

2000-02-28

Electro-oxidation of Glyoxal to Glyoxalic Acid

Yin-sheng CHEN

Xin-sheng ZHANG

Jun HU

Ying-chun DAI

Recommended Citation

Yin-sheng CHEN, Xin-sheng ZHANG, Jun HU, Ying-chun DAI. Electro-oxidation of Glyoxal to Glyoxalic Acid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(1): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.3215

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss1/17>

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.

乙二醛电氧化制备乙醛酸

陈银生, 张新胜*, 胡军, 戴迎春

(华东理工大学联合化学反应工程研究所 反应工程国家重点实验室 上海 200237)

摘要: 本文介绍了一种用电化学法合成乙醛酸的新方法, 采用以 DSA 作阳极材料的离子交换膜电解槽和周期性间歇操作方式, 研究了乙二醛和盐酸混合体系中各种工艺条件对电流效率 (CEa) 和乙醛酸收率 (RSa) 的影响, 得最佳电解条件: 反应温度 30~40℃, 电解液流速 1.4 m/s, 电极电流密度 450 A/m², 乙二醛初始浓度 (wt % 以下同) 9.1%~16.0%, 盐酸初始浓度 4%~6%, 在此条件下电解乙二醛, 乙醛酸收率 91.1%, 电流效率 80.0%。

关键词: 电化学合成, 乙二醛, 乙醛酸

中图分类号: TM 151.4

文献标识码: A

乙醛酸是一种最简单的醛酸, 兼有醛和酸的性质, 是有机合成的重要原料, 广泛应用于香料、医药、农药、油漆、皮革、造纸、食品添加剂、光谱学研究等各个领域。

最近二十多年来, 世界各地陆续开发出多种方法生产乙醛酸。但从经济技术和环保角度分析, 人们对电化学合成法有越来越浓厚的兴趣。在目前的电合成法中, 草酸电还原法无疑是最合适的方法, 因其具有原料易得、工艺流程简短、产品收率高和纯度好等许优点, 正在引起广泛关注^[1-4]。而国内外对用电氧化法合成乙醛酸的研究报道却不多, 如美国专利 (4235684): 乙二醛阳极氧化的电流效率为 67%~85%, 收率为 66%~82%, 且其电流密度过低, 反应周期太长, 超过 100 h。目前的草酸电还原反应工艺, 由于草酸的物化性质, 使得该电解过程无法在较高浓度和较大的电流密度下进行, 因而设备投资大、时空率低, 而且该工艺中, 阳极反应多为硫酸介质中水在铅板上的析氧反应, 阳极表面上二氧化铅脱落下来, 是导致离子膜损伤的主要因素, 妨碍了该设备的正常运转。为此, 若能在草酸电还原制乙醛酸基本工艺成熟的基础上, 进行关于乙二醛电氧化制乙醛酸的研究, 将具有极其重要的理论意义和经济价值。

1 实验部分

1.1 实验装置及材质

电解反应器由聚氯乙烯板框构成 (450 × 50 × 10 m³), 板框之间用聚四氟乙烯板密封, 阴、阳极室由 CM001 型阳离子膜隔开^[5]。

收稿日期: 1999-06-10 收到, 修订日期: 1999-07-27

* 通讯联系人

图 1 是一个间歇式循环实验装置, 阴极槽装入 20 % 的硫酸溶液, 而阳极槽中则投入一定浓度的乙二醛和盐酸混合溶液. 开启磁力泵并调节流量, 通过温控系统调节温度. 每 2 小时取样一次, 分析其中的乙二醛和乙醛酸的含量.

1.2 电极材料和原料

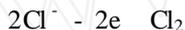
电极材料: 在草酸电还原制乙醛酸的研究中, 发现 99.9 % 的铅板是首选的阴极材料, 此是其氢过电位较大的缘故, 因此, 在乙二醛电氧化过程中, 我们仍选用高纯度的铅作阴极材料. 根据文献报道^[6,7], 阳极材料选用 DSA 极板.

原料: 乙二醛 (上海试剂三厂)、盐酸 (上海菲达工贸有限公司) 和硫酸 (江苏宜兴银星化工厂) 均为化学纯, 水为去离子水 (华东理工大学).

1.3 反应原理和实验条件

(1) 反应原理 阳极液中盐酸的作用有三:

() 作为支持电解质, 增强阳极液的导电能力; () 通过阳离子交换膜, 向阴极液提供阴极反应所需的氢离子; () 起到类似催化剂的作用, 使乙二醛的氧化反应转化为选择性更好的间接电氧化反应:



阳极净反应为: $\text{CHOCHO} + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{CHOCOOH} + 2\text{H}^+$

反应器总反应为: $\text{CHOCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHOCOOH} + \text{H}_2$

(2) 实验条件 阴极液为 20 % 硫酸溶液, 阳极液是乙二醛与盐酸的混合溶液, 反应条件 (实验温度 T 、电解液流速 (u)、电极电流密度 (i)、乙二醛浓度 C_{gly}) 见表 1, 电解液中乙二醛和乙醛酸含量的测定, 类似文献^[8,9]. 当乙醛酸与乙二醛的摩尔浓度比达到 5 时, 停止电解.

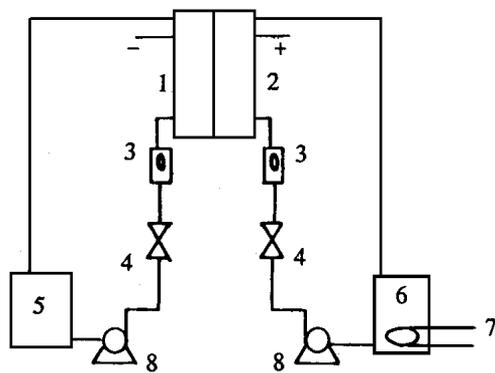


图 1 乙二醛电氧化制备乙醛酸实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the electro-oxidation of glyoxal to glyoxylic acid.

- 1) cathodic chamber 2) anodic chamber
3) flow meter 4) valve 5) cathode reservoir 6) anode reservoir 7) thermo-regulator 8) magnetic pump

表 1 乙二醛电氧化制备乙醛酸实验条件

Tab. 1 Experiment parameters for electro-oxidation of glyoxylic acid from glyoxal

$T/$	$u/ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$i/ \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{\text{gly}}/ \%$
30	0.20	450	9.1
40	0.60	890	12.4
50	1.00	1330	16.0
	1.40	1780	20.0

2 实验结果与讨论

2.1 温度的影响

在电解液流速 1.4 m/s 、电极电流密度 1330 A/m^2 、乙二醛浓度 9.1% 、盐酸浓度 5.0% 的条件下,考察温度对电流效率和乙醛酸收率(简称收率)的影响.实验结果表明(图2),电解反应温度为 $30 \sim 40$ 时,电流效率和收率对温度都不敏感,而当温度继续升高时,电流效率和收率则均下降.这是因为乙二醛的氧化反应是放热反应,因而当反应温度超过一定值后,将降低乙醛酸的最终生成速率,有利于副反应进行,导致电流效率和收率均下降.

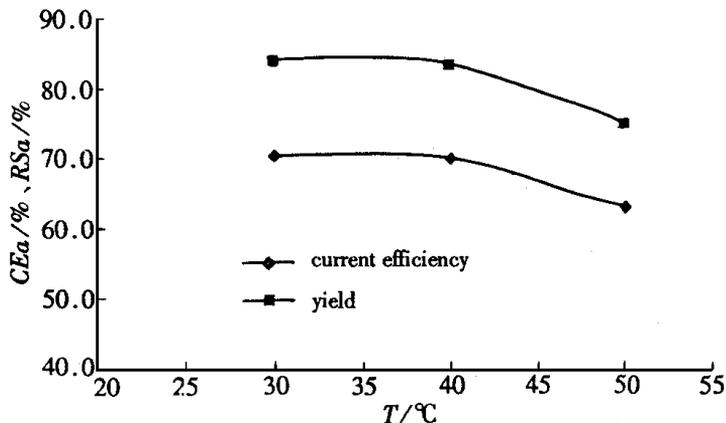


图2 温度对电流效率和收率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the current efficiency and yield for electro-oxidation of glyoxal to glyoxylic acid

2.2 流速的影响

在电极电流密度 1330 A/m^2 、温度 40 、乙二醛浓度 9.1% 、盐酸浓度 5.0% 的条件下,考察了电解液流速对电流效率和收率的影响.实验结果见图3,电流效率和收率都随流速的增大而增加.这是因为阳极反应是放热连串反应,反应过程中氯离子由本体相扩散到电极表面放电变成氯气的速率、电极表面生成的乙醛酸向本体相扩散的速率、电解产生的热量的疏散速率等都与电极表面电解液的流速密切相关.很明显,较大的流速有利于乙醛酸的生成和减少乙醛酸的进一步氧化,有利于电流效率和乙醛酸的收率的提高.在实验范围内,流速为 1.4 m/s 是最理想的.

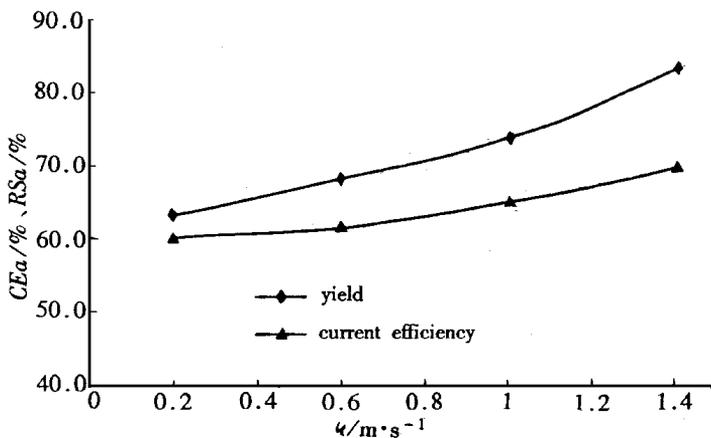


图3 流速对电流效率和收率的影响

Fig. 3 Effect of velocity of electrolyte flow on the current efficiency and yield for electro-oxidation of glyoxal to glyoxylic acid

2.3 电流密度的影响

在反应温度 40 ℃, 乙二醛浓度 9.1 %, 盐酸浓度 5.0 %, 流速 1.4 m/s 的条件下, 考察电极电流密度对电流效率和乙醛酸收率的影响. 实验结果显示最佳电极电流密度为 450 A/m² (见图 4).

由于氯气的生成速度与电流密度成正比. 而乙二醛的氧化反应是乙醛酸电合成过程的速率控制步骤, 因而就出现电流密度与氯气氧化乙二醛的速度之间的匹配问题. 如电流密度过大, 则过剩的氯气将导致副产物草酸的大量生成, 大大降低电流效率和乙醛酸收率; 电流密度过低, 电流效率和收率都很高, 但反应速率很慢, 反应期长, 设备时空率低, 生产能力小. 进一步的研究表明, 电流密度宜随着反应时间的延长而动态地下降, 这样既能保证反应在高电流效率和高收率下进行, 又能大大缩短反应周期, 提高反应器时空率.

2.4 乙二醛浓度的影响

图 5 示出在电流密度 1 330 A/m², 温度 30 ℃, 盐酸浓度 5.0 %, 流速 1.4 m/s 的条件下, 乙二醛浓度对电流效率和收率的影响. 由图 5 可明显看出, 乙二醛浓度与电流效率 (CEa) 和收率 (RSa) 之间的关系.

乙二醛作为主反应物, 其浓度对电流效率和收率有直接的影响. 乙二醛浓度高, 电解产生的氯气能得到充分作用, 但随着反应的进行, 乙二醛浓度下降, 乙醛酸含量增加, 这就加剧了乙醛酸的进一步氧化, 因此反应后期, 电流效率会很快下降. 乙二醛浓度过低, 则在反应初期就会出现电

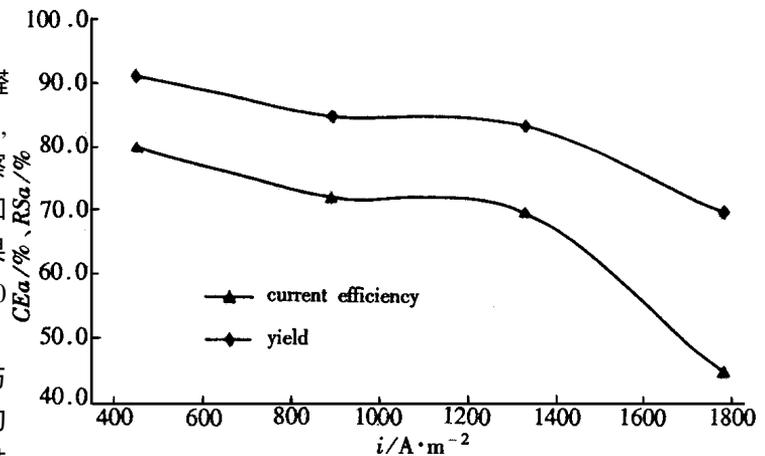


图 4 电流密度对电流效率和收率的影响

Fig. 4 Effect of current density on the current efficiency and yield for electro-oxidation of glyoxal to glyoxylic acid

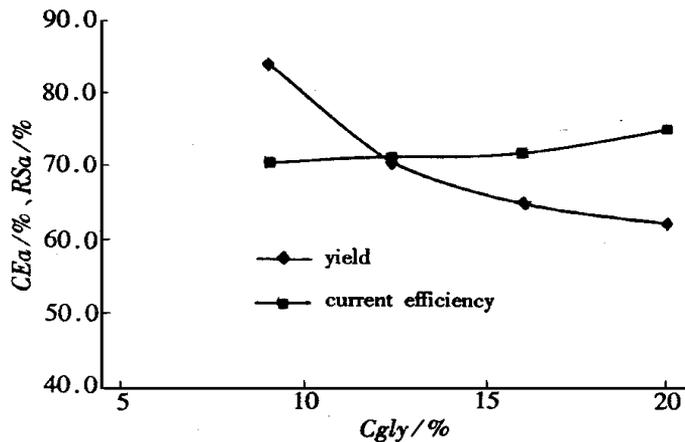


图 5 乙二醛浓度对电流效率和收率的影响

Fig. 5 Effect of glyoxal concentration on the current efficiency and yield for electro-oxidation of glyoxal to glyoxylic acid

流效率不高的现象.故在一定的电流密度下,乙二醛浓度存在最佳值.考虑到后续分离的困难,我们将乙二醛初始浓度定在 9.1 % ~ 16.0 %.

2.5 盐酸浓度的影响

盐酸在此反应中起到类似催化剂的作用,在一定的电流密度和乙二醛浓度的条件下,盐酸浓度以偏低为好.文献^[1]中一般认为盐酸浓度在 3 % ~ 8 % 为宜,我们结合实验,确定其浓度为 4 % ~ 6 %,这样既可满足乙二醛氧化反应对盐酸用量的需要,又可降低产品后续分离、提纯的难度.

2.6 最佳工艺条件

实验得出最佳条件是:反应温度 30 ~ 40 ,电解液流速 1.4 m/s,电极电流密度 450 A/m²,乙二醛初始浓度 9.1 % ~ 16.0 %,盐酸初始浓度 4 % ~ 6 %.在此条件下电解氧化乙二醛,乙醛酸收率达 91 %,电流效率达 80.0 %.而国外专利报道^[7],乙二醛电氧化的电流效率为 67 % ~ 85 %,乙醛酸收率 66 % ~ 82 %,而且其电流密度较低(100 A/m²),反应周期过长,很难实现工业化.

Electro-oxidation of Glyoxal to Glyoxalic Acid

CHEN Yin-sheng^{*}, ZHANG Xin-sheng, HU Jun, DAI Ying-chun

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering,
East China University of Science and Technology,

State Key Lab. for Reaction Engineering, Shanghai, 200237, China)

Abstract: An investigation has been made to obtain the glyoxalic acid by the electrochemical oxidation of glyoxal solution with hydrochloric acid under various experimental conditions. The cell used consists of a lead cathode, a DSA anode and a cation-exchange membrane of model CM001. The current efficiency and yield for glyoxalic acid generation were 80.0 % and 91.1 % respectively, under optimal operating conditions: velocity of electrolyte flow 1.4 m · s⁻¹, current density 450 A · m⁻², temperature 30 ~ 40 , initial concentration of glyoxal and hydrochloric acid 9.1 % ~ 16.0 %, 4 % ~ 6 %, respectively.

Key words: Electro-oxidation, Glyoxal, Glyoxalic acid

References :

- [1] Michelet D. U S Pats. 3,779,875;3,779,576(1973)
- [2] Picjett D J , Yap K S. A study of the production of glyoxylic acid by the electrochemical reduction of oxalic acid solution[J]. J. Appl. Electrochem. ,1974,4:17~23.
- [3] Scott K. Electrolytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid:A problem of electrode deactivation[J]. Chem. Eng. Res. Des. ,1986,64(7):266~271.
- [4] Gui Wei-dong. Electrochemical synthesis of glyoxglic acid[J]. Chemical world(Huaxue Shijie) ,1989,30(6):249-252.
- [5] Wu Ming-dong. Study on electrochemical synthesis of glyoxylic acid [D]. East China University of Science and Techology ,China ,1998.
- [6] Hou Yu ,He Hui-xin ,Tong Yu-ting ,Gu Deng-ping. The Electrochemical synthesis of glyoxglic acid in a paired electrodes[J]. Chemical world(Huaxue Shijie) ,1992,1:38.
- [7] US Patent 4,235,684 ,Nov. 25 ,1980.
- [8] G Pierre , M EL Kordi and G Cauquis. Electrochemical synthesis of glyoxylic acid from glyoxal. Part 1 ,Role of the electrolyte ,temperature and electrode materialC.J. Electroanal chem. ,1985,186:167~177.
- [9] Scottk. Apreliminary investigation of the simultaneous anodic and cathodic production of glyoxylic acid. Electrochemica Acta. ,1991,36(9):1447~1452