



1-硝基萘液相氧化合成蒽醌染料中间体

一、项目名称 1-硝基萘液相氧化合成蒽醌染料中间体

二、产品或技术简介 蒽醌染料是仅次于偶氮染料的第二大类结构的染料，偶氮染料因深色色谱不鲜艳，日晒牢度不够高，部分结构可疑有致癌性等原因，使蒽醌结构的染料的需求量逐年增加。但蒽醌染料因合成过程复杂，“三废”多、成本等原因使其应用受到限制。几乎所有蒽醌染料都必须有 α 取代氨基或羟基，为了在蒽醌环引入 α 取代基，早期的方法是用汞作 α 定位催化剂磺化，由于汞对环境的严重危害，蒽醌硝化生产1-硝基蒽醌、1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌在上一世纪未已成功产业化，其中二硝基蒽醌系统作为子课题获2003年教育部发明一等奖。但是，由于蒽醌硝化的化学定位性很差，始终有约25%的 β 硝基蒽醌，从而导致异构体的分离提纯很复杂、产品收率低、成本高、大量的异构体没有用途，只能焚烧掉，还要产生二次污染。另一方面，原料蒽醌是由苯酐、三氯化铝、苯、硫酸为原料经综合、水解、闭环三步反应合成，产生HCl气体、硫酸铝废水，废硫酸，产生较为严重的环境污染。本项目是将用1-硝基萘为原料，用 Ce^{4+} 水相液相氧化成硝基萘醌，再与丁二烯环化生成四氢1-硝基蒽醌，纯度可达98%，生成的 Ce^{3+} 通过电解还原成 Ce^{4+} ，并副产氢气。整个过程无“三废”产生。产物再进一步硝化生成高纯度的1-硝基蒽醌、1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌。该项目一直是蒽醌染料要解决的难题，但是， Ce^{3+} 电解还原一直没有实现工业化，原因是电解的离子膜的成本高和使用寿命短。我们前期的工作，采用平衡扩散非膜方式电解工艺，不用高成本的离子膜就高效实现的 Ce^{3+} 电解还原，这是该项目核心技术。与传统工艺相比，萘硝化 α 选择性达95%以上，大大高于蒽醌硝化，工艺路线不经过蒽醌，总收率大幅度提高，成本也大幅度降低，“三废”量大幅度减少，属于环境友好的绿色合成工艺技术。80%以上的蒽醌染料是经1-硝基蒽醌、1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌为原料合成的，该项目绕开合成蒽醌，能过硝基萘醌直接合成1-硝基蒽醌，再进一步硝化合成1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌，可改变整个蒽醌染料体系的现状，可称蒽醌染料工业的一次技术革命，同时，使蒽醌染料的高污染状况得到基本的改善。平衡扩散非膜方式电解，不用离子膜实现的 Ce^{3+} 电解还原生成 Ce^{4+} ，还可广泛就用于其它液相氧化，如甲苯直接氧化成苯甲醛，等等。将为高选择性液相氧化提供一条新的途径。

三、应用范围和技术水平应用范围：精细化工。技术水平：国际先进。

四、生产条件要求企业：（1）具有多年大规模生产蒽醌染料及中间体的实力和经验；（2）具有较强的新产品转化能力和相应的工程技术队伍；（3）具有中试车间和中试能力；（4）具有水、电、蒸汽、“三废”处理等公用工程。

五、成本估算（1）原料成本同样以萘为起始原料，产品为1-硝基蒽醌，现生产工艺总收率为65%，新工艺为75%。原料名称 规格 单价(元/t) 原工艺 单耗(kg/t) 成本(元/t) 新工艺 单耗(kg/t) 成本(元/t) 精萘 7000 778 5446 723 5061 硝酸 98% 2000 300 600 300 600 硫酸 98% 500 3000 1500 3000 1500 苯 石油 6000 484 2904 — 三氯化铝 7000 1652 11 564 — 二氯乙烷 6000 100 600 — DMF 6600 100 660 — 甲醇 2000 — 300 600 硝酸铈 10000 — 200 2000 丁二烯 1380 0 — 250 3450 合计 24274 13211 每吨1-硝基蒽醌的原料成本降低1万元。同时副产氢气，进一步降低原料成本。（2）工艺成本新工艺反应步骤比原工艺减少两步，还省去了粗1-硝基蒽醌的精制工艺，但新工艺增加了电解工艺。总工艺成本还是新工艺低。（3）“三废”处理与原工艺相比，新工艺减少了缩合含酸性铝废水、缩合HCl废气、蒽醌闭环废酸、硝基蒽醌异构体废渣，“三废”处理成本大幅度降低。

六、投资规模目前，国内1-硝基蒽醌、1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌产量之和超过25000吨/年，若建成年产25000吨1-硝基蒽醌，配套生产1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌，总投资1.5亿元。

七、市场效益 1-硝基蒽醌目前市场价为30000元/吨，1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌市场价为35000元/吨，总产值约为8亿元，与原工艺比共降低成本约2.8亿元。

八、提供技术程度（明确小试、中试或产业化）提供小试全部技术，合作完成中试，协助进行大生产试车。

九、合作方式与转移程度（若该项目已部分转化，请明确转让区域及时间，如不保密，请公开应用实例）已与某企业达成意向合作。

十、成果产生时间及知识产权情况（知识产权系与某企业共享还是自主知识产权）待谈判。

十一、联系人及联系方式（电话最好为手机、E-mail）项目负责人杨希川博士，高级工程师，生于1964年6月，1980年就读于大连工学院化工系，1984年继续攻读硕士研究生，1987年获硕士学位后，于四川染料厂研究院工作，1990年任四川染料厂研究院副院长，1993年任山东招远化工厂副总工程师，2002年获大连理工大学应用化学博士学位，2003年于瑞典斯德哥尔摩大学完成博士后学业，从事近20年有关蒽醌染料新产品和新工艺的研究工作，1993年《分散红FB攻关》获四川省科技进步二等奖，排名第一，2003年《染料中间体环境友好工艺》获教育部发明一等奖，排名第二（博士导师排名第一），其中非汞法1,5/1,8-二硝基蒽

醞分离系统填补国内空白，并彻底消除了“汞害”，三项技术经鉴定，达到国际先进水平，取得很高的经济效益和社会效益。已申请5项国家发明专利，已有2项授以专利权。

项目联系人： 杨希川

通讯地址： 大连市西岗区中山路158号46信箱

电 话： 0411-88993886 13109821221

传 真： 0411-83702185

电子信箱： yangxc@dlut.edu.cn



[处长信箱](#) | [科技处办公室](#) | [综合科](#) | [开发部](#) | [科研科](#) | [技术转移中心](#) | [专利中心](#)

Copyright @ 2000-2004 大连理工大学科技处 [联系我们](#) 联系管理员：86961228

地址：大连市凌工路2号 大连理工大学主楼 邮编：116023 FAX：84691725