

AÑO 1958

Expediente núm.



240298

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

240298

PATENTE DE I N V E N C I O N

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCION por 20 años, en España

a favor de

Don Antonio Comas Jaumeandreu, de nacionalidad
española domiciliado en Barcelona
calle de Paseo General Mola, núm. 59

por:

"PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE VAINILLINA A PARTIR DE LIGNINA O DE CUALQUIER OTRA SUBS-
TANCIA QUE LA CONTENGA".

Nº 5158

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.

22



240298

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE VAINILLINA A PARTIR DE LA LIGNINA O DE CUALQUIER OTRA SUBSTANCIA QUE LA CONTENGA", a favor de Don ANTONIO COMAS JAUMEANDREU, residente en BARCELONA, Paseo de General Mola, nº 59, 5º y de nacionalidad española.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en el procedimiento para la obtención de vainillina a partir de la lignina o de cualquier otra sustancia que la contenga.

5. Generalmente se emplean sustancias residuales que contengan lignina en algunas de sus formas. El proceso consiste en la oxidación de esta lignina en medio alcalino, por mediación de oxidantes fácilmente recuperables (óxidos de cobre o de cromo), o bien de bajo coste industrial (nitrobenceno,

-2- 240298

22



bióxido de manganeso, etc.). Recientemente se ha conseguido una buena oxidación con excelentes resultados empleando el oxígeno o cualquier gas que lo contenga en su forma libre.

5. En Norteamérica y Canadá funcionan ya algunas plantas por este procedimiento. Emplean como materia prima las leñas resultantes de la fabricación del papel a partir de la madera por el método del bisulfito. Previamente fermentan estas leñas con lo que se consigue alcohol y, simultáneamente, se destruyen los azúcares que acompañan a la lignina; estos azúcares forman en la oxidación gran variedad de productos secundarios que absorben oxígeno y hacen sumamente engorrosa la extracción de la vainillina formada.

10. Todos los procedimientos estudiados e industrializados en el extranjero son de difícil explotación en España puesto que una instalación fermentando previamente las leñas sería antieconómico. Los que parten de leñas directas resultan también antieconómicos por el gasto enorme de combustible.

15. Después de ensayos y experiencias de todas estas posibilidades se ha comprobado que se consiguen buenos resultados si en lugar de usar las leñas procedentes de las fábricas de papel directamente, se precipitan éstas previamente en forma de sal cálcica básica. De esta manera quedan en la solución la mayor parte de los azúcares y un gran porcentaje de resinas que también dificultan la reacción. El precipitado sólido está formado por lignosulfonato cálcico básico y una parte de azúcares.
20. También se ha probado que usando un catalizador adecuado (sulfato de cobre, cloruro férrico y sosa) no solo se consiguen buenos rendimientos trabajando con las leñas precipitadas, sino que la utilización de estos catalizadores permiten el empleo directo de las leñas; la misión de estos es acelerar la reacción
- 25.
- 30.

240298



y destruir en sentido favorable los azúcares mencionados.

5. En líneas generales el proceso elegido consiste en la oxidación, en autoclave, y por mediación del oxígeno (o cualquier gas que lo contenga) finamente dividido, de substancias que contengan lignina en medio alcalino manteniendo la operación a un pH 10-14. Esto se consigue con bases fuertemente disociadas.

10. Como materia prima se emplean preferentemente lejías residuales de la fabricación del papel por el método del bisulfito. Pero también se consigue buenos resultados con lejías del método Krafft o de la sosa. El serrín de madera es una fuente segura de materia prima.

15. En España existen varias fábricas de papel que desechan estos productos por lo que su adquisición sería a bajo precio.

20. El buen rendimiento de este proceso depende de una serie de variables: presión, temperatura, concentración, pH, agente oxidante, catalizador, etc. Solo trabajando en rigurosas condiciones se llega a una perfecta conjunción de estas variables para conseguir un rendimiento que haga el proceso rentable.

25. En nuestros estudios en planta piloto construida al caso hemos comprobado, que manteniendo la temperatura entre 120 y 200°C. y la presión entre 5 y 15 kg. por centímetro cuadrado, en un tiempo de 1 a 4 horas, se consiguen rendimientos hasta del 8% sobre la lignina empleada si la concentración de esta es de 10 a 35 gramos por litro, mientras el pH se mantiene de 10 a 14 mediante bases bien disociadas. Estos resultados se consiguen previa adición del catalizador en cantidad aproximada de un 1%, formado por partes alícuotas de sulfato de cobre y cloruro férrico en solución de sosa.

30.



- 4 - 240298

22 F

En el proceso se consigue una disminución del tiempo de reac_ción asegurando un buen contacto de la materia prima con el gas oxidante; al mismo tiempo, la vainillina formada se destruye por esta misma oxidación si la presión y temperatura no están rigurosamente ajustadas.

5.

Un exceso de base o sea un aumento de pH es perjudicial pues la mezcla se ennegrece hasta el punto de hacer muy engorrosa la extracción de la vainilla formada, y además re-tarda la reacción.

10.

También hemos comprobado, en contra de lo que predice la teoría, que se consigue un mayor rendimiento trabajando en proceso continuo. Así, pues, es mas ventajoso trabajar con uno y solo un autoclave, que con varios autoclaves en serie.

15.

El proceso continuo consiste en llevar la carga del autoclave a su punto de máximo rendimiento y en este preciso momento introducir en el autoclave mediante bomba de inyección, una cantidad tal de lejías previamente alcalinizadas, que re-presente en el tiempo de reacción el total del contenido del autoclave. Al mismo tiempo se va descargando cantidad idéntica de lejías que ya habrán sufrido la transformación. Hemos observado que procediendo así el rendimiento es un 10-12 % inferior que operando en proceso continuo pero se ahorra combustible, manipulación y tiempo.

20.

25.

La calefacción se hace preferentemente por vapor directo lo que permite mantener el nivel constante puesto que el vapor condensado se puede equilibrar con el perdido al purgar los gases incondensables del agente oxidante.

30.

Trabajando en óptimas condiciones la mayor parte de la vainillina formada se halla en la fase líquida en forma de sal. Así pues, se separa de los barros por filtración, y la

240298^{22 F 6}



vainilla se libera con cualquier ácido (carbónico, sulfúrico, clorhídrico, etc.).

5. De esta solución ácida se extrae la vainilla por medio de disolventes orgánicos. Esta solución se concentra y se purifica la vainillina por destilación al vacío o por precipitación en forma de complejo bisulfítico. Finalmente se cristaliza en agua.

10. La concentración de lignina en el reactor se controla extrayendo una muestra y analizándola por medio del cloruro de B-naftilamina (Chem. Wood, Perkins and Parkinson, 186-188).

15. Un control riguroso de la vainilla formada se consigue mediante análisis espectrofotométrico del líquido procedente del autoclave. Hemos observado que existe un error empleando este método pues los colorantes que acompañan a la vainillina interfieren algo. Pero estableciendo un factor de corrección por medio de un análisis gravimétrico con p-hidroxibenzaldehído, nos permite el empleo del espectrofotómetro que es el más rápido.

20. A continuación exponemos algunos ejemplos de nuestros trabajos realizados en planta piloto tipo semi-industrial:

E J E M P L O 1

25. En un autoclave con sistema de calefacción, se introducen 125 kgs. de leñas procedentes del método del bisulfito, y se agregan 10 kgs. de sosa caústica (o cantidades equivalentes de otras bases fuertemente disociadas), y 200 grs. del catalizador mencionado. Se diluye todo ello con agua a un volumen de 350 litros. Se calienta a 160-190°C. manteniendo la presión entre 9 y 15 Kg/cm² y se introduce aire finamente dividido. Mediante una buena agitación se asegura el contacto íntimo de éste con el líquido. Al cabo de 2 horas una muestra analizada

30.

-6-

240298

22



al espectrofotómetro arroja un rendimiento del 6% sobre la lignina existente. A partir de este momento inyectamos 175 litros hora de mezcla en las mismas proporciones y damos salida a cantidad idéntica. Analizando el líquido de salida a intervalos de 1 hora el rendimiento se mantiene indefinidamente entre 5'2-5'6 %.

5.

E J E M P L O 2

En el autoclave 14 Kgs. de lignosulfato cálcico procedentes de la precipitación de 125 Kgs. de leñas procedentes del método del bisulfito. Lo demás como en el ejemplo anterior. El rendimiento en proceso discontinuo es de un 8 % y en proceso continuo de un 7-7'4 %.

10.

E J E M P L O 3

En el autoclave 140 Kgs. de leñas procedentes del método Krafft. Se añade cantidad suficiente de base alcalina para alcanzar un pH. 13-14. Se opera como en los ejemplos anteriores. Proceso discontinuo: rendimiento = 4 %; proceso continuo = 3'6-3'8 %.

15.

E J E M P L O 4

En el autoclave 40 Kgs. de serrín de madera y 40 Kgs. de sosa caústica (o su peso equivalente de otra base bien disociada) diluido todo a 350 lts. y operando en condiciones análogas a ejemplos anteriores, en un tiempo de 2 horas se consigue un rendimiento de 13 %; en proceso continuo el rendimiento es de 12%.

20.

25.

La invención dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.

22 E



240298

NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se declara como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones

5. 1. Perfeccionamientos en el procedimiento para la obtención de vainillina a partir de la lignina o de cualquier otra substancia que la contenga, de la clase que comprende un proceso de oxidación de la lignina o de substancias que la contengan, operando en medio alcalino, caracterizado, esencialmente por el hecho de establecer una concentración de la lignina de 10 a 35 gramos por litro, manteniendo el pH entre 10 y 14 mediante bases bien disociadas, mediante una previa adición de un catalizador en cantidad aproximada de 1% del volumen total formado por partes alícuotas de sulfato de cobre y cloruro férrico en solución de sosa.
10. 2. Perfeccionamientos según la anterior reivindicación, caracterizado por el hecho de que las lejías que proceden de fábricas de papel directamente, se precipitan previamente en forma de sal básica, formándose un precipitado sólido formado por lignosulfonato básico y una parte de azúcares.
15. 3. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 y 2, en los que, la acción de los catalizadores es además acelerar la reacción y destruir en sentido favorable los azúcares mencionados.
20. 4. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 3, en los que la marcha operatoria del proceso tiene lugar trabajando con un solo y único autoclave en proceso continuo.
- 25.

8 - 240298



5. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque la presión en autoclave se mantiene entre los 60 y 70 atm.

5.

6. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque la presión en autoclave se mantiene entre 10-17 atm a 200°C, por rotura de la cadena por mediación de la sosa, sin necesidad del agente oxidante.

10.

7. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por el hecho de que la vainillina se libera por la mediación de ácidos y por extracción mediante disolventes.

8. Perfeccionamientos en el procedimiento para la obtención de vainillina a partir de lignina o de cualquier otra sustancia que la contenga.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Febrero de 1958.

ANTONIO COMAS JAUMEANDREU.

p. a.

JAME IBERN MIRALLES
P. M.

R/rm.