

2002-05-28

Electrosynthesis of Glyoxylic Acid in a Cooled Cathode Reactor

Jin-hong FAN

Jun LI

Xue-yun CHEN

Wei LI

Hao-qi GAO

Recommended Citation

Jin-hong FAN, Jun LI, Xue-yun CHEN, Wei LI, Hao-qi GAO. Electrosynthesis of Glyoxylic Acid in a Cooled Cathode Reactor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(2): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3290

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss2/16>

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(2002)02-0213-06

阴极冷却反应器电合成乙醛酸

樊金红¹, 李军^{*1}, 陈学云¹, 李薇¹, 高浩其²

(1. 厦门大学化工系 福建 厦门 361005; 2. 宁波高等专科学校 浙江 宁波 315016)

摘要: 以过饱和草酸水溶液为阴极液, 盐酸溶液为阳极液, 在阴极冷却电化学反应器内草酸电解合成乙醛酸。考察了电极温度、电解液温度、电流密度和电极材料对合成乙醛酸的时空产率和电流效率的影响。结果表明, 阴极冷却反应器既节省能耗, 又可使电解过程在较高草酸浓度下进行, 提高电流效率和时空产率。用石墨板做阳极, 铅做阴极, 电流密度为 $409.46 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 阴极液流速 $\mu = 1.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 电解温度为 20°C 左右时, 电解 3.70 h, 可得到质量分数为 3.52% 的乙醛酸溶液, 平均时空产率为 $0.032 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

关键词: 草酸; 乙醛酸; 阴极冷却

中图分类号: TQ151.5

文献标识码: A

乙醛酸是重要的化工原料和生化试剂, 在香料合成和精细化工生产中有着重要应用。草酸电解还原生成乙醛酸作为合成乙醛酸的一种重要方法, 具有原料价廉易得、工艺流程简短、无环境污染等许多优点, 越来越受人们的重视^[1~5]。但在目前的草酸还原反应工艺中, 由于草酸的物化性质, 使得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, 时空产率低, 限制了其大规模工业化进程。

本工作在传统平板反应器研究基础上, 根据 Scott 阴极冷却概念^[6], 开发出电合成乙醛酸的阴极冷却反应器, 探讨了反应电极和电解液温度、电极材料以及电流密度对合成乙醛酸时空产率和电流效率的影响。

1 实验

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, 阴极冷却反应器分别设计成含可冷却的铅阴极(表面积约为 44.0 cm^2) 或石墨阴极(表面积约为 40.9 cm^2), 阴极液流速 $\mu = 1.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 实验方法和流程图参见文献^[7]。

收稿日期: 2002-01-22

* 通讯联系人, Tel: 0592-2180149 Email: junnyxm@jingxian.xmu.edu.cn

基金项目: 福建省自然科学基金(F99029)资助项目

2 实验结果与讨论

2.1 冷却方式的影响

传统的平行板反应器电合成乙醛酸,为了抑制副反应的发生,提高电流效率,一般将电解液温度控制在 20℃ 以下^[8],这使得电解过程无法在较高的草酸浓度下进行,且冷却电解液所需的能耗大.而本文开发研制的新型阴极冷却反应器,只冷却电极而可不冷却电解液,从而降低能耗.即如表 1 所列,在相同的反应温度下,电极冷却比电解液冷却的时空产率和电流效率均高,其原因可认为是电极表面的温度控制了反应的选择性,故在较高的电解(液)温度下仍可获得较好的电流效率;而且电极冷却的时空产率在 1 h 内几乎不变,可见阴极冷却反应器比传统平行板反应器具有非常突出的优点.

表 1 电极和电解液冷却温度对合成乙醛酸时空产率(y)和电流效率(η)的影响

Tab. 1 Effect of temperatures of cathode and electrolyte (T_c and T_e) on time-space yield (y) and current efficiency ($i = 409.46 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, lead)

Cooling means	$T_c/$	$T_e/$	t/ min	$y/ \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	$\eta / \%$
Electrolyte	/	19 ~ 22	15	0.035	92.78
			30	0.034	87.57
			45	0.032	84.00
			60	0.032	82.36
	/	32 ~ 33	15	0.030	77.18
			30	0.028	72.86
			45	0.023	59.00
			60	0.021	53.43
Cathode	10	21 ~ 23	15	0.036	92.60
			30	0.035	92.12
			45	0.035	91.43
			60	0.035	91.06
	10	32 ~ 33	15	0.032	84.44
			30	0.032	83.42
			45	0.032	82.52
			60	0.031	80.07

注:“/”代表电极不冷却

2.2 阴极冷却温度的影响

电解温度 33℃ 左右,考察不同阴极冷却温度对乙醛酸合成的时空产率和电流效率影响,如表 2 所示.从表中可知,阴极冷却温度明显影响反应的选择性.这可能是因为电极表面的草酸浓度取决于草酸的结晶速率、传质速率及反应速率^[6].若电极冷却不够,则其表面反应温度高,副反应增加,电流效率相应降低;冷却温度过低,草酸结晶速率快,电极表面草酸浓度低,电

流效率亦必降低,实验表明阴极冷却温度以 10 左右为宜.

表 2 阴极冷却温度对合成乙醛酸时空产率(y)和电流效率(η)的影响

Tab. 2 Effect of temperatures of cathode on time-space yield (y) and current efficiency (η) ($i = 409.46$ A \cdot m $^{-2}$, lead cathode)

$T/$	$t/$ min	$y/$ kg \cdot dm $^{-3}$ \cdot h $^{-1}$	$\eta/$ %
5.0	15	0.030	78.13
	30	0.029	75.52
	45	0.028	75.18
	60	0.028	75.04
10.0	15	0.032	84.44
	30	0.032	83.42
	45	0.032	82.52
	60	0.031	80.07
15.0	15	0.029	76.12
	30	0.029	74.85
	45	0.027	72.90
	60	0.027	71.87

2.3 电流密度的影响

表 3 电流密度对合成乙醛酸时空产率(y)和电流效率(η)的影响

Tab. 3 Effect of electrolytic current density on time-space yield (y) and current efficiency (η) ($i = 409.46$ A \cdot m $^{-2}$, lead cathode, temp. 10 electrolyte temp. 26

$i/$ A \cdot m $^{-2}$	$t/$ min	$y/$ kg \cdot dm $^{-3}$ \cdot h $^{-1}$	$\eta/$ %
250.23	15	0.020	85.72
	30	0.020	84.32
	45	0.020	83.25
	60	0.019	80.43
409.46	15	0.034	88.07
	30	0.033	87.19
	45	0.033	86.73
	60	0.033	85.28
500.45	15	0.035	75.19
	30	0.034	72.64
	45	0.034	72.30
	60	0.034	71.93

电极温度为 10、电解液温度为 26,不同电流密度下电合成乙醛酸的时空产率和电流

效率如表 3 所示. 从表中可以看出, 电流密度大, 设备时空产率高, 但电流密度过大, 电流效率反而降低, 因此电流密度存在一最佳值. 电极表面积一定时, 电流密度由电解时的阴极电位确定, 本文实验电流密度选择 $409.46 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右, 此时阴极电位 $-1.35 \sim -1.40 \text{ V}$.

2.4 阴极材料的影响

在相同的阴极电位下, 分别考察了以铅和石墨作为阴极材料对乙醛酸电合成的影响, 结果如表 4 所列, 从表中可以看出以石墨作为阴极材料电合成乙醛酸的效果和铅阴极基本相当; 而文献[7]认为在无冷却的情况下, 石墨作阴极效果较差, 本文实验表明, 阴极冷却有利于石墨电极电还原合成乙醛酸.

表 4 阴极材料对合成乙醛酸时空产率(y)和电流效率(η)的影响

Tab. 4 Effect of cathode materials on time-space yield (y) and current efficiency (η)

Cathode materials	$i / \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	$T_c /$	$T_e /$	t / min	$y / \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	$\eta / \%$		
Lead	409.46	10	21	15	0.036	92.60		
				30	0.035	92.12		
				45	0.035	91.43		
				60	0.035	91.06		
		15	33	15	0.029	76.12		
				30	0.029	74.85		
				45	0.027	72.90		
				60	0.027	71.87		
				10	21	15	0.026	92.31
						30	0.025	91.81
45	0.025	91.39						
60	0.025	89.31						
Graphite	318.47	15	33	15	0.020	73.11		
				30	0.020	72.07		
				45	0.020	70.99		
				60	0.019	69.46		

表 5 比较了在同一电极电位下, 以铅阴极和石墨阴极的活性. 可以看出: 短时间内铅阴极的电流效率和时空产率均较高, 但随着电解时间的推移, 铅阴极反而比石墨阴极的电流效率低. 原因是阴极随着电解反应的进行, 会逐渐发生腐蚀, 电极表面变得灰暗, 而石墨阴极的表面则无此一现象, 因此其后期的电流效率会高一些.

表 5 阴极材料在合成乙醛酸时的活性比较

Tab. 5 Comparison of electrochemical activity for different cathode materials

Cathode materials	$i / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$T_c /$	$T_e /$	t / h	w (mass fraction) / %	/ %
Lead	409.46	10	20	0.57	0.66	92.37
				1.70	1.88	89.14
				2.70	2.74	81.54
				3.70	3.52	76.52
Graphite	318.47	10	20	1.00	0.80	89.58
				2.00	1.57	87.36
				3.00	2.34	87.08
				4.00	3.12	86.81
				5.00	3.57	79.56

3 总 结

1) 与传统平行板反应器相比,阴极冷却反应器可通过控制电极冷却剂的温度来控制反应温度,从而控制反应速率,无须将电解液全部冷却,既可以节省能耗,又可以使电解过程在较高的电解质浓度下进行,提高了电流效率和时空产率。

2) 与 Scott^[6]提出的阴极冷却法相比,本反应器的突出优点是几乎没有增加反应器的体积,节省了设备费用。

3) 虽然,本文所提出的阴极冷却反应器的时空产率与固定床反应器^[7]相比并不提高,但可将本阴极冷却反应器,进一步设计成固定床反应器。其可行与否,正在研究之中。

Electrosynthesis of Glyoxylic Acid in a Cooled Cathode Reactor

FAN Jin-hong¹, LI Jun^{*1}, CHEN Xue-yun¹, LI Wei¹, GAO Hao-qi²

(1. Dept. of Chem. Engin., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China;

2. Ningbo College, Ningbo 315016, China)

Abstract: Glyoxylic acid was produced by electroreduction of oxalic acid in a well designed cooled cathode reactor. The cathodic and anodic electrolytes were super-saturated oxalic acid and hydrochloric acid aqueous solutions separated by a super-acid ion-exchange membrane. The current efficiency and time-space yield of glyoxylic acid were studied under different temperatures of cathode and electrolyte, current densities, materials of cathode. With the cooled cathode reactor, the energy consumption was reduced and higher oxalic acid concentration was available in solution, so that current efficiency was improved. The results indicated that the average time-space

yield of glyoxylic acid was about $0.032 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ and the concentration of glyoxylic acid could reach 3.52 % after 3.7 h electrolysis with cathode of lead and anode of graphite board under conditions of temperature 20°C , catholyte flow rate of $1.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and current density of $409.46 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in the cooled cathode reactor.

Key words: Cooled cathode, Oxalic acid, Glyoxylic acid

References:

- [1] Picket D J, Yap K S. A study of the production of glyoxylic acid by the electrochemical reduction of oxalic acid solutions[J]. J. Appl. Electrochem., 1974, 4: 17 ~ 23.
- [2] Scott K, Colbourne A P, Perry S D. A study of glyoxylic acid synthesis in an undivided cell[J]. Electrochim. Acta, 1990, 35(3): 621 ~ 623.
- [3] Scott K. A preliminary investigation of the simultaneous anodic and cathodic production of glyoxylic acid[J]. Electrochim. Acta, 1991, 36(9): 1447 ~ 1452.
- [4] Ochoa J R, Dediedo A, Santa-olalla J. Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated lead cathode [J]. J. Appl. Electrochem, 1993, 23: 905 ~ 909.
- [5] Zhang Xin-sheng, Chen Yin-sheng, Dai Ying-chun, et al. Scale-up investigation on electrosynthesis of glyoxylic acid[J]. Fine Chemicals, 2000, 17, Suppl: 37 ~ 39.
- [6] Scott K. The role of temperature in oxalic acid electroreduction[J]. Electrochim. Acta, 1992, 37(8): 1381 ~ 1388.
- [7] Fan Jin-hong, Li Jun, Su Yu-zhong, et al. Electrosynthesis of glyoxylic acid in a packed-bed reactor[J]. Electrochemistry (in Chinese) 2002, 8(1): 29 ~ 33.
- [8] Goodridge F, Lister K, Scott K. Scale-up studies of the electrolytic reduction of oxalic to glyoxylic acid[J]. J. Appl. Electrochem., 1980, 10: 55 ~ 60.