

离子交换膜法合成二氯联苯胺盐酸盐

王雅丹 王其南 李培金*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用离子交换膜法合成了 3,3'-二氯联苯胺盐酸盐。研究了电解温度、阳极电解液浓度和用回收电解液对反应电流效率和产率的影响。结果表明:反应条件为温度 $t = 80$, 阳极电解液浓度为 30 % (质量分数), 阴极电解液浓度为 10 % (质量分数) 时, 电流效率最高, 可达到 93 %, 收率达到 90 %。还原反应所用的电解液经简单处理后均可以回收使用, 几乎不影响相应的实验结果。

关键词: 3,3'-二氯联苯胺盐酸盐; 2,2'-二氯化偶氮苯; 离子交换膜; 电解还原

中图分类号: O625.3

3,3'-二氯联苯胺盐酸盐是生产双氯联苯胺系有机颜料的重要中间体, 用其制造各类颜料占整个有机颜料产量的 25 %, 共有 23 类 600 多个品种, 部分颜料具有不可替代性^[1]。目前二氯联苯胺盐酸盐工业化生产主要有两种方法^[2], 一是甲醛水合肼还原法, 二是催化加氢还原法。我国目前主要采用甲醛水合肼法, 该方法产生大量废水, 而且水合肼价格较贵, 腐蚀性强。国外主要采用催化加氢法^[3-5], 与甲醛水合肼法相比, 催化加氢法污染小, 收率高, 且产品质量好, 但是催化加氢法均采用 Pd 或 Pt 等贵金属为催化剂, 价格昂贵。在我国有机中间体生产中, 贵金属催化剂在工业生产中使用较少, 对其在工业化中应用缺乏经验。近几年, 以离子交换膜做隔膜的电解槽在工业上已经得到应用^[6], 本文将离子交换膜电解法用于制备二氯联苯胺盐酸盐, 该反应在温和的条件下不需要加入贵金属催化剂就可进行, 环境污染小, 产品易于分离, 收率高, 纯度高, 并且所用的电解液经简单处理后可重复使用, 节省了原料, 降低了生产成本, 是一种“绿色合成工艺”。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

邻硝基氯苯, 工业品, 河南开普化工股份有限公

司; 氢氧化钠, 分析纯, 北京化工厂; 离子交换膜, 杜邦 NX-966; 活性炭 (煤质), 江苏省溧阳市东南活性炭厂; 美国 Nicolet-210 型傅里叶变换红外光谱仪; 德国 Elementar 公司 Vario EL 型有机元素分析仪。

1.2 二氯化偶氮苯的合成

实验装置图如图 1 所示。自制电解槽大小为 16 cm × 16 cm, 阳极为不锈钢板 ($\delta = 1$ mm), 阴极为镀锌铁皮 ($\delta = 2.5$ mm), 将离子交换膜紧贴阳极放置。阴极加入 10 % (质量分数) 的氢氧化钠溶液, 阳极加入 30 % (质量分数) 的氢氧化钠溶液。通电后, 开搅拌, 将电解槽控制在一恒定温度, 缓慢将 25 g 氧化铅粉末加入阴极, 然后将称取的 250 g 邻硝基氯苯缓慢的加入到阴极液中, 待阴极液的颜色由红棕色变成无色时, 停止通电与搅拌并迅速将还原产物倒入烧杯中, 进行重结晶, 得到米黄色粒状晶体, 即为二氯化偶氮苯。

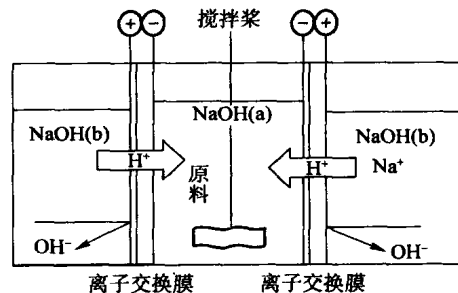


图 1 电解装置结构图

Fig. 1 Schematic view of the electrocatalytic system

1.3 二氯联苯胺盐酸盐的合成

将得到的二氯化偶氮苯用去离子水洗至中性, 然后在 51 % 的硫酸溶液中进行转位。反应 5 ~ 6

收稿日期: 2005-10-08

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: lipj@mail.buct.edu.cn

h 后,加入 10 g 活性炭,并升温至 92 ℃ 搅拌 1 h,随后在此温度下进行热过滤,并在滤液中加入盐酸使其发生置换反应,得到的灰白色膏状物即为二氯联苯胺盐酸盐。制备的产品 $C_{12}H_{12}N_2Cl_4$ 的元素质量分数(%),实测(计算)值为:C44.16(44.17),H3.73(3.68),N8.55(8.59)。

2 结果和讨论

2.1 反应温度对电流效率和产率的影响

温度是影响化学反应的重要因素之一。在本反应中,反应温度过高,离子交换膜中的水易沸腾而使膜破裂;而反应温度过低,膜的导电性差并且膜脆易损坏。本文在 60 ~ 90 ℃ 范围内考查了温度对电流效率和产率的影响。

从图 2 可以看出,反应的电流效率和产率都随

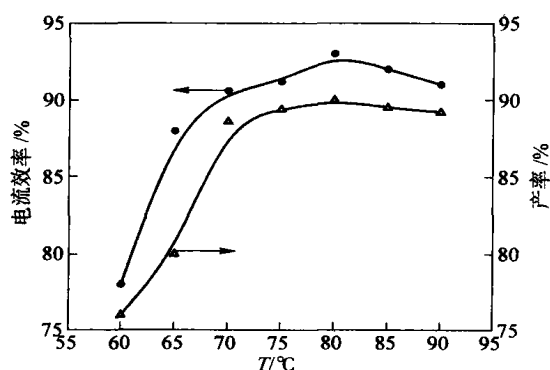


图 2 温度对电流效率和产率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on current efficiency and yield

着温度的升高先增大后减小,当温度达到 80 ℃ 时,电流效率和产率达到最大值。这主要是由于两个原因造成的:一是离子交换膜有一个最佳操作温度范围。离子交换膜是一种具有离子交换基团的网状结构的高分子膜,具有选择透过性,在 60 ~ 80 ℃ 范围内,温度的上升会使离子膜阴极一侧的孔隙增大,使 Na^+ 和 H^+ 迁移数增高,有助于电流效率和产率的提高。而超出此温度范围时,离子交换膜的孔隙增大会造成少量的 OH^- 渗透到阴极,使电流效率和产率下降。二是此电解反应是非均相反应,在电解温度较低时,电解反应不均匀性表现明显,使副产物较多,并且反应温度在 75 ℃ 以下时,电流效率较低,反应时间加长,促使产率降低。当反应达到 75 ℃ 以上时,反应较均匀,副产物较少。所以,本试验的最佳操作温度在 80 ℃ 左右,此时电流效率可达 93 %,产率可达 90 %。

2.2 阳极电解液浓度对电流效率和产率的影响

在用离子交换膜法制备二氯联苯胺盐酸盐的过程中,阴、阳两极的电解液浓度是在不断变化的。当离子交换膜长时间处在电解液浓度较低的情况下,会使膜膨胀,严重时导致起泡、分层,降低膜的使用寿命,所以本文将阴极电解液浓度控制在 10 %,阳极电解液浓度对电流效率和产率的影响如表 1 所示。

表 1 阳极电解液浓度对电流效率和产率的影响

Table 1 Effect of anodic electrolyte solution concentration on current efficiency and yield

| 实验号 | $w(NaOH)/\%$ | 槽电压/V | 电流效率/% | 产率/% |
|-----|--------------|-------|--------|------|
| 1 | 15 | 2.52 | 78 | 74 |
| 2 | 20 | 2.60 | 89 | 85 |
| 3 | 25 | 2.72 | 92 | 88 |
| 4 | 30 | 2.93 | 93 | 90 |

反应条件为 $T = 80^\circ C$, $I = 2.0 \text{ kA/m}^2$

从表 1 可以看出,随着阳极电解液浓度的增加,反应的电流效率和产率也逐渐增大,这主要是由于随着阳极电解液浓度的提高,离子交换膜中的含水率减少,选择性增强,致使 OH^- 向阴极的渗透能力减慢,减少了副反应的产生,提高了电流效率和产率。但是,随着阳极电解液浓度的增加,电解槽的槽电压也逐渐增高,电解电耗增大。当阳极电解液浓度超过 30 % 后,将很难保证电解反应在较低的槽电压下维持较高的电流密度,反应将难于控制。所以综合考虑阳极的电解液浓度应保持在 30 % 左右,并且在反应时应不断往阳极和阴极补加电解液和水,使两极的电解液浓度保持稳定。

2.3 电解液的回收

在电解合成二氯联苯胺盐酸盐的过程中产生了大量含有有机物的暗红色废水,既有强碱性,又有强烈的染色性,如果排放会造成环境污染。本文将使用过的阴极、阳极电解液用活性炭在室温下吸附、过滤、回收(见表 2)。

表 2 电解液的回收

Table 2 Recycling of electrolyte

| 电解液 | 回收前 | 回收后 | 所需活性炭*/g | 吸附时间 t/min |
|-----|-----|-----|----------|------------|
| | 颜色 | 颜色 | | |
| 阴极 | 暗红色 | 无色 | 3 | 15 |
| 阳极 | 暗黄色 | 无色 | 1 | 5 |

*100 mL 电解液中

从表 2 可以看出,电解液是可以回收的。电解液经活性炭处理后,由暗红色变为无色,有机物已基本脱除。这主要是由于活性炭具有发达的细孔结构和巨大的比表面积,属疏水性吸附剂,对水溶液中的有机物具有较强的吸附作用,所以用活性炭处理电解液效果非常明显。

2.4 回收电解液对电流效率和产率的影响

将处理过的电解液重新标定浓度后继续使用,并且考查了使用回收电解液对合成二氯联苯胺盐酸盐的影响。

从表 3 可以看出,使用回收的电解液对电流效率和产率无明显影响,即电解液经简单处理后可以重新使用。

表 3 使用回收电解液对应的研究结果

Table 3 Results using the recycled electrolyte

| 循环次数 | 电流效率/ % | 产率/ % |
|------|---------|-------|
| 1 | 93.0 | 89.6 |
| 2 | 93.0 | 90.0 |
| 3 | 93.0 | 89.7 |

反应条件为 $T = 80$, $I = 2.0 \text{ kA/m}^2$ 。

2.5 产物的表征

本实验电解合成产物的 FTIR 谱图如图 3 所示。

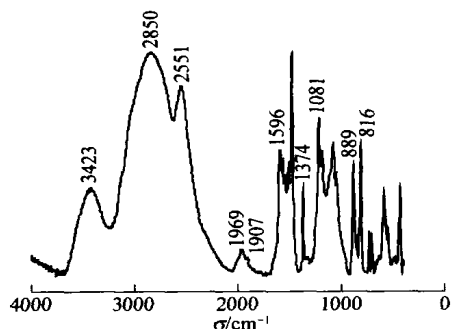


图 3 二氯联苯胺盐酸盐的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of 3,3'-dichlorobenzidine hydrochloride

从图 3 可以看出,吸收峰值 3423 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 2551 cm^{-1} 、 1969 cm^{-1} 、 1907 cm^{-1} 是伯胺盐的铵离子吸收带; 1596 cm^{-1} 是苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰,而苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰由于与 NH_3^+ 的吸收带重叠,特征不明显。 889 cm^{-1} 、 816 cm^{-1} 是苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动,由此可判断出取代类型为 1,2,4-三取代芳香化合物;而 1374 cm^{-1} 为 $\text{C}_{\text{芳香}}-\text{N}$ 的伸缩振动峰; 1081

cm^{-1} 是 $\text{C}_{\text{芳香}}-\text{Cl}$ 键伸缩振动峰。因此由红外谱图分析可知,电解合成产物为二氯联苯胺盐酸盐。

2.6 产品质量分析

准确称取 2 g 样品放入 400 mL 烧杯中,并加入 150 mL 的去离子水,30 % 的盐酸 10 mL,加热溶解后冷却至 5 左右,加氯化钾 1 g,然后用 0.4 N 亚硝酸钠溶液滴定,至溶液使碘化钾试纸呈现浅兰色,保持 5 min 不消失为终点。根据式(1)可计算产品的氨基值。

$$\text{DCB 氨基值} = \frac{C \times V \times M}{2 \times 10^3 \times m} \times 100 \% \quad (1)$$

式中, C 为亚硝酸钠标准液浓度(N); V 为消耗亚硝酸钠溶液体积(mL); M 为二氯联苯胺盐酸盐的摩尔质量(g/mol); m 为样品二氯联苯胺盐酸盐的质量(g)。本实验制备的二氯联苯胺的氨基值约为 $(74 \pm 1) \%$,符合下游厂家的质量要求(74 %)。

3 结论

(1) 采用离子交换膜法合成二氯联苯胺盐酸盐,当电流密度为 2 kA/m^2 ,温度为 80 时,电流效率较高,电耗较少,收率可达到 90 %,产物质量较好。

(2) 在反应中,阳极电解液浓度的提高有助于电流效率的提高,阳极液浓度应尽量保持在 30 % 左右。

(3) 电解反应的电解液是可以回收的。用活性炭处理的废电解液,可以重复用于电解反应,而对反应的产率没有明显影响。

参 考 文 献

- [1] 梁诚. 3,3'-二氯联苯胺技术进展与发展趋势[J]. 上海颜料, 2002, 30(4): 22 - 27.
- [2] 梁诚. 3,3'-二氯联苯胺合成技术的进展及其生产发展趋势[J]. 甘肃化工, 2003, 17(1): 9 - 15.
- [3] Werner R E, Prichett J J, Brenner C E. Preparation of 2, 2'-dichlorohydrazobenzene[P]. US, 3156724. 1964-11-10.
- [4] Planker S, Bressler K, Fuchs O P. Process for the preparation of 2, 2'-dichloro-hydrazobenzene [P]. US, 4217307. 1980-08-12.
- [5] 宋东明. 邻硝基氯苯催化加氢的选择性[J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(3): 330-333.
- [6] 贾志谦, 刘忠洲. 膜化学反应器及其应用[J]. 化工进展, 2002, 21(8): 548 - 551.

(下转第 67 页)

- for Single Screw Extruders [J]. Polym Eng Sci, 1998, 38(5): 819 - 830.
- [6] Yu Quanping, Hu Guohua. Development of a helical coordinate system and its application to analysis of polymer flow in screw extruders Part . The balance equations in a helical coordinate system [J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 1997, 69(1 - 3): 155 - 167.
- [7] B éaux Y, Mguet M, Raoul X, *et al.* Series solutions for viscous and viscoelastic fluids flow in the helical rectangular channel of an extruder screw [J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 2004, 123(2 - 3): 237 - 257.
- [8] Alemaskin K, Manas-Zloczower I. Color mixing in the metering zone of a single screw extruder: numerical simulations and experimental validation [J]. Polym Eng Sci, 2005, 45(7): 1011 - 1020.
- [9] 朱鼎勋. 空间解析几何[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 268 - 279.
- [10] [美] Martin M. 利普舒茨. 微分几何的理论和习题[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 67 - 69.
- [11] 章本照, 印建安, 张宏基. 流体力学数值方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 98.

Construction and discrete processing of a 3D helical model

BI Chao JIANG Bo LI Ao

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, 100029)

Abstract: In this paper, a 3D helical model of the screw channel in a single-screw extruder is set up using the method of rotation and translation of the coordinate system. The grid of the normal section is generated by the 2D-mapping method, and the discrete processing of the helical model is performed by the layer-by-layer assembly method. As a result, a new pre-processing method is provided for numerical analysis of the flow field in a screw extruder.

Key words: screw model; numerical calculation; finite element method; pre-processing

(上接第 63 页)

Synthesis of dichlorobenzidine hydrochloride using an ion exchange membrane

WANG Ya-dan WANG Qi-nan LI Pei-jin

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: 3,3'-dichlorobenzidine hydrochloride was synthesized by using an ion exchange membrane. Some factors affecting current efficiency and yield are discussed. It was found that the optimum reaction temperature is 80 °C; When the electrolyte concentration was 30 % at the anode and 10 % at the cathode, the current efficiency reached 93 % and yield was 90 %. Furthermore, comparable results could be attained when using the recycled electrolyte.

Key words: 3,3'-dichlorobenzidine hydrochloride; 2,2'-dichlorohydrazobenzene; ion exchange membrane; electrolytic reduction