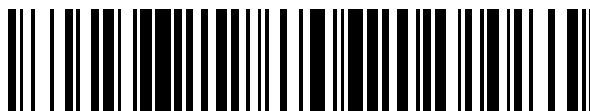


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 852**

51 Int. Cl.:

C25B 3/04 (2006.01)

C25B 11/03 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015 PCT/EP2015/080187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097122**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015 E 15813393 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3234226**

54 Título: **Método para fabricar 2,3-Butanodiol**

30 Prioridad:

18.12.2014 EP 14198812

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2019

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH &
INNOVATION (100.0%)**

**Parque Tecnológico de Miramón, Mikeletegi
Pasealekua, 2**

20009 Donostia - San Sebastián, ES

72 Inventor/es:

OCHOA GÓMEZ, JOSÉ RAMÓN;

GARCÍA LUIS, ALBERTO;

FERNÁNDEZ CARRETERO, FRANCISCO JOSÉ;

LORENZO IBARRETA, LEIRE y

PRIETO FERNÁNDEZ, SORAYA

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 733 852 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar 2,3-Butanodiol

5 La presente invención se refiere a procedimientos para fabricar 2,3-butanodiol.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El 2,3-butanodiol (2,3-BDO) es un compuesto químico que tiene importantes aplicaciones industriales tanto actuales como potenciales, por ejemplo, como anticongelante, como materia prima para la fabricación de metil etil cetona y 1,3-butadieno por deshidratación, e incluso como combustible líquido debido a su poder calorífico de 27198 kJ.kg⁻¹ que es comparable a los de metanol (22081 kJ.kg⁻¹) y etanol (29055 kJ.kg⁻¹). Otras aplicaciones potenciales incluyen la fabricación de tintas de impresión, perfumes, agentes fumigantes, humectantes y de reblandecimiento, explosivos y plastificantes, y como vehículo para composiciones farmacéuticas.

15 Casi la totalidad de los procedimientos de fabricación de 2,3-BDO descritos están basados en la fermentación de hidratos de carbono usando muchas especies bacterianas como se pone de manifiesto en la bibliografía académica y de patentes. Todos estos métodos tienen en común como principales inconvenientes una muy baja productividad de 2,3-BDO, normalmente de 1 a 3 g/L/h, y una baja concentración de 2,3-BDO en el caldo de cultivo final, normalmente inferior a 120 g/L, y mucho más usualmente inferior a 100 g/L. El último hecho, junto con la muy compleja composición
20 química del caldo de cultivo, dan lugar a métodos tediosos de aislamiento y purificación de 2,3-BDO con la correspondiente penalización económica.

También existen algunas rutas químicas para obtener 2,3-BDO. Así, en el documento CN 103193596A se sintetiza 2,3-BDO a partir de una mezcla de un alcohol (por ej., metanol, etanol, propanol y butanol) e hidrocarburos mixtos de
25 4 átomos de carbono por oxidación con peróxido de hidrógeno en presencia de silicalita de titanio modificada con óxido de aluminio como catalizador. Sin embargo, este procedimiento conduce a una baja selectividad de 2,3-BDO de 41%. En el documento JPH0441447 (A) se produce 2,3-BDO por medio de un fotocatalizador irradiando etanol con luz resultante de un láser ultravioleta de alta intensidad en presencia de peróxido de hidrógeno, procedimiento que no es viable industrialmente.

30 El documento WO2013134220 describe un proceso para la hidrogenación electrocatalítica y/o hidroxigenación de componentes de bio-aceite derivados de biomasa y el electrodo relacionado.

Recientemente, los presentes inventores han solicitado una patente (documento WO2016012634) en la que se describe un método para obtener 2,3-BDO por hidrogenación de 3-hidroxiбутанона en medio acuoso utilizando catalizadores heterogéneos basados en níquel y metales nobles. En este proceso, se obtiene 2,3-BDO con rendimientos tan altos como 98% a presiones de hidrógeno superiores a 20 bar, preferiblemente 40 bar, y temperaturas superiores a 75 ° C. Si bien los resultados reportados en dicha Solicitud son muy buenos y conducen a un procedimiento industrialmente factible para la fabricación de 2,3-BDO, sería mucho más deseable un proceso que no use hidrógeno y sea capaz de operar a temperatura ambiente, debido a razones económicas y de seguridad.

El único documento en la literatura científica relacionado con la electroreducción de 3-hidroxiбутанона es el de M.M. Baizer et al. (Electrochemical conversion of 2,3-butanediol to 2-butanone in undivided flow cells: a paired synthesis, Journal of Applied Electrochemistry 14 (1984) 197-208). En este documento, se desarrolló un procedimiento para
45 convertir 2,3-butanodiol en disolución acuosa al 10% aproximadamente en butanona (metil etil cetona) pasándola a través de un ánodo poroso en el cual es oxidada selectivamente a 3-hidroxiбутанона por el NaBrO electrogenerado y luego bombeada a un cátodo poroso en el cual la 3-hidroxiбутанона se reduce a 2-butanona. Por lo tanto, en este documento, la electroreducción de 3-hidroxiбутанона produce 2-butanona (metil etil cetona).

50 RESUMEN

La presente invención se refiere a procesos para la preparación de 2,3-butanodiol por electroreducción de 3-hidroxiбутанона en medio acuoso usando un cátodo que comprende un material electrocatalítico catódico que comprende metales de los grupos I B, II B y VIII B de la Tabla Periódica; sus óxidos; o mezclas de los mismos; en el que el proceso comprende los siguientes pasos:

55 a) formar una solución mezclando 3-hidroxiбутанона con un medio acuoso y un electrolito soporte en dicho medio, b) electrolicar dicha solución de forma continua o discontinua en un reactor electroquímico aplicando un voltaje entre un ánodo y el cátodo usando una fuente de alimentación de corriente continua (CC); en el que el cátodo comprende el material electrocatalítico catódico en forma de un material metálico poroso o, alternativamente, el cátodo comprende el material electrocatalítico catódico depositado sobre un soporte poroso eléctricamente conductor; y
60 donde el pH de la solución en la que se lleva a cabo la electroreducción de 3-hidroxiбутанона está comprendido entre 3-4.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La 3-hidroxiбутанона tiene un átomo de carbono asimétrico y, consecuentemente, es una molécula quiral. Como materia prima en el procedimiento de la presente invención puede usarse uno cualquiera de los estereoisómeros así como sus mezclas. Por consiguiente, a lo largo de la presente invención el término 3-hidroxiбутанона engloba sus enantiómeros así como mezclas de los mismos en cualquier proporción, como por ejemplo una mezcla racémica.

Cuando se usa en la presente invención, el término "material electrocatalítico catódico" se refiere al material electrocatalítico del cátodo, que comprende uno o más metales de los grupos I B, II B y VIII B de la Tabla Periódica; sus óxidos; o mezclas de los mismos.

Cuando se usan en la presente invención, los términos "celda", "celda electroquímica" y "reactor electroquímico" son intercambiables.

Como se usa en la presente invención, medio acuoso significa agua o una mezcla de agua con un disolvente total o parcialmente miscible con agua, en el que la concentración de agua en el medio acuoso está comprendida entre 50 y 100% en peso, preferiblemente entre 70 y 100% en peso, más preferiblemente entre 85 y 100% en peso, y más preferiblemente 100% en peso. Los disolventes adecuados total o parcialmente miscibles con agua son aquellos que no son electroactivos en las condiciones de electrólisis de la presente invención. Ejemplos de dichos disolventes, pero no limitados a ellos, son alcoholes tales como metanol, etanol, propanol e isopropanol; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; y nitrilos tales como acetonitrilo.

El reactor electroquímico usado en el proceso de la presente invención puede ser cualquiera de los conocidos por un experto en la materia, por ejemplo, uno de tipo tanque o un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo, siendo el último el preferido. El reactor electroquímico puede ser dividido o no dividido, y esta última configuración es la más preferida, ya que conlleva un menor consumo de energía y una menor inversión de capital. Si se usa un reactor electroquímico dividido, el ánodo y el cátodo están separados por un material que evita la mezcla del anolito (la solución libre de 3-hidroxiбутанона alimentada a través del compartimiento anódico) y el catolito (la solución que contiene 3-hidroxiбутанона alimentada a través del compartimiento catódico) a la vez que permite el flujo de iones que transportan electricidad en solución. Una membrana de intercambio catiónico es el material de separación más preferido para reactores electroquímicos divididos. Los ejemplos de membranas de intercambio catiónico, pero no limitantes, son cualquiera de los comercializados con la marca registrada de Nafion®, como por ejemplo, Nafion® N-324 y Nafion® N-424.

Como materiales anódicos (ánodo), los DSA (ánodos dimensionalmente estables) son los preferidos en el método de la presente invención. Los ejemplos no limitantes de los ánodos DSA son platino soportado sobre titanio (Pt/Ti) y óxidos de iridio soportados en titanio. PbO_2/Ti también se puede utilizar en celdas divididas.

El material electrocatalítico catódico utilizado en el método de la presente invención es un material que comprende metales de los grupos IB, IIB y VIIIB de la Tabla Periódica, sus óxidos, o mezclas de los mismos; preferiblemente Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Os, Ir, Pt, sus óxidos o mezclas de los mismos; siendo más preferidos Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir, y mezclas de los mismos. Además, las aleaciones de níquel se pueden utilizar como materiales catódicos. Las aleaciones de Ni-Cu de tipo Monel son, por ejemplo, un ejemplo ilustrativo no limitante de una aleación de níquel útil en el método de la presente invención.

Como se describe aquí anteriormente, los materiales catódicos son porosos. Pueden estar disponibles en forma comercial, tales como láminas metálicas perforadas, fieltros metálicos, mallas metálicas, espumas metálicas. Como ejemplo no limitante dado exclusivamente con fines ilustrativos, si se usa níquel como material catódico, éste se usa preferentemente en una forma porosa tal como, por ejemplo, una malla de níquel con un área abierta entre 55% y 85%, o como espumas de níquel con una porosidad del 95% y un número de poros/cm que oscila entre aproximadamente 6,5 y 25.

También como se describe en el presente documento anteriormente, alternativamente, dichos metales de los grupos IB, IIB y VIIIB de la Tabla Periódica se depositan sobre un soporte poroso eléctricamente conductor. Los ejemplos no limitantes de soportes porosos eléctricamente conductores son GDL (capas difusoras de gas) disponibles comercialmente, tanto del tipo papel de carbón como de tela de carbón, como, por ejemplo, pero no limitados a ellos, los comercializados con las marcas comerciales de Sigracet®, Freudenberg, Spectracarb™, Avcarb® y Toray para papel carbón GDL, y ELAT™ para tela carbón GDL. El recubrimiento de los metales en los soportes GDL se puede realizar mediante cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica, como la deposición física de vapor (PVD), la deposición química de vapor (CVD), la pulverización térmica, la pulverización de tinta o la electrodeposición. Los procesos típicos de recubrimiento por PVD son la evaporación, utilizando arcos catódicos o fuentes de haz de electrones, y sputtering, utilizando fuentes magnéticas mejoradas o "magnetrones", fuentes de cátodo cilíndricas o huecas. Todos los procesos PVD se llevan a cabo a vacío a presiones de trabajo que oscilan entre 10^{-2} y 10^{-4} mbar, y

generalmente implican el bombardeo del sustrato a recubrir con iones energéticamente cargados positivamente. Además, se pueden introducir gases reactivos como nitrógeno, acetileno u oxígeno en la cámara de vacío durante la deposición del metal para crear diversas composiciones de revestimiento. El resultado es una unión muy fuerte entre el recubrimiento y el soporte y propiedades físicas, estructurales y tribológicas personalizadas de los recubrimientos.

- 5 A modo de ejemplo, un recubrimiento de Pt en un Sigracet® GDL-24BC se puede hacer de la siguiente manera: la muestra de GDL se introduce en una cámara de PVD que comprende un magnetrón plano con un cátodo de Pt y un soporte giratorio. Después de un proceso de desgasificación que incluye calentamiento a vacío, se introduce argón en la cámara hasta una presión de trabajo de 0,16 a 0,6 Pa. Un suministro de corriente continua de 200 a 600 W (típicamente 400 W) al magnetrón inicia el encendido de plasma de argón y el bombardeo de iones Pt desde el objetivo,
- 10 lo que lleva a la deposición de una película delgada de Pt (del orden de unos pocos nanómetros) sobre el sustrato GDL. El tiempo de proceso varía de 30 segundos a 2 minutos. En un proceso típico de recubrimiento por pulverización, un catalizador depositado sobre carbono (por ejemplo, Pt), con una masa de catalizador respecto al carbono entre 20% en peso y 40% en peso, se suspende en un disolvente apropiado (por ejemplo, alcohol isopropílico) alcanzando una concentración entre 1% y 5% en peso y más preferiblemente entre 2% en peso y 4% en peso. Se añade una
- 15 cierta cantidad de ionómero (por ejemplo, solución de Nafion al 5% en peso) a la mezcla, que comprende entre el 5% y el 25% de la masa del catalizador y, más preferiblemente, entre el 10% en peso y el 15% en peso de la masa del catalizador. La suspensión se homogeneiza combinando agitación magnética con ultrasonidos a temperatura ambiente hasta lograr una tinta homogénea. Se forma una capa activa uniforme sobre la GDL rociando la tinta del catalizador sobre una placa caliente a entre 70 °C y 80 °C.

20 La densidad superficial del metal después del recubrimiento del soporte está comprendida preferiblemente entre 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y 1500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, más preferiblemente entre 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y 1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, y lo más preferiblemente entre 30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y 750 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

- 25 La electrorreducción de 3-hidroxiбутанона según la presente invención se lleva a cabo a una densidad de corriente comprendida entre 100 y 10000 A/m^2 , preferiblemente entre 250 y 5000 A/m^2 , y más preferiblemente entre 500 y 3000 A/m^2 .

30 La electrorreducción de 3-hidroxiбутанона de acuerdo con la presente invención se realiza en presencia de un electrolito soporte añadido para ajustar la conductividad de la solución de electrólisis y/o para controlar la selectividad de la reacción. La concentración de electrolito se ajusta generalmente a un nivel desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 15% en peso, y más preferiblemente desde aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en peso, basado en la masa total de la mezcla de reacción. Ejemplos de electrolitos soporte en celdas no divididas y para catolitos cuando se usan celdas divididas

35 incluyen, pero no se limitan a sales de amonio y metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos inorgánicos tales como ácidos sulfúrico, fosfórico y nítrico.

Si el proceso de la presente invención se lleva a cabo en una celda dividida, los electrolitos soporte añadidos al catolito son sales de amonio y de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido

40 fluorhídrico; y los electrolitos soporte para anolitos incluyen, pero no se limitan a, ácidos inorgánicos, tales como ácidos sulfúrico y fosfórico, así como sales de amonio y metales alcalinos y alcalinotérreos de dichos ácidos inorgánicos.

Como se describe anteriormente en este documento, el pH del electrolito en las celdas no divididas o el pH del catolito en las celdas divididas está entre 3 y 4. El ajuste del pH se puede hacer agregando un ácido adecuado, como por

45 ejemplo, ácidos fosfórico y sulfúrico, o una base, como, por ejemplo, hidróxidos de sodio o potasio.

Según la presente invención, la concentración de 3-hidroxiбутанона en la solución a electrolizar es de al menos 10 g/L, preferiblemente al menos 25 g/L, más preferiblemente al menos 50 g/L y lo más preferiblemente al menos 100 g/L, basado en el volumen total de solución a electrolizar.

50 La cantidad de electricidad que circula para electrorreducir la 3-hidroxiбутанона a 2,3-BDO según el método de la presente invención está comprendida preferiblemente entre el 50% y el 150% del valor teórico para obtener una conversión del 100% de 3-hidroxiбутанона suponiendo una eficacia de la corriente del 100% (2 faradays por mol de 3-hidroxiбутанона), más preferiblemente entre 75% y 125%, y más preferiblemente entre 90% y 125%.

55 De acuerdo con la presente invención, la electrorreducción de 3-hidroxiбутанона a 2,3-BDO se lleva a cabo a presión ambiente y a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y 10°C por debajo del punto de ebullición del medio acuoso, preferiblemente a temperatura ambiente.

60 El método de la presente invención se puede llevar a cabo utilizando un reactor electroquímico o al menos dos reactores electroquímicos conectados en serie de tal manera que la mezcla de reacción resultante del primer reactor alimente al segundo y así sucesivamente. Si se usan dos o más reactores electroquímicos conectados en serie, tanto la densidad de corriente como la carga eléctrica circulante disminuyen desde el primer reactor electroquímico hasta el

último. Por ejemplo, si se usan dos reactores electroquímicos conectados en serie, la densidad de corriente utilizada en el primer reactor electroquímico es mayor que la utilizada en el segundo reactor electroquímico; y la fracción de la carga eléctrica circulante en el primer reactor electroquímico, en relación con la carga total que circula a través de ambos reactores electroquímicos, es mayor en el primer reactor electroquímico que en el segundo reactor electroquímico. De esta manera, la electricidad se emplea de manera más eficiente en la electroreducción de 3-hidroxi-
5 hidroxi-
butanona a 2,3-BDO.

El método de la presente invención se ilustra a continuación mediante referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos que pretenden ser solo ilustrativos y no deben interpretarse para limitar la presente invención en modo
10 alguno.

Ejemplos

Ejemplo 1

15 Una solución (60 ml) de 3-hidroxi-
butanona (112,2 g/L) y KH_2PO_4 (5% en peso) en agua se recirculó por medio de una bomba magnética a través del compartimiento del cátodo de una celda dividida del tipo filtro prensa que consta de un ánodo DSA basado en óxido de iridio (20 cm^2), una membrana de intercambio catiónico Nafion® N-324 que separa los compartimientos del ánodo y el cátodo, y un cátodo de placa de Pt/Ti (20 cm^2). El espacio interelectrodo fue de 2 cm. Una solución acuosa al 10% en peso de ácido sulfúrico se recirculó a través del compartimiento del ánodo por
20 medio de otra bomba magnética. Se circuló una corriente eléctrica (2 A, 1000 A/m^2) aplicando una tensión entre el ánodo y el cátodo utilizando una fuente de alimentación de CC. La electrólisis se mantuvo a temperatura ambiente (20-25 ° C) durante 2,05 h (100% de la carga teórica para la conversión completa de 3-hidroxi-
butanona suponiendo una eficacia de la corriente del 100%). El pH inicial del catolito fue de 3,78 y el pH final de 3,68 (pH promedio de 3,73). Una vez completada la electrólisis, la solución del catolito (62 ml) contenía una concentración de 3-hidroxi-
25 butanona de 79,9 g/L y una concentración de 2,3-BDO de 10,7 g/L, analizados por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxi-
butanona fue del 26,4% (26,4% de eficacia de corriente) y el rendimiento de 2,3-BDO fue del 9,6%, lo que dio como resultado una selectividad de 2,3-BDO, la relación entre el rendimiento y la conversión del 36,3%.

Ejemplo 2

30 Una solución (60 ml) de 3-hidroxi-
butanona (112,2 g/L) y KH_2PO_4 (5% en peso) en agua se recirculó por medio de una bomba magnética a través de una celda de tipo filtro prensa no dividida que consta de un ánodo DSA basado en óxido de iridio (20 cm^2) y un cátodo de placa de Pt/Ti (20 cm^2) separados 0,8 cm entre sí mediante un separador de polipropileno (PP). Se circuló una corriente eléctrica (3 A, 1500 A/m^2) aplicando una tensión entre el ánodo y el cátodo utilizando una fuente de alimentación de CC. La electrólisis se mantuvo a temperatura ambiente (20-25 ° C) durante
35 1,36 h (100% de la carga teórica para la conversión completa de 3-hidroxi-
butanona suponiendo una eficacia de la corriente del 100%). El pH de la solución inicial fue 3,78 y el pH final 3,46 (pH promedio 3,63). Una vez completada la electrólisis, la solución electrolizada (56,8 mL) contenía una concentración de 3-hidroxi-
butanona de 85,5 g/L y una concentración de 2,3-BDO de 19,6 g/L, analizados por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxi-
40 butanona fue del 27,9% (eficacia de la corriente del 27,9%) y el rendimiento de 2,3-BDO fue del 16,2%, lo que dio como resultado una selectividad de 2,3-BDO del 58,1%.

Ejemplo 3

La electrólisis se llevó a cabo como en el ejemplo 2, pero utilizando un cátodo de placa de Ni y una densidad de corriente de 1000 A/m^2 . El pH de la solución inicial fue 3,78 y el pH final 3,50 (pH promedio 3,64). El tiempo de
45 electrólisis fue de 2,05 h (100% de la carga teórica). Después de completar la electrólisis, la solución electrolizada final (57 ml) contenía una concentración de 3-hidroxi-
butanona de 65,1 g/L y una concentración de 2,3-BDO de 23,4 g/L, analizados por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxi-
butanona fue de 44,9% (eficacia de la corriente del 44,9%) y el rendimiento de 2,3-BDO de 19,4%, resultando en una selectividad de 2,3-BDO de 43,2%.

Ejemplo 4

50 Una solución (60 ml) de 3-hidroxi-
butanona (98,5 g/L), KH_2PO_4 (2,5% en peso) y Na_2SO_4 (4% en peso) en agua ajustada a pH 3,6 con ácido fosfórico, se recirculó mediante una bomba magnética a través de una celda de tipo filtro prensa no dividida que consta de un ánodo DSA basado en óxido de iridio (20 cm^2) y un cátodo de espuma de Ni (20 cm^2 de área geométrica, 1,6 mm de grosor, 95% de porosidad, 20 poros/cm, 0,45 g/cm^3 de densidad aparente)
55 separados 0,8 cm entre sí mediante un separador de PP. Se circuló una corriente eléctrica (2 A, 1000 A/m^2) aplicando una tensión entre el ánodo y el cátodo utilizando una fuente de alimentación de CC. La electrólisis se mantuvo a temperatura ambiente (20-25 ° C) durante 1,90 h (105,5% de la carga teórica para la conversión completa de 3-hidroxi-
butanona suponiendo una eficacia de corriente del 100%). El pH de la solución inicial fue de 3,6 y el pH final de 3,4 (pH promedio de 3,5). Una vez completada la electrólisis, la solución electrolizada (56,5 ml) contenía una
60 concentración de 3-hidroxi-
butanona de 1,86 g/L y una concentración de 2,3-BDO de 88,8 g/L, analizados por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxi-
butanona fue del 98,2% (eficacia de la corriente del 93,1%) y el rendimiento de 2,3-BDO fue del 83,0%, lo que resultó en una selectividad de 2,3-BDO del 84,5%.

Ejemplo 5

La electrólisis se llevó a cabo como en el ejemplo 4, pero utilizando una concentración de 99,6 g/L de 3-hidroxiбутанона y 20 cm² (área geométrica) de PtOx/Sigracet® GDL-24BC como cátodo preparado por PVD con una densidad superficial PtOx (calculada dividiendo el aumento de peso del soporte GDL después del proceso de PVD por el área geométrica del soporte GDL-24BC) de 112 µg/cm². Para el ensamblaje de la celda, el cátodo se pegó en una placa de acero inoxidable, que también actúa como colector de electricidad, con un adhesivo adecuado para el carbón. La electrólisis se mantuvo a temperatura ambiente (20-25 ° C) durante 1,90 h (104,4% de la carga teórica para la conversión completa de 3-hidroxiбутанона suponiendo una eficacia de corriente del 100%). Los pH de la solución inicial y final fueron ambos 3,6. Una vez completada la electrólisis, la solución electrolizada (57 ml) contenía una concentración de 3-hidroxiбутанона de 20,1 g/L y una concentración de 2,3-BDO de 75,1 g/L, analizadas por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxiбутанона fue de 80,9% (77,1% de eficacia de corriente) y el rendimiento de 2,3-BDO de 70,0%, resultando en una selectividad de 2,3-BDO de 86,5%.

Ejemplo 6

La electrólisis se llevó a cabo como en el ejemplo 5, pero utilizando un cátodo PtOx/Sigracet® GDL-24BC de 20 cm² (área geométrica) preparado por PVD con una densidad superficial de PtOx (calculada como en el ejemplo 5) de 133 µg/cm². Una vez completada la electrólisis, la solución electrolizada (57,5 ml) contenía una concentración de 3-hidroxiбутанона de 28,1 g/L, una concentración de 2,3-BDO de 75,8 g/L, analizada por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxiбутанона fue de 72,9% (69,9% de eficacia de corriente) y el rendimiento de 2,3-BDO de 71,3%, resultando en una selectividad de 2,3-BDO de 97,8%.

Ejemplo 7

La electrólisis se llevó a cabo como en el ejemplo 5, pero utilizando una concentración de 97 g/L de 3-hidroxiбутанона y un cátodo de Pt/Sigracet® GDL-24BC de 20 cm² (área geométrica) preparado por PVD con una densidad superficial de Pt (calculada como en el ejemplo 5) de 500 µg/cm². Para el ensamblaje de la celda, el cátodo se pegó en una placa de acero inoxidable, que también actúa como colector de electricidad, con un adhesivo adecuado para el carbón. La electrólisis se mantuvo a temperatura ambiente (20-25 ° C) durante 1,90 h (107% de la carga teórica para la conversión completa de 3-hidroxiбутанона suponiendo una eficacia de corriente del 100%). El pH inicial de la solución fue de 3,6 y el pH final de 3,5. Una vez completada la electrólisis, la solución electrolizada (58 ml) contenía una concentración de 3-hidroxiбутанона de 21,1g/L y una concentración de 2,3-BDO de 72,1 g/L, analizada por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxiбутанона fue de 78,9% (73,8% de eficacia de corriente) y el rendimiento de 2,3-BDO 70,3%, resultando en una selectividad de 2,3-BDO de 89,1%.

Ejemplo 8

La electrólisis se llevó a cabo como en el ejemplo 5, pero utilizando una concentración de 110,6 g/L de 3-hidroxiбутанона y una concentración del 5% en peso de KH₂PO₄, así como un cátodo de 20 cm² (área geométrica) de Pt₃Co/Sigracet® GDL-24BC preparado por PVD con una densidad superficial del Pt₃Co (calculada como en el ejemplo 5) de 30 µg/cm². El tiempo de electrólisis fue de 1,90 h correspondiente al 94% de la carga teórica para la conversión completa de 3-hidroxiбутанона suponiendo una eficacia de corriente del 100%. El pH inicial de la solución fue de 3,8 y el pH final de 3,7. Una vez completada la electrólisis, la solución electrolizada (55,5 ml) contenía una concentración de 3-hidroxiбутанона de 64,9 g/L y una concentración de 2,3-BDO de 35,1 g/L, analizada por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxiбутанона fue del 46,2% (49,1% de eficacia de la corriente) y el rendimiento de 2,3-BDO del 29,1%, lo que resultó en una selectividad de 2,3-BDO del 63,0%.

45 Ejemplo comparativo 1 (no de la invención)

La electrólisis se llevó a cabo como en el ejemplo 5 pero utilizando una concentración de 101,1 g/L de 3-hidroxiбутанона y un cátodo Sigracet® GDL-24BC de 20 cm² (área geométrica). El tiempo de electrólisis fue de 1,90 h correspondiente al 102,8% de la carga teórica para la conversión completa de 3-hidroxiбутанона suponiendo una eficacia de corriente del 100%. El pH inicial de la solución fue de 3,8 y el pH final de 3,7. Una vez completada la electrólisis, la solución electrolizada (57,8 mL) contenía una concentración de 3-hidroxiбутанона de 25,5 g/L, una concentración de 2,3-BDO de 7,3 g/L, y una concentración de metil etil cetona de 41,7 g/L, analizada por HPLC. Por lo tanto, la conversión de 3-hidroxiбутанона fue de 75,7% (73,6% de eficacia de corriente), el rendimiento de 2,3-BDO fue de 6,8% (una selectividad de 2,3-BDO de 9,0%) y el rendimiento de metil etil cetona (MEK) fue de 48.5% (una selectividad de MEK del 64%).

Este ejemplo muestra claramente cómo el uso de una GDL porosa como cátodo que no contiene metal produce MEK selectivamente en lugar de 2,3-BDO.

60

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de 2,3-butanodiol por electroreducción de 3-hidroxiutanona en medio acuoso
5 utilizando un cátodo que comprende un material electrocatalítico catódico que comprende metales de los grupos IB, IIB y VIII B de la Tabla Periódica; sus óxidos; o mezclas de los mismos, en donde el proceso comprende los siguientes pasos:
- a) formar una solución mezclando 3-hidroxiutanona con un medio acuoso y un electrolito soporte en dicho medio,
b) electrolizar dicha solución de forma continua o discontinua en un reactor electroquímico aplicando un voltaje entre
10 un ánodo y el cátodo usando una fuente de alimentación de corriente continua; en el que el cátodo comprende el material electrocatalítico catódico en forma de un material metálico poroso o, alternativamente, el cátodo comprende el material electrocatalítico catódico depositado sobre un soporte poroso eléctricamente conductor; y en donde el pH de la solución en la que se lleva a cabo la electroreducción de 3-hidroxiutanona está comprendido entre 3-4.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ánodo es un ánodo dimensionalmente estable.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el ánodo se selecciona del grupo que comprende óxido de iridio soportado sobre titanio, platino soportado sobre titanio (Pt/Ti) y PbO₂/Ti.
- 20 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los metales de los grupos IB, IIB y VIII B de la Tabla Periódica se seleccionan del grupo que consta de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Os, Ir, Pt y mezclas de los mismos.
- 25 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que los metales de los grupos IB, IIB y VIII B de la Tabla Periódica se seleccionan del grupo que comprende a Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir, y mezclas en esto.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el material electrocatalítico catódico se selecciona de aleaciones de níquel.
- 30 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el cátodo comprende espuma de Ni o un metal seleccionado del grupo que consta de Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir, y mezclas de los mismos depositados en una capa difusora de gas de tipo de papel de carbón o tipo de tela de carbón.
- 35 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el cátodo se forma recubriendo el soporte poroso eléctricamente conductor con el material electrocatalítico catódico y en el que la densidad superficial de metal o óxido metálico después del recubrimiento del soporte poroso eléctricamente conductor está comprendida entre 10 µg/cm² y 1500 µg/cm².
- 40 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la electroreducción se lleva a cabo a una densidad de corriente comprendida entre 100 y 10000 A/m².
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la electroreducción se lleva a cabo a presión ambiente y a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y 10°C por debajo del punto de ebullición del medio acuoso.
- 45 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el medio acuoso es agua o una mezcla de agua con un disolvente total o parcialmente miscible con agua, en el que la concentración de agua en el medio acuoso está comprendida entre el 50 y el 100% en peso. y en el que el disolvente total o parcialmente miscible con agua se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, éteres y nitrilos.
- 50 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la concentración de electrolito soporte en la solución en la que se lleva a cabo la electroreducción de 3-hidroxiutanona es de 0,1 a 20% en peso, basado en la masa total de la solución.
- 55 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que el electrolito soporte en la solución en la que se lleva a cabo la electroreducción de 3-hidroxiutanona se selecciona del grupo de sales de amonio y de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos inorgánicos.
- 60 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que la concentración de 3-hidroxiutanona en la solución a electrolizar es al menos 10 g/L, basada en el volumen total de solución a electrolizar.

15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que la cantidad de electricidad que circula para electroreducir 3-hidroxiбутanona a 2,3-BDO está comprendida entre el 50% y el 150% del valor teórico para obtener una conversión del 100% de 3- Hidroxiбутanona asumiendo una eficacia de corriente del 100%.