueden contenerse de manera eficaz las reacciones secundarias no deseadas como sobreoxidación, mientras aumenta el rendimiento total de vainillina sobre la totalidad del proceso (varios ciclos de electrólisis).

De acuerdo con ello, otras formas preferidas de realización se refieren a un procedimiento de acuerdo con la invención en el cual la suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina es elegida de entre

a) una suspensión o solución acuosa, que es producida por empobrecimiento de vainillina desde una mezcla acuosa de reacción, en la que la mezcla de reacción fue obtenida por oxidación, en particular por electrólisis de una suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina, y

b) una suspensión o solución acuosa que es producida por disolución o suspensión de lignina oxidada en álcali acuoso, en el que la lignina oxidada fue obtenida por oxidación, en particular por electrólisis de una suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina.

De modo particular se prefiere usar corrientes de agua residual o residuos de la producción de papel y pasta de madera, en particular lejía negra o lignina Kraft. De acuerdo con ello, otras formas de realización preferidas se refieren a un procedimiento de acuerdo con la invención, en el cual la suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina es elegida de entre corrientes de agua residual de la producción de papel y pasta de madera, en particular lejía negra o soluciones de lignina Kraft.

Para elevadas concentraciones de lignina en la suspensión o solución acuosa que contiene lignina, puede aumentar fuertemente la viscosidad de la solución o suspensión y reducirse mucho la solubilidad de la lignina. En estos casos puede ser ventajoso ejecutar una hidrólisis previa de la lignina antes de la oxidación electroquímica, mediante lo cual mejora la solubilidad de la lignina y disminuye la viscosidad de la suspensión o solución acuosa que contiene lignina. Normalmente, para la hidrólisis previa de lignina se calienta ésta en una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, por encima de 100 °C. La concentración del hidróxido de metal alcalino está preferiblemente en 0,5 a 5 mol/L, en particular en 1,0 a 3,5 mol/L. Preferiblemente se usa hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. En una forma preferida de realización del procedimiento de hidrólisis previa, se calienta la solución de hidróxido de metal alcalino que tiene lignina, a una temperatura de 150 a 250 °C, en particular 170 a 190 °C y se agita fuertemente por 1 a 10 h, preferiblemente 2 a 4 h. La lignina sometida a la hidrólisis previa puede ser separada de la solución de hidróxido de metal alcalino antes de la oxidación electroquímica. De modo alternativo, existe la posibilidad de ejecutar la oxidación electroquímica directamente con la solución de hidróxido de metal alcalino que tiene lignina.

Para el mejoramiento de la conductividad, la suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina puede contener una sal conductora. Aquí se trata en general de sales de metales alcalinos como sales de Li, Na, K o sales de amonio cuaternario como sales de tetra(C₁-C₆-alquil)amonio o de tri(C₁-C₆-alquil)metilamonio. Como iones contrarios entran en consideración sulfato, hidrogenosulfato, alquilsulfatos, arilsulfatos, halogenuros, fosfatos, carbonatos, alquilsulfatos, alquilcarbonatos, nitrato, alcoholatos, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, perclorato, bistriflato y bistriflimida.

Además, como sales conductoras son adecuados también los líquidos iónicos ("*Ionic Liquids*"). En "*Ionic Liquids in Synthesis*", editor Peter Wasserscheid, Tom Welton, editorial Wiley-VCH 2003, cap. 1 a 3 se describen líquidos iónicos adecuados, estables desde el punto de vista electroquímico.

Para la oxidación electroquímica de la lignina puede añadirse a la suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina un compuesto mediador que contiene metal o está libre de metal. Se entiende por compuestos mediadores los pares redox, que hacen posible una oxidación electroquímica indirecta. El compuesto mediador es transformado por vía electroquímica al estado más alto de oxidación, actúa entonces como agente oxidante y se

regenera después nuevamente mediante oxidación electroquímica. Por ello se trata de una oxidación electroquímica indirecta del compuesto orgánico, puesto que el compuesto mediador es el agente oxidante. La oxidación del compuesto orgánico con el compuesto mediador en la forma oxidada puede ser realizada al respecto en la celda de electrólisis, en la cual el compuesto mediador fue transformado en la forma oxidada, o en uno o varios reactores separados ("procedimiento ex-celda"). Este último procedimiento mencionado tiene como ventaja que eventuales trazas que permanecen del compuesto orgánico que va a ser oxidado no interfieren en la producción o regeneración del compuesto mediador.

Los compuestos mediadores adecuados son compuestos que pueden estar presentes en dos estados de oxidación, en los estados superiores de oxidación actúan como agente oxidante y pueden ser regenerados por vía electroquímica. Como compuestos mediadores pueden usarse 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), $\text{AgO}^+/\text{AgO}^-$, Cu (I/II), Sn (II/IV), Co (II/III), Mn (II/III), Mn (II/IV), Os (IV/VIII), Os (III/IV), $\text{Br}_2/\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$, I^-/I_2 , I_3^-/I_2 , $\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-$, sal de Fremys (dipotasionitrosodisulfonato) o también compuestos mediadores orgánicos, como ABTS (ácido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico), TEMPO, viologeno como ácido violúrico, NAD^+/NADH , $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$, en los que los sistemas indicados pueden ser también complejos metálicos con diversos ligandos o también ligandos-solvente, como por ejemplo H_2O , NH_3 , CN^- , OH^- , SCN^- , halógenos, O_2 , acetilacetato, dipiridilo, fenantrolina o 1,10-fenantrolina 5,6-diona. En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferiblemente compuestos mediadores libres de metales de transición, por ejemplo nitrosodisulfonatos como sal de Fremys (dipotasionitrosodisulfonato). El compuesto mediador es usado preferiblemente en cantidades del 0,1 al 30 % en peso, de modo particular preferiblemente del 1 al 20 % en peso, referidas al peso total de la suspensión o solución acuosa que contiene lignina.

En una forma de realización preferida de modo particular, el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado sin adición de compuestos mediadores.

La suspensión o solución acuosa alcalina que contiene lignina puede contener además un solvente inerte. Son solventes adecuados los solventes polares-apróticos con elevada estabilidad electroquímica como acetonitrilo, propionitrilo, adiponitrilo, ácido subérico dinitrilo, propilencarbonato, etilencarbonato, N-metilpirrolidona, triamida del ácido hexametilsulfónico, dimetilsulfóxido y dimetilpropileno urea (DMPU). En Kosuke Izutsu, "Electrochemistry in Nonaqueous Solutions", editorial Wiley-VCH 2002, cap. 1 se describen otros solventes apolares-apróticos adecuados.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan en general solventes inertes en una cantidad no mayor del 60 % en peso, preferiblemente no mayor del 30 % en peso, en particular no mayor del 20 % en peso, por ejemplo del 2,5 al 30 % en peso o del 5 al 20 % en peso, referida a la cantidad total usada de la suspensión o solución acuosa que tiene lignina.

La vainillina obtenida según el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser obtenida a partir de la solución acuosa que contiene lignina, mediante procedimientos conocidos por los expertos. Por ejemplo, la vainillina formada en la electrólisis puede ser removida o bien empobrecida mediante destilación o extracción de la solución o suspensión acuosa que contiene lignina.

Como procedimientos de destilación son adecuados los procesos de destilación conocidos por los expertos, como por ejemplo destilación al vacío, destilación bajo atmósfera de gas protector o destilación con vapor de agua. Una ventaja de la separación de vainillina por procesos de destilación es que la vainillina no entra en contacto con solventes orgánicos potencialmente peligrosos para la salud.

Así mismo, la vainillina puede ser retirada de la suspensión o solución acuosa que contiene lignina, mediante extracción. Esto es particularmente ventajoso puesto que la vainillina sensible no es expuesta a ninguna otra carga térmica. Para ello son adecuados los procesos de extracción conocidos por los expertos.

Para la extracción, a la suspensión o solución acuosa que contiene lignina puede añadirse por ejemplo un solvente orgánico, para separar la vainillina formada (extracción líquido-líquido). Como solventes orgánicos son adecuados solventes orgánicos no miscibles en agua, por ejemplo hidrocarburos con 5 a 12 átomos de carbono como hexano u octano, hidrocarburos clorados con 1 a 10 átomos de carbono como diclorometano o cloroformo, éteres alifáticos con 2 a 10 átomos de carbono como dietiléter o diisopropiléter, éteres cíclicos o ésteres alifáticos como acetato de etilo. Se prefieren solventes orgánicos no halogenados. Además es posible realizar extracción de vainillina con ayuda de fluidos supercríticos. Para ello es adecuado en particular CO_2 supercrítico.

Así mismo, la lignina formada puede ser removida de la suspensión o solución acuosa que contiene lignina, mediante extracción en fase sólida. Para ello se añaden agentes de extracción en fase sólida a la suspensión o solución acuosa que contiene lignina. La vainillina adsorbida sobre el agente de extracción (vainillato) puede a continuación ser sometida a elución desde la fase sólida con solventes orgánicos polares conocidos por los

expertos, como por ejemplo metanol. Además es posible también una extracción en fase sólida de manera análoga a la síntesis en fase sólida. En este caso, la vainillina se une como vainillato de manera covalente a la fase sólida. Después de la separación de la fase sólida de la suspensión o solución acuosa que tiene lignina, se libera nuevamente la vainillina mediante ruptura de los enlaces covalentes. En ambos casos se obtiene un producto crudo concentrado, el cual puede ser entonces purificado y aislado fácilmente por destilación.

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene la vainillina generada mediante tratamiento con un adsorbente básico, en particular un intercambiador aniónico, de la solución o suspensión acuosa alcalina que tiene lignina obtenida en la electrólisis (en lo sucesivo electrolizado alcalino). Puesto que en el electrolizado alcalino la vainillina está presente en forma aniónica como vainillato, es adsorbida en el adsorbente básico, por ejemplo un intercambiador aniónico, y puede a continuación ser liberada mediante tratamiento con ácido del intercambiador aniónico cargado con vainillato, preferiblemente con una solución diluida de un ácido mineral o un ácido orgánico en un solvente orgánico o en una mezcla de solventes acuoso-orgánico.

Por ejemplo puede añadirse el adsorbente, por ejemplo el intercambiador aniónico, al electrolizado alcalino obtenido en la electrólisis, después de un cierto tiempo de residencia separar el adsorbente, por ejemplo el intercambiador aniónico, del electrolizado alcalino y a continuación liberar la vainillina adsorbida sobre el adsorbente, mediante tratamiento del adsorbente con ácido. Preferiblemente se conduce el electrolizado alcalino primero a través de un lecho de adsorbente, en particular un lecho de un intercambiador aniónico, por ejemplo a través de una o varias columnas empacadas con el adsorbente, por ejemplo un intercambiador aniónico, y a continuación a través del lecho de adsorbente se conduce una solución diluida de un ácido, en particular un ácido mineral o un ácido orgánico y con ello se realiza la elución de la vainillina.

Son adsorbentes adecuados básicamente todas las sustancias que exhiben grupos básicos o son tratadas con iones hidróxido. Entre éstos se cuentan carbón activado transformado en alcalino, óxido básico de aluminio, arcillas, resinas adsorbentes básicas, en particular intercambiadores iónicos o bien resinas de intercambio aniónico. Los intercambiadores aniónicos o bien resinas de intercambio aniónico exhiben por regla general grupos funcionales, que son elegidos de entre grupos amino terciarios, grupos amonio cuaternarios y grupos fosfonio cuaternarios.

Los intercambiadores aniónicos usados preferiblemente para este propósito son por regla general resinas de polímeros orgánicos no entrelazados, que exhiben preferiblemente grupos amonio o grupos fosfonio cuaternarios. Preferiblemente las resinas de intercambio aniónico usadas con preferencia son aquellas del grupo de las resinas de poliestireno entrecruzado, en las que una parte del anillo fenilo del poliestireno entrecruzado, porta un grupo amonio cuaternario, por ejemplo grupos trialkilamonio unidos sobre grupos alquileo, en especial grupos trialkilamonio unidos sobre un grupo metileno. Como intercambiadores aniónicos, para este propósito son resinas de polímero orgánico adecuadas también polivinilpiridinas entrecruzadas, en las cuales una parte de los grupos piridina está presente en forma cuaternaria, por ejemplo como grupos 1-alkilpiridinio, en especial como grupos 1-metilpiridinio, así como resinas entrecruzadas de acrilato, que sobre grupos alquileo portan unidos grupos trialkilamonio, en especial sobre un 1,2-etanodiilo o 1,3-propanodiilo portan unidos grupos trimetilamonio. Normalmente la densidad de carga, es decir el número de grupos iónicos en intercambiadores aniónicos adecuados de acuerdo con la invención, está en el intervalo de 0,5 a 6 mmol/g, en particular 1 a 5 mmol/g de resina de intercambio iónico o 0,1 a 3 eq/L (equivalente molar por litro, húmeda). Son adsorbentes adecuados también polímeros que exhiben grupos N-C₁-C₈-alkilimidazolio. En estos polímeros los grupos N-C₁-C₈-alkilimidazolio están unidos directamente o a través de un espaciador a la columna vertebral de polímero. Tales polímeros pueden ser obtenidos mediante reacción análoga a polímero con compuestos de N-C₁-C₈-alkilimidazol, por ejemplo mediante reacción de grupos halogenalkilo, en particular polímeros que exhiben grupos clorobencilo, por ejemplo copolímeros de estireno y clorometilostireno, con N-C₁-C₈-alkilimidazoles. Así mismo es posible producir tales polímeros mediante homo- o copolimerización de monómeros que exhiben grupos imidazolio, por ejemplo (N-C₁-C₈-alkilimidazolio)metilostireno, N-vinil-N-C₁-C₈-alkilimidazolio, ω-(N-C₁-C₈-alkilimidazolio)-C₂-C₈-alkilacrilato o ω-(N-C₁-C₈-alkilimidazolio)-C₂-C₈-alkilmetacrilato, dado el caso con comonómeros como C₁-C₈-alkilacrilatos, C₁-C₈-alkilmetacrilatos, C₂-C₈-hidroxialquilacrilatos, C₂-C₈-hidroxialquilmetacrilatos o estireno, por ejemplo mediante polimerización por radicales libres o mediante polimerización por radicales controlada como RAFT o ATRP. Tales polímeros son conocidos y descritos por ejemplo en J. Yuan, M. Antonietti, Polymer 2011, 52, 1469- 1482; J. Huang, C. Tao, Q. An, W. Zhang, Y. Wu, X. Li, D. Shen, G. Li, Chem.Comm. 2010, 46, 967; R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, J.Pol. Sci. A: Pol.Chem.2004, 42, 208- 212; J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, J.Pol. Sci. A: Pol. Chem. 2005, 43, 5477- 5489; J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, W. Sun, Ind.Eng. Chem. Res. 2009, 48, 9113- 9118.

Para la elución de la vainillina del adsorbente básico (por ejemplo un intercambiador aniónico) son adecuadas sobre todo soluciones diluidas de ácidos minerales, como ácido muriático, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, en solventes orgánicos así como soluciones diluidas de ácidos minerales en mezclas de solventes orgánicos-acuosos. Para la elución de la vainillina del adsorbente básico (por ejemplo un intercambiador aniónico) son adecuadas sobre todo soluciones diluidas de ácidos orgánicos como ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido fórmico o ácido

propiónico, en solventes orgánicos así como soluciones diluidas de ácidos orgánicos en mezclas de solventes orgánicos-acuosos.

5 Son solventes orgánicos adecuados sobre todo aquellos que son miscibles con agua de manera ilimitada a 22 °C o por lo menos a 22 °C se disuelven en agua en una cantidad de por lo menos 200 g/L. Entre ellos se cuentan sobre todo dimetilsulfóxido, acetona, alcoholes C₁-C₄ como metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, 1-butanol, 2-butanol y tert.-butanol, alcanodíoles, como glicol y 1,4-butandiol, glicerina, pero también éteres cíclicos como dioxano, metiltetrahidrofurano o tetrahidrofurano, heterociclos de nitrógeno, como piridina o N-metilpirrolidina y mezclas. Se prefieren alcoholes C₁-C₄ y en especial metanol.

10 Son ácidos adecuados sobre todo ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, y en particular ácido sulfúrico así como ácidos orgánicos como ácido metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Preferiblemente la solución del ácido exhibe una concentración de ácido en el intervalo de 0,01 a 10 mol kg⁻¹, en particular 0,1 a 5 mol kg⁻¹.

El eluato que surge en la elución puede ser sometido a otras etapas de purificación, por ejemplo a una cristalización, filtración o cromatografía.

15 Además es posible disminuir mediante destilación la fracción de componentes fácilmente volátiles del electrolizado antes de la separación de la vainillina. A continuación puede realizarse extracción de la vainillina del residuo remanente, con ayuda de los agentes de extracción previamente mencionados.

20 La separación de la vainillina puede ocurrir de manera continua o discontinua. Es particularmente ventajoso remover la vainillina de la suspensión o solución acuosa que contiene lignina, continuamente o en intervalos durante la oxidación electroquímica. Para ello puede por ejemplo descargarse del arreglo de electrólisis una corriente parcial del electrolizado y empobrecer la lignina allí presente, por ejemplo mediante extracción continua (extracción de fases) o mediante destilación con vapor de agua. También puede interrumpirse una o varias veces la electrólisis, durante la interrupción someter el electrolizado a un empobrecimiento de la vainillina, como se describió anteriormente, y luego continuar la electrólisis. En una forma especial de realización se empobrece la vainillina, de manera continua o en intervalos, del electrolizado usando un intercambiador aniónico. Esto es válido por ejemplo, cuando se descarga del arreglo de electrólisis una corriente parcial durante la electrólisis y se trata con el intercambiador iónico, por ejemplo cuando se le conduce a través de un lecho de intercambiador iónico. También puede tratarse el electrolizado con el intercambiador iónico durante una interrupción de la electrólisis y después de la interrupción continuar la electrólisis. De este modo se alcanza un empobrecimiento en intervalos de la vainillina del electrolizado.

35 Puesto que los materiales anódicos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención no muestran corrosión digna de mencionarse bajo las condiciones de reacción, la vainillina así producida no exhibe ninguna carga o ninguna carga significativa con metal pesado y por ello puede ser usada en la industria de los alimentos. Con ello, otro objetivo de la invención es el uso de la vainillina, que fue obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, como sustancia odorífera en la industria de los alimentos.

40 Una vez terminada la electrólisis, la suspensión o solución acuosa que tiene lignina contiene, aparte de la vainillina formada, aún lignina oxidada. Después de la separación de la vainillina y dado el caso otros productos de bajo peso molecular, puede obtenerse la lignina oxidada mediante secado de la solución acuosa que contiene lignina. Una lignina así producida puede ser usada por ejemplo de manera ventajosa como aditivo en la industria de materiales de construcción, por ejemplo como aditivo para cemento u hormigón.

Los siguientes ejemplos deberían describir más la invención y no debe entenderse que son limitantes.

Análisis

45 Para el análisis cromatográfico de los productos de electrólisis se usó como fase estacionaria una columna HP-5 de la compañía Agilent con 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y 1 µm de espesor de capa. Esta columna fue calentada por medio de programa de temperatura de 50 °C en un periodo de 10 minutos con 10 °C/minutos hasta 290 °C. Se mantuvo esa temperatura por 15 minutos. Como gas de soporte se usó hidrógeno con una velocidad de flujo de 46,5 mL/minuto.

Materiales de electrodos:

Material electrodo	del	Composición
Monel 400 K		65 % en peso de Ni, 30 % de Cu, 2 % en peso de Fe

Monel 500 K	63 % en peso de Ni, 30 % de Cu, 2 % en peso de Fe, 1,5 % en peso de Mn, 0,5 % en peso de Ti
Hastelloy® C 276	57 % en peso de Ni, 17 % en peso de Mo, 16 % en peso de Cr así como Fe, W y Mn
Inconel® 625	61 % en peso de Ni, 9 % en peso de Mo, 22 % en peso de Cr, 5 % en peso de Fe
Plata alemana	62 % en peso de Cu, 18 % en peso de Ni, 20 % en peso de Zn
Cuproníquel	75 % en peso de Cu, 25 % en peso de Ni
Material del electrodo	Composición
NiCrFe	72-76 % en peso de Ni, 18-21 % en peso de Cr, 0,08-0,13 % en peso de C, 5 % en peso de Fe
Stellite® 4	53 % en peso de Co, 31 % en peso de Cr, 14 % en peso de Fe, 1,2 % en peso de C
Stellite® 6	65 % en peso de Co, 28 % en peso de Cr, 4,5 % en peso de W, 1,2 % en peso de C, 1,1 % en peso de Si
Stellite® 21	66,5 % en peso de Co, 28 % en peso de Cr, 5 % en peso de Mo, 0,5 % en peso de C
T400	59 % en peso de Co, 8,5 % en peso de Cr, 29,5 % en peso de Mo, 2,1 % en peso de Si

Electrólisis

Ejemplos 1 a 4: electrólisis de una solución de lignina electrodos de Ni-Cu

5 Se disolvieron con agitación 525 a 526 mg de lignina Kraft en 85 g del respectivo electrolito en una celda no dividida con acondicionamiento de temperatura. La celda exhibía dos electrodos, que estaban dispuestos en la celda con una separación de 0,5 cm. Los dos electrodos eran placas (espesor: 3 mm) de en cada caso una aleación base de Ni que tenía cobre (Monel 400), con dimensiones 3,0 x 3,3 cm². Se realizó electrólisis a la solución con una densidad de corriente de 1,9 mA/cm² y una temperatura de 80 °C por 20,6 horas (Q = 1.411 C). La tensión máxima terminal durante la reacción fue de 3,3 V. Después de haber pasado la cantidad de carga se enfrió el contenido de la celda hasta temperatura ambiente, se añadió una cantidad conocida de un estándar (n-hexadecano) y se separó por filtración el sólido eventualmente presente. A continuación se ajustó la solución con ácido muriático concentrado hasta pH = 1 a 2 y se añadieron 20 mL de diclorometano. El sólido gelatinoso que se formó fue filtrado sobre tierra de infusorios y se lavó nuevamente con aproximadamente 25 mL de diclorometano. Se separó la fase orgánica. Se realizó extracción a la fase acuosa tres veces más con en cada caso 80 mL de diclorometano. Se lavaron las fases orgánicas combinadas con 50 mL de solución saturada de sal de Koch y a continuación de ello se secó con Na₂SO₄. Después de la eliminación del solvente quedó un residuo oleoso, mayormente marrón dorado, al cual se analizó la composición por cromatografía de gases. El análisis cromatográfico del producto orgánico crudo arrojó composiciones típicas, respecto a lignina usada (% en peso), que se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Electrolito	Vainillina [% en peso] ¹⁾	Acetovainillona [% en peso] ¹⁾
1	3 M NaOH acuoso	2,15	0,25
2	2 M NaOH acuoso	1,64	0,15
3	1 M NaOH acuoso	1,52	0,09
4	3 M KOH acuoso	1,55	0,14

1) La determinación del rendimiento ocurrió mediante cromatografía de gases con adición de n-hexadecano como estándar interno, referido a la lignina Kraft usada.

Ejemplos 5 a 10: electrólisis de una solución de lignina sobre electrodos de aleaciones base de Cu o bien Ni

5 La realización de la electrólisis ocurrió de modo análogo al Ejemplo 1 con la siguiente modificación: como electrolito sirvió soda cáustica 3 M. Como electrodos sirvieron placas (espesor: 3 mm) de diferentes aleaciones base de Cu y Ni (véase Tabla 5) con dimensiones de 3,0 x 4,0 cm², que estaban dispuestas con una separación mutua de 0,5 cm. Se aplicó electrólisis a la solución por 17,2 horas (Q = 1.411 C). La máxima tensión de celda durante la electrólisis fue de 2,9 V. Los resultados se recopilan en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Material de electrodo	Vainillina [% en peso] ¹⁾	Acetovainillona [% en peso] ¹⁾
5	Monel 500 K	0,57	0,1
6	Hastelloy C 276	1,45	0,15
7	Inconel 625	0,91	0,07
8	Plata alemana	1,23	0,21
9	Cuproníquel	0,62	0,06
10	NiCrFe	0,76	0,08

1) La determinación del rendimiento ocurrió mediante cromatografía de gases con adición de n-hexadecano como estándar interno, referido a la lignina Kraft usada.

Ejemplos 11 a 14: electrólisis de una solución de lignina sobre electrodos de aleaciones base de Co

10 La realización de la electrólisis ocurrió de modo análogo al Ejemplo 1 con la siguiente modificación: como electrolito sirvió soda cáustica 3 M. Como electrodos sirvieron placas (espesor: 3 mm) de diferentes aleaciones base de Co (véase Tabla 6) (dimensiones 3,0 x 4,0 cm²) con una superficie de electrodo disponible máxima de 9 cm², que estaban dispuestas con una separación mutua de 0,5 cm. Se realizó electrólisis a la solución por 23 horas (Q = 1.411 C). Durante la electrólisis la máxima tensión de celda fue de 2,9 V. Los resultados son recopilados en la Tabla 6.

15

Tabla 6

Ejemplo	Material de electrodo	Vainillina [% en peso] ¹⁾	Acetovainillona [% en peso] ¹⁾
11	Stellite® 4	2,19	0,1
12	Stellite® 6	1,90	0,23
13	Stellite® 21	3,16	0,39
14	T400	2,59	0,44

1) La determinación del rendimiento ocurrió mediante cromatografía de gases con adición de n-hexadecano como estándar interno, referido a la lignina Kraft usada.

Ejemplos de comparación V1 y V2: electrólisis de una solución que tiene lignina sobre electrodos de Co

20 La realización de la electrólisis ocurrió de modo análogo al Ejemplo 1 con la siguiente modificación: como electrolito sirvió soda cáustica 3 M. Como electrodos sirvieron placas (espesor: 1 mm) de Co (dimensiones 3,0 x 4,0 cm²) con una superficie de electrodo disponible máxima de 9 cm², que estaban dispuestas con una separación mutua de 0,5 cm. Se realizó electrólisis a la solución 17,2 horas (Q = 1.411 C). Durante la electrólisis la máxima tensión de celda fue de 3,1 V.

25 Como consecuencia de la electrólisis del Ejemplo de comparación 1 se formó sobre el ánodo una capa negra. El ánodo fue usado en una segunda electrólisis bajo condiciones por lo demás iguales (Ejemplo de comparación V2). En la Tabla 7 se recopilan los resultados.

Tabla 7

Ejemplo	Material del electrodo	Vainillina [% en peso] ¹⁾	Acetovainillona [% en peso] ¹⁾	Guayacol [% en peso] ¹⁾
V1	Cobalto > 99 %	2,13	0,31	--
V2 ²⁾	Cobalto > 99 % ²⁾	0,68	0,15	0,33

1) La determinación del rendimiento ocurrió mediante cromatografía de gases con adición de n-hexadecano como estándar interno, referido a la lignina Kraft usada.
2) Electrodo del Ejemplo de comparación 1 sin eliminación de la capa de óxido formada.

Ejemplo 15:

5 Se colocaron 2,011 g de lignina Kraft en una celda de cocción (V = 600 mL) sin revestimiento de enfriamiento y se disolvieron bajo agitación en 300 g de NaOH 3 M. Se conectaron 11 placas de Monel 400K (4,9 cm X 2,1 cm) de modo bipolar con separación de 0,3 cm, de modo que la celda consistía en diez semiespacios. Se realizó electrólisis a la solución por aproximadamente 7,8 horas (Q = 560 C; referida al electrolito: Q = 5.600 C). La tensión de celda que se ajustaba estuvo en el intervalo de 3,0 a 3,1 V. Después de haber pasado la cantidad de carga se llevó el contenido de la celda hasta temperatura ambiente y se colocó en un lecho de columna de Amberlite
10 IRA402(OH) (m_{Amberlite} = 40 g, d_{columna} = 2 cm, a = 20 cm). El intercambiador iónico usado fue previamente hinchado en agua por varias horas. Una vez la solución de reacción hubo pasado completamente sobre el material de la columna (velocidad de goteo: 1 gota/s), se realizó electrólisis nuevamente al filtrado bajo las condiciones citadas arriba. En total se realizó electrólisis y filtración a la solución por cinco veces.

15 Para la recuperación de la vainillina adsorbida del intercambiador iónico se lavó el intercambiador aniónico en porciones con una solución al 2% de HCl en MeOH (V_{vel} = 350 mL, velocidad de goteo: 1 gota/s). Al filtrado así obtenido se añadieron 100 mL de H₂O y se realizó extracción tres veces con en cada caso 150 mL de diclorometano. Se lavaron las fases orgánicas combinadas con aproximadamente 100 mL de solución saturada de sal de Koch, se secó sobre Na₂SO₄ y se retiró el solvente bajo presión reducida. Quedó una espuma de color bronce, que se purificó en columna de cromatografía (d = 2 cm, a = 20 cm sobre gel de sílice 60) (eluyente: ciclohexano/etilacetato en relación de volumen 3:2). Respecto a la lignina Kraft usada se obtuvo 2,47 % en peso de vainillina, contaminada con 8 % de acetovainillona (participación de CG).

20

25 Para el reacondicionamiento del filtrado se acidificó este con ácido clorhídrico concentrado bajo enfriamiento y se filtró el filtrado acidificado sobre un lecho de tierra de infusorios, para eliminar la lignina precipitada. Se enjuagó nuevamente el lecho de tierra de infusorios cuidadosamente con diclorometano. Se realizó extracción tres veces a la fase acuosa con en cada caso 150 mL de diclorometano. Se lavaron las fases orgánicas combinadas con 100 mL de solución saturada de sal de Koch, se secó sobre Na₂SO₄ y se retiró el solvente bajo presión reducida. Quedó un sólido duro (m_{RP} = 11,9 mg, 0,59 % en peso, referido a la lignina Kraft usada). El análisis por cromatografía de gases dio la siguiente composición típica (participación de CG): 75,2 % de vainillina, 11,0 % de acetovainillona.

Ejemplo de comparación 3. electrólisis de una solución de sobre electrodos de níquel

30 Se disolvieron con agitación 525-530 mg de lignina Kraft en 85 g de NaOH 3 M en una celda no dividida con acondicionamiento de temperatura. Tanto el ánodo como también el cátodo eran redes de Ni ((unión: entramado precipitado Bdg. 555, malla: 124, ancho de malla: 0,125, diámetro del alambre: 0,080, material: níquel elemental (Ni 2.4066), productor: GKD, Art.-Nr: 29230125; 3.0X4.0 cm²). Los electrodos estaban dispuestos en forma mutuamente paralela con separación de aproximadamente 0,3 cm y sumergidos en la solución de electrolito. Se
35 realizó electrólisis a la solución de electrolito con diferentes densidades de corriente y una temperatura de 80 °C. Con ello se aplicó una cantidad de carga de 1.411 C. La tensión máxima terminal durante la reacción fue 4.1 V. Después de haber pasado la cantidad de carga se enfrió el contenido de la celda hasta temperatura ambiente. A continuación se ajustó el pH de la solución a la que se había aplicado electrólisis, a un valor de 1-2 con H₂SO₄ al 50 % y se añadieron 20 mL de diclorometano. El sólido gelatinoso precipitado fue filtrado sobre tierra de infusorios y se lavó adicionalmente con aproximadamente 25 mL de diclorometano. Se separó la fase orgánica. Se realizó extracción a la fase acuosa por tres veces con en cada caso 80 mL de diclorometano. Se lavaron las fases orgánicas combinadas con 50 mL de solución saturada de sal de Koch y a continuación se secó sobre Na₂SO₄. Después de eliminar el solvente bajo presión reducida quedó un residuo oleoso, mayormente marrón dorado. Se disolvió éste en aproximadamente 1 mL de etilacetato y se le añadieron 2 mL del estándar interno de 1-
40 fenildodecano. Se filtró la solución sobre guata y se investigó su composición por cromatografía de gases. El análisis de los productos orgánicos crudos dio composiciones típicas, referidas a la lignina usada (% en peso) que se resumen en la Tabla 8.

45

Tabla 8

Ejemplo	Densidad de corriente [mA/cm ²]	Vainillina [% en peso]	Acetovainillona [% en peso] ¹⁾
V3a	1,9	0,8	0,1
V3b	3,8	0,7	0,1
V3c	9,5	0,9	0,1
V3d	19	0,7	0,1
V3e	38	0,8	0,1

Ejemplo 16: electrólisis de una solución de lignina sobre electrodos de acero inoxidable

5 La realización de la electrólisis ocurrió de modo análogo al Ejemplo de comparación 1 con la siguiente modificación. Como electrodos sirvieron redes de acero inoxidable (unión: **entramado precipitado Bdg. 555**, malla: 200, ancho de malla: 0,077, diámetro del alambre: 0,050, material: 1.4404, productor: GKD, Art.-Nr: 29370850; 3.0X4.0 cm²

Al análisis del producto orgánico crudo dio composiciones típicas, referidas a la lignina usada (% en peso) que se condensan en la Tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo	Densidad de corriente [mA/cm ²]	Vainillina [% en peso]	Acetovainillona [% en peso] ¹⁾
16a	1,9	0,9	0,1
16b	3,8	1,0	0,1
16c	9,5	1,0	0,1
16d	19	1,1	0,1

10

Ejemplo de comparación 4:

15 La ejecución ocurrió de manera análoga al Ejemplo 1 con la siguiente variación: se disolvieron con agitación 525-526 mg de lignina Kraft en 85 g de electrolito en una celda no dividida. Como electrolito sirvió soda cáustica 3 M. La celda estaba provista con un ánodo y un cátodo que consistían en platino y exhibían una superficie máxima de electrodo disponible de aproximadamente 12 cm². Los electrodos fueron colocados de manera paralela con separación de 0,5 cm y a continuación se realizó electrólisis a la solución por 18 horas (Q = 1411 C). La tensión máxima de celda durante la reacción fue de 3,1 V. Como consecuencia de la reacción no pudo observarse ningún cambio superficial así como ninguna pérdida de masa en el ánodo ni en el cátodo. El rendimiento de vainillina fue del 0,48 % en peso, referido a la lignina Kraft usada, el rendimiento de acetovainillona fue 0,06 % en peso.

Ejemplo de comparación 5:

25 La ejecución ocurrió de manera análoga al Ejemplo 1 con la siguiente variación: se disolvieron con agitación 525-526 mg de lignina Kraft en 85 g de electrolito (NaOH 3 M acuoso) en una celda no dividida. La celda estaba provista con un ánodo y un cátodo, que consistían en platino y exhibían una superficie máxima de electrodo disponible de aproximadamente 12 cm². Los electrodos fueron colocados de manera paralela con separación de 0,5 cm y a continuación se realizó electrólisis a la solución por 18 horas (Q = 1411 C). La tensión máxima de celda durante la reacción fue de 2,7 V. Como consecuencia de la reacción se observó un cambio en la superficie del ánodo, en forma de una capa amarilla opaca. Esta capa quebradiza pudo ser removida fácilmente mediante tratamiento con poca agua y salió de nuevo a la luz la apariencia original del cobre. Por la corrosión ocurrió una pérdida de masa de 535 mg en el ánodo. El rendimiento de vainillina fue del 1,99 % en peso, referido a la lignina Kraft usada, el rendimiento de acetovainillona fue 0,09 % en peso.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de vainillina, que abarca la electrólisis de una suspensión o una solución acuosas alcalinas que contienen lignina, en el que como material anódico se usa una aleación base, que es elegida de entre aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe, aleaciones base de Cu y aleaciones base de Ni.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como material anódico se usa una aleación base, que es elegida de entre aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe y aleaciones base de Ni, en el que
- (1) la aleación base de Ni consiste esencialmente en:
- a1) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 90 % en peso de Ni y
- 10 b1) del 5 al 50 % en peso, en particular del 10 al 45 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre Cu, Fe, Co, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ti, Si, Al, C y S;
- (2) la aleación base de Co consiste esencialmente en:
- a2) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 90 % en peso de Co y
- b2) del 5 al 50 % en peso, en particular del 10 al 45 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre Cu, Fe, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, P y C;
- 15 y (3) la aleación base de Fe consiste esencialmente en:
- a3) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 90 % en peso de Fe y
- b3) del 5 al 50 % en peso, en particular del 10 al 45 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre, Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Si, P, S y C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la aleación base es elegida de entre
- 20 1.1 aleación base de Ni, que contiene del 5 al 35 % en peso de Cu,
- 1.2 aleación base de Ni, que contiene del 5 al 40 % en peso de Cr,
- 1.3 aleación base de Ni, que contiene del 5 al 35 % en peso de Mo,
- 2.1 aleación base de Co, que contiene del 5 al 40 % en peso de Cr,
- 3.1 acero inoxidable que contiene cromo fuertemente aleado.
- 25 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material anódico es elegido de entre una aleación base de Cu, que consiste en
- a4) del 50 al 95 % en peso, en particular del 55 al 90 % en peso de Cu y
- b4) del 5 al 50 % en peso, en particular del 10 al 45 % en peso de por lo menos otro componente de aleación, elegido de entre Ag, Pb, Ni y Zn.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la aleación base es elegida de entre plata alemana y cuproníquel.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ánodo exhibe la forma de una red, un metal expandido o una placa.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la electrólisis se usa como cátodo un electrodo, cuyo material de electrodo es elegido de entre níquel, aleaciones base de Ni, aleaciones base de Co, aleaciones base de Fe, aleaciones base de Cu, plata, aleaciones base de Ag, óxidos mixtos de RuO_xTiO_x , titanio platinado, platino, grafito o carbón.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la electrólisis es ejecutada con una densidad de corriente en un intervalo de 1 a 100 mA/cm².
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la electrólisis es ejecutada a temperaturas en un intervalo de 10 a 100 °C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión o la solución acuosas,

alcalinas que contienen lignina exhiben un valor de pH de por lo menos pH 10.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que como suspensión o solución acuosas que contienen lignina se usa una corriente acuosa que contiene lignina procedente de la producción de papel, pasta de madera o celulosa.

5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la suspensión o la solución acuosas alcalinas que contienen lignina son producidas mediante disolución o suspensión en un álcali acuoso de por lo menos un material que contiene lignina, en donde el material que contiene lignina es elegido de entre lignina de lejía negra, lignina Kraft, sulfonato de lignina, lignina alcalina, lignina Organosolv y correspondientes residuos de la industria del papel, de la producción de pasta de madera o de celulosa.

10 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en el que la suspensión o la solución acuosas alcalinas que contienen lignina son elegidas de entre

(a) una suspensión o una solución acuosas, que son producidas por disolución o suspensión en álcali acuoso de lignina oxidada, en donde la lignina oxidada fue obtenida por oxidación, en particular por electrólisis de una suspensión o una solución acuosas alcalinas que contienen lignina, y

15 (b) una suspensión o una solución acuosas que son producidas mediante empobrecimiento de vainillina a partir de una mezcla acuosa de reacción, en donde la mezcla de reacción fue obtenida mediante oxidación, en particular mediante electrólisis de una suspensión o una solución acuosas alcalinas que contienen lignina.

20 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión o la solución acuosas que contienen lignina contienen del 0,5 al 30 % en peso de lignina o un derivado de lignina, referido al peso total de la suspensión o la solución acuosas que contienen lignina.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la vainillina formada en la electrólisis es eliminada continuamente de la solución o la dispersión acuosas que contienen lignina.