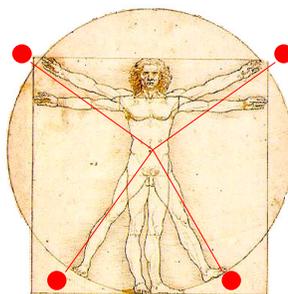


TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente

VOLUMEN I. AÑO 2003

SEPARATA



SÍNTESIS DE ÁCIDO OXÁLICO POR ELECTORREDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO, UN PROCESO MEDIOAMBIENTALMENTE COMPATIBLE

José Ramón Ochoa Gómez



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO
Escuela Politécnica Superior

Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: José Ramón Ochoa Gómez
Mayo, 2003

http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN03_001.pdf

© De la edición: *Revista Tecnol@ y Desarrollo*
Escuela Politécnica Superior.
Universidad Alfonso X el Sabio.
28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).
ISSN:
Editor: Julio Merino García tecnología@uax.es

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

SÍNTESIS DE ÁCIDO OXÁLICO POR ELECTORREDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO, UN PROCESO MEDIOAMBIENTALMENTE COMPATIBLE

José Ramón Ochoa Gómez

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Alfonso X El Sabio. Dpto de Tecnología Industrial. Despacho A-351. Avda de la Universidad 1, 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. Spain. ochoag@uax.es, Tlf:918109232. Fax: 918109232

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de obtener ácido oxálico por electrorreducción de dióxido de carbono en medio aprótico (acetonitrilo, ACN), en una celda tipo tanque sin dividir dotada de un ánodo de sacrificio (Zn), un cátodo de acero inoxidable, y utilizando perclorato de tetrabutilamonio como electrólito soporte. Trabajando a presión atmosférica y 425 A.m^{-2} es posible obtener el compuesto citado con una eficacia de la corriente de 85% y un consumo específico de energía de $1,7 \text{ kWh/kg ácido oxálico.2H}_2\text{O}$. El impacto ambiental del proceso es mínimo pues tanto el disolvente, como el material anódico consumido y el electrólito soporte se reciclan. Los resultados pueden mejorarse notablemente trabajando a presión superior a la atmosférica y separando en continuo en precipitado de oxalato de cinc formado. Se ha realizado un análisis económico preliminar que apoya la viabilidad industrial de este proceso.

Palabras clave: Electrosíntesis de ácido oxálico, electrorreducción de CO_2 , ánodo de sacrificio.

ABSTRACT

In this paper, the feasibility of obtaining oxalic acid by CO_2 electroreduction in aprotic medium (ACN) in an undivided tank cell fitted with a sacrificial anode (Zn) and a stainless steel cathode has been studied. By using tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte and working at 425 A.m^{-2} it is possible to achieve an electric yield of 85% with a low power consumption of $1,7 \text{ kWh/kg oxalic acid.2H}_2\text{O}$. Environmental impact is very low because solvent, anodic material and supporting electrolyte are recycled. Results can be drastically improved by working at a pressure higher than the atmospheric one, and by separating continuously the zinc oxalate precipitate formed inside the cell. An exploratory economic analysis has been carried out. Its results support the industrial feasibility of this process.

Keywords: oxalic acid electrosynthesis, CO_2 electroreduction, sacrificial anode.

1. Introducción

La creciente presión legal y social ha desencadenado la búsqueda de procesos medioambientalmente compatibles para la fabricación de los productos químicos de

interés industrial. El ácido oxálico es un producto de notable interés industrial tanto por su uso directo como decapante, curtiente, en la limpieza de radiadores, etc., como por ser un intermedio clave para la síntesis de numerosos compuestos de interés industrial. Su actual proceso de fabricación adolece de una serie de inconvenientes, puesto que básicamente es una oxidación con ácido nítrico de las melazas de la remolacha azucarera, lo que da lugar a un rendimiento no demasiado elevado (inferior al 70%) y a problemas medioambientales consecuencia del desprendimiento de gran cantidad de óxidos de nitrógeno y la generación de unas aguas con una elevada DQO.

El desarrollo de un nuevo enfoque sintético conlleva plantearse la necesidad de cambiar de materia prima. Puesto que el ácido oxálico es un ácido dicarboxílico con un esqueleto de 2 carbonos, sopesar su obtención por reducción de CO₂ surge de una manera natural.

El CO₂ se encuentra fácilmente disponible en la naturaleza y grandes cantidades del mismo son generadas como consecuencia de las actividades humanas, razones por las cuales puede considerarse como una fuente prácticamente inagotable de carbono para la industria química. Al igual que en la fotosíntesis, si se desarrollaran procedimientos sintéticos apropiados, podría constituir la fuente básica de carbono inorgánico a partir de la cual se obtendrían moléculas superiores de naturaleza orgánica y gran interés económico tales como alcoholes (metanol y etanol), aldehídos, hidrocarburos (metano y etileno) y ácidos carboxílicos (ácido fórmico y ácido oxálico). Todos los compuestos anteriormente citados constituyen a su vez materias primas para la obtención de moléculas orgánicas más complejas. Por ejemplo, el compuesto objeto de este trabajo, el ácido oxálico, puede a su vez reducirse electroquímicamente en medio acuoso (Ochoa et al., 1993; Ochoa et al., 1991) para obtener ácido glioxílico, un intermedio clave de la industria química para la obtención de vainillina, compuestos agroquímicos y compuestos farmacéuticos.

No es pues de extrañar que la reducción del CO₂ haya despertado un gran interés desde hace muchos años. Entre los métodos estudiados, la electroquímica ha recibido especial interés (Jiratu et al, 1997). El CO₂ se puede electrorreducir en medio prótico a aprótico. La obtención de ácido oxálico por electrorreducción de dióxido de carbono en medio aprótico (en presencia de agua se obtendrían ácido fórmico, formaldehído y metanol) es una ruta sintética *a priori* sumamente interesante pues permite obviar todos los inconvenientes anteriormente citados referidos a su actual procedimiento de fabricación. Ya a principios de los años 70 (Skarlos, 1973; Gambino et al., 1973) se demostró que tal síntesis era posible en celdas en las que anolito y catolito se encuentran separados mediante un diafragma (celdas divididas). Sin embargo, esta forma de operar tiene dos inconvenientes. Por una parte, para evitar que la caída de potencial sea elevada, y por

tanto el consumo específico de energía prohibitivo, los diafragmas más adecuados son las membranas de intercambio iónico, y la estabilidad y eficacia de éstas no es, hoy por hoy, muy elevada en medio orgánico. Por otra parte, es preciso escoger una reacción anódica adecuada, lo cual es muy difícil en medio orgánico aprótico. Reacciones anódicas posibles, utilizadas en ciertas electrosíntesis orgánicas, son la oxidación de aniones como el formiato y el propio oxalato (Engels et al., 1983), pero, obviamente, esta forma de operar invalida, desde un punto de vista económico, la viabilidad industrial de obtener ácido oxálico por electroreducción de dióxido de carbono.

Por tal motivo, los estudios se han dirigido a la utilización de celdas dotadas con ánodos de sacrificio. Es decir, celdas en las que la reacción anódica es la propia oxidación del electrodo, lo que permite además trabajar con celdas no divididas, en las que tanto el consumo específico de energía como el coste de la inversión son mucho menores. Además, dado que la sal formada entre el anión oxalato y el catión metálico procedente de la corrosión del electrodo es insoluble en el medio de reacción, precipita en el mismo, evitándose de este modo que se pueda producir su posterior transformación en compuestos no deseados. Ya en 1973 se mostró que este procedimiento (Gambino et al., 1973) era posible, utilizando una celda tipo tanque sin dividir con un ánodo de sacrificio de aluminio, cátodo de mercurio, N,N-dimetilformamida como disolvente y bromuro de tetrabutilamonio como electrólito soporte. Sin embargo, el procedimiento carecía de viabilidad industrial pues la eficacia de la corriente era inferior al 38%, formándose una gran cantidad de carbonato de aluminio (eficacia de la corriente hasta del 47%). Por otra parte, la utilización de N,N-dimetilformamida como disolvente en procesos como el descrito no es aconsejable pues se degrada con relativa facilidad (Saboureau et al., 1990), el uso de bromuro de tetrabutilamonio da lugar a la oxidación parcial del ion bromuro a bromo, lo que complica la purificación del ácido oxálico, y el empleo de mercurio como cátodo no es recomendable desde un punto de vista medioambiental.

En consecuencia, este trabajo se ha abordado con el objetivo de encontrar unas condiciones de operación que eviten los inconvenientes anteriormente citados y hagan industrialmente atractiva la obtención de ácido oxálico por electroreducción de CO₂. Tal objetivo exige que:

- El electrólito soporte no se consuma en la reacción y se pueda reciclar con facilidad.
- El disolvente no se degrade en las condiciones de operación y sea fácilmente reciclable.
- La eficacia de la corriente sea elevada.

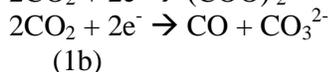
- El consumo específico de energía sea bajo.
- El ánodo de sacrificio utilizado se pueda recuperar y reciclar, a ser posible mediante procedimientos convencionales, bien establecidos a escala industrial.

2. Fundamento teórico. Mecanismo de reacción

El proceso objeto de este trabajo se puede describir mediante las reacciones mostradas en el esquema 1. Al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en una disolución de una sal de amonio cuaternario en un disolvente orgánico aprótico por el que se borbotea dióxido de carbono en el cátodo, el dióxido de carbono se reduce a ion oxalato en un proceso electródico (1a) que conlleva la captación de dos electrones. La reacción competitiva es la reducción a CO e ion carbonato (1b). En el ánodo se oxida el metal a su correspondiente ion (1c) que pasa a la disolución. En la disolución, los aniones oxalato y carbonato reaccionan con los cationes del metal para dar las correspondientes sales que precipitan en el medio de reacción, por lo que se aíslan fácilmente por filtración (reacciones 1d y 1e). El ácido oxálico se aísla por reacción del precipitado con un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico (reacción 1f). El ácido oxálico precipita y el sulfato del metal permanece disuelto en la disolución acuosa. Tras filtrar la disolución acuosa, el filtrado se envía a una etapa de recuperación del metal, para su reciclado, por ejemplo por electrorreducción (reacción 1g).

Esquema 1. Mecanismo de reacción para la obtención de ácido oxálico por electrorreducción de dióxido de carbono en medio aprótico, usando ánodos de sacrificio.

- REACCIÓN CATÓDICA



- REACCIÓN ANÓDICA



- ELECTRÓLITO



- AISLAMIENTO DEL ÁCIDO OXÁLICO



- RECUPERACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO



3. Metodología experimental

En la figura 1 puede verse un esquema del equipo utilizado. La celda electroquímica estaba constituida por un vaso de precipitados encamisado dotado con un ánodo metálico de sacrificio y un cátodo metálico, ambos de 40 cm² de área efectiva. El electrólito soporte se disolvió en 250 cm³ de un disolvente orgánico aprótico y, a través de dicha disolución, se borboteó a presión atmosférica dióxido de carbono (pureza 99,5%) procedente de una bala. La temperatura de la disolución se mantuvo constante en el valor deseado recirculando por la camisa del vaso de precipitados una mezcla de etilenglicol-agua (50/50 v/v), procedente de un criostato HAAKE K equipado con un termostato de inmersión TECTRON S-473-200. Transcurridos 5 minutos desde el comienzo del borboteo, mediante una fuente de alimentación de corriente continua PROMAX F AC-365 de 5A-30V conectada a ambos electrodos, se hizo circular una corriente continua a través del sistema electroquímico, mientras se agitaba el electrólito por medio de un agitador magnético. Transcurrido el tiempo predeterminado para el experimento, se paró la alimentación de corriente y la disolución se filtró para recuperar el precipitado.

El contenido de ácido oxálico de dicho precipitado se analizó por espectroscopía UV a 440 nm con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8542A sobre la base de las propiedades de absorción de su complejo con Fe (II) en un medio fuertemente ácido (disolución acuosa de ácido sulfúrico (1M) (Szetey et al., 1978). Los resultados experimentales se expresan como eficacia de la corriente (fracción de la corriente circulada utilizada en obtener el producto deseado según la ecuación (1a), teniendo en cuenta la ley de Faraday) en función de la cantidad de electricidad aplicada, en faradios.

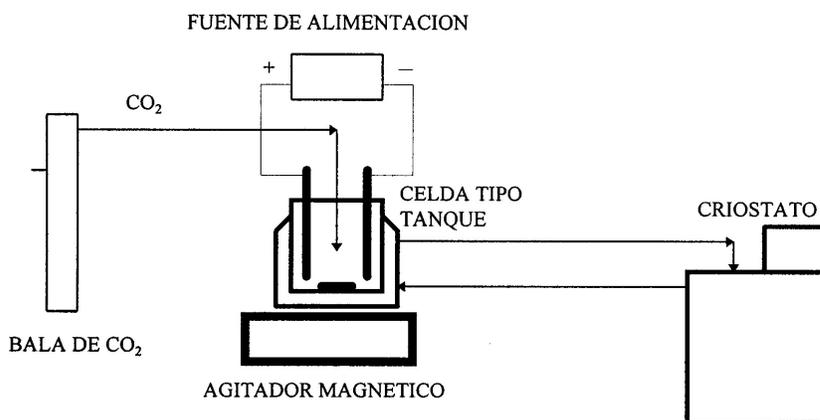


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental utilizado

A efectos ilustrativos se describe el experimento nº 13 (véase el apartado Resultados y Discusión): en una celda encamisada, tipo tanque, de 500 cm³ de capacidad, se colocan dos electrodos de 40 cm² de área efectiva, uno de cinc (ánodo) y otro de acero inoxidable 316 (cátodo), tal que la distancia interelectrónica sea de 0,3 cm. Se conecta el cátodo al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua PROMAX FAC-365 y el ánodo al polo positivo. Se introduce en la celda una disolución formada por 25,5 g de perclorato de tetrabutilamonio en 250 cm³ de acetonitrilo. Se inicia la agitación (magnética) y se comienza a borbotear dióxido de carbono, a presión atmosférica, a través de un tubo de vidrio con una punta de vidrio fritado. Por la camisa de la celda se recircula una mezcla de etilenglicol/agua (50/50) procedente de un criostato, de tal forma que la temperatura de la disolución se mantenga constante a 20°C durante toda la electrólisis. A los cinco minutos de iniciar el borboteo de dióxido de carbono se enciende la fuente de alimentación, ajustándose la intensidad de la corriente a 1,7 amperios (densidad de corriente 425 A.m⁻²), manteniéndose el borboteo de dióxido de carbono durante toda la electrólisis. El voltaje inicial es de 3,3 voltios. Al poco de iniciarse la electrólisis comienza a aparecer un precipitado blanquecino, muy voluminoso, que con el tiempo adquiere una tonalidad gris azulada. Tras 3 horas y 32 minutos (0,224 faradios) se para el paso de corriente. El voltaje es del orden de 3,5-3,7 voltios y la distancia interelectrónica de 0,6 cm, debido a la disminución del espesor del ánodo. Se filtra el precipitado y se lava con acetonitrilo. Tras secar en estufa a 105°C se obtienen 20,5 g de un sólido con un contenido del 70,2 % en oxalato de cinc (eficacia de la corriente 84,5%). El peso del cátodo es igual al inicial. La pérdida de peso del ánodo es 7,55 g (eficacia de la corriente 103 %). El filtrado, formado por perclorato de

tetrabutilamonio disuelto en acetonitrilo, es totalmente transparente y puede reutilizarse en la siguiente reacción. Si se desea, la sal de amonio cuaternario se puede recuperar bien separando el acetonitrilo por evaporación, bien precipitándola con agua. En este último caso, el acetonitrilo se separa del agua por destilación fraccionada y se puede reutilizar.

4. Resultados y discusión

Los primeros experimentos se llevaron a cabo en dimetilformamida (DMF), con objeto de comprobar los resultados dados en la bibliografía (Gambino et al., 1973). Sus condiciones y los resultados obtenidos pueden verse en la tabla 1.

Como puede verse en dicha tabla, la eficacia de la corriente para la obtención de ácido oxálico es baja en ambas reacciones, obteniéndose en el mejor de los casos un valor próximo al dado en la bibliografía en dicho sistema electroquímico. Además, el voltaje de la celda aumentaba drásticamente a lo largo de la reacción, lo que se traduce en un elevado consumo energético. El aumento del voltaje se debe a la escasa disociación del electrólito soporte en DMF. Muy probablemente se encuentre formando pares iónicos. Para disminuir el voltaje fue preciso aumentar significativamente la concentración de electrólito soporte, lo que a su vez condujo a una eficacia de la corriente próxima a cero. Por otra parte, reciclar el aluminio por reducción de los iones Al^{3+} introducidos en la disolución no es fácil. Además, la DMF es muy higroscópica, lo que dificulta llevar a cabo la reacción en condiciones totalmente anhidras. La presencia de agua favorece las reacciones secundarias tales como la formación de carbonato y de formiato.

Tabla 1. Experimentos preliminares en N,N-dimetilformamida como disolvente. Área de electrodo = 40 cm². Distancia interelectródica = 0,3-0,6 cm. Densidad de corriente: 1000 A.m⁻². Ánodo: aluminio. Cátodo: acero inoxidable 316. Electrólito: cloruro de tetrabutilamonio. Ec = eficacia de la corriente, %. V: voltaje, voltios. Q: cantidad de electricidad, faradios. Ce: concentración del electrólito soporte, M. Presión: atmosférica.

REACCION	T (°C)	Q	Ce	V	Ec (ánodo)	Ec (oxálico)
1	14-74	0,231	0,1	14-74	100	35
2	25-30	0,264	0,37	6-10	110	2

Los resultados dados en la tabla 1 indican que el sistema escogido no es adecuado para llevar a cabo la reacción a escala industrial.

El siguiente paso, por tanto, fue iniciar una serie de reacciones partiendo de las siguientes premisas:

- El ánodo debe ser fácilmente reciclable. Por ello se escogió Cu y Zn, pues ambos se pueden recuperar fácilmente por electroreducción (*electrowinning*) de sus sulfatos en disolución acuosa de ácido sulfúrico, que es precisamente su método de obtención industrial (Ochoa, 1996).
- El disolvente debe ser lo suficientemente polar para permitir una elevada disociación del electrólito soporte, con objeto de minimizar tanto el voltaje de la celda (y por tanto el consumo específico de energía) como la concentración del electrólito soporte necesaria. Además, debe ser fácilmente reciclable. Por ello, se escogió el acetonitrilo (ACN) con un momento dipolar (3,92 D) y una constante dieléctrica (37,5 a 20°C) superiores a la DMF (3,82 D y 36,7, respectivamente), y con un punto de ebullición de 81,6°C (DMF 153°C), lo que facilita su recuperación por destilación. Por otra parte es menos higroscópico que la DMF.
- El electrólito debe ser fácilmente reciclable.

Teniendo en cuenta las anteriores premisas, la siguiente serie de reacciones se llevó a cabo con objeto de seleccionar el tipo de electrólito soporte más adecuado. Sus condiciones y resultados pueden verse en la tabla 2.

Tabla 2. Influencia del electrólito soporte. Concentración de electrólito = 0,3 M. Área de electrodo = 40 cm². Distancia interelectródica = 0,3-0,6 cm. DC = densidad de corriente: 1000 A.m⁻². Disolvente: = acetonitrilo. T: 20°C. PTBA = perclorato de tetrabutilamonio. CTBA = cloruro de tetrabutilamonio. BTBA = bromuro de tetrabutilamonio. pTSTBA = p-toluensulfonato de tetrabutilamonio. Ec = eficacia de la corriente, %. V = voltaje, voltios. Cantidad de electricidad: 0,224 faradios. Ánodo: cinc. Cátodo: acero inoxidable 316. Presión atmosférica.

REACCION	ELECTRÓLITO	V	Ec (ánodo)	Ec (oxálico)
3	CTBA	7-10	110	45
4	BTBA	6,5-11	120	50
5	PTBA	6	102	64
6	PTSTBA	5-8	100	35

Como puede verse en la tabla 2, el mejor resultado en lo referente a la eficacia de la corriente con respecto al ácido oxálico se obtuvo con perclorato de tetrabutilamonio. Además, con este electrólito el voltaje se mantuvo constante durante toda la reacción en un valor industrialmente aceptable. Por otra parte, con bromuro y cloruro de tetrabutilamonio las eficacias de la corriente con respecto a la oxidación del ánodo fueron superiores a 100%. Si se admite que por oxidación electroquímica sólo se puede generar Zn divalente, es evidente que en las reacciones 3 y 4 se está además produciendo una oxidación química del ánodo, que puede ser debida a la reducción paralela del disolvente cuando se utilizan los electrólitos citados, tal y como sucede en las electrocarboxilaciones de haluros orgánicos con ánodos de sacrificio de magnesio en DMF (Saboureau et al., 1990).

Finalmente, cuando se filtró el precipitado obtenido en el curso de la electrólisis, el filtrado era transparente en el caso de utilizar perclorato de tetrabutilamonio como electrólito, al contrario que en el resto de las reacciones en las que era coloreado, indicando probable degradación del sistema electrólito/disolvente. Además, la adición de agua al filtrado permitía recuperar por precipitación el 100% del perclorato de tetrabutilamonio, que tras filtrar y secar se podía reciclar a la reacción. En consecuencia, para continuar el estudio se escogió perclorato de tetrabutilamonio como electrólito soporte.

En la tabla 3 puede verse la influencia del material anódico a dos temperaturas. Es evidente que, de los materiales estudiados, el cinc es el que muestra un mejor comportamiento. En el caso del cobre, la eficacia de la corriente con respecto al ácido oxálico es prácticamente cero, y además se produce una fuerte oxidación química del ánodo, con la consiguiente reducción del par electrólito/disolvente, lo que introduce una elevada cantidad de impurezas en la disolución y dificulta, por tanto, el aislamiento del producto así como el reciclado del disolvente y del electrólito.

Se realizó un experimento adicional con ánodo de cobre (reacción 11) a una densidad de corriente de 500 A.m^{-2} y con N-metilformamida, disolvente de elevada polaridad ($\mu = 3,86 \text{ D}$) y constante dieléctrica (182,4), muy apropiado para facilitar la disociación de las especies iónicas. El objetivo fue determinar si los malos resultados con el ánodo de Cu podían mejorarse con este disolvente. Efectivamente la eficacia de la corriente con respecto al ánodo disminuyó a 104 % para una cantidad de electricidad de 0,21 faradios, índice de que la reacción de oxidación química fue sustancialmente suprimida. No obstante, la eficacia de la corriente con respecto al ácido oxálico tan sólo fue de 10%. Por ello, el resto del estudio se continuó con ánodos de Zn.

Tabla 3. Influencia del material anódico. Disolvente: ACN. Electrólito: perclorato de tetrabutilamonio 0,3 M. Área de electrodo = 40 cm². Distancia interelectródica = 0,3-0,6 cm. DC = densidad de corriente: 1000 A.m⁻². Ec = eficacia de la corriente, %. V = voltaje, voltios. Q: cantidad de electricidad (faradios). Cátodo: acero inoxidable 316. Presión atmosférica.

REACCION	ANODO	T (°C)	Q	V	Ec (ánodo)	Ec (oxálico)
7	Zn	10	0,224	3,4-1,2	48	26,5
8	Cu	10	0,224	6	188	4
9	Zn	20	0,373	7,5-9,2	106	54
10	Cu	20	0,373	5,7-2,9	230	3

La influencia de la temperatura puede apreciarse comparando las reacciones 5 y 7. Al aumentar la temperatura mejoran sustancialmente los resultados. La causa no está clara, pues al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad del dióxido de carbono, por lo que cabría esperar una disminución de la eficacia de la corriente. No obstante, la razón puede residir en que las reacciones se realizaron en una celda abierta. El disolvente estaba en contacto directo con la atmósfera, por lo que la disminución de temperatura favorece la condensación de agua procedente del aire, agua que al mezclarse con el disolvente orgánico da lugar a un aumento de las reacciones laterales. Sobre la base a los resultados experimentales, el resto del estudio se realizó a temperatura ambiente.

En la tabla 4 puede verse la influencia de la densidad de corriente. Los resultados se representan en la figura 2. Para densidades de corriente inferiores a 500 A.m⁻² la eficacia de la corriente es superior a 80%. Sin embargo, por encima de la misma, la eficacia de la corriente disminuye rápidamente. No obstante, dadas las condiciones experimentales utilizadas en este estudio, el efecto negativo del aumento de la densidad de corriente puede estar sobrevalorado. En efecto, la agitación era magnética, por lo que la transferencia de materia disolución-electrodo no estaba favorecida. Dicha transferencia estaba aún más impedida porque en el curso de la reacción precipitaba el oxalato de cinc formado, dando lugar a un sólido de densidad aparente muy baja que ocupaba todo el medio de reacción, depositándose asimismo sobre los electrodos. Este precipitado no se retiraba del medio de reacción hasta el final de ésta. En consecuencia, gran parte de la disminución de la eficacia de la corriente imputada al aumento de la densidad de corriente puede ser debida a la mala transferencia de materia, tanto desde el gas hacia el líquido como desde la disolución a la interfase disolución-electrodo, consecuencia del modo de operar empleado.

Tabla 4. Influencia de la densidad de corriente. Disolvente: ACN. Ánodo: Zn. Cátodo: acero inoxidable 316. Electrolito: perclorato de tetrabutilamonio 0,3 M. Temperatura: 20 °C. Área de electrodo = 40 cm². Distancia interelectródica = 0,3-0,6 cm. DC = densidad de corriente, A.m⁻². Ec = eficacia de la corriente, %. V = voltaje, voltios. Q: cantidad de electricidad (faradios).

REACCION	DC	V	Q	Ec (ánodo)	Ec (oxálico)
5	1000	6	0,224	102	64
12	500	3,8	0,224	102,5	81
13	425	3,4	0,224	103	84,5
9	1000	6,1	0,373	106	54
14	1600	7,5-9,2	0,373	105	24,5

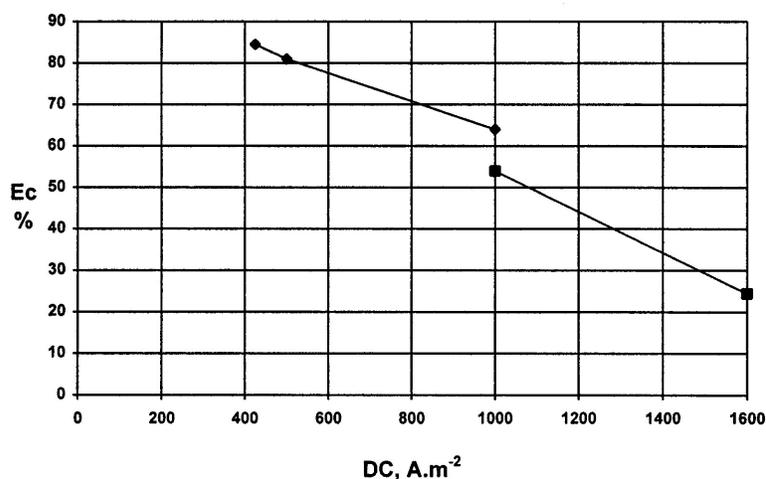


Figura 2. Eficacia de la corriente respecto al ácido oxálico (Ec, %) en función de la densidad de corriente (DC, A.m⁻²), a dos diferentes cantidades de electricidad (Q, faradios). Condiciones en la tabla 4.

De los datos de la figura 2 también se deduce que al aumentar la cantidad de electricidad, la eficacia de la corriente disminuye (compárense reacciones 5 y 9 en la tabla 4). Tal resultado se confirmó con la serie de reacciones dadas en la tabla 5, cuyos resultados se representan en la figura 3. La causa es la misma que ya se ha discutido. Al

aumentar la cantidad de electricidad aumenta la masa total de sales sintetizadas (de ácido oxálico y de subproductos como los carbonatos), que al precipitar en el medio de reacción dificultan el transporte de materia tanto desde la disolución a la interfase electrodo-disolución, como desde ésta a la disolución. La filtración en continuo del precipitado debe mantener el medio de reacción prácticamente como en las condiciones iniciales, lo que debería traducirse en el mantenimiento de la eficacia de la corriente en los valores iniciales.

De hecho, la hipótesis anterior se comprobó experimentalmente. Al cesar el paso de electricidad y separar el precipitado por filtración, reintroducir el filtrado en la celda y volver a pasar electricidad, la eficacia de la corriente retornaba a valores cercanos a los iniciales, 90%, para ir disminuyendo conforme el precipitado nuevamente formado se iba depositando sobre los electrodos.

Teniendo en cuenta que el precipitado se puede eliminar por filtración en continuo, y que la concentración de dióxido de carbono en el medio de reacción se puede aumentar trabajando a presión, condiciones ambas que favorecen el aumento de la velocidad de transferencia de materia disolución-electrodo, los resultados obtenidos son muy prometedores, pues cabe esperar que se pueda mantener una elevada eficacia de la corriente ($> 85\%$) a una densidad de corriente mayor que 500 A.m^{-2} , lo que hace el proceso económicamente atractivo, tal y como se discute en la sección de análisis económico.

Tabla 5. Influencia de la cantidad de electricidad (Q, faradios). Disolvente: ACN. Densidad de corriente: 425 A.m^{-2} . Ánodo: Zn. Cátodo: acero inoxidable 316. Electrólito: perclorato de tetrabutilamonio 0,3 M. Temperatura: 20°C . Área de electrodo = 40 cm^2 . Distancia interelectródica = 0,3-0,6 cm. E_c = eficacia de la corriente, %. V = voltaje, voltios. Q: cantidad de electricidad (faradios).

REACCION	Q	V	E_c (ánodo)	E_c (oxálico)
15	0,1	3,2	102	92
13	0,224	3,4	103	84,5
16	0,301	3,5	105	73,5

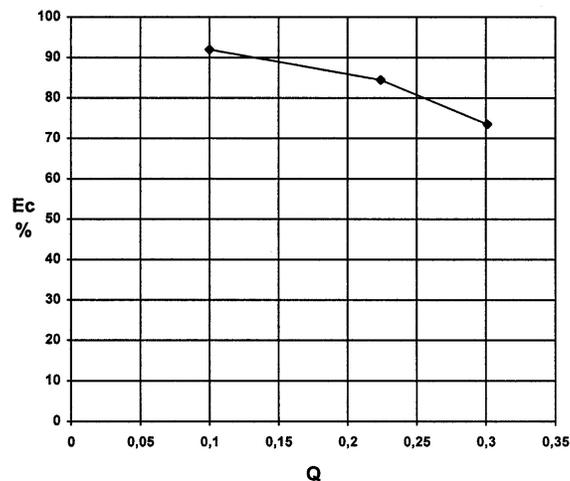


Figura 3. Influencia de la cantidad de electricidad (Q, faradios) sobre la eficacia de la corriente (Ec, %) del ácido oxálico. Condiciones dadas en la tabla 5.

En la figura 4 puede verse un diagrama simplificado del proceso propuesto. Como se aprecia en el mismo, a priori no hay efluentes, pues la única salida del mismo es el producto deseado, el ácido oxálico. Es evidente que, según las leyes de la termodinámica, no hay proceso que no produzca ningún residuo, pero en comparación con el proceso actualmente existente, el propuesto en este trabajo daría lugar a una drástica reducción de efluentes y emisiones.

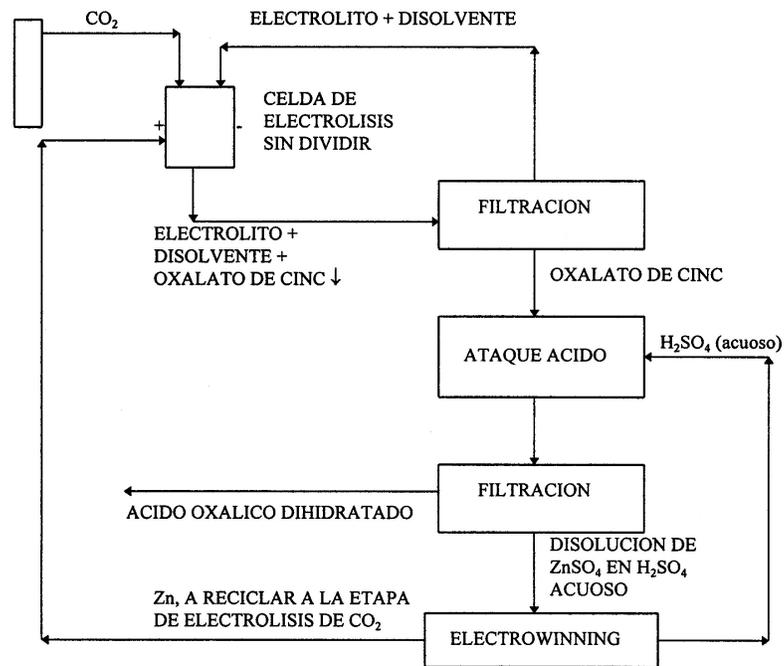


Figura 4. Diagrama del proceso propuesto para fabricar ácido oxálico por electroreducción de CO_2 .

Como se verá en el siguiente apartado, la viabilidad económica del proceso pasa por trabajar a una densidad de corriente de al menos 1000 A.m^{-2} , manteniendo una eficacia de la corriente constante y elevada, en torno al 85%. Como se ha apuntado anteriormente, a la luz de los resultados obtenidos en este estudio, esto se puede lograr incidiendo sobre los siguientes puntos:

1. Diseño de la celda adecuada para mejorar sus condiciones hidrodinámicas. El objetivo fundamental es favorecer el transporte de materia disolución-electrodo y electrodo-disolución.
2. Trabajar a presión, con el objetivo de aumentar la concentración de CO_2 en el medio de reacción. Los efectos positivos que cabe esperar son:
 - Aumento de la densidad de corriente limitante. Es decir, será posible trabajar

a mayor densidad de corriente manteniendo una elevada eficacia de la corriente. El aumento de la densidad de corriente permitiría disminuir el área de electrodo necesaria para fabricar una determinada cantidad de ácido oxálico. Es decir, permitiría disminuir el coste de la inversión.

- Evitar que la etapa limitante del proceso sea la transferencia de materia disolución-electrodo, por lo que cabe esperar un aumento de la eficacia de la corriente del proceso.
3. Separar continuamente el precipitado de oxalato de cinc formado. Este modo de operar supone trabajar continuamente en unas condiciones equivalentes a las iniciales. Es decir, en unas condiciones en las que la eficacia de la corriente será siempre máxima.

Paralelamente, sería deseable estudiar otros tipos de cátodos. En este estudio, dado que su objetivo fundamental era demostrar la viabilidad del proceso, sólo se ha trabajado con acero inoxidable, ya que con el mismo se han obtenido buenos resultados, es barato y fácilmente asequible comercialmente. Sin embargo, valdría la pena estudiar el comportamiento como cátodos de los siguientes materiales:

1. Cinc. Al ser también el material anódico, su uso permitiría invertir periódicamente la polaridad de la celda, lo que daría lugar a la limpieza periódica de la superficie catódica.
2. Cinc, acero inoxidable o carbón vítreo porosos. Permitirían trabajar a una elevada densidad de corriente aparente (intensidad entre área geométrica del electrodo), que se traduciría en una alta productividad y por tanto en una disminución del coste de la inversión, pero con una baja densidad de corriente real (intensidad entre área real del electrodo poroso), que se traduciría en un bajo sobrepotencial de electrodo, y por tanto en una elevada eficacia de la corriente. Ya se ha demostrado que la disminución de la densidad de corriente aumenta la eficacia de la corriente.
3. Cátodos de difusión de gases. Estos materiales (materiales compuestos de grafito y teflón, que proporciona el carácter hidrófobo) han dado muy buenos resultados en ciertos procedimientos electrolíticos relacionados con el tratamiento de efluentes (Casado et al., 1996; Brillas et al., 1995; Brillas et al., 1996). En estos electrodos, el gas se hace pasar a su través, y la reducción se lleva a cabo en el

seno del electrodo, no sólo en su superficie. Su principal ventaja es que la transferencia de materia mejoraría notablemente, lo que debe traducirse en la posibilidad de trabajar a una mayor densidad de corriente. Su principal desventaja radica en su coste y en su escasa disponibilidad comercial. Por otra parte, no existe experiencia previa de su estabilidad durante largos períodos de operación.

5. Análisis económico

Dado el carácter preliminar del estudio, es prematuro realizar un análisis de rentabilidad exhaustivo. No obstante, sí es conveniente llevar a cabo un análisis simplificado con vistas a determinar las posibilidades industriales del proceso.

En la tabla 6 se da el análisis de rentabilidad de la inversión con los mejores datos obtenidos en este estudio (supuesto 1), para la fabricación de 1000 Tm/año de ácido oxálico dihidrato. Es decir:

- Eficacia de la corriente: 84,5 %
- Densidad de corriente: 425 A.m⁻²
- Productividad: 0,844 kg.h⁻¹m⁻²
- Consumo específico de energía = 1,76 kWh.kg⁻¹
- Consumo específico de CO₂ = 0,83 kg/kg ácido oxálico dihidrato

y en las condiciones consideradas factibles tras una fase de desarrollo en la que se tengan en cuenta los puntos reseñados en el apartado anterior para mejorar la eficiencia del proceso (supuesto 2). Es decir:

- Eficacia de la corriente: 90 %
- Densidad de corriente: 1000 A.m⁻²
- Productividad: 2,115 kg.h⁻¹m⁻²
- Consumo específico de energía: 2,2 kWh.kg⁻¹
- Consumo específico de CO₂: 0,78 kg/kg ácido oxálico dihidrato

En ambos casos se ha partido de los siguientes datos:

- Precio del ácido oxálico dihidrato = 0,72 euros.kg⁻¹, incluido transporte. Fuente: OXAQUIM, uno de los principales fabricantes mundiales, con sede en Alcañiz (Teruel).
- Precio del CO₂ = 0,135 euros.kg⁻¹, incluido transporte. Fuente: CARBUROS METÁLICOS S.A.
- Horas de trabajo año: 8000

- N° de trabajadores: 1 supervisor + 8 operarios
- Salario supervisor: 30.000 euros/año
- Salario operario: 12020 MM euros /año
- Coste de la energía eléctrica: 0,060 euros/kWh. Se ha supuesto un precio medio, teniendo en cuenta que el precio en horas valle es un 55% menor.
- Coste de la inversión: 9015 euros/m² de área de electrodo, incluyendo la planta de "*electrowinning*" para recuperar el cinc
- Recuperación de electrólito soporte, disolvente, ácido sulfúrico y cinc = 100 %.
- Costes de mantenimiento y seguros = 5 % del coste de la inversión.
- No se ha considerado el coste de sustitución de los cátodos de acero inoxidable debido a su elevada estabilidad y bajo precio.
- No se ha considerado el coste del dinero, dada el actual tipo de interés y su tendencia a la baja durante los últimos años.
- Se han considerado los flujos de caja constantes.

Como puede verse, en las mejores condiciones obtenidas en este estudio preliminar (supuesto 1) el proceso se encuentra prácticamente en su umbral de rentabilidad. Sin embargo, con los resultados que es posible obtener a la luz de los resultados de este trabajo (supuesto 2) el proceso ofrece una atractiva rentabilidad económica.

6. Conclusiones

La obtención de ácido oxálico por electroreducción de dióxido de carbono en celdas sin dividir es posible con una eficacia de la corriente próxima al 85% y un consumo específico de energía en torno a 2 kWh/kg de ácido oxálico dihidrato, utilizando ACN como disolvente, cinc como ánodo de sacrificio, acero inoxidable como cátodo y perclorato de tetrabutilamonio como electrólito soporte. Los resultados obtenidos demuestran que el proceso puede ser muy atractivo desde un punto de vista industrial. Para ello es preciso realizar estudios adicionales haciendo especial hincapié en la mejora de la transferencia de materia del dióxido de carbono, tanto desde la fase gas a la fase líquida, trabajando a presiones superiores a la atmosférica, como desde la disolución al cátodo y viceversa, mediante la separación en continuo del precipitado de oxalato de cinc formado.

El impacto ambiental del proceso es mínimo pues, tanto el disolvente, como el material anódico consumido y el electrólito soporte se reciclan.

Tabla 6. Análisis de rentabilidad de la inversión para una planta con una capacidad de producción de 1000 Tm/año de ácido oxálico dihidrato, supuestos 1 y 2 (véase el texto). Cantidades en euros. BAI: beneficio antes de impuestos. BDI: Beneficios después de impuestos. PRC: período de recuperación de la inversión. TRI: Tasa de rentabilidad interna.

	SUPUESTO 1	SUPUESTO 2
Área de electrodo (m ²)	148	59
Coste de la inversión [1]	1.334.220	531.885
INGRESOS [2]	721.214	721.214
COSTES		
CO ₂ [3]	109.745	103.134
Electricidad [4]	116.356	145.445
Mano de obra [5]	126.160	126.160
Seguros y mantenimiento [6]	66.711	26.594
Amortización [7] (5 años)	266.849	106.559
TOTAL COSTES [8] =[3+4+5+6+7]	685.821	507.892
BAI [9] = [2]-[8]	35.393	213.322
BDI (tasa impositiva = 35%) [10]	23.005	138.659
TRI (%) [10]/[1]	1,7	26,1
FLUJO DE CAJA [11] = [10]+[7]	289.854	236.950
PRC [1]/[11] (años)	4,6	2,3

7. Bibliografía

- Brillas, E., Bastida, Rosa M^a, Llosa, E., and Casado, J., J. Electrochem. Soc., 142(6), 1733 (1995).
- Brillas, E., Mur, E., Casado, J., J. Electrochem. Soc., 143 (3), L49 (1996).
- Casado Giménez, J., Bastida Bonany, Rosa María, Brillas Coso, E. y Vandermeiren, M., Solicitud de Patente Española 9400299 (1996).
- Engels, Rainer, Smit, Cornelis J., and van Tilborg, Wim J.M. Angew. Chem. Int. ED. Engl., 22(6), 492-493 (1983).

Gambino, S. and Silvestri, G., *Tetrahedron Lett.* 32, 3025 (1973).

Jitaru, M., Lowy, D.A, Toma, M., Toma, B.C., and Oniciu, L., *J. of Applied Electrochem.*, 27, 875-889 (1997). Reviews in applied electrochemistry nº 45.

Ochoa Gómez, J.R. , de Diego Zori, A., and Garrido Frutos, J.M. PCT WO 91/19832. 26-12-1991.

Ochoa G., J.R, de Diego, A., and Santa Olalla, J., *J. of Applied Electrochem.*, 23, 905-909 (1993).

Ochoa Gómez, José Ramón, "Electrosíntesis y Electrodiálisis", McGraw-Hill, Madrid, 1996. pp. 149-152

Saboureau, C., Troupel, M., Perichon, J., *J. of Applied Electrochem.*, 20, 97-101 (1990)

Skarlos, L. (Texaco Inc.), Patente US 3.720.591 (1973).

Szetey, E., Inzeet, G., and Horányi, G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 98(4), 367 (1978).