

2002-02-28

Varying Current Electro-synthesis of Glyoxalic Acid in Pairs in the Fixed-bed Electrolytic Cell

Yin sheng CHEN

Xin sheng ZHANG

Ying chun DAI

Wei Kang YUAN

Recommended Citation

Yin sheng CHEN, Xin sheng ZHANG, Ying chun DAI, Wei Kang YUAN. Varying Current Electro-synthesis of Glyoxalic Acid in Pairs in the Fixed-bed Electrolytic Cell[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(1): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.3280

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/14>

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.

文章编号:1006-3471(2001)04-0060-06

固定床电解槽变电流成对电解合成乙醛酸

陈银生*, 张新胜, 戴迎春, 袁渭康

(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: 对电解氧化乙二醛合成乙醛酸过程, 固定床电解槽和变电流电解效果明显优于平板型电解槽和恒电流电解效果. 当阳极液中乙二醛和盐酸初始质量分数 (W_{CHOCHO} 和 W_{HCl}) 分别等于 7.0% 和 8.0%, 阴极液为始终饱和的草酸溶液和微量的添加剂时, 采用平均电流密度 (i) 为 1.535 A/m^2 的变电流方式电解, 阳极电流效率 (CEa) 为 85.3%, 乙醛酸选择性 (RSa) 为 93.9%; 阴极电流效率 (CEc) 为 86.7%, 乙醛酸选择性 (RSc) 为 94.0%. 阳极初产品中 $W_{\text{CHOCOOH}}/W_{\text{CHOCHO}} = 40/3$, 克服了阳极产品中乙二醛难以除去的困难.

关键词: 乙醛酸; 成对电合成; 固定床电解槽; 变电流电解; 乙二醛; 草酸

中图分类号: TMI 151.4

文献标识码: A

乙醛酸是有机合成的重要原料, 但已实现工业化的合成工艺缺点之一是阳极反应为电解水, 为了提高电解槽的生产能力和电流效率从而增强电化学法合成工艺竞争力, 有必要另辟蹊径, 即在阴极还原草酸的同时利用阳极氧化乙二醛生产乙醛酸, 发挥成对电解的优势. 成对电解反应式为: $\text{CHOCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHOCOOH} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ (阳极反应), $\text{COOHCOOH} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$

$\text{CHOCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ (阴极反应). 由于电解过程中只有 H^+ 通过阳离子交换膜从阳极室迁移到阴极室, 因而只需将现有的阴极还原草酸工艺中的阳极液 (稀酸) 换成乙二醛及其支持电解液即可实现成对电解合成乙醛酸. 目前对阳极氧化乙二醛合成乙醛酸的报道还不多^[1~2], 而且所用电流密度小、电解周期长、电流效率低. 这一直是制约阳极氧化乙二醛合成乙醛酸工艺工业化的主要原因, 更是实现阴、阳极成对电解合成乙醛酸的主要障碍. 本文首先研究了阳极氧化乙二醛合成乙醛酸过程. 用固定床阳极电解槽和变电流方式代替传统的平板型电解槽和恒电流方式, 旨在提高阳极电流密度、电流效率和乙醛酸选择性 (即提高电解槽生产能力). 最后将阴、阳极反应配对构成成对电解合成乙醛酸.

1 实验

1.1 实验装置及原料

电解槽的阴、阳极室由 CM001 型阳离子交换膜隔开^[3]. 阴、阳极材质均与文献[4]同. 电

收稿日期: 2001-04-30, 修订日期: 2001-08-03

* 通讯联系人

极有效尺寸为 $400 \times 50 \text{ mm}^2$ 。图 1 是本文所用装置示意图。当研究阳极氧化乙二醛合成乙醛酸时, 阴极电解液为 $W_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20\%$ 的水溶液。阴、阳极电解液的电极线速度 (u) 均为 0.3 m/s 。用钙盐沉淀法^[3]和亚硫酸钠法^[5-6]分析电解液中乙二醛、乙醛酸和草酸的浓度。乙二醛为化学纯, 添加剂、氢氧化钠、硫酸、盐酸、无水亚硫酸钠、氯化钙、高锰酸钾等均为分析纯, 水为去离子水。

1.2 电流效率和乙醛酸选择性定义

电流效率 = 生成单位摩尔乙醛酸理论消耗电量 / 生成单位摩尔乙醛酸实际消耗电量。

乙醛酸选择性 = 乙醛酸的生成量 (mol) / 消耗的乙二醛 (或草酸) 量 (mol)。

2 结果与讨论

2.1 反应器类型对阳极氧化乙二醛合成乙醛酸电解的影响

对阳极氧化乙二醛合成乙醛酸过程, 电流密度对电流效率和乙醛酸选择性影响很大。低电流密度电解比高电流密度电解有更高的电流效率和乙醛酸选择性^[4]。但低电流密度电解将大大降低电解槽生产能力。与平板型电极相比, 固定床电极是一种三维电极, 具有表面积大、表观电流密度大、床层结构紧凑、电解槽时空率高等优点^[7]。因而本研究尝试将固定床阳极电解槽应用于阳极氧化乙二醛合成乙醛酸。固定床阳极由厚度不等的 DSA 构成, 阴极仍为高纯度平板铅。阳极厚度 (h) 是该固定床阳极电解槽的特征参数。 $h = 2 \text{ mm}$ 表示所用电解槽为平板型电解槽, $h > 2 \text{ mm}$ 时, 则为固定床电解槽。阳极表观电流密度不随 h 变化而变化。电解条件: 阳极电解液中 $W_{\text{CHOCHO}} = 9.1\%$ 、 $W_{\text{HCl}} = 4.0\%$ 或 8.0% ; 阳极电解液温度 $T = 32 \pm 1$; 输入电流 $I = 20 \text{ A}$ (恒电流电解); 电解时间 $t = 6 \text{ h}$ 。实验结果如图 2、3 所示。

图 2 和图 3 结果显示, 增加固定床阳极厚度可以提高电解过程的电流效率和乙醛酸选择性。当阳极电流恒定时, 增加阳极厚度将增加电解面积从而降低阳极实际电流密度。阳极电流密度下降可以降低电极电位。降低实际电流密度和电极电位在乙二醛阳极氧化过程中可降低

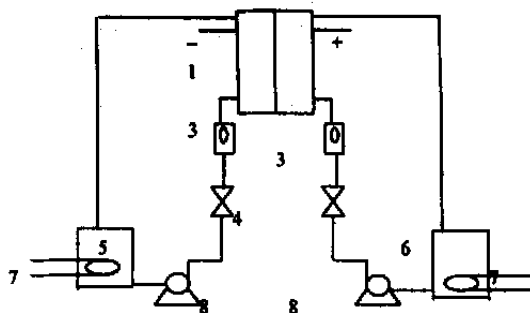


图 1 电解合成乙醛酸实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electro-synthesis of glyoxalic acid

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

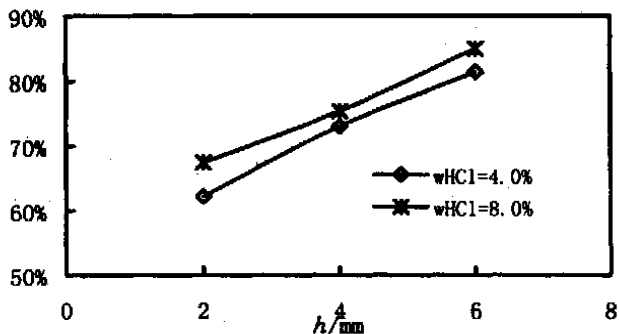


图 2 电解槽厚度 (类型) 对电解过程电流效率的影响

Fig. 2 The effects of reactor structure on the current efficiency

乙醛酸被继续氧化为草酸的几率,因而电流效率和乙醛酸选择性均随着阳极厚度的增加而上升.

2.2 变电流电解方式的影响

阳极氧化乙二醛合成乙醛酸的特点为,高电流密度电解时的电流效率和乙醛酸选择性均明显低于低电流密度电解时的电流效率和乙醛酸选择性^[4].而采用低电流密度电解将降低电解槽的生产能力.为了保证电解过程具有较高的电流效率和乙醛酸选择性以及较大的生产能力,本研究

究尝试采用变电流(密度)方式电解乙二醛、电解条件为:固定床电解槽的阳极厚度 $h = 12$ mm;阳极电解液初始组成为 $W_{\text{CHOCHO}} = 7.0\%$ 、 $W_{\text{HCl}} = 8.0\%$;由于很难将乙二醛从乙醛酸水溶液中分离出来,为了达到乙醛酸产品的商用标准($W_{\text{CHOCOOH}} 40\%$ 、 $W_{\text{CHOCHO}} 3\%$),当阳极电解液中 $W_{\text{CHOCOOH}}/W_{\text{CHOCHO}} = 40/3$ 时即停止电解.实验结果如表 1.

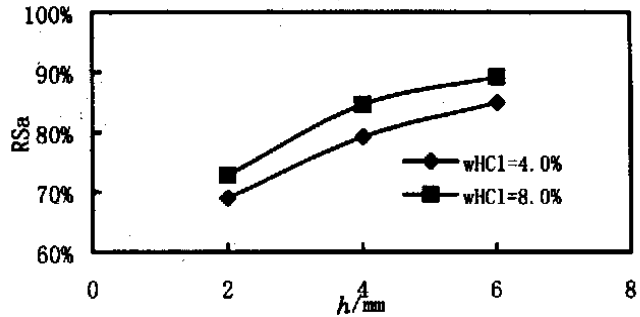


图 3 电解槽厚度(类型)对电解过程选择性的影响

Fig. 3 The effects of reactor structure on the reaction selectivity

表 1 变电流电解和温度对电解结果的影响

Tab. 1 The effects of varying current electrolysis and temperature on the electrolysis results

$W_{\text{CHOCHO}}/\%$	t/min					$T/$	$i/\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	CEa/ $\%$	RSa/ $\%$
	35A	30A	25A	20A	15A				
7.0	480	0	0	0	0	18~20	1 750	65.1	90.6
7.0*	420	0	0	0	0	32~34	1 750	77.5	93.4
7.0	60	90	150	240	80	18~20	1 173	73.5	91.4
7.0#	300	0	0	120	0	32~34	1 535	85.0	94.3

* means the average of two experiments. The current efficiencies are 76.6% and 78.4%. The glyoxalic acid selectivities are 92.8% and 94.1%. # means the average of three experiments. The current efficiencies are 84.4%, 86.1% and 84.6%. The glyoxalic acid selectivities are 92.5%, 95.5% and 94.5% respectively.

由表 1 可见,变电流密度电解的电流效率和乙醛酸选择性均高于恒电流密度电解.这是因为电流密度对电解效果的影响与电解液的组成有关.对阳极氧化乙二醛合成乙醛酸过程,这种影响主要表现在电解后期.即当阳极液中乙醛酸含量很高而乙二醛含量相对很低时,大电流密度电解将导致大量的乙醛酸被氧化为草酸,而只有极少量的乙二醛被氧化为乙醛酸,因而电流效率和乙醛酸选择性大幅度地下降.当电解后期用小电流密度电解时,被氧化为草酸的乙醛酸量将大大下降,而乙二醛被氧化为乙醛酸的量并没有明显减少.因而不会出现电流效率和乙醛酸选择性明显下降的现象.

上述电解条件下的阳极产品只需蒸发浓缩而无需分离出乙二醛即可达到指标要求. 当采用表 1 中最后一种变电流密度方式电解时, 整个电解过程的平均电流密度高达 $1\ 535\ \text{A}/\text{m}^2$, 非常接近于阴极还原草酸的最佳电流密度 ($1\ 600\ \text{A}/\text{m}^2$), 使得成对电解合成乙醛酸成为可能.

2.3 成对电解合成乙醛酸

现有的阴极还原草酸工艺采用比上述平均电流密度稍高的恒电流密度电解方式^[3]. 成对电解存在的问题主要是阴、阳极单边电解所用电流密度及电解方式不一致. 文献[3, 8]指明, 对阴极还原草酸合成乙醛酸过程, 低电流密度的电解较之于高电流密度的电解效果好. 因此若采用上述变电流密度方式电解, 其效果将必更好. 而且因变电流电解的平均电流密度仅略低于阴极最佳恒电流密度, 所以阴极生产能力下降幅度也不大.

成对电解所用实验装置与图 1 相同. 电解工艺条件为: 阴极电解液为微量的添加剂 ($< 0.5\%$) 和始终饱和的草酸溶液, 阳极电解液初始组成为 $W_{\text{CHOCHO}} = 7.0\%$ 、 $W_{\text{HCl}} = 8.0\%$ 的水溶液, 电解温度为: 阴极 $15 \sim 20$, 阳极 $32 \sim 34$, 阴、阳极电解液电极线速度均为 $0.3\ \text{m}/\text{s}$. 采用变电流密度方式电解, 起始以 $1\ 750\ \text{A}/\text{m}^2$ ($35\ \text{A}$) 电解 $5\ \text{h}$ (即从开始电解到阳极液中 $W_{\text{CHOCO}OH} / W_{\text{CHOCHO}} = 5/1$), 再以 $1\ 000\ \text{A}/\text{m}^2$ ($20\ \text{A}$) 电解 $2\ \text{h}$ (即阳极电解液中 $W_{\text{CHOCO}OH} / W_{\text{CHOCHO}}$ 从 $5/1$ 增长到 $40/3$). 结果如表 2 所示.

表 2 成对电解合成乙醛酸结果

Tab. 2 The electrolysis results of paired synthesis of glyoxalic acid

NO.	Composition of primary products(w/ %)		CE/ %	RS/ %	
1	Cathodic chamber	oxalic acid	5.13	87.9	95.1
		glyoxalic acid	7.10		
	Anodic chamber	glyoxal	0.63		
		glyoxalic acid	8.66		
2	Cathodic chamber	oxalic acid	5.16	86.5	94.2
		glyoxalic acid	7.05		
	Anodic chamber	glyoxal	0.63		
		glyoxalic acid	8.61		
3	Cathodic chamber	oxalic acid	5.11	85.7	92.7
		glyoxalic acid	7.02		
	Anodic chamber	glyoxal	0.64		
		glyoxalic acid	8.64		
Average	Cathode		86.7	94.0	
	Anode		85.3	93.9	

由表 2 可以看出,成对电解合成乙醛酸工艺是可行的.与现有的草酸阴极还原工艺相比,成对电解合成乙醛酸工艺提高了电解槽的电流效率和生产能力,其电解工艺又是经济的.

3 结 论

- 1) 用固定床电解槽电解乙二醛合成乙醛酸的电解效果明显好于平板型电解槽的电解效果.
- 2) 变电流电解乙二醛合成乙醛酸的电解效果优于恒电流电解效果.
- 3) 在固定床电解槽中采用变电流方式电解乙二醛合成乙醛酸,达到了如下的目标:平均电流密度高(1535 A/m^2)、电流效率高(85.0%)、乙醛酸选择性好(94.3%)以及初产品中乙醛酸和乙二醛质量比高(大于 40:3,克服了乙二醛与乙醛酸难以分离的困难).
- 4) 采用固定床电解槽和变电流方式实现了阴、阳极成对电解合成乙醛酸,使电流效率和电解槽的生产能力均提高到约单边电解时的两倍.

Varying Current Electro-synthesis of Glyoxalic Acid in Pairs in the Fixed-bed Electrolytic Cell

CHEN Yin-sheng, ZHANG Xin-sheng, DAI Ying-chun, YUAN Wei-Kang
(UNILAB Research Center of Chem. Reaction Engin., East China Univ. of
Sci. and Tech., State Key Lab. for Reaction Engin., Shanghai 200237, China)

Abstract: As for the process of the electro-oxidation of glyoxal to glyoxalic acid, the electrolytic result of either fixed-bed electrolytic cell or varying current electrolysis was better than that of either flat plate electrolytic cell or constant current electrolysis. The average current density of varying current electro-synthesis of glyoxalic acid in pairs was 1535 A/m^2 and the current efficiency were 85.3% and 86.7% and the selectivity were 93.9% and 94.0% for the anodic oxidation and cathodal reduction respectively. The initial composition of anodic electrolyte was 7% glyoxal and 8% hydrochloric acid (W/W) and the cathodal electrolyte consisted of saturated oxalic acid aqueous solution mixed with trace quantity of additive. The mass ratio of glyoxalic acid to glyoxal of the primary anodic product was over 40:3, which avoided the separation of glyoxal from glyoxalic acid aqueous solution.

Key words: Glyoxalic acid, Paired electro-synthesis, Fixed-bed electrolytic cell, Varying current electrolysis, Glyoxal, Oxalic acid

References :

- [1] Hiroyuki Harada , Yokohama ,kazuhiko Hirao ,et al. Process for producing glyoxalic acid by electrolytic oxidation[P]. US Pats 4 ,235 ,684 ,1980.
- [2] Hou Yu ,He Hui-xin ,Tong Yu-Ting ,Gu Deng-ping. The Electrochemical synthesis of glyoxalic acid in a paired electrodes[J]. Chemical world(Huaxue Shijie) ,1992 ,1 :38.
- [3] Wu Ming-dong. Study on electrochemical synthesis of glyoxalic acid[D]. China :East Chian University of Science and Technology ,1998.
- [4] Chen Yin-sheng , Zhang Xin-sheng , Hu Jun ,Dai Ying-chun. Electro-oxidation of glyoxal to glyoxalic acid [J]. Electrochemistry ,2000 , 6(1) :102.
- [5] G. Pierre , MEL Kordi and G. Cauquis. Electrochemical synthesis of glyoxalic acid from glyoxal. Part1 ,Role of the electrolyte , temperature and electrode materials[J]. Electroanal Chem. ,1985 ,186 :167~ 177.
- [6] Cottk S. A preliminary investigation of the simultaneous anodic and cathodic production of glyoxalic acid[J]. Electrochimica Acta. , 1991 ,36(9) :1 447 ~ 1 452.
- [7] Xu Wen-ling , Ding Ping , Yuan Wei-kang. The study on the fixed-bed electrolytic cell 's behavior [J] , Chemical Engineering Science ,1992 ,47 :2 307.
- [8] Zhang Xin-sheng ,Dai Ying-chun ,Chen Yin-sheng , et al. The process of electro-reduction of oxalica acid to glyoxalic acid[P]. CN Pats1281063A , 2001.

www.cnki.net