

2005-11-28

A Continuous Operation for Electroreduction of Oxalic Acid to Glyoxylic Acid

Xiao-hui HU

Xiang-fei YAN

Yu-zhong SU

Jun LI

Recommended Citation

Xiao-hui HU, Xiang-fei YAN, Yu-zhong SU, Jun LI. A Continuous Operation for Electroreduction of Oxalic Acid to Glyoxylic Acid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 425-429.

DOI: 10.61558/2993-074X.1681

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

草酸电解合成乙醛酸连续化工艺研究

胡晓慧, 剡翔飞, 苏玉忠, 李 军*, 李清彪

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 针对传统草酸电解生产乙醛酸工艺只能间歇循环的缺陷, 本文提出模拟连续化实验方案, 并分别设计阴极冷却反应器和阴极冷却固定床反应器, 探讨连续化实验的可行性。另外还考察了草酸饱和度和温度工艺参数对反应的影响。实验表明, 保持草酸过饱和和利用变温操作可在反应停留时间 (30min) 内于连续化反应过程中得到分别含有 3.76% 和 3.66% 乙醛酸的反应液, 因此阴极冷却固定床反应器可望实现草酸电解还原乙醛酸的连续化生产。

关键词: 草酸电解法; 阴极冷却固定床; 连续化

中图分类号: TQ 151.5

文献标识码: A

乙醛酸的生产方法很多, 其中草酸电解还原法以其成本低、反应条件温和、产品质量好、无三废污染等优点成为国内外研究的重点, 是一种较有发展前途的生产方法。目前, 草酸电还原法虽已实现工业化生产, 但国内对该工艺改进的研究仍在不断地进行和深入^[1-3]。鉴于草酸电解工艺至今未能实现连续化生产的缺陷, 本课题组针对其瓶颈问题 (反应器时空产率过低), 在通用的固定床反应器以及 Scott^[4] 阴极冷却概念基础上, 创新性地开发了阴极冷却反应器 (Parallel reactor with cooled cathode, PRCC) 和阴极冷却固定床反应器 (Packed bed reactor with cooled cathode, PBRCC)^[5,6] 并由这两种反应器, 分别设计一组对应的模拟连续化实验, 探讨实现连续化生产的可行性, 考察温度、草酸饱和度对连续生产乙醛酸的影响。

1 实验部分

要实现连续化操作, 使电解液经单流程反应就达到满意的乙醛酸出料浓度, 需要设计足够长的反应器。为了方便实验室研究, 考虑到本反应器的长宽比较大, 接近于平推流反应器, 故其径向浓度分布相对于轴向可以忽略。本文提出如下连续化实验装置 (见图 1) 并以此模拟实际连续化生产流程。

自制聚氯乙烯板电解槽, 阴、阳两极室中间隔

有强酸性阳离子交换膜, 在反应器阴极室内部用冷媒对反应器阴极进行冷却, 阴极冷却和阴极冷却固定床反应器可以方便切换, 反应器阴极室尺寸为 5.9 (长) × 0.2 (宽) × 0.3 (高) dm³。阴极冷却反

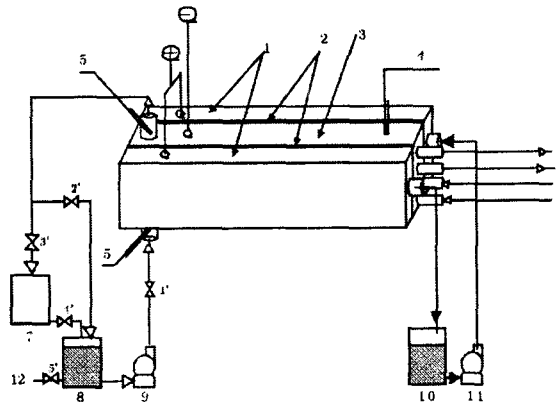


图 1 乙醛酸电合成流程实验装置

Fig 1 Experimental apparatus for the electro-synthesis of glyoxylic acid 1) anode cell, 2) ion-exchange membrane, 3) cathode cell, 4) calomel electrode, 5) thermoelectric couple, 6) cooled medium, 7) glyoxylic acid vessel, 8) oxalic acid aqueous vessel, 9), 11) pump, 10) sulfuric acid aqueous vessel, 12) sample exit

反应器、阴极冷却固定床反应器的阴极面积分别是 10.4 dm^2 和 44.4 dm^2 。阴极材料为纯铅；阳极材料为 DSA。据图 1, 反应流程分别为:

阴极流程: 草酸饱和溶液由原料罐 (8) 经泵打入反应器的阴极室 (3), 在反应器内反应后循环回原料罐 (间歇循环操作) 或进入产品罐 (7), 待某一单程反应结束后, 反应液经由阀 4 进入草酸原料罐, 作为下一单程反应的原料, 不断循环经历 n 次 (连续化操作), 也就相当于原料液串连经过 n 个反应器。

阳极流程: 阳极液是 20% (by mass) 硫酸溶液, 由原料瓶 (10) 经泵打入的阳极室 (1) 进料口, 反应后从另一侧阳极室的出料口流回原料瓶。

2 实验结果和讨论

2.1 两种反应器的间歇循环操作对比

使用阴极冷却固定床反应器和阴极冷却反应器, 在间歇循环的操作方式下分别做两者对比试验, 工艺条件: 原料草酸始终维持饱和、电解液体积 3L、电解液流量为 $177.4 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 、电解温度为 20°C 。试验结果如表 1 所示, 由表可见, 阴极冷却固定床反应器较之阴极冷却反应器的时空产率大为提高, 达到 $0.2 \text{ kg/dm}^3 \cdot \text{h}$ 而且反应时间也大为缩短, 仅反应 22 min, PBRCC 出口反应液的乙醛酸浓度就达到 3.74%, 而对一般的平板反应

器^[2,7,8], 反应 3.5~8 h, 也只能有 4.54%~7.81% 的出料浓度。据此设想, 若能设计长度足够的阴极冷却固定床反应器, 则其单程反应就有可能使出料液的乙醛酸浓度达到工业生产的要求, 从而使连续化生产可行。

2.2 两种反应器的模拟连续化试验对比

基于以上试验结果, 进一步采取模拟连续化操作方式, 在基本相同的反应条件下, 分别对阴极冷却固定床反应器和阴极冷却反应器作对比试验, 结果如表 2 由表可见, 对长度仅为 37.2 m 的 PBRCC, 其单程反应出口的乙醛酸浓度已达 2.61%, 而长度长至 74.4m 的 PRCC, 其单程反应出口的乙醛酸浓度仅为 1.53%。由此可见, 前者优点显著。

2.3 阴极冷却固定床反应器模拟连续化实验与间歇循环试验对比

使用阴极冷却固定床反应器, 在相同的反应条件下, 分别就间歇操作和模拟连续化操作作对比试验, 结果见表 3, 表中已将模拟连续化反应器长度换算为对应的反应停留时间。如表, 反应初期二者的电流效率相当接近, 但随着反应的进行, 间歇化试验电流效率下降趋势比模拟连续化的显著, 最终导致乙醛酸的出料浓度下降。这主要是由于在模拟连续化操作中返混程度更小, 相对间歇操作, 其

表 1 两种反应器的间歇循环操作试验结果对比

Tab. 1 Experimental results from the batch operations for the two different reactors

Reactor	i/Am^{-2}	t/min	Concentration of goxylic acid/%	Current efficiency/%	Space-time yield/ $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	Power consumption/ $\text{KW h} \cdot \text{kg}^{-1}$
PRCC	680	10	0.62	100.0	0.075	
		20	1.12	98.46	0.068	3.17
		30	1.57	89.68	0.063	
		10	0.63	100.0	0.076	
		20	1.19	98.32	0.072	2.85
		30	1.74	95.30	0.070	
PBRCC	560	5	0.88	95.62	0.213	
		10	1.84	94.26	0.223	4.69
		15	2.57	91.24	0.207	
		9	1.48	89.40	0.199	
		16	2.79	91.00	2.111	4.90
		22	3.74	88.68	0.206	

表 2 两种反应器模拟连续化操作实验结果

Tab 2 Experimental results from the continuous operations for the two different reactors

Reactor	$T/$	i/Am^{-2}	Length of reactor /m	Concentration of glyoxylic acid /%	Current efficiency /%	Power consumption / $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$	Space - time yield / $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$
PBRCC	20	540	12.4	0.92	87.46	4.40	0.211
			24.8	1.58	84.79		
			37.2	2.61	84.00		
PRCC	20	680	24.8	0.61	98.20	3.20	0.069
			49.6	1.08	95.35		
			74.4	1.53	87.50		

表 3 阴极冷却固定床反应器模拟连续化与间歇操作实验对比结果

Tab 3 Comparison of the continuous and the batch operations for the packed bed reactor with cooled cathode

Operation	$T/$	i/Am^{-2}	t/min	Concentration of glyoxylic acid /%	Current efficiency /%
Batch operation	20	370	10	1.50	78.9
			20	2.34	61.5
			30	3.40	59.7
Simulative continuous operation	20	360	10	1.41	76.7
			19	2.18	62.4
			30	3.76	68.2

生成的乙醛酸被氧化成乙醇酸的机会小. 由此可见, 采用连续化操作方法生产乙醛酸不仅是可行而且优于间歇法操作.

2.4 工艺条件影响因素

有关阴极冷却电解合成乙醛酸的工艺条件已有充分研究^[5,6], 本文重点探讨影响 PBRCC 连续化生产可行性的两个重要因素: 即草酸饱和程度和温度对反应的影响.

1) 草酸饱和度的影响

使用阴极冷却固定床反应器, 在电解液体积为 2L, 电解液流量为 $52.6 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$, 电解温度为 20°C , 平均电流密度约 $360 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 的反应条件下分别作草酸始终饱和及草酸初始饱和的对比试验. 结果见表 4, 由表可知, 草酸原料在电解液中的饱和度对反应有很大的影响, 保持草酸过饱和对反应有利, 能够获得更高的电流效率. 这对于间歇循环操作, 只要于反应过程中不断向草酸罐投料即可保

证草酸始终处于饱和状态, 但在连续化操作中, 如何于反应中途添加草酸则有待进一步研究, 牵涉到工艺或特别设备的改进.

2) 控温方式的影响

目前间隙循环的工业生产均采用恒温操作, 考虑到草酸饱和度的影响, 有必要对连续化操作实行变温操作. 本实验考察变温操作对反应的影响, 并对两种温控结果作出比较. 方法是: 在平均电流密度为 $360 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 下, 反应初期反应温度控制在 20°C , 反应中期降至 15°C , 反应后期保持在 10°C , 结果如表 5 所示. 从表中可以看出, 在恒温操作方式 (反应温度 20°C) 下, 反应一段时间后电流效率有较大幅度的下降, 而采用变温操作, 电流效率则保持稳定. 这主要是因为草酸溶解度随着反应温度的下降而下降, 若于反应后期, 适当降低温度, 便可使电解液中的草酸能够一直处于饱和状态, 从而维持较高的电流效率; 另外, 随着反应的进行, 电解液

表 4 不同草酸饱和度下实验结果

Tab 4 Effect of the oxalic acid concentration on the production of glyoxylic acid

Operationcon	centration of oxalic acid	t/min	Concentration of glyoxylic acid/%	Current efficiency /%
Simulative continuous operation	Initial saturated	9	1.17	70.7
		20	2.33	63.4
		30	2.99	54.2
	Course saturated	10	1.41	76.7
		19	2.18	62.4
		30	3.76	68.2
Batch operation	Initial saturated	10	1.40	71.4
		20	2.05	52.4
		30	2.94	50.2
	Course saturated	10	1.50	78.9
		18	2.34	69.5
		30	3.40	61.7

表 5 不同控温方式下实验结果比较

Tab 5 Effect of the operation temperature on the production of glyoxylic acid

	T/	t/min	Concentration of glyoxylic acid /%	Current efficiency /%
Constant temperature method (Initial saturated oxalic acid)	20	9	1.17	70.7
		20	2.33	63.4
		30	2.99	54.2
Step-temperature decreasing method	20	10	1.35	73.4
	15	20	2.44	69.9
	10	30	3.66	66.4

中乙醛酸浓度增加,乙醛酸进一步还原的副反应也随之加剧,采用变温操作也可以抑制副反应发生。对比表 4和表 5可以看出,应用变温的方法和在反应过程保持草酸饱和的方法达到非常相近的结果。

显然,对于间歇循环反应器,实施变温操作较困难,但在连续化操作反应器中,通过分段冷却的方式可以很方便地实现变温操作,而且反应过程不需另外添加草酸。至于具体优化的变温操作还需要在连续化反应器中作进一步的研究。

3 结 论

1) 本文设计的阴极冷却固定床反应器(PBRCC)电解草酸生产乙醛酸,较之一般的平板反应器,其时空产率大大提高。

2) 合理设计阴极冷却固定床反应器,采用连续化操作方法生产乙醛酸是可行的而且要优于间歇法生产方式。

3) 反应过程中,始终保持草酸过饱和和采用变温操作均对反应有利,两者的效果相同。

参考文献 (References):

- [1] FAN Jin - hong (樊金红), LI Jun (李军), SU Yu - zhong (苏玉忠). Research progress on electrosynthesis of glyoxylic acid [J]. Fujian - chem., 2001 (4): 6 ~ 12
- [2] ZHANG Xin - sheng (张新胜), CHEN Yin - sheng (陈

- 银生), DAI Ying - chun (戴迎春), et al Scale - up investigation on electrosynthesis of glyoxylic acid [J]. Fine Chemicals, 2000, 17, Suppl: 37 ~ 39.
- [3] CHEN Yin - sheng (陈银生), ZHANG Xin - sheng (张新胜), DAI Ying - chun (戴迎春), et al Varying current electrosynthesis of glyoxylic acid in pairs in the fixed bed electrolytic cell [J]. Electrochemistry, 2002, 8 (1): 60 ~ 65.
- [4] Scott K The role of temperature in oxalic acid electroreduction [J]. Electrochim. Acta, 1992, 37 (8): 1381 ~ 1388.
- [5] FAN Jin - hong (樊金红), LI Jun (李军), CHEN Xue - yun (陈学云), et al Electrosynthesis of glyoxylic acid in a cooled cathode reactor [J]. Electrochemistry, 2002, 8 (2): 212 ~ 218.
- [6] FAN Jin - hong (樊金红), LI Jun (李军), SU Yu - zhong (苏玉忠), et al Electrosynthesis of glyoxylic acid in a static - bed reactor with cooled cathode [J]. Applied Chemical Industry, Electrochemistry, 2004, 33 (3): 24 ~ 27.
- [7] HOU Yu (侯钰), HE Hui - xin (何会新), TONG Ru - ting (童汝亭), et al Electrosynthesis of glyoxylic acid by pairs electrolysis [J]. Chemical world, 1992, (1): 37 ~ 40.
- [8] LAO Song (廖松), DENG Peng - fei (邓鹏飞), OU - Gao - yong (欧国勇), et al Study of electrosynthesis of glyoxylic acid [J]. Fine Chemicals, 2000, 17 (3): 145 ~ 148.

A Continuous Operation for Electroreduction of Oxalic Acid to Glyoxylic Acid

HU Xiao-hui, YAN Xiang-fei, SU Yu-zhong, LI Jun^{*}, LI Qing-biao

(Department of Chemical & Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A simulative-continuous-operation approach was proposed to study the continuous operation for electroreduction of oxalic acid to glyoxylic acid using a packed bed reactor and a parallel reactor with cooled cathode in order to solve the low productivity problem in current state by using traditional reactor. The effects of the concentration of oxalic acid and temperature on this process were also studied. Results showed that, after 30min of the reaction (residence time), the mass fraction of the produced glyoxylic acid in the cathodic solution could reach 3.76% and 3.66% with respect to a saturated oxalic acid method and a step - temperature decreasing method. From this study, we conclude that it is feasible to produce glyoxylic acid through the three - dimensional electrode reactor under a continuous operation.

Key words: Oxalic acid, Glyoxylic acid, Cooled cathode, Packed bed, Continuous operation