

阴极冷却固定床反应器电合成乙醛酸

樊金红¹, 李 军², 苏玉忠², 胡晓慧², 高廷耀¹

(1. 同济大学 环境学院, 上海 200092; 2. 厦门大学 化工系, 福建 厦门 361005)

摘要: 以过饱和草酸水溶液为阴极液, 盐酸溶液为阳极液, 在阴极冷却固定床电化学反应器内草酸电解合成乙醛酸。考察了电流密度、电极和电解液温度、阴极材料对合成乙醛酸时空产率和电流效率的影响。结果表明, 阴极冷却固定床反应器是一种较理想的反应器, 用石墨板作阳极, 铅作阴极, 电流密度为 400.5 A/m^2 , 阴极空速 $u_0 = 0.505 \text{ m/s}$ 电解温度为 20°C 左右时, 电解 1.5 h , 在阴极可得到质量分数为 5.45% 的乙醛酸溶液, 平均时空产率可达 $0.12 \text{ kg/dm}^3 \cdot \text{h}$ 以上。

关键词: 草酸; 乙醛酸; 阴极冷却; 固定床反应器

中图分类号: TQ 151. 5 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2004)03-0024-02

Electrosynthesis of glyoxylic acid in a static bed reactor with cooled cathode

FAN Jin-hong¹, LI Jun², SU Yu-zhong², HU Xiao-hui², GAO Ting-yao¹

(1. School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Department of Chemical Engineering Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Glyoxylic acid was produced by electroreduction of oxalic acid in the static bed reactor with cooled cathode. The cathodic and anodic electrolytes were super-saturated oxalic acid and hydrochloric acid aqueous solutions. The current efficiency and time-space yield of glyoxylic acid were studied under different current densities, temperatures of cathode and electrolyte, materials of cathode. The results indicated that the cooled cathode static bed reactor is an excellent reactor. The average space-time yield of glyoxylic acid is over $0.12 \text{ kg/dm}^3 \cdot \text{h}$ and the concentration of glyoxylic acid can reach 5.45% after 1.5 h electrolysis with cathode of lead and anode of graphite board under conditions of temperature 20°C , superficial flow rate of 0.505 m/s and current density of 400.5 A/m^2 in the cooled cathode static bed reactor.

Key words: oxalic acid; glyoxylic acid; cooled cathode; static bed reactor

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, 越来越受到人们的重视^[1]。但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的进程。本工作在固定床反应器^[2]和阴极冷却反应器^[3]的研究基础上, 开发出电合成乙醛酸的阴极冷却固定床反应器, 并考察电流密度、电解温度、电极

冷却温度、电极材料对电合成乙醛酸时空产率和电流效率的影响。

1 实验方法

本实验采用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。阴极冷却固定床电极反应器的阴极为铅或石墨粒, 阴极空速 $u_0 = 0.505 \text{ m/s}$, 实验流程和方法参见文献[2]。

2 结果与讨论

2.1 电解温度的影响

研究了不同电解温度下乙醛酸电合成的时空产率和电流效率, 结果见表1。

收稿日期: 2003-11-17

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(F99029)

作者简介: 樊金红(1978-), 女, 山东成武人, 同济大学在读博士生, 从事电化学技术应用研究。电话: (021)65982106

E-mail: jinhong-f@sohu.com

表 1 电解温度对合成乙醛酸时空产率和电流效率的影响($i=400.5\text{ A/m}^2$, 阴极温度 7°C 左右)

电解温度/ $^\circ\text{C}$	t/min	$y/(\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
17	15	0.129	90.32
	30	0.126	87.58
	45	0.126	86.31
21	15	0.120	83.91
	30	0.114	78.94
	45	0.098	67.23
26	15	0.107	74.58
	30	0.090	62.55
	45	0.075	51.35

结果表明: 温度高时时空产率随时间变化迅速, 电流效率低且下降速度快; 温度低时时空产率随时间变化缓慢, 电流效率高且下降速度慢。这是因为草酸在水中的溶解度较小, 高温时草酸的初始浓度较高, 设备时空产率高, 但随着电解进行, 生成乙醛酸的副反应增多, 导致电流效率和产率下降快。Goodridge 等人^[4]报道电解温度控制在不高于 20°C 较合适, 本实验为了接近工业电解, 在满足一定电解终止时间前提下, 综合考虑冷却能耗和电流效率, 将电解温度控制在 20°C 左右。

2.2 阴极冷却温度的影响

在不同的电极温度下, 实验考察了乙醛酸电合成的时空产率和电流效率, 结果见表 2。

表 2 阴极冷却温度对合成乙醛酸时空产率和电流效率的影响($i=400.5\text{ A/m}^2$, 电解温度 21°C 左右)

阴极冷却温度/ $^\circ\text{C}$	t/min	$y/(\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
15	15	0.116	75.55
	30	0.099	64.43
	45	0.089	57.72
10	15	0.128	89.87
	30	0.124	86.52
	45	0.122	83.02
7	15	0.120	83.91
	30	0.114	78.94
	45	0.098	67.23

从表 2 可知, 电极表面温度控制反应的选择性, 电极表面温度低, 副反应少, 电流效率和时空产率高; 但温度过低, 随着电解的进行时空产率下降快。原因可能是电极表面上草酸的实际浓度取决于草酸的结晶速率、传质速率及反应速率^[5]。本实验阴极冷却温度选择在 10°C 左右较为合适。

2.3 电流密度的影响

实验考察了不同电流密度对乙醛酸电合成时空产率和电流效率的影响, 结果见表 3。

由表 3 可知, 在低电流密度下进行电解, 设备时空产率低, 电流效率低; 而在高电流密度下进行电

解, 设备时空产率高, 但电流效率下降快。因此在保证生产强度和高电流效率的前提下, 电流密度需要优化, 本实验选择在 400.5 A/m^2 左右较为合适。

表 3 电流密度对合成乙醛酸时空产率和电流效率的影响(阴极温度 10°C 左右, 电解温度 21°C 左右)

$i/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$	t/min	$y/(\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
328.8	15	0.098	83.76
	30	0.094	80.17
	45	0.092	78.07
400.5	60	0.091	77.32
	15	0.128	89.87
	30	0.124	86.52
538.0	45	0.122	83.02
	60	0.120	80.07
	15	0.154	80.17
	30	0.145	75.47
	45	0.138	71.59
	60	0.108	56.06

2.4 阴极材料的影响

考察了不同阴极材料对乙醛酸电流效率的影响, 结果见表 4。

表 4 阴极材料对合成乙醛酸时空产率和电流效率的影响($i=400.5\text{ A/m}^2$)

阴极材料	电极温度/ $^\circ\text{C}$	电解温度/ $^\circ\text{C}$	t/min	$y/(\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
铅	15	32	15	0.175	74.22
			30	0.146	63.96
			45	0.114	50.78
石墨	15	30	15	0.176	77.82
			30	0.151	66.51
			45	0.121	53.70

由表 4 可知, 石墨作为阴极对电合成乙醛酸的效果和铅基本相当, 与我们在阴极冷却反应器^[3]中的研究结果一致。

2.5 电解时间的影响

通过上述实验的研究, 对自制的阴极冷却固定床反应器, 我们选择了以下工艺条件考察电解时间对合成乙醛酸电流效率和质量分数的影响, 结果见表 5。

表 5 乙醛酸浓度和电流效率随时间的变化

t/h	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50
$w/\%$	1.04	2.00	2.97	3.70	5.45
$\eta/\%$	89.87	86.52	83.02	80.07	73.60
$y/(\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1})$ (平均)	0.12				

(下转第 27 页)

表1 甲醇用量对产率的影响

甲醇用量/mL	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
产品产率/%	26.7	21.1	7.2	5.1	4.9

甲醇用量增加, β -萘甲醚产率迅速下降,影响较大,可能是因为 β -萘酚在甲醇中的浓度对反应的影响大,或甲醇会消耗 SnCl_4 生成盐的缘故^[1]。用量太少则不利于酚的溶解与反应。

2.2 催化剂用量对 β -萘甲醚产率的影响

当 β -萘酚取1.8 g,甲醇取1.5 mL,反应温度 80°C ,反应时间为5 h时,催化剂 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的用量对产率的影响见表2。催化剂取0.33 g时产率最高。

表2 催化剂用量对产率的影响

催化剂用量/g	0.22	0.33	0.44
产品产率/%	26.7	45.9	33.2

2.3 反应时间对 β -萘甲醚产率的影响

选定以下条件考察反应时间对产率的影响: β -萘酚取1.8 g,无水甲醇1.5 mL, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 取0.33 g,反应温度 80°C 。

表3 反应时间对产率的影响

反应时间/h	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
产品产率/%	45.9	64.3	75.3	64.3	65.2

(上接第25页)

电极材料:阴极为铅粒,阳极为石墨板;电解隔膜:为强酸性阳离子交换膜;电解液:阴极为饱和草酸,阳极为13.3%盐酸;电流密度: $400 \sim 5\text{A}/\text{m}^2$;温度:阴极温度为 10°C ,电解温度为 20°C 。

实验结果表明,阴极冷却固定床反应器达到出料浓度的时间比传统平行板反应器短得多^[6,7],因此其时空产率明显提高。

3 结论

(1)本文提出的阴极冷却固定床反应器时空产率比阴极冷却反应器或传统平行板反应器高得多。

(2)该阴极冷却固定床反应器可通过控制电极冷却温度来控制反应温度,反应温度比固定床反应器好控制,使固定床反应器能够在稳定的情况下操作,从而提高了电流效率和时空产率。

(3)石墨作阴极的初步研究结果表明:其效果和铅基本相当,但铅作阴极随着电解时间的推移表面会发生腐蚀变得灰暗,而石墨表面不发生腐蚀。因

从表3可知,反应10 h, β -萘甲醚产率最高,可达75.3%,再延长时间产率没有增加。

3 结论

(1)考察了氧化性较弱的Lewis酸 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂合成 β -萘甲醚的路线,当 β -萘酚用量为1.8 g,无水甲醇取1.5 mL, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量为0.33 g时, 80°C 下回流反应10 h, β -萘甲醚产率可达75.3%。

(2) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化合成 β -萘甲醚路线具有无水甲醇用量少,催化剂对设备腐蚀性小等优点,而且因催化剂氧化性小,基本无氧化偶联副产物(色谱分析),是酚类醚化的一条新途径。

参考文献:

- [1] 周广运,张晓辉.微波辐射合成 β -萘甲醚的研究[J].辽宁工学院学报,1998,18(1):80-82.
- [2] 翁文,姚碧霞,陈武安,等.1,1'-联萘化合物的氧化偶联合成[J].应用化学,2003,20(7):618-623.
- [3] 俞善信,俞超源.氯化铁催化合成 β -萘甲醚[J].现代化工,1996,(7):29-30.
- [4] Dewar M J, Nakaya T. Oxidative coupling of phenols[J]. J Am Chem Soc, 1968, 90: 7134-7135.
- [5] 翁文,尤秀丽,肖青海,等.固相合成联萘酚中的双金属盐协同效应[J].应用化工,2002,31(3):20-21.

此石墨作为电合成乙醛酸的阴极材料有进一步研究的价值。

参考文献:

- [1] 樊金红,李军,苏玉忠.乙醛酸电合成研究进展[J].福建化工,2001,(4):6-9.
- [2] 樊金红,李军,苏玉忠,等.固定床反应器电合成乙醛酸[J].电化学,2002,8(1):29-33.
- [3] 樊金红,李军,陈学云,等.阴极冷却反应器电合成乙醛酸[J].电化学,2002,8(2):213-217.
- [4] 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.
- [5] Scott K. The role of temperature in oxalic acid electroreduction[J]. Electrochim Acta, 1991, 37(8): 1381-1388.
- [6] 侯钰,何会新,童汝亭,等.双极室成对电解合成乙醛酸[J].化学世界,1992,(1):37-40.
- [7] 张新胜,陈银生,戴迎春.草酸电解还原制备乙醛酸的放大研究[J].精细化工(增刊),2000,17:37-39.