

摘 要

蒽醌型染料是活性、分散、酸性和还原染料中重要的一类。以蒽醌为母体的染料具有色泽鲜艳、日晒牢度好的优点,已广泛应用于纺织品的染色。本文研究了几种重要的由 1-氨基蒽醌衍生的蒽醌型中间体:1-氨基-4-羟基蒽醌、1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸(溴氨酸)和 1,5-及 1,8-二硝基蒽醌的合成化学,在此基础上开发了上述中间体的合成新技术。

现行 1-氨基-4-羟基蒽醌的生产技术是从 1-氨基蒽醌出发,经二溴化再水解制得,溴的耗量在 1.5 mol 以上。本文开发了一项从 1-氨基蒽醌或其衍生物出发,在浓硫酸介质中,用少量溴、碘或溴化物、碘化物引发,在硼酸催化下调节 4-位卤化-水解-卤化氢氧化速度,使之同步,一浴一步在 4-位引入羟基的新技术。该项技术被称为协同羟基化反应技术。应用协同羟基化反应,由 1-氨基蒽醌在碘化钾引发下合成了 1-氨基-4-羟基蒽醌,引发剂碘化钾的摩尔用量仅为 1-氨基蒽醌的 0.3%。由 1-氨基-2-溴蒽醌以碘化钾或溴化钾引发制备 1-氨基-2-溴 4-羟基蒽醌,收率可达 97.5%,纯度可达 99%。由 1-氨基蒽醌出发,将单溴化-协同羟基化反应一釜进行,1-氨基-4-羟基蒽醌的收率可达 94%,纯度 96%,而溴的摩尔耗量仅为 1.05-1.08,比常规工艺降低了 20%。该项技术,不仅简化了工艺过程,而且对环境治理有重要意义。

在用 HPLC 跟踪溴氨酸的合成过程研究中发现,1-氨基蒽醌-2,4 二磺酸在溴化过程中可转化为产物溴氨酸。对反应机理研究证明,1-氨基蒽醌-2,4 二磺酸的 4-位磺酸基先在浓硫酸中脱磺转化为 1-氨基蒽醌-2-磺酸,然后再溴化生成溴氨酸。在此基础上提出了改进的新工艺:磺化时控制有效成分达到最大量时终点,调节酸度使 1-氨基蒽醌-2,4 二磺酸充分脱磺水解转化为 1-氨基蒽醌-2 磺酸,然后将水解物在浓硫酸中溴化。此新工艺,溴氨酸在产物中含量可达 87% (HPLC 归一化法),比常规的发烟硫酸法生产溴氨酸提高了 10%,质量和收率都接近或达到溶剂法生产的水平。

1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌是生产分散蓝 56、分散蓝 73 等一系列分散染料重要中间体。本文建立了一整套新的以大配比混酸硝化为基础包括绝热硝化、深冷结晶、母液循环和废酸处理的完整的合成和分离 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌系统。产品质量、产率均优于该产品国外生产系统。

根据热量衡算和系统的工艺要求,设计了大配比混酸进行蒽醌绝热二硝化合成二硝基蒽醌工艺。该工艺具有高效安全的特点。

在研究 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌在混酸中溶解特性的基础上,确定了在硝化过程中分离 15 组分,并采用深冷结晶分离 18 组分新方法,保证了 18 组分的质量。由于母液中混酸的比例未改变,可不加处理直接套用于下一批硝化。

在建立数学模型基础上，设计了母液循环套用系统，保证了循环套用过程中工艺参数的稳定，降低了硝酸和硫酸的用量。正常运转 15 批以后，系统达到生产平衡；1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌在循环系统中的利用率 $\geq 95\%$ 。15 组分收率达 40%，含量 $\geq 93\%$ ；18 组分收率达 33%，含量 $\geq 93\%$ 以上。

在解决混酸过滤等工程难题的基础上，成功进行了中试并实现工业化，包括各组分质量、收率等参数与小试一致。

关键词：协同羟基化反应，1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌，1-氨基蒽醌-2,4 二磺酸，溴氨酸，二硝基蒽醌、绝热硝化、深冷结晶、废酸循环。

Abstract

Anthraquinone dyes are the important class for reactive, disperse, acid and vat dyes. The dyes with anthraquinone chromophore give brilliant shades and light fastness, and are widely used in textile dyeing. The new synthetic technology of some important anthraquinone intermediates derived from 1-amino-anthraquinone, 1-amino-4-hydroxy-anthraquinone, 1-amino-4-bromo-anthraquinone-2-sulfonic acid (bromamioacid), 1,5- and 1,8 dinitro-anthraquinone, have been studied.

The current synthesis of 1-amino-4-hydroxy-anthraquinone is carried out by bromination of 1-amino-anthraquinone, then hydrolyzing the brominated product. Usually more than 1.5 mole of bromine was consumed. A new process to introduce the hydroxyl group directly on 4-position of 1-amino-anthraquinone is suggested based on the adjustment on the reaction rates of halogenation, hydrolysis and oxidation, so called coordinated hydroxylation. The chemistry of coordinated hydroxylation was studied. 1-Amino-anthraquinone derivatives dissolved in 100% sulfuric acid and a small amount of bromine or iodine, potassium bromide or iodide as an initiator, and boric acid as the adjustor, reaction was carried out at high temperature, the hydroxyl group was thus introduced to the para-position of the amino group on the anthraquinone molecule. 1-Amino-4-hydroxy-anthraquinone was prepared by 1-amino-anthraquinone, boric acid in the presence of a little potassium iodide giving 88% yield. 1-Amino-2-bromo-4-hydroxy-anthraquinone could be obtained by coordinated hydroxylation of 1-amino-2-bromo-anthraquinone, boric acid and the initiator potassium iodide or bromide with 97.5% yield and 99% purity. Combined bromination and coordinated hydroxylation, 1-amino-4-hydroxy-anthraquinone can be synthesized straightly, 94% yield and 96% purity is achieved, the bromine consumption only 1.05-1.08, it is less than 20% compared with conventional technique.

1-Amino-anthraquinone disulfonic acid had been converted to Bromamino-acid by bromination in concentrated sulfuric acid during the preparation of Bromamino-acid was observed. Mechanism study shows that it is via the hydrolysis of the sulfonic group located on the 4-position, then bromination followed. Based on this result, a new technology is suggested, that is by regulating the effective sulphonating contents of 1-amino-anthraquinone, adjusting the concentration of sulfuric acid to hydrolyze 1-amino-anthraquinone disulfonic acid conversing to 1-amino-anthraquinone-2-sulfonic acid, and brominating the hydrolyzed product in 100% sulfuric acid, 87% yield of Bromamino-acid was achieved, 10% higher than the conventional method prepared by "oleum method".

A new integrated system of anthraquinone di-nitration process and separation of isomers of dinitroanthraquinone, based on a large molecular ratio of mixed acids (nitric acid and sulfonic acid) to anthraquinone, is established to produce high quality of 1,5-

dinitro- and 1,8-dinitroanthraquinone. This system consists of the adiabatic nitration, cryogenic crystallization of 1,8-dinitroanthraquinone, circulation of mother liquor based on computer simulation and the treatment of the spent acid is presented.

The adiabatic nitration based on large molecular ratio of mixed acid is designed from the heat balance calculation and to meet the demand of technology, which would provide reliable safety measures and production and high efficiency of energy in the nitration system.

Based on the research of the solubility of 1,5- and 1,8-dinitro-anthraquinone in the mixed acid, the process of separating 1,5-dinitroanthraquinone is carried out during nitration, and a new separating process of 1,8-dinitroanthraquinone is developed by cryogenic crystallization at low temperature to assure the promising quality of 1,8-dinitroanthraquinone. Since the main components of mixed acid in the mother liquor being kept unchanged during separation, it could be used as the mixed acid for the next batch of nitration directly without any treatment.

Based on the computer simulation, the mother liquor circulation system is designed to keep the stability of the process parameters, reduce the nitric acid and sulfuric acid consumption. After 15 batches of circulation of such mother liquor, the system is found to be balanceable, a steady production with a yield of 40% of 1,5-dinitroanthraquinone and 33% of 1,8-dinitroanthraquinone are obtained, and the purity of both 1,5-dinitro- and 1,8-dinitro-anthraquinone are more than 93%. The overall utilization of 1,5-dinitro- and 1,8-dinitroanthraquinone are greater than 95%.

Pilot and mass production have been carried out based on above technology, the result of which is consistent with that of the research results

Key words: Coordinated hydroxylation; 1-amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone; 1-amino-anthraquinone-2,4-disulfonic acid; Bromamino-acid; Nitration of anthraquinone; Dinitro-anthraquinone; Adiabatic nitration; Cryogenic crystallization ; Circulation of spent acid

第一章 绪 言

蒽醌染料是除了偶氮染料以外用量最大的一类染料。类蒽醌结构的染料按应用分主要有酸性、活性、分散、还原染料四大类。它们具有两大主要优点：一是耐晒牢度优良，二是能产生鲜艳的颜色，在橙红、紫、蓝、绿，特别是蓝色等深色染料中，蒽醌染料占有无可取代的重要地位。但是由于反应时蒽醌环上的定位较复杂；原料蒽醌衍生物溶解度较差，大部分反应需在硫酸介质中进行，使得蒽醌染料的合成工艺较繁杂、成本高、“三废”污染严重。另外，蒽醌染料的摩尔消光系数偏低（一般为 $1\sim 3\times 10^4$ ），曾有人认为蒽醌染料将逐步被杂环类母体所代替。但迄今为止，这种预言并未实现，深色染料还是以蒽醌结构的染料为主导，尤其是鲜艳的高档耐晒染料，蒽醌系列仍是首选的对象。

因为蒽醌环上 α 位羟基或氨基的氢与 9, 10 位羰基形成氢键后，能使蒽醌的发色体系产生深色效应，提高发色强度，几乎所有的蒽醌染料都是 α -羟基或氨基的衍生物。除 1, 4-位取代的蒽醌可以通过苯酐与对苯二酚缩合来制得外，在较长时间内蒽醌的 α 取代物一直采用在汞催化下磺化的方法制得蒽醌-1-磺酸或蒽醌-1, 5(1, 8)-二磺酸，再由此衍生一系列染料及中间体。自从在日本发现汞能导致水俣病以后，世界各国已禁止采用这种方法生产，并将重点转移到蒽醌硝化制取的 α 取代的硝基蒽醌，然后再转化成其它衍生物。这方面的研究已成为当前研究的热点。

目前，在国内蒽醌硝化制 1-硝基蒽醌已实现了工业化，但蒽醌的二硝化只能生产混合的 1, 5(1, 8)-二硝基蒽醌，生产高纯度的 1, 5-二硝基蒽醌和 1, 8-二硝基蒽醌还是空白。日本三菱化成公司因成功地解决了 1, 5-二硝基蒽醌和 1, 8-二硝基蒽醌分离这一难题，而获日本二十世纪八十年代全国化工最高奖。蒽醌二硝化制取高纯度的 1, 5-二硝基蒽醌和 1, 8-二硝基蒽醌，将为一系列的染料及中间体的生产提供优质原料，彻底消除“汞害”，故而具有重要的实际意义。由二硝基蒽醌衍生制得的重要染料品种有分散蓝 73#、分散蓝 77#、酸性蓝 45#、酸性蓝 69#、酸性蓝 43#、还原棕 3#、酸性绿 28#等。特别是分散蓝 73#，色光鲜艳，应用性能极佳，在分散染料中占有重要的地位，是分散染料新三元色中的蓝色组份；分散蓝 77#因耐晒牢度极佳，是高档的汽车用染料。这些染料在国内尚未投产，在国际市场上也十分短缺。目前世界上只有日本三菱化成公司完成了分离的 1, 5-二硝基蒽醌和 1, 8-二硝基蒽醌的工业化，但所分离的 1, 8-二硝基蒽醌纯度只能达到 80%，还不能达到某些染料合成的要求。

由蒽醌一硝化合成的最重要中间体是 1-氨基蒽醌，由 1-氨基蒽醌合成的中间体如溴氨酸、1-氨基-4-羟基蒽醌衍生物在合成蒽醌系染料中占有十分重要的地位。由于羰基的强吸电子性， α 位和 β 位电子云密度差较小，导致蒽醌环的定位较复杂，因此，研究 1-氨基蒽醌上取代反应（包括亲核、亲电反应）的规律及其定向控制，具有重要的理论和实际意义。

本论文包括了如下三个部分：

（一）通过小试研究，并借助于微型计算机的数学模拟计算，提出了一整套系统生产 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌的新工艺。其中包括：用大配比混酸进行蒽醌的绝热二硝化、利用二硝基蒽醌在某一温度在混酸中溶解度不同分离二硝基蒽醌异构体、循环利用混酸母液、蒸馏回收硝酸、母液处理等。其中数学模拟计算、蒽醌的绝热二硝化、冷冻结晶分离 1,8-二硝基蒽醌、混酸预洗 1,5-二硝基蒽醌、母液直接套用等技术均未见文献报道。该套工艺在小试的基础上，已经中试和大生产的检验，并实现了工业化。在大生产上解决了混酸过滤、硝酸蒸馏、安全保障等工业化难题，1,5-二硝基蒽醌收率达 39%，含量大于 93%；1,8-二硝基蒽醌收率达 33%，含量大于 93%。同时满足了 1,5-二硝基蒽醌组份和 1,8-二硝基蒽醌组份高含量、高收率的要求，上述质量指标均可满足国际市场上对高质量二硝基蒽醌的要求。

（二）研究了 1-氨基蒽醌 2 位取代物在少量卤素引发下，以硼酸为催化剂，协调 4-位溴化-水解和溴离子氧化成溴素的反应速度，一浴、同步进行羟基化。并进而提出了由 1-氨基蒽醌出发，单溴化—协同羟基化—浴直接合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌的新工艺。溴素单耗由 2 摩尔降至 1.05 摩尔，大大低于现行工艺。该工艺简化了工序，减少了污染，具有较好的工业化前景。

（三）研究了由 1-氨基蒽醌经发烟硫酸磺化、溴化合成溴氨酸（1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸）的反应。发现在磺化过程中产生的主要副产 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸，可在溴化的条件下，经历 α -脱磺—溴化的过程，生成产物溴氨酸。研究了反应历程，并运用这一原理提出了“控制深度磺化、调整酸度进行副产脱磺、浓硫酸中溴化”新的合成工艺，使发烟硫酸法合成溴氨酸收率比原工艺提高了 10%。

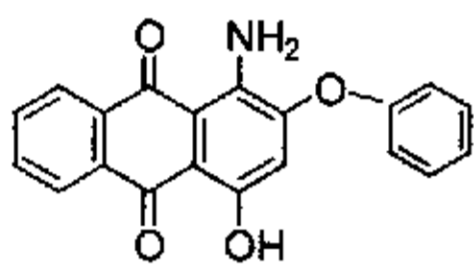
论文中揭示的 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸，在浓硫酸中经历 α -脱磺—溴化生成溴氨酸的反应历程和在少量卤素引发下，以硼酸为催化剂，协调 4-位溴化-水解和溴离子氧化成溴素的反应速度，一浴、同步进行羟基化反应未见国内外文献记载。

在上述研究基础上提出的溴氨酸和 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌合成新工艺以及蒽醌的绝热二硝化-温控分离-母液套用生产 1,5-二硝基蒽醌、1,8-二硝基蒽醌新技术均已申请国家发明专利。其中 1,5-二硝基蒽醌、1,8-二硝基蒽醌已实现工业化生产。

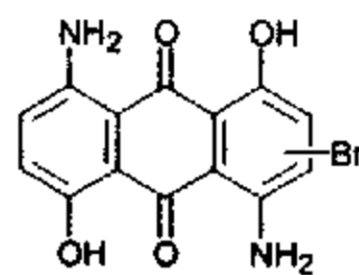
第二章 文献综述

2.1 蒽醌染料及中间体

蒽醌染料是数量上仅次于偶氮染料的一大类染料。特别在深色的酸性染料、分散染料和活性染料中，蒽醌系染料以其鲜艳的色泽和优异的日晒牢度，在染料工业中占有重要地位。如分散染料三原色中分散红 60 和分散蓝 56 都是蒽醌系衍生物，活性蓝 4 是 X 型活性染料三原色中兰色品种，活性艳蓝 KN-R(活性蓝 19)年产量已达在 5000 吨以上^[1]。



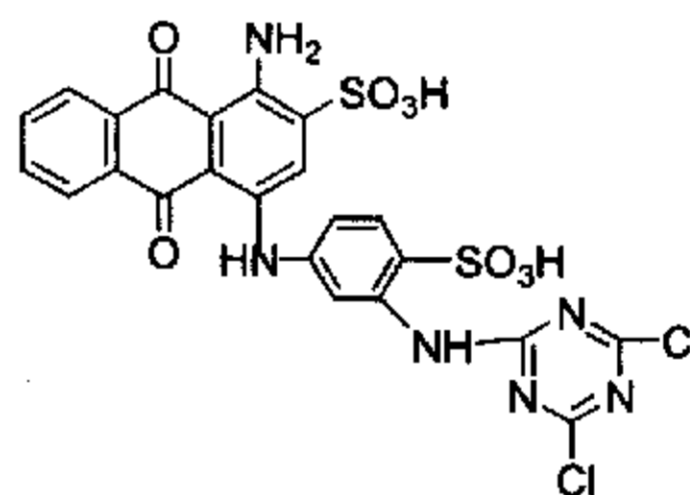
分散红 60



分散蓝 56



活性蓝 19



活性蓝 4

许多十分重要的蓝、绿、棕色等深色蒽醌染料是以 1-位蒽醌一取代或 1, 5 位、1, 8 位蒽醌二取代物为原料合成的。其中最重要的中间体是 1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸（下称溴氨酸）、1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌和 1, 5(1, 8)-二硝基蒽醌。

溴氨酸是合成活性染料和酸性染料的重要中间体。芳胺与溴氨酸通过 Ulmann 反应，可合成一系列的蒽醌系酸性染料和活性染料。例如表 2.1:

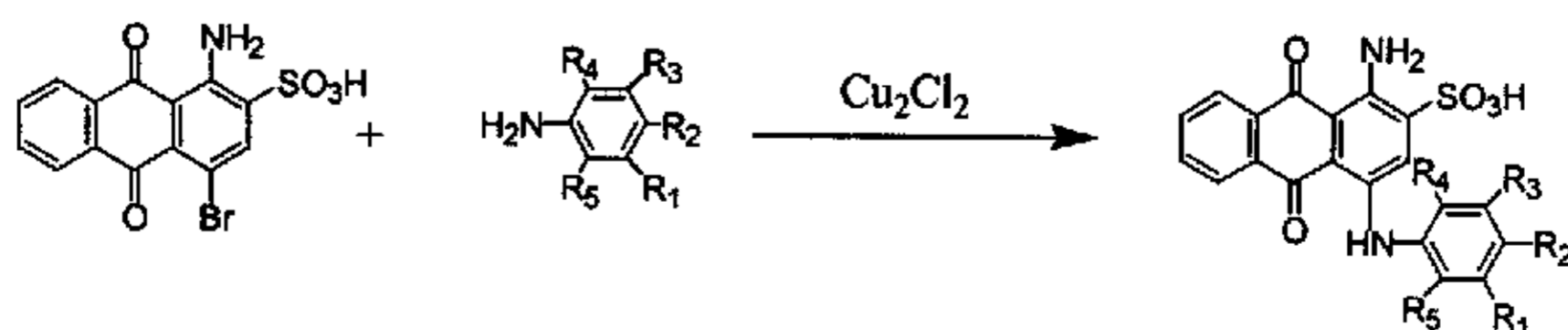
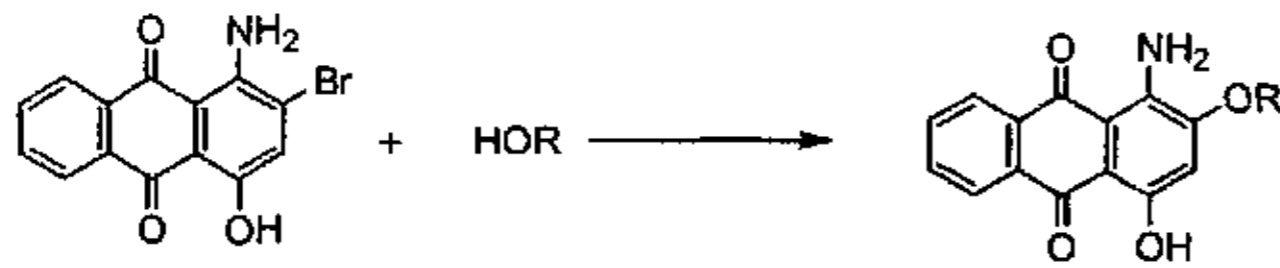


表 2.1 部分由溴氨酸衍生的酸性和活性染料

Table 2.1 Some Acid and Reactive Dyes derived from Bromamino Acid

C.I. No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
1	Acid Blue 25	H	H	H	H
2	Acid Blue 40	H	H	NHCOCH ₃	H
4	Reactive Blue 19	SO ₂ C ₂ H ₄ OSO ₃ H	H	H	H
5	Reactive Blue 4 Base	NH ₂	SO ₃ H	H	H
6	Reactive Blue 49Base	NH ₂	CH ₃	SO ₃ H	CH ₃

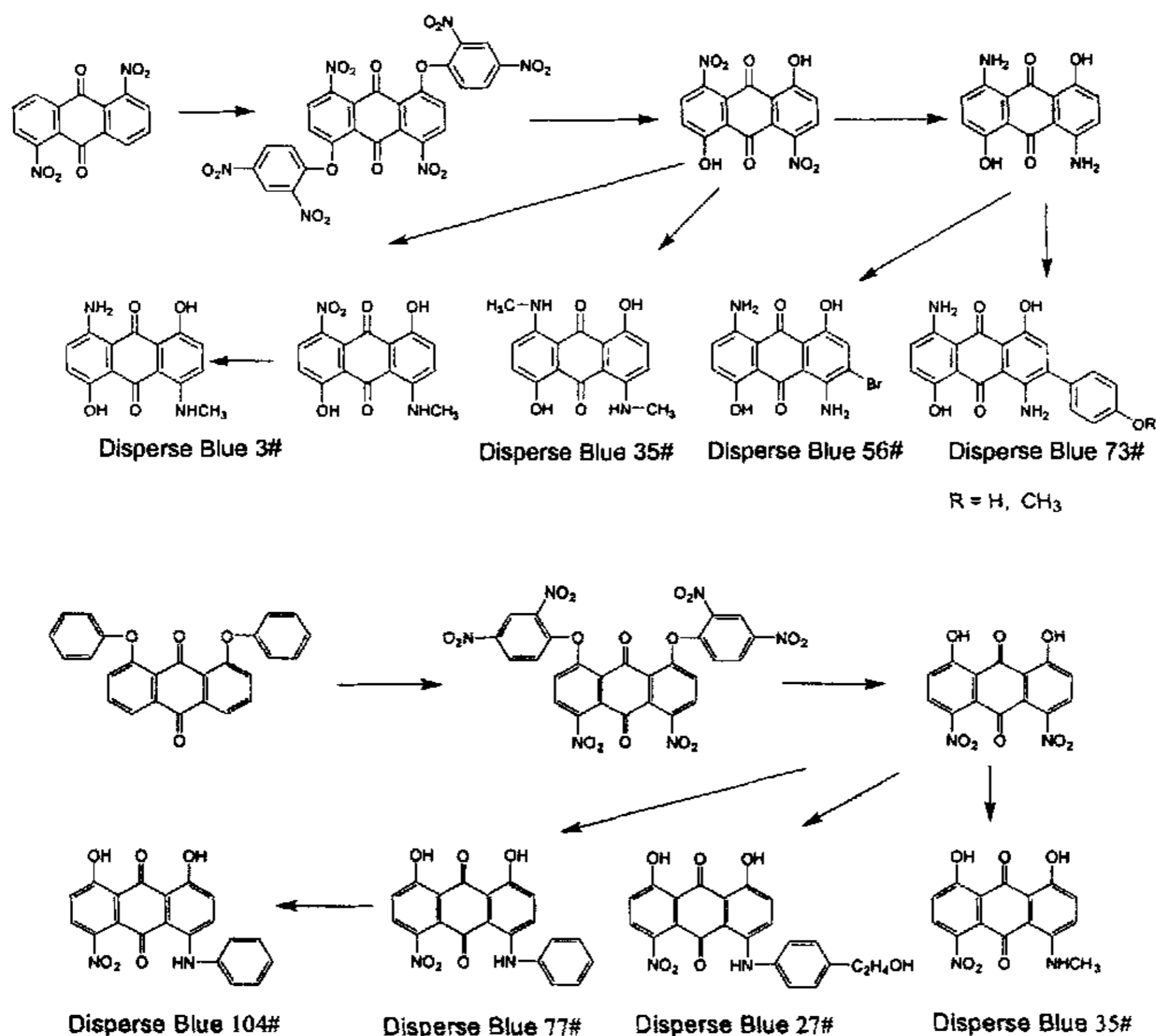
1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌与不同的醇或酚缩合, 可得一系列鲜艳分散红色染料, 其中分散红 60 是现行的低温型分散染料三原色之一。



分散红 53	R= OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃
分散红 55	OC ₂ H ₄ OH
分散红 59	OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
分散红 60	OC ₆ H ₅
分散红 75	OC ₆ H ₄ Cl
分散红 92	OC ₆ H ₄ SO ₂ NHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅

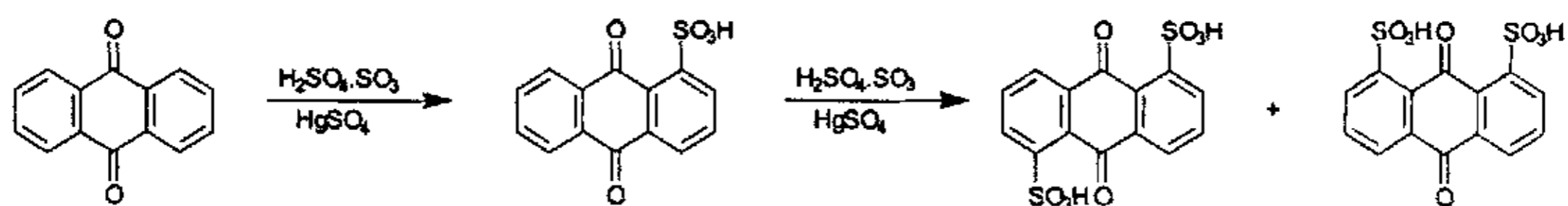
分散染料三原色中的蓝色组分分散蓝 56 (现行三原色中蓝色组分) 和分散蓝 73 (新三原色中蓝色组分) 是 1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌的衍生物。染料的质量取决于 1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌的纯度, 混合二羟基二氨基蒽醌所制得的上述分散蓝将导致色光不纯, 鲜艳度和牢度下降。

1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌则由 1,5-二硝基蒽醌制得。高纯度 1,5-二硝基蒽醌是制备高质量的 1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌的保证, 而高纯度 1,5-二硝基蒽醌生产的关键是二硝化后产物的分离。由 1,5 和 1,8 二硝基蒽醌衍生的其他染料可举例如下:

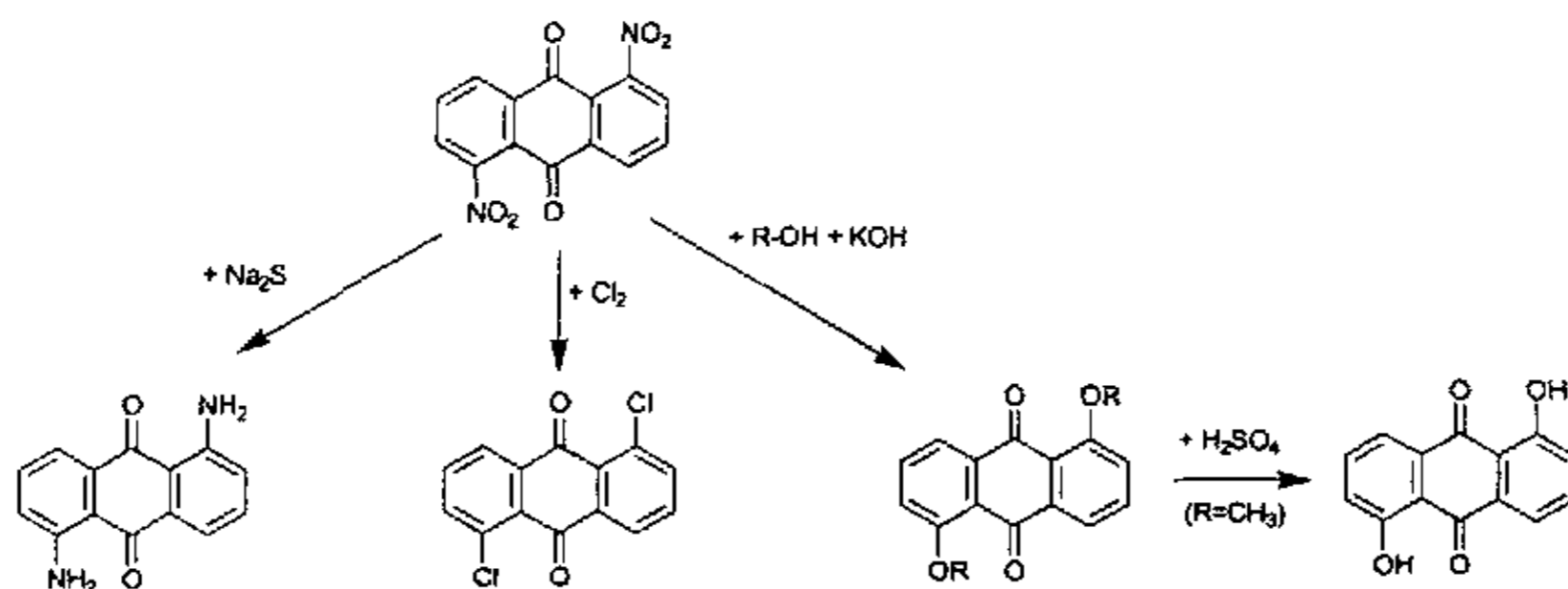


2.2 蒽醌二硝化

早期高选择性定位合成蒽醌 α -取代物的工艺一般采用蒽醌汞催化下磺化,合成蒽醌-1-磺酸或蒽醌-1,5-二磺酸和蒽醌-1,8-二磺酸,经过分离,然后再进一步转换成氨基、羟基、卤素、烷氧基或芳氧基,合成各种染料。



由于汞的毒性,汞催化下蒽醌 α 定位的工艺已被淘汰,现多采用硝化法。1-硝基蒽醌、1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌,在合成过程中,能够代替相应的蒽醌磺化物。以1,5-二硝基蒽醌为例:

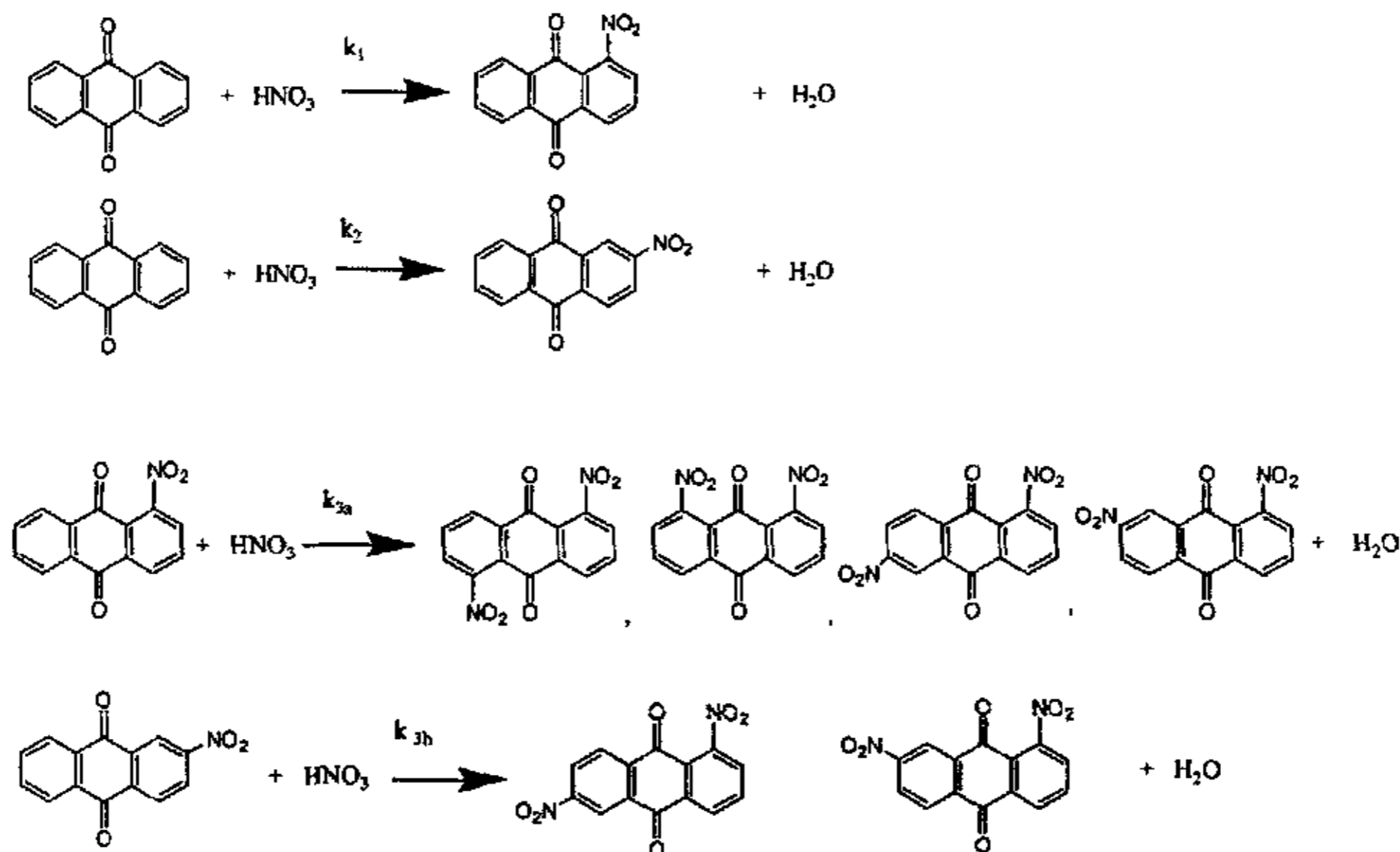


由于羰基的强吸电子效应，蒽醌 α 位和 β 位的电子云密度差被缩小，但发生亲电反应时， α 位的反应活性仍比 β 位的活性稍高，硝化时， α 位和 β 位同时发生反应。近几年国内在溶剂法硝化生产1-硝基蒽醌方面取得了很大的进展，蒽醌在二氯乙烷等惰性有机溶剂中进行硝化，不但提高了 α 位硝化选择性，同时提高了一硝化速度，降低了二硝化速度，最终使蒽醌生成1-硝基蒽醌的转化率达83-85%^[2]。

2.2.1 蒽醌二硝化方法比较

为了叙述方便，在本文中以15体、18体等术语分别依次代表1,5-二硝基蒽醌、1,8-二硝基蒽醌；16/17体代表1,6-二硝基蒽醌与1,7-二硝基蒽醌异构体之和；15组份、18组份分别代表分离出的1,5-二硝基蒽醌或1,8-二硝基蒽醌占主要成分的组份，16/17组份则代表分离出的以1,6-二硝基蒽醌和1,7-二硝基蒽醌为主要成分的组份。

F. W. Evans 用纯硝酸进行了蒽醌硝化的动力学研究，实验结果见表 2.2^[3]：



k_1 ——硝化 α 硝基蒽醌的反应速度常数，

k_2 ——硝化 β 硝基蒽醌的反应速度常数，

k_3 ——二硝化反应速度常数。 $k_3 = k_{3a} + k_{3b}$

表 2.2 用硝酸硝化蒽醌的动力学数据

Table 2.2 Dynamics Data of Anthraquinone Nitration by Nitric Acid

Temperature (°C)	HNO ₃ /AQ Wt. Ratio	H ₂ O Weight %	N ₂ O ₃ Weight %	*Relative reacting ratio	K ₁ /K ₂	K ₁ /K ₃
0	12	0	0	1	13.8	24.6
	12	3	0	0.676	13.8	24.6
	12	0	0.5	0.311	13.8	24.6
	4	0	0	0.084	13.8	24.6
50	12	0	0	61.53	8.05	15.2
	12	3	0	4.16	8.05	15.2
	12	0	0.5	19.22	8.05	15.2
	4	0	0	5.18	8.05	15.2

*Calculated results from literature

由表 2.2 数据可见:

1. 用纯硝酸硝化蒽醌, $k_1 > k_2 \gg k_3$ 。即 α 位一硝化速度大于 β 位, 二硝化速度远比一硝化慢。

2. 硝化速度随温度升高而加快, 在其他条件相同时, 50°C 下反应比 0°C 快 60 多倍。但 α 位硝化选择性随着温度升高而降低, 在试验范围内, 产物的选择性和单、双硝基物比例与硝酸浓度和配比等因素基本无关。

3. 由于体系中没有硫酸脱水, 硝酸配比降低或反应体系中存在水会大幅度降硝化反应速度。

单纯用硝酸硝化容易爆炸, 危险性大, 二硝化时常常不能进行到底, 工业生产一般不采用。在硝化时加入硫酸为脱水剂, 可加快硝化反应速度, 使二硝化进行完全。按照反应介质中硫酸和硝酸量的不同, 二硝化可分为: 硫酸介质中硝化, 硝酸介质中硝化, 混酸介质中硝化及溶剂法硝化等四种。

A 硫酸介质中硝化

将蒽醌溶在硫酸中, 滴加比理论量稍过量的硝酸进行反应, 最后在 80°C 以上完成反应^[4,5], 硝化产物可用浓硫酸洗涤或亚硫酸钠处理 (工业上简称亚处) 的方法除去 β 位异构体, 得到混合的 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌。例如蒽醌: 硝酸: 硫酸摩尔比为 1: 3: 20, 室温加料, 90°C 下硝化, 此法优点是硝酸用量少, 硫酸过量多, 生产比较安全, 废酸易于回收再利用, 但生成的是二硝基蒽醌混合物不能从反应物中直接将 1,5 和 1,8 体分离开来, 国内部分厂家采用这种方法用二硝基蒽醌混合物生产分散蓝 56^[6]。

B 硝酸介质中硝化

正如前面动力学研究结果所指出的,在单纯硝酸介质中,进行蒽醌二硝化由于水的生成,反应速度降低,二硝化难以进行到底。此处所谓硝酸介质硝化是以硝酸同时作为反应介质和硝化剂,但也加少量硫酸或发烟硫酸作脱水剂,再加入蒽醌进行硝化^[7,8]。如:蒽醌:硝酸:硫酸摩尔比为1:16.3:1.5,40℃加料,反应5h,到终点后倒入冰水析出二硝基蒽醌,含1,5(1,8)-二硝基蒽醌87.7%。此法硝化后可以直接过滤,再用98%的硝酸打浆或洗涤,可得纯度较高的1,5-二硝基蒽醌;也可以全稀释后,用亚硫酸钠处理除去β位异构体^[9,6]。瑞士专利报道,按蒽醌:硝酸:硫酸摩尔比为1:19.4:1.24在55-57℃反应5h,于45℃过滤可得粗收率为42.6%的1,5-二硝基蒽醌,母液加热至55℃,再加5.13摩尔62%的硝酸,于25℃过滤可得粗收率为30.7%的1,8-二硝基蒽醌。二硝基产物的纯度未见报道。显而易见,此法的优点是将分离和合成联合起来考虑,直接可分别得到1,5和1,8-二硝基蒽醌粗品。废液中的硝酸可以通过蒸馏回收^[10,11]。

C 混酸介质硝化

硫酸介质硝化,α位硝化的选择性很低,而硝酸介质硝化,没有硫酸作为缓冲介质,安全性差。混酸介质硝化则兼顾了选择性和安全性。例如按蒽醌:硝酸:硫酸摩尔比为1:11.33:3.55,控制在25℃以下加料,再在30-35℃反应2小时,稀释至大量冰水中,过滤,水洗至中性。产品中1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌大于82%^[6]。但这种小配比的混酸反应后,不能直接进行1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌的分离,只能先将所有的硝基蒽醌全部稀释出来。国内生产分散蓝56多数采用此法,产品1,5(1,8)-二硝基蒽醌混合物直接用于生产分散蓝56。其染料的色光、牢度都不够理想。

日本三菱化成公司发表了一系列大配比混酸介质硝化的专利^[12~18],专利记载其硝酸与蒽醌的摩尔比x和混酸中硝酸的重量百分数y%应同时符合下面三式要求:

$$y < (230-2x); \quad 50 > y > 75; \quad y > (110-2x)$$

在上述介质中硝化后的反应物,控制一定条件处理,可以分离得到1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌。例如208份蒽醌于20℃、2h加至4107份98%硝酸和2713份98%硫酸的混酸中(蒽醌:硝酸:硫酸摩尔比约为1:64:27;x=64,y=60.2),加完后,慢慢升温至90℃搅拌5h,40℃过滤得90.6份1,5-二硝基蒽醌(收率30.4%),其中1.5体含量95.9%,含1.8体3.7%,β位异构体0.4%。产物分离的关键是在0~40℃硝化后,将反应物在50~90℃搅拌,使1,5-二硝基蒽醌结晶增大,含量提高,过滤后可得含量90%以上的1,5-二硝基蒽醌。如果

不进行高温搅拌处理，15 组份含量只有 77%。母液在稀释或蒸出硝酸析出后，可以部分循环套用。

D 溶剂法硝化

溶剂法硝化的特点是废酸少，有机溶剂可回收。一般在二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、硝基甲烷、2,4-二硝基氯苯等对硝化惰性的溶剂中，用硝酸比为 5 左右的硝酸硝化，但反应中仍需加少量发烟硫酸作脱水剂^[19~21]。例如：250g 蒽醌于 0℃加入 400ml 二氯甲烷中，向悬浮物中加入 180ml 98%硝酸，再加入 141ml 20%的发烟硫酸（蒽醌：硝酸：硫酸摩尔比约为 1：3.73：2.28），于 0℃反应 3h，54℃反应 10h，倒入 1000ml 水中，水蒸气蒸馏出二氯甲烷，过滤得 375g 二硝基蒽醌，其中含 15 体 40%，含 18 体 37%^[19]。由于在有机溶剂中各种二硝基蒽醌的溶解度都很小，反应产物只能得到混合的二硝基蒽醌，如欲得到相对含量较高的某种异构体，需将粗品另行精制。因为要使用有机溶剂，故价格较贵，工艺较为复杂。

总的说来，工业上进行蒽醌的二硝化，硫酸介质硝化收率低；硝酸介质硝化安全性低；溶剂法硝化虽然酸用量少，但多用一种溶剂，需要回收和防爆，相比之下，混酸介质硝化工业化可行性较好，其缺点是废酸处理难度较大。如果要在硝化过程中分离 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌，就应采用大配比的混酸介质或硝酸介质硝化。各种硝化方法对比见表 2.3。

表 2.3 各种蒽醌二硝化方法的比较

Table 2.3 Comparison of the Dinitration Methods of Anthraquinone

Medium of Nitration		α Ratio	Safety	Waste Acid	Isomer Separation	Invest of Equipments	Advantage
Sulfonic Acid		Low	High	Low	Unable	Small	Safe, waste acid can be treated easily
Nitric Acid		High	Low	Low, when liquor recycled	Enable	Large	Can Separate isomer
Mixed Acid	Small Ratio	High	Highest	Low	Unable	Small	Process is simple
	Large Ratio	High	High	Low, when liquor recycled	Enable	Large	Can separate isomer and to be safe
Organic Solvent		High	Low	Lowest	Unable	Middle	Lowest waste acid

综上所述，如果不分离 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌，小配比混酸介质是可行的硝化方法，如果要分离 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌，大配比混酸介质硝化最可行，但必须综合利用废酸。

2.2.2 二硝化异构体的分离

由于羰基的吸电子效应，蒽醌的 α 、 β 位电子云密度较接近，在 α 位硝化时不可避免有 β 位异构体产生。蒽醌二硝化后的异构体组成一般是：1,5-二硝基蒽醌占38~42%，1,8-二硝基蒽醌占35~38%，1,6-二硝基蒽醌和1,7-二硝基蒽醌18~25%，蒽醌和1-硝基蒽醌及 β 、 β' 取代的2,6和2,7-二硝基蒽醌小于3%，还有约3~5%的蒽醌被硝酸氧化分解。为得到高质量的1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌，必须进行异构体分离。但在很长时间内，国内关于二硝基蒽醌的分离技术，始终未得到解决，成为生产高质量分散染料的瓶颈。

2.2.2.1 1,6-二硝基蒽醌和1,7-二硝基蒽醌的除去

1,6-二硝基蒽醌和1,7-二硝基蒽醌在整个二硝基蒽醌中含量约占18-20%，如不除去，将对染料产品质量产生严重的影响。16/17体的去除一般有以下三种方法：

A 酸溶法

1,6(1,7)-二硝基蒽醌比1,5(1,8)-二硝基蒽醌在硫酸或硝酸介质中的溶解度要大得多，利用这个特性，在硝化后调整混酸的浓度和温度，令1,5(1,8)-二硝基蒽醌析出，过滤，可将 β 位异构体留在滤液中。这种方法可将 β 位异构体分离结合在硝化工艺过程中除去；但需要特殊的密闭过滤设备。按照硝化方法的不同，采用不同的酸处理：

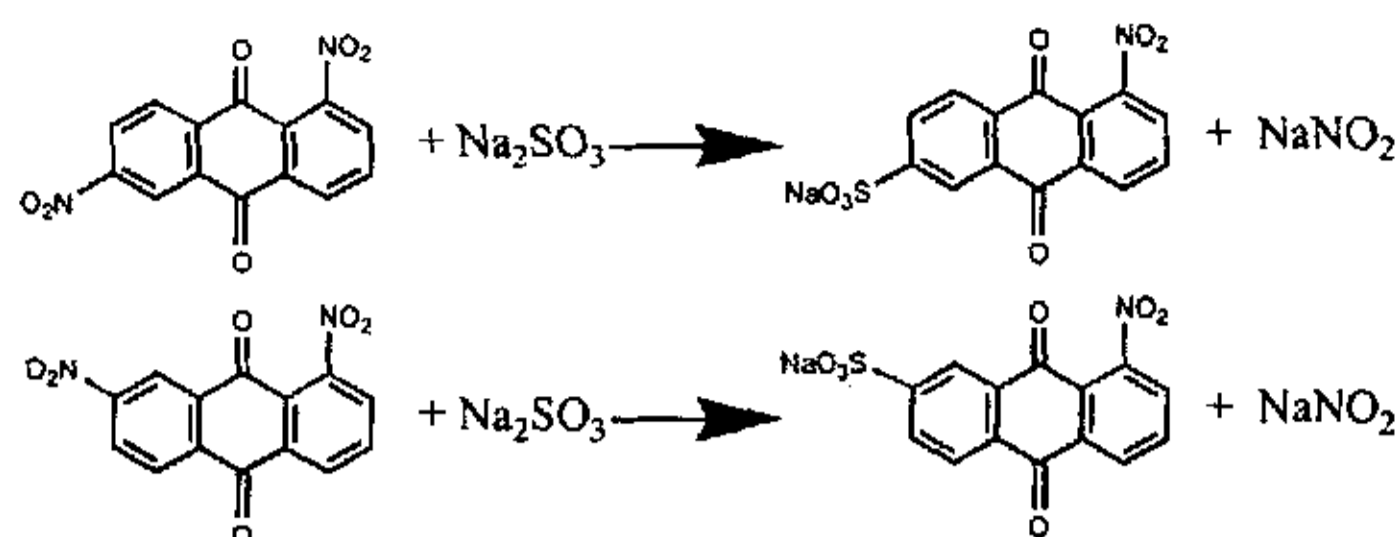
a. 在硫酸介质硝化后，可直接过滤，再用100%的硫酸洗涤滤饼，除去滤饼中残留的16/17体。

b. 在硝酸介质硝化后，先将硝酸浓度调整到80-90%，再过滤^[9]。16/17体溶解在母液被除去，留下的是15体和18体的混合物。

c. 对于大配比混酸硝化，按三菱化成的专利，蒸出部分硝酸后，再过滤除去 β 位异构体。

B 亚硫酸钠处理法

亚硫酸钠处理法是基于蒽醌环上硝基的强吸电性，与硝基相连的碳原子电子云密度很低，可被亚硫酸钠亲核取代成磺酸钠，而 α 位电子云密度相对较高， β 位硝基蒽醌的磺代反应速度比 α 位硝基蒽醌要快得多，混合的二硝基蒽醌与亚硫酸钠一起煮沸，蒽醌的 β 位硝基优先转换成 β 位磺酸钠。 β 位磺酸盐可溶于水，通过过滤除去。1,6-二硝基蒽醌和1,7-二硝基蒽醌与亚硫酸钠反应亲核置换反应的反应式如下：



1,5-二硝基蒽醌和1,8-二硝基蒽醌基本上不与亚硫酸钠反应。目前国内生产分散蓝56大多采用这种方法，蒽醌二硝化物经亚硫酸钠处理后的数据如表2.4所示^[6]。

表 2.4 亚硫酸钠处理二硝基蒽醌的组成变化

Table 2.4 Composition of Dinitroanthraquinone after Treatment with Sodium Sulfite

	15 Isomer	18 Isomer	16/17 Isomer
Before treatment	38-42%	33-37%	16-17%
After treatment	44-46%	46-50%	4%

C 有机溶剂法

利用二硝基蒽醌的各种异构体在有机溶剂中的溶解度差别，来分离异构体。用于除去β位异构体的溶剂有苯二甲酸酯类、乙酸酯类衍生物^[22,23]。一般16体和17体的溶解度大于18体，18体的溶解度大于15体。除去β位异构体的工艺大多与溶剂法分离15体和18体的（见2.2.2.2）结合使用。例如：组成为含15体41.7份、18体37.8份、16/17体17.5份、1-硝基蒽醌及26/27体3份的二硝化的混合物，用苯二甲酸二壬酯在180℃处理2h，170℃处理30min，170℃保温过滤，可得含15体51.8%、18体45.1%的二硝基蒽醌产品86.1份。

D 硝化过程中分离

对于大配比混酸介质硝化和大配比硝酸介质硝化，可以通过调节酸度、酸量及温度使15体、18体和16/17体分阶段析出。这种方法实际上是把合成和分离综合起来考虑，分别析出异构体。至于采用哪种方法，必须根据硝化工艺、15体和18体的分离方式、设备要求和“三废”处理的要求等多方面来选择。以上四种除去16/17体的方法对比见下表2.5。

表 2.5 除去 16/17 体方法的比较

Table 2.5 Method Comparison in Separating of 16/17-isomer

Method of separation	Acid washing	Sulfite salt treatment	Solvent	Separating in nitration process
Cost	Lower	Low	High	Low
Process	Simpler	Simple	Complicated	Combined with nitration
Equipment	Difficult with acid filter	Simple	Large mount	Difficult with acid filter
Waste	A little	Much	Little	little

2.2.2.2 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌的分离

15 体和 18 体这两种异构体的分离是蒽醌二硝化系统的核心，得到纯度相对较高的两种分离的异构体，也是当今的重点研究项目。分离的方法可分为如下几类：

A 在硝化过程中分离

采用大配比硝酸介质硝化和大配比混酸介质硝化时，硝化后直接过滤可得 15 组份，析出 18 组份的方法有：

稀释法：析出 15 组份后的母液，稀释至总酸度 80-90%，可将 18 组份析出，过滤。16/17 体溶于母液^[9]。这种方法由于母液中 16/17 体富集，不利于母液套用。

蒸出硝酸法：15 组份析出后的母液，蒸出部分硝酸，可析出 18 组份，过滤后 16/17 体随母液排出^[24]。但此方法工艺过程比较难控制。

B 硝酸打浆洗涤法

由于 15 体在硝酸中的溶解度小，而 18 体及其他异构体在硝酸中的溶解度较大，对于硫酸介质硝化和小配比硝酸介质硝化，硝化后直接过滤，再用发烟硝酸洗涤或打浆洗涤，可得到比较纯的 1,5-二硝基蒽醌^[25,26,7]。例如：

在 255 份 98%硝酸和 2150 份 98%的硫酸组成的混酸中，于 80℃3h 内加入 208 份蒽醌，于 20℃过滤，得到 212 份二硝基蒽醌，其中含 15 体 39.9%、18 体 35.2%、其他异构体 25%。将此滤饼用 1325 份 95%的硝酸于 50℃打浆 3h，过滤得到 84.4 份含量为 92.5%的 1,5-二硝基蒽醌。

C 有机溶剂法

在常温下二硝基蒽醌在大部分有机溶剂中的溶解度很小，只有高沸点有机溶剂，在高温下利用各异构体的溶解度差别进行分离。一般是 15 体的溶解度小于 18 体，18 体溶解度小于其他异构体，这方面的专利较多。

德国拜尔公司采用了硝基苯或邻硝基甲苯作溶剂, 于 210°C 使粗二硝基蒽醌全溶, 于 150°C 析出 15 组份, 收率 39.5%, 含量 93.5%, 于 30°C 析出 18 组份, 收率 38.5%, 含量 82.5%^[27]。专利还报道了用二甲基亚砜和 1-氯萘制纯度较高的 1,8-二硝基蒽醌(含量大于 98%)的方法^[28,29]。

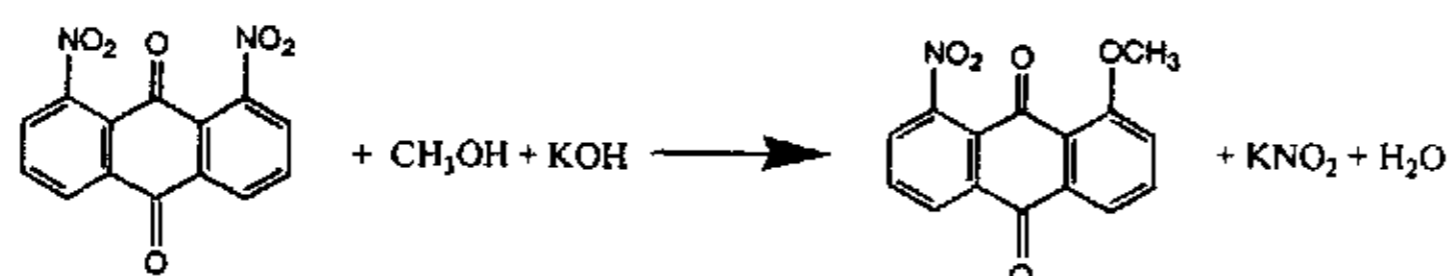
日本三菱化成公司发表了多篇溶剂分离的专利, 如用环己酮、乙腈作溶剂分离二硝基蒽醌, 15 组份收率 39.6%, 含量 95%, 18 组份收率 20.1%, 含量 98%^[30]; 用硝基苯分离可制得纯度较高 1,5-二硝基蒽醌, 收率 23.3%, 含量 95.3%^[31], 也可用苯酚、吡啶酮等作溶剂分离二硝基蒽醌^[32]。

法国的吉纳-库尔曼公司用苯双羧酸或双磷酸的 C₁-C₄ 的单酯或双酯作溶剂来分离二硝基蒽醌, 如用邻苯二甲酸单甲酯为溶剂, 可得到含量为 92.3% 的 1,5-二硝基蒽醌^[33]。

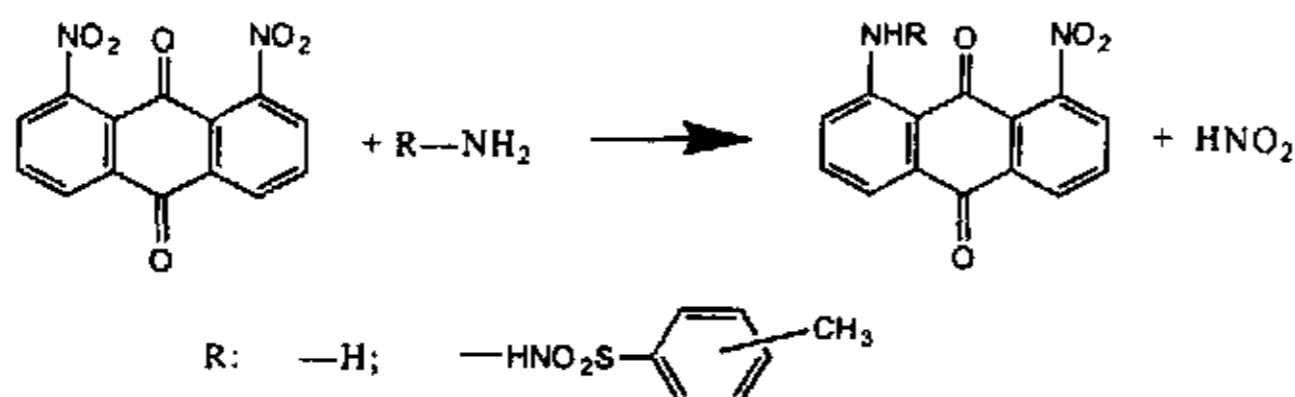
德国 BASF 公司用 N-甲基吡咯烷酮, 或者二甲苯、乙酸等混合溶剂处理二硝基蒽醌, 15 组份的含量可达 93%^[34,35]。还报道了用氯乙酸、硝基苯、乙二醇单甲醚分离二硝基蒽醌的方法^[36], 以及用 DMF、DMSO 加水合肼处理二硝基蒽醌的方法^[37]。

D 化学衍生法

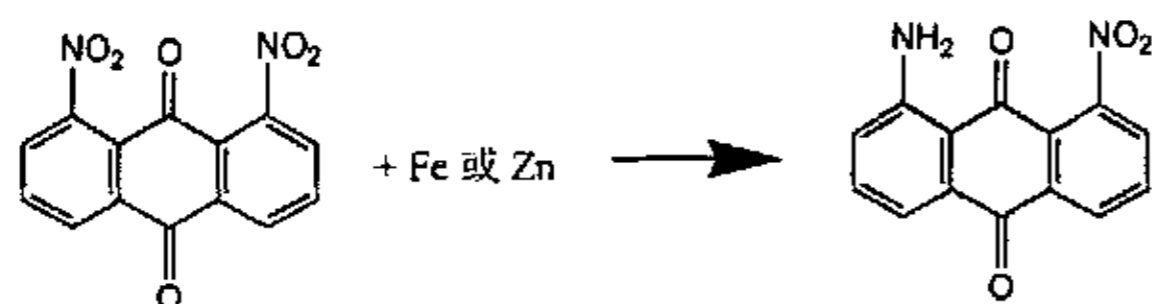
1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌上的硝基的化学活泼性有一定差别, 18 体活泼性相对较高, 15 体活泼性低。日本化药公司用单甲氧基化方法使 1,8-二硝基蒽醌转化成 1-硝基-8-甲氧基蒽醌, 而 1,5-二硝基蒽醌在上述甲氧基化处理时反应量很少, 反应后用有机溶剂处理, 1-硝基-8-甲氧基蒽醌易溶于溶剂而除去, 可得到含量为 94% 的 1,5-二硝基蒽醌^[38]。



日本化药公司还用氨、甲基苯磺酰胺部分取代硝基方法, 得到含量为 95% 的 1,5-二硝基蒽醌^[39]。



也可用铁粉或锌粉部分还原二硝基蒽醌, 再用溶剂处理制得高纯度的 1,5-二硝基蒽醌^[40], 其中 1,8-二硝基蒽醌发生如下反应, 而 1,5-二硝基蒽醌反应量很少。



由于化学法使 1,8-二硝基蒽醌已转化为其衍生物,不能得到 1,8-二硝基蒽醌。

以上个分离方法的对比见表 2.6, 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌的分离方法的选择,主要是由所需的目的产物和硝化工艺决定。如果用大配比的混酸介质或硝酸介质硝化工艺,理所当然采用硝化过程中分离的方法,而其它硝化工艺可以采用溶剂法及酸溶法,化学处理法因得不到 1,8-二硝基蒽醌,而没有多少实用价值。

表 2.6 1,5(1,8)-二硝基蒽醌分离方法的比较

Table 2.6 Method Comparison of Separating 1,5(1,8)-Isomer

Method of separation	Acid washing	Separating in nitration process		Organic solvent	Chemical treatment
		By diluting	By distilling nitric acid		
Separating degree	Low content of 18 isomer	High contents of both 15 and 18 isomer	High contents of both 15 and 18 isomer	Low content of 18 isomer	Can not get 18 isomer
Treatment of mother liquor	Distill nitric acid	Difficult to re-use the mother liquor	Major part of mother liquor can be used directly	Distill the organic solvent	
Advantage	Less equipments and simple process	Simple process	Mother liquor can be recycled	The solvent will not rust the equipments	
Disadvantage	Pure nitric acid will rust stainless steel	Can not re-use the mother liquor	Difficult to control the amount of distilled nitric acid	High cost and low quality of 18 isomer	

2.2.3 母液的利用处理

评价一种工艺路线是否可行,环境效益是主要指标之一。

对于大配比混酸硝化,由于硫酸和硝酸用量很大,除去 15 组份和 18 组份的母液,其总量的 50-80%可套用于下一批硝化,未套用的母液通过蒸馏回收硝酸,余下的加水稀释、脱硝、过滤得到主要含 16 体和 17 体的副产物,过滤的母液为废硫酸,可浓缩处理^[41]。国内目前生产分散蓝 56 所普遍采用的硫酸介质或小硝酸比混酸介质硝化,硝化后直接冰析,不回收利用母液的工艺路线,虽然工艺简单,成本较低,但产品质量差;大量的废酸排出,造成环境污染,从环境保护和资源的利用角度来看是不可行的。

2.2.4 硝化过滤设备

1,5-二硝基萘醌和 1,8-二硝基萘醌的分离方法是整个工艺的核心和难点,硝化过程分离方法和酸溶法都过滤硝酸或混酸,硝酸具有强腐蚀性和挥发性,对人体危害极大,要求过滤设备密封,并用特别耐腐蚀的过滤设备和过滤布(或过滤网);因硝基萘醌在常温下在各种有机溶剂中溶解度都很小,溶剂法必须用高沸点有机溶剂在高温下过滤,并用溶剂洗涤,这些溶剂大多数对人体有强的毒性,高温下挥发很强,要求过滤设备密封性好,高温过滤,过滤速度快,而且要求洗涤均匀,母液残留少。目前工业上普遍使用的压滤机、吸滤槽、管式过滤器都不适用。因此,可以说,1,5-二硝基萘醌和 1,8-二硝基萘醌的分离的难点是过滤设备。

日本三菱化成公司在分离 1,5-二硝基萘醌和 1,8-二硝基萘醌时采用的是“MA 过滤器”。我国汉中飞机制造公司也研究过类似的密闭加压过滤器。“MA 过滤器”是一台高度自动化的全密闭设备,能进行浆状物自动进料、带压保温过滤、滤饼压实、喷淋洗涤、带升降搅拌的打浆洗涤、滤饼压榨、滤饼自动卸料,其结构见图 2.1。

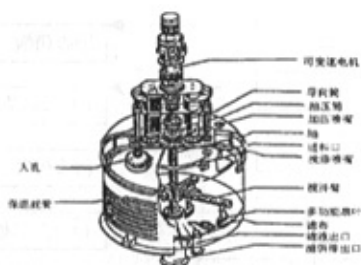


图 2.1 MA 过滤器

Fig. 2.1 MA Filter

三菱化成公司还设计了多功能扇叶,反转时进行展延、压榨,正转时卸料,见图 2.2:



图 2.2 多功能扇叶

Fig. 2.2 Multi-functional Stirrer of MA Filter

2.2.5 硝化-分离系统工程

从上述各节的分步论述可以发现, 葱醌二硝化、分离异构体及母液处理实际上是一个互相有机关联的系统工程^[43,44]。日本三菱化成公司采用大配混酸硝化工艺, 加热悬浮使 15 体形成结晶, 过滤分离出 15 组份, 蒸馏一部分硝酸后, 18 体结晶析出, 过滤分离 18 组份, 再蒸馏出大部分硝酸后, 过滤除去 16/17 组份, 其母液大部分套回下批继续硝化, 其余的废酸蒸净硝酸后, 剩下废硫酸再作其它处理。其工艺流程如下:

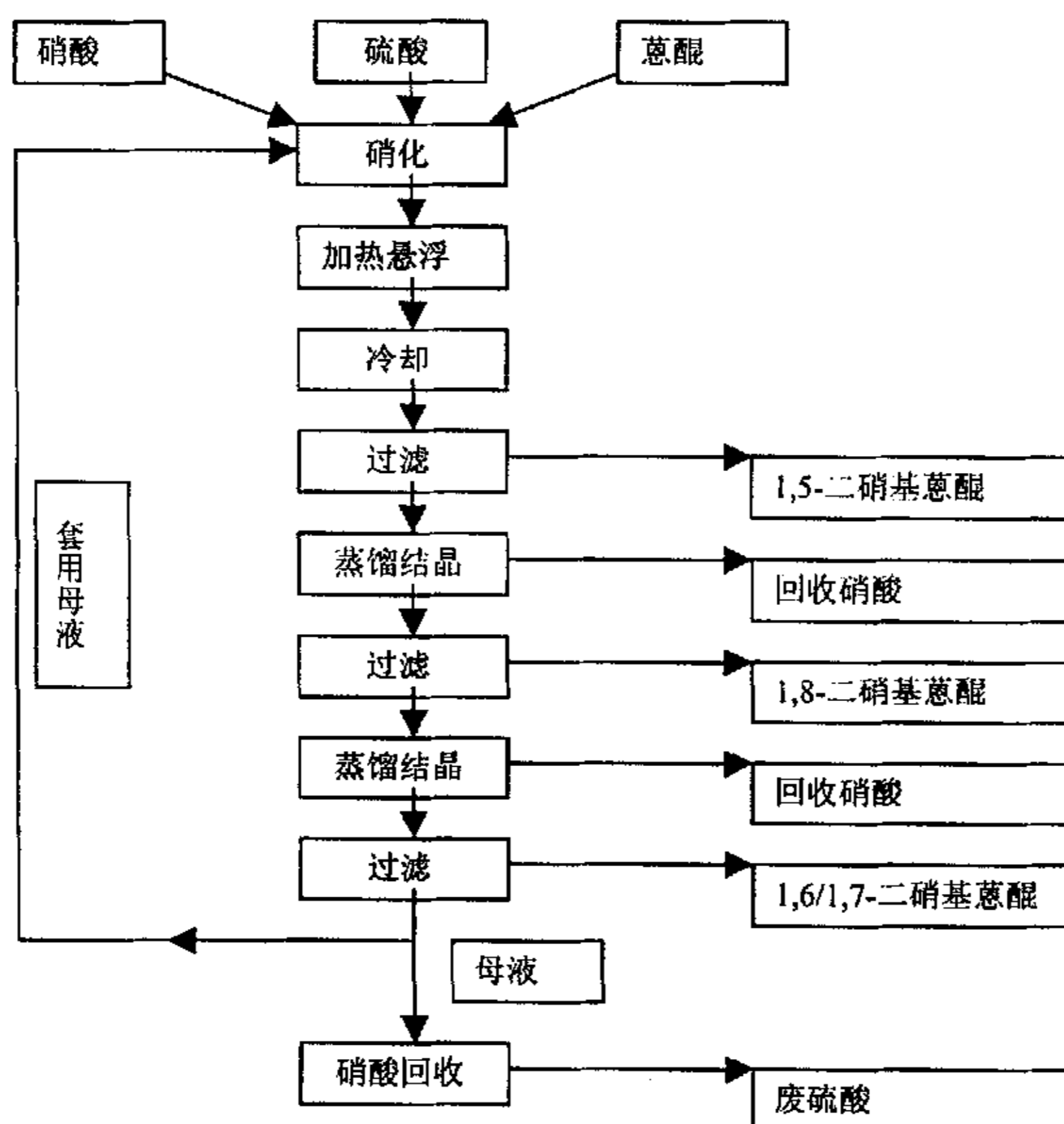


图 2.3 三菱化成萘醌二硝化及分离系统

Fig. 2.3 Nitration and Isomer-separation System of Mitsubishi Co.

但上述系统存在下面一些问题难以解决:

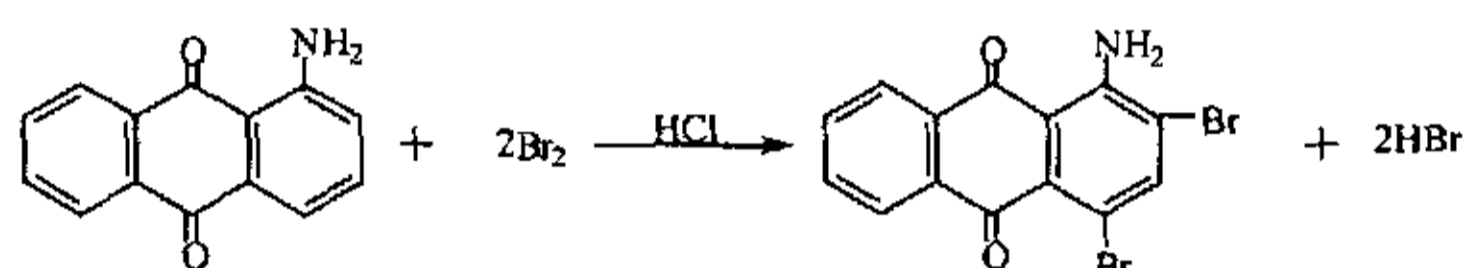
- A. 过滤设备复杂, 国内的现状, 难以实现工业化。
- B. 工艺很复杂, 工艺控制也很复杂, 有三步硝酸蒸馏, 必须精确控制蒸出的硝酸量, 才能达到高效分离。
- C. 分离的产品质量不高, 据有关资料报道, 1,5-二硝基萘醌含量在 90% 以上, 1,8-二硝基萘醌含量只大于 80%。

2.3 2位取代的1-氨基-4-羟基蒽醌衍生物

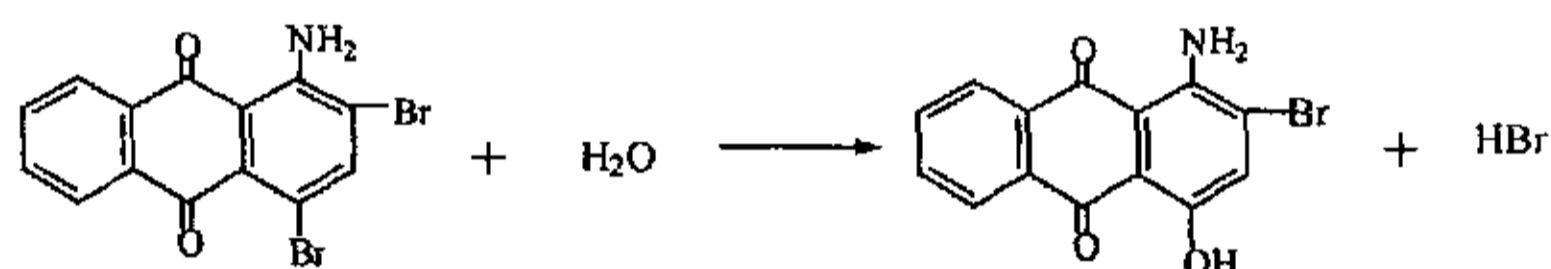
在2-位烷(芳)氧基取代的1-氨基-4-羟基蒽醌的染料制备过程中,一般以2-位卤素原子取代的1-氨基-4-羟基蒽醌为中间体,与醇或酚类衍生物反应合成。常用的卤素有溴素或氯气。

当选用溴素时,反应中间体1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌即为分散紫17,也是同时分散染料的重要中间体之一。如直接作为分散染料使用,其升华牢度及耐洗牢度差,只能用作烟雾剂。

关于1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌的合成,传统的BIOS记载^[45]的工艺是从1-氨基蒽醌开始,经过双溴化、水解两步反应制得。首先1-氨基蒽醌在盐酸的存在下用过量的溴素进行溴化:

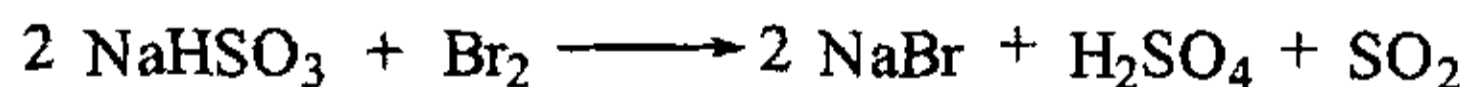


得到的1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌经析出,过滤,水洗,干燥后,再在浓硫酸中水解制得1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌:



两步反应总产率在88%左右。

由方程式可以看出,1-氨基蒽醌双溴化理论上需要消耗2摩尔比的溴素,同时产生2摩尔的溴化氢。直接的水解工艺又将氨基对位的溴水解,以引入羟基。因而实质上,只有1摩尔溴在反应中只起到了过渡作用,原子收率低。且在反应中,需要使用过量的溴素以保证1-氨基蒽醌的完全双溴化,且在反应结束时,还需要破坏掉过量的溴素,工业上常用亚硫酸氢钠来除去反应物料中剩余的溴素,处理过程中放出的SO₂气体对环境污染严重^[46]。



鉴于目前溴素资源比较短缺,价格又比较高,因此也有许多采用氯化工艺代替溴化工艺的报道,利用廉价的氯气或其他氯化剂进行氯化,再由氯基转化为其它基团。常有的1-氨基蒽醌氯化方法分为水相及有机相中进行两种。在水相中进行时,由于1-氨基蒽醌不溶于水,所以反应中往往要加入扩散剂(如扩散剂NNO)以使1-氨基蒽醌高度分散。为了提高产品纯度和收率,有时还添加少量有机溶剂(如氯苯)和催化剂(如碘)等^[47],以提高反应体系分散性能和

加速反应。当反应在有机相中进行时，常用硝基苯为溶剂，氯化剂有氯气或氯化亚砷^[48]。有各种氯化法制得的 1-氨基-2,4-二氯蒽醌再按一般常用的方法水解，生成 1-氨基-2-氯-4-羟基蒽醌。

尽管氯化剂相对于溴素要便宜许多，但生产工艺相对复杂，且收率大大降低，仅双氯化一步，产率就只有 78%到 80%左右，再加上溴原子在参与水解这一亲核取代反应时，其离去性能好于氯原子，所以目前大多数厂家仍采用溴化过程来制备 β 位取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌，并进而合成后续染料。

综上所述，在溴资源日益紧张的今天，寻找到一条新工艺，以节约溴素用量，降低环境污染，从经济及社会效益上来说都有较大的意义。

1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌的合成工艺主要有两类。一类是双溴化-水解两浴法^[45]。此法的特点是在稀酸介质中双溴化结束后要分离双溴化物，然后在水解釜中于浓硫酸介质中催化水解制得。两浴法除了在稀酸介质外，还有在有机溶剂中进行双溴化。如 ICI 公司在硝基苯中用溴-甲醇体系溴化^[49]；日本专利在氯苯或邻二氯苯中溴化^[50]等。选用的有机溶剂必须要对溴化呈惰性，与在水相中进行的反应相比，溶剂法物料的接触更加充分，这样可以提高双溴化物的纯度，达到 99%以上。

另一类方法是溴化-水解一浴法。1-氨基蒽醌的溴化和水解在同一个反应釜中进行，中间产物 1-氨基-2,4-二溴蒽醌不用离析与分离，只需在溴化结束时，适当调整介质浓度即可进行水解。此工艺中，硫酸是首选的溶剂。它对原料 1-氨基蒽醌、中间产物 1-氨基-2-蒽醌和 1-氨基-2,4-二溴蒽醌及产物 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌均有较好的溶解能力。

显然，一浴法具有工艺简单，操作方便的诸多优点。许多国家均发表了许多有关对此工艺改进的专利。

日本专利^[51]介绍了 1 份 1-氨基蒽醌溶于 98%的浓硫酸，加入 3.5 份溴素，60℃溴化 10~12h，直至双溴化终点时，再加入 98%的浓硫酸进行水解制得 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌。

由于 1-氨基蒽醌在浓硫酸中的溴化终点不易到达，且常伴有 1-氨基-4-溴蒽醌杂质生成，所以日本住友公司提出了在浓硫酸介质中加入脂肪族单羧酸或双羧酸的溴化工艺，以得到高纯度、高收率的 1-氨基-2,4-二溴蒽醌^[52]。我国四川染料厂采用此法，在溴化体系中加入冰醋酸来提高双溴化物的纯度。

一浴法在溴化之后不分离，溴化水解均在浓硫酸的同一介质中进行，所以溴化及水解两过程硫酸浓度的调节相当重要。如前所述，大多用发烟硫酸来调节溴化后水解所需的硫酸浓度^[53]。

德国巴斯夫公司及美国、印度等国都有类似的专利。现将各专利工艺条件

比较列于表 2.7。

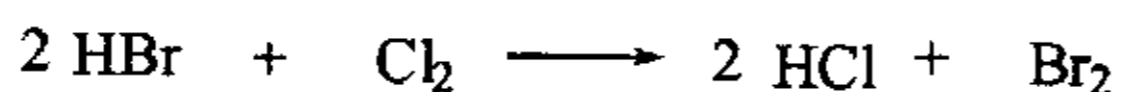
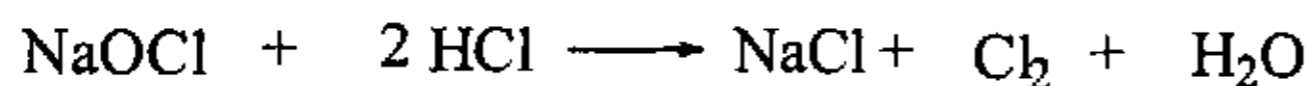
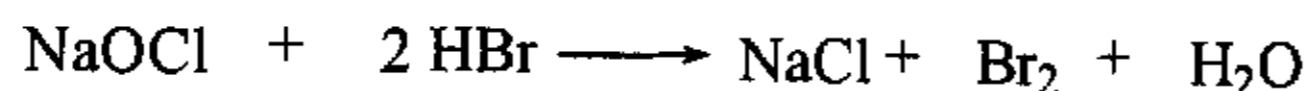
表 2.7 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌合成工艺比较

Table 2.7 The Comparison of Synthetic Technique of
1-Amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone

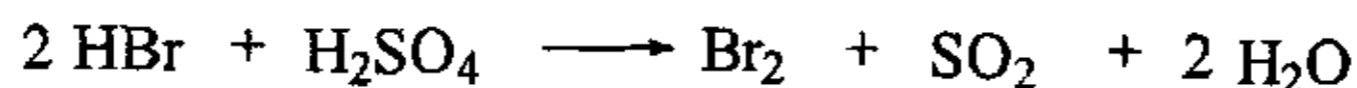
	Two-pot Method	One-pot Method			
		A ^[51]	B ^[54]	C ^[55]	D ^[53]
Quantity of bromine used*	1.15	4.8	2.4~2.8	1.5~1.8	2.1
Sulfonic acid concentration of bromination	——	98%	50~85%	98%	75~85%
Quantity of boric acid used	2.04	1.80	2.10	1.94	2.41
Sulfonic acid concentration of hydrolysis	101.1%	98%	96%	102%	90%
Temperature of bromination **	25~50~70~80℃	60℃	110℃	80℃	110℃
Temperature of hydrolysis**	120℃	80~100~130℃	130℃	120℃	130℃
Yield	88%	93%	94%	90.4%	91%
Purity	91%	97.7%	95~97%	92%	92%

* The mol. ratio to 1-aminoanthraquinone. ** Multi temperatures mean step-heating.

由表中数据可以明显地看出，一浴法无论在产率及产品质量方面都要优于两浴法，目前大多数厂家采用一浴法工艺，而就溴素的用量来说，两浴法要比一浴法节省，这主要是在反应中对溴素进行了循环利用。溴化反应中生成溴化氢，利用溴化氢与次氯酸钠反应不断生成溴素，继续溴化。同时次氯酸钠与反应过程中放出的溴化氢循环使用^[46]：



在一浴法中，溴素的用量也有低于理论用量的实例，主要是由于在浓硫酸介质中，利用了浓硫酸的氧化作用，使部分的溴化氢又氧化成溴素：



由此可以看出，节约溴素的关键在于溴化氢的循环利用。尽管两浴法在节约溴素方面与一浴法相比具有较大的优势，但是因其工艺较繁，产品质量及产率都不及一浴法，因而目前已基本淘汰。

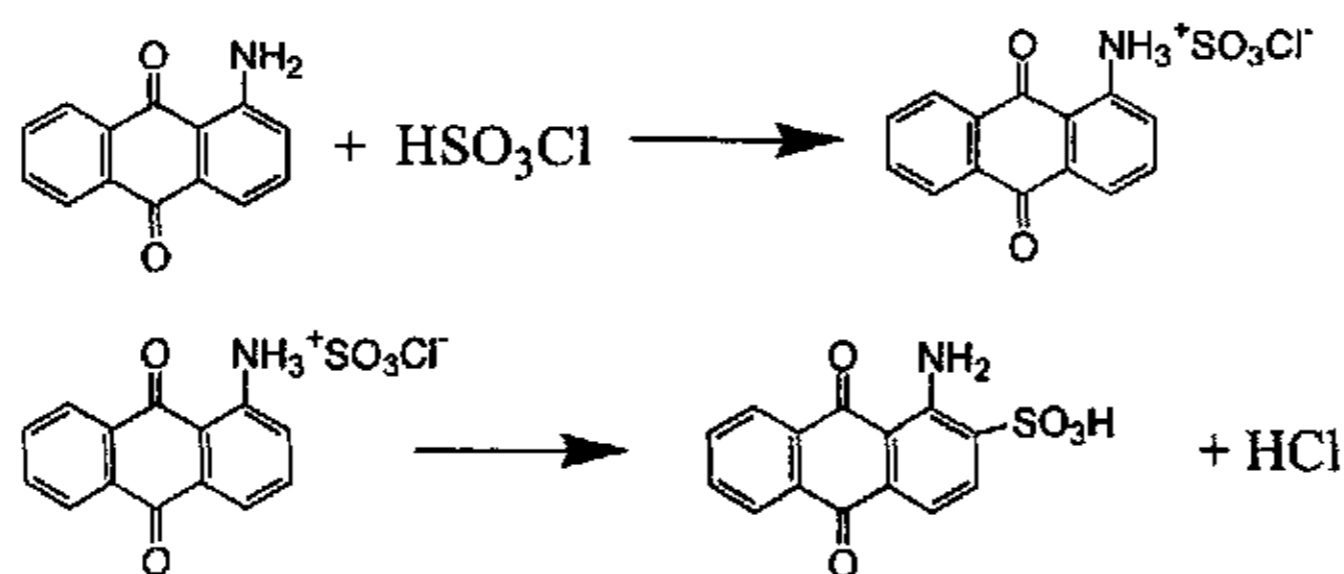
鉴于此，本论文研究了 1-氨基-2-溴蒽醌通过催化剂用量来调节溴化-水解-氧化（溴离子成溴素）速度，同步协调进行 4-位卤化水解合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌反应；并在此基础上，提出了一浴法合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌新工艺上，降低了溴素用量^[56]。

2.4 溴氨酸合成工艺

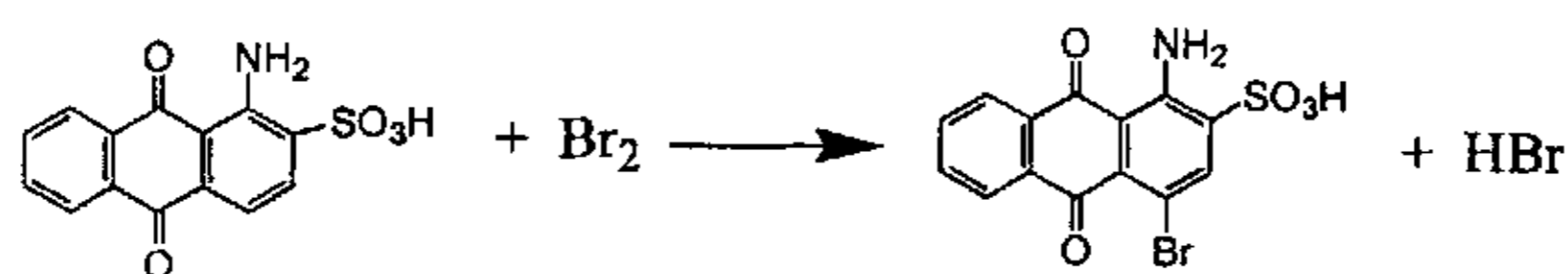
溴氨酸合成工艺按其磺化工艺划分，主要有溶剂法和发烟硫酸法两种：

2.4.1 溶剂法合成溴氨酸

溶剂法合成溴氨酸一般在惰性有机溶剂中进行。将 1-氨基蒽醌与氯磺酸或硫酸成盐，再转位生成 1-氨基蒽醌-2-磺酸。



生成的 1-氨基蒽醌-2-磺酸萃取到硫酸或水中，与溴素反应，生成溴氨酸。



磺化的磺化剂可以用氯磺酸或硫酸。

如果用氯磺酸作磺化剂，要求体系无水，转位温度一般在 120°C 左右，并脱除 HCl，溶剂可以用氯苯、邻二氯苯、硝基苯、三氯苯等。磺化收率在 95% 左右^[57-62]。

如果用硫酸作磺化剂，要求硫酸浓度为 100%，所用的溶剂必须是邻二氯苯、硝基苯等高沸点溶剂，在 180°C 左右共沸脱水才能转位^[57,58,61,62,64,65,66]。文献报道其收率也在 95% 左右，但国内的研究发现，该方法能使 1-氨基蒽醌焦化，收率并不高，没有工业化的报道。

溴化有两种方式：水介质溴化和硫酸介质溴化。

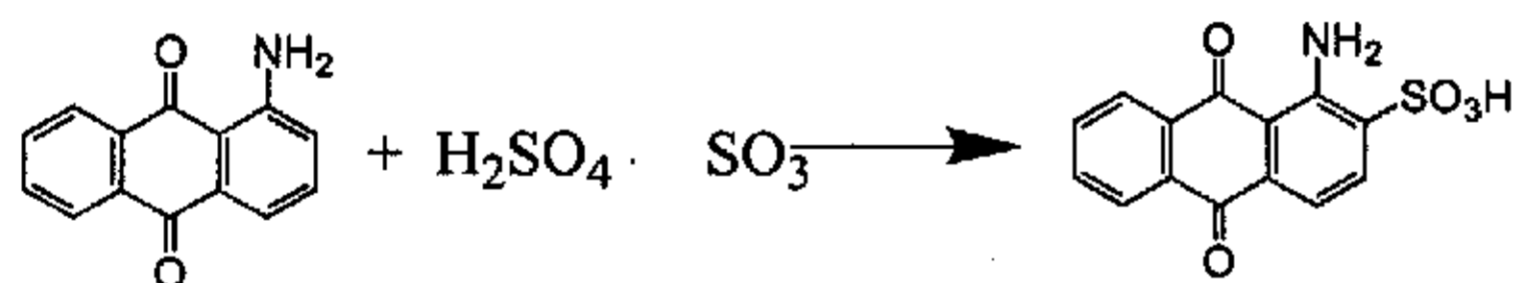
水介质溴化：磺化后将 1-氨基蒽醌-2-磺酸中和并萃取到水相，低温（0℃左右）滴加溴素，并用 NaClO 把释放的 HBr 氧化成溴素，降低溴素消耗，专利报道收率在 95% 左右^[57,58,59,61]。这种方法废水最少，但要求 1-氨基蒽醌-2-磺酸要形成很细的质点，否则，若要将 1-氨基蒽醌-2-磺酸溴化彻底，就会产生大量的 1-氨基-2-溴蒽醌和 1-氨基-2,4-二溴蒽醌，使收率降低。至今在国内还没有工业化的报道。

硫酸介质溴化：磺化后将 1-氨基蒽醌-2-磺酸萃取到 100% 的硫酸中，在 80℃ 左右溴化，这种方法收率在 95% 左右，反应容易控制，收率和质量都很稳定^[60,63,64,65,66]。国内工业大生产大多采用此法。这种方法的缺点是要多用一步硫酸，相应要产生废酸并增加一部分成本。

国内工业化大生产溴氨酸采用的方法是：用氯磺酸在邻二氯苯中磺化，硫酸介质溴化，两步总收率最高可达 85~88%，产品质量优良。

2.4.2 发烟硫酸法合成溴氨酸

发烟硫酸法合成溴氨酸是将 1-氨基蒽醌在发烟硫酸中于 120—150℃ 直接磺化，生成 1-氨基蒽醌-2-磺酸，在发烟硫酸中不需要进行分离，在一浴中进行溴化反应，可得到溴氨酸。硫酸法合成工艺又称为“一釜法”。发烟硫酸法是一条经典的合成溴氨酸路线，各大公司都有专利发表^[67-71]。



I.C.I 公司将 1-氨基蒽醌先与硫酸成盐，再经喷雾干燥烘焙脱水，转位生成的 1-氨基蒽醌-2-磺酸，也得到相应磺化物，再溴化也可制得溴氨酸^[67]。

溴化也可在水介质或硫酸介质中进行。对于发烟硫酸磺化来说，以磺化物在硫酸中不分离直接溴化较普遍。溴化剂可用碱金属溴化物或溴素。文献中记载的溴化产率一般在 86—96%。值得一提的是，西德拜耳公司近年来研究了以粗制 1-硝基蒽醌经硫化钠还原成 1-氨基蒽醌粗品（含量 75% 左右），用发烟硫酸直接磺化后，以碘为催化剂，少量消泡剂存在下于 70—90℃ 溴化制得溴氨酸，制得的溴氨酸纯度 85.1%（以游离酸计），质量与用 96% 1-氨基蒽醌制得的溴氨酸差不多，收率为 73%^[68,69,70]。

发烟硫酸法是一种经典的合成工艺，工艺简单，磺化和溴化在一浴中完成，需要的设备少，对设备的要求低，生产周期短，成本较低。国内多年一直在用这种方法生产溴氨酸。但不足的是，生成的杂质较多，收率相对较低，所有专

利报道总收率最高只有 83%，“三废”量较大。国内的工业化生产，虽经过多年的改进，总收率目前只有 75%，即使反复精制尚未达到溶剂法的水平。

上述两条工艺各有优缺点。相比之下溶剂法的优点是副反应少，收率高（可达 88%），产品容易精制，质量好，“三废”少，但需用有机溶剂，过程复杂，溶剂回收率低，所以成本比较高。硫酸法的优点是工艺简单，反应在一浴完成，成本低，设备少，但缺点是生成的杂质多，收率低（70-75%），“三废”量相对较大。

本文在研究发烟硫酸法合成溴氨酸的过程中，发现在磺化过程中产生的主要副产 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸，可在溴化的条件下，经历 α -脱磺—溴化的历程生成产物溴氨酸。在此基础上提出了“磺化控制磺化深度、调整酸度进行副产脱磺、浓硫酸中溴化”新的合成工艺，使发烟硫酸法合成溴氨酸的收率提高了 10%以上，产率和质量都接近或达到溶剂法的水平。

参考文献

- [1] 杨新玮, 分散染料, 255, 化工出版社, 北京, 1989
- [2] 杨希川, 1-氨基蒽醌的工艺改进 (内部资料) (1996)
- [3] F. W. Evans, W. Frey, "Industrial and Laboratory Nitration" (1975) American Chemical Society, P243
- [4] Hohmann, H. (Bayer A. G.) Ger Offen 2,637,732(1978)
- [5] Takeda, Y.; Kaya, S. (Mitsubishi), JP Kokai 75-04056(1975)
- [6] 翁绍琳, 染料工业生产中的技术问题 (内部资料) (1986)
- [7] Hohmann, W. (Bayer A. G.) nGer Offen 2,351,590(1975)
- [8] Yamada, E. (Sumitomo), Ger Offen 2,248,704(1973)
- [9] 李嘉禾 分散蓝 2BLN 合成工艺的研究 (内部资料) (1992)
- [10] Winkler, Rudolf (Sandoz A. G.), Swiss 592,044(1978)
- [11] Takeda, Yoshiyuki (Mitsubishi) JP Kokai Tokkyo Koho 78-132,552(1978)
- [12] Takeda, Y.; Kaya, S. (Mitsubishi) JP Kokai 78-95,955(1978)
- [13] Mitsubishi Chemical Co. Ltd. JP Kokai Tokkyo Koho 80-39,536(1980)
- [14] Takeda, Y.; Kaya, S. (Mitsubishi) Brit 1,564,054(1980)
- [15] Takeda, Y.; Kaya, S. (Mitsubishi) Ger Offen 2,740,403(1978)
- [16] Kaya, S. (Mitsubishi) JP Kokai 62-09,102(1987)
- [17] JP Kokai 54-100,362(1979)
- [18] JP Kokai Tokkyo Koho 78-34,765(1978)

- [19] Vogel, Axel (Bayer A. G.) Ger Offen 2,346,317(1979)
- [20] Yoshiura, K. (Mitsubishi) JP Kokai 77-111,522(1977)i
- [21] Yoshiura, K. (Mitsubishi) JP Kokai 77-111,550(1977)
- [22] Vallette, M. (Products Chimiques Ugine Kuhlmann) Brit Pat. Appl. 2,026,488(1981)
- [23] Vallette, M. (Products Chimiques Ugine Kuhlmann) Fr. Demade 2,458,536(1981)
- [24] JP. Kokai 53-137,942(1978) Mitsubishi
- [25] Neth. Appl. 74-13,424(1975) Bayer A. G.
- [26] Takeda, Y.; Koga, S. (Mitsubishi) JP Kokai 75-04,056(1975)
- [27] Ger. Offen 2,248,704 (1973) Sumitomo
- [28] Schroeder, B. (Bayer A. G.) Ger. Offen 2,517,435 (1977)
- [29] Schroeder, B. (Bayer A. G.) Ger. Offen 2,517,436(1977)
- [30] Yoshiura, K.; (Mitsu Toatsu Chemical Ind.) JP Kokai 78-44,551(1978) Mitsubishi
- [31] Takeda, Y.; Koga, S. (Mitsubishi) JP Kokai 74-76,851(1974)
- [32] Takeda, Y.; Koga, S. (Mitsubishi) JP Kokai 74-76,852(1974)
- [33] Brit, UK Pat. Appl. 2,026,489(1980)
- [34] Bruenemann, H. (BASF A. G.) Ger. Offen 2,545,699(1977)
- [35] Akermann, O. (BASF A. G.), Ger. Offen 2,334,713(1975)
- [36] Eilingsfeld, H. (BASF A. G.) Ger. Offen 2,542,747(1977)
- [37] Schroeder, B. (Bayer A. G.) Ger. Offen 2,517,435(1977)
- [38] Seizawa, Seiji (Nippon Kayaku) JP Kokai 75-76,060(1975)
- [39] Imai, Hidenori (Nippon Kayaku) JP Kokai 76-01,456(1976)
- [40] Seizawa, Seiji (Nippon Kayaku) JP Kokai 76-95,054(1976)
- [41] Mitsubishi, JP 53-13,942 (1978)
- [42] Mitsubishi, JP 54-03,050 (1979)
- [43] Sumitomo Chemical Co. Ltd. JP 57-156,445(1982)
- [44] Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd. JP 82-00.302(1982)
- [45] I G Farbenindustrie A G. 1-amino -2-bromo -4-hydroxy anthraquinone[R]. BIOS 1484.
New York; British Information services, 1946
- [46] 侯毓汾, 染料化学, 328, 化工出版社, 北京, 1994
- [47] USSR P 404431
- [48] Ger. Offen., 2109058
- [49] MCNICOLL A. Halogenation of anthraquinones[P]. BP 1239778, 1968-10-03
- [50] JP 80-35022
- [51] Kato K., Iwamura A., Aiga H., et al. 1-amino-2-bromo-4- hydroxyanthraquinone[P].
JP 78 135962, 1978-11-28

- [52] Sumitomo Chem Co. 1-amino-dibromo-anthraquinone[P]. JP 82 02249, 1982-10-16
- [53] Nishikuri M, Tankashita A, Kenmochi H. 1-amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone[P].
Ger Offen 2817890, 1978-10-16
- [54] BASF A G 1-amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone[P].JP 78 120740, 1978-10-21
- [55] Dittmer H, Schneider J, et al. 1-amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone[P]. DE
3415917, 1985-11-07
- [56] 吴映辉, 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌合成新工艺的研究, 大连理工大学, 1998
- [57] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP 60-58229 (1982)
- [58] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP57-77663 (1982)
- [59] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP57--26655 (1982.3.14)
- [60] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP55—30510 (1982)
- [61] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP58—11854(1982)
- [62] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP61—26989(1982.5.7)
- [63] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP57—209264(1982.12.22)
- [64] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP58—69855 (1983.4.26)
- [65] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP62—150727] (1982)
- [66] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP58—131964] (1983.8.6)
- [67] Brit 1,498,029(1974);1,291,225 CA 78(6) 314136
- [68] Muders,Rolf, etc. Ger,Offen 2,740,885(1979.3.22); CA 90(23) 186683
- [69] leister,Heinrich, etc. Ger,Offen 2,740,888(1979.3.22); CA 90(23) 186682
- [70] Berg,Gerhard, etc. Ger,Offen 2,740,889(1979.3.22); CA 90(23) 186681
- [71] Ger,Offen 2,205,300(1971) ;CA 78(3)22688
- [72] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP62—15071 (1987)

第三章 蒽醌二硝化及分离

1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌是分散染料重要中间体。它们是以蒽醌为原料，通过二硝化、分离制得。长期以来，由于工艺和设备问题，国内尚未能生产。

生产安全是确定硝化工艺首选的出发点。在国内和国外都有蒽醌硝化爆炸的例子，在国内溶剂法一硝化就发生过至少三次爆炸，二硝化也发生过爆炸。在第二章已讨论过，大配比混酸硝化，工艺过程安全，同时，可使二硝化异构体在生产过程中分离。从安全性和经济性等各个方面考虑，采用大配比混酸进行蒽醌二硝化是最可行的，其优点有：

- a. 由于大量硫酸的热缓冲作用，硝化安全性高。
- b. 可在硝化后直接分离异构体。由于配比大，18 体溶解度可控范围大。
- c. 母液可大部分循环套用，原料消耗不高。

所存在的缺点是，反应体积大，大量的混酸在系统中循环，设备的体积很大，投资大。

在大配比混酸硝化时，反应后的废酸必须循环套用。而循环反应的基础是建立在未循环前单程反应研究基础上的。本章首先研究和确定蒽醌大配比混酸二硝化单程反应和分离工艺的参数。

3.1 大配比混酸进行蒽醌二硝化—分离单程反应工艺参数

3.1.1 混酸中硝酸含量(y 值)的选定

硝化混酸中硫酸与硝酸比对硝化异构体组成有很大影响。考查了不同混酸中蒽醌硝化 α 与 β 双取代物比率、反应速度和 15 体和 18 体的比例。混酸与蒽醌重量比 30:1，40℃加蒽醌，40℃反应 3h，结果见表 3.1。实验数据可以说明：

1. 混酸中硝酸含量(y 值，参见第二章 2.2 节)降低对蒽醌二硝化不利，反应物中单硝化物增加。硝酸含量低于 60%，单硝化物迅速增加， α/β 比也明显降低。国外文献中提出 y 值应在 50-75 之间。本文实验证明，只要 y 值应在 70-90 之间，对二硝化产物组成影响不大， α/β 比在 3.53 左右，15 体与 18 体的比例为 1.09，一硝化物约占 1.5%。

表 3.1 不同混酸比下蒽醌二硝化产物

Table 3.1 Dintration of Anthraquinone by Mixed Acid with Various HNO₃/H₂SO₄-Ratio

HNO ₃ : H ₂ SO ₄	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80
α / β	3.56	3.56	3.55	3.53	3.5	3.3	3.05	2.53	2.02
1,5/1,8	1.1	1.09	1.09	1.09	1.08	1.08	1.07	1.07	1.07
Content of 1-nitroAQ	7.0%	1.5%	1.4%	1.5%	2.1%	3.2%	4.2%	6.8%	13.5%

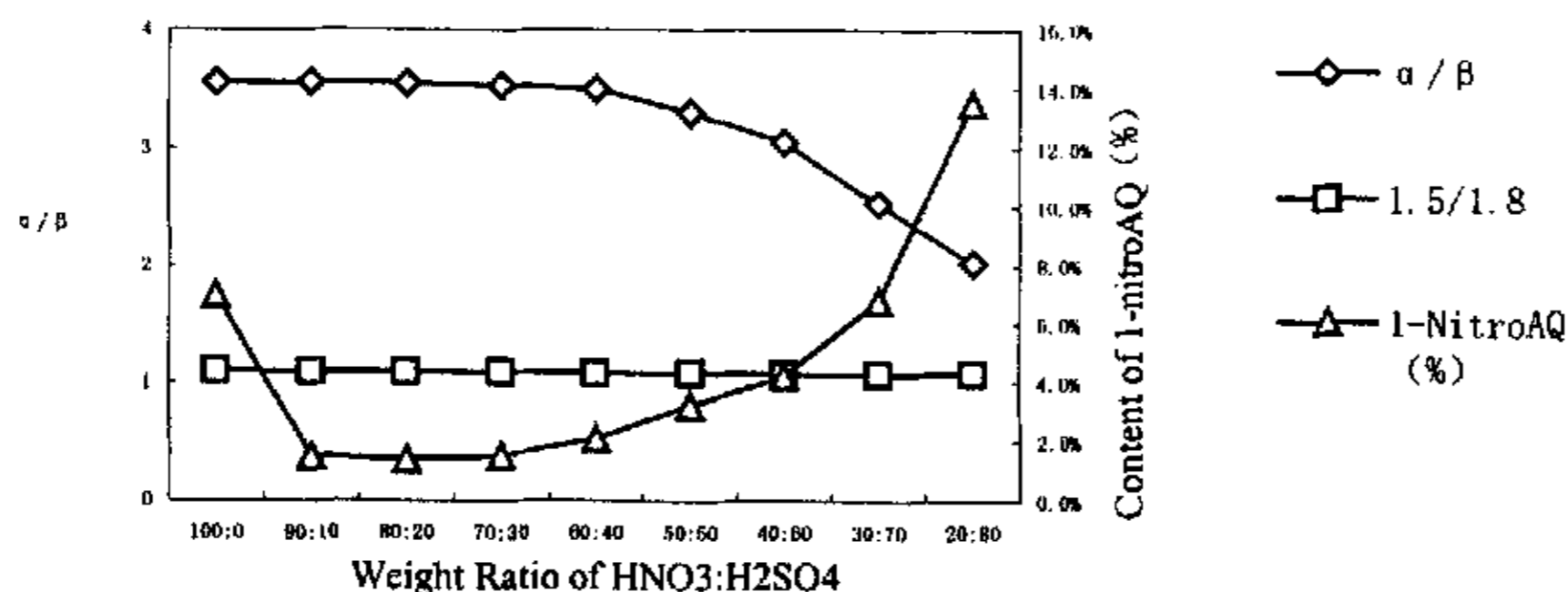


图 3.1 不同混酸比下蒽醌二硝化的结果

Fig. 3.1 Data of Dintration of Anthraquinone with Various HNO₃/H₂SO₄-Ratio

2. 如果混酸中不含有硫酸，也即用纯硝酸硝化，二硝化反应不能进行到底，反应物中约有 7% 单硝化物。
3. y 值从 20-90，15 体和 18 体的相对比例基本上与混酸中硝酸硫酸的比例无关。
4. 从安全的角度考虑，纯硝酸硝化最危险，增加体系中的硫酸含量有利于蒽醌硝化的安全性。

根据上述实验，硝酸硫酸比为 70:30 时，对蒽醌二硝化反应最为合适。在以后的实验中均采用这个硝酸硫酸比，因为这是既保证反应转化率又保证安全生产的必要条件。

采用硝酸硫酸比为 70:30，混酸蒽醌重量比 30:1，硝化各组份的组成为：

1,5-二硝基蒽醌:	39.2%;	1,8-二硝基蒽醌:	36.1%;
1,6-二硝基蒽醌:	11.5%;	1,7-二硝基蒽醌:	9.8%;
1-硝基蒽醌:	0.11%		

3.1.2 硝酸与蒽醌摩尔比(硝酸比, x 值)及分离点的确定

第二章 2.2 节中引入了硝酸与蒽醌摩尔比(硝酸比)的参数 x 值。在 y 值确定后，确定硝酸比就是确定混酸的用量。其筛选的依据是保证在适当的温度和确定的酸

度条件下，使 15 体和 18 体的溶解度之差达到最大，而使 15 体和 18 体达到最大程度的分离。

溶解度还与体系中的含水量有关，为此，试验了当硝酸硫酸比为 70: 30 的混酸中当含少量的水时，15 体和 18 体的溶解度的变化（如含水量为 5%时，混酸的组成则为硝酸 66.5%，硫酸 28.5%，水 5%）。结果见表 3.2 和图 3.2-3.4。

由上试验数据可见，15 体的溶解度随着温度升高变化不大，而 18 体则增加很大，因此温度越高，18 体/15 体溶解度比就越大。受工业化过滤设备的限制，以选择 40℃作为 15 体/18 体的分离点为宜。

混酸中的含水量增加，15 体和 18 体的溶解度都有一定降低，但降低的幅度都很小，混酸中的含水量对 18 体/15 体溶解度比基本没有影响。

表 3.2 混酸中含水量对 15 体和 18 体的溶解度影响*

Table 3.2 The Water Content of Mixed Acid Effect on the Solubility of 1,5-Isomer and 1,8-Isomer in It*

Temperature (°C)	Water Content	3%		4.5%		6%	
		15-Isomer	18-Isomer	15-Isomer	18-Isomer	15-Isomer	18-Isomer
-20	Solubility (g/100g)	0.38	0.72	0.36	0.70	0.34	0.68
-10		0.385	0.74	0.365	0.72	0.35	0.70
0		0.39	0.83	0.37	0.80	0.36	0.76
10		0.40	1.15	0.385	1.02	0.368	0.95
20		0.42	1.56	0.403	1.45	0.382	1.38
30		0.44	1.95	0.42	1.86	0.40	1.78
40		0.46	2.75	0.433	2.56	0.41	2.38
50		0.48	3.12	0.45	2.81	0.42	2.58

*y value is 70.

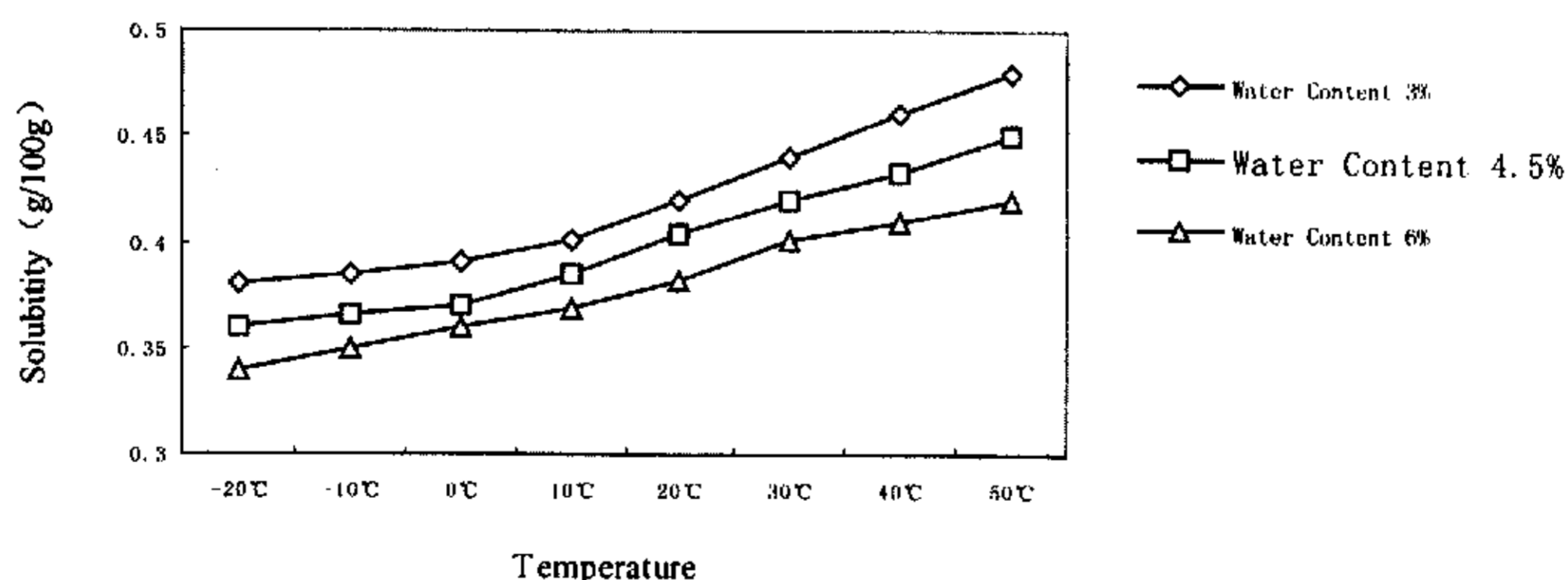


图 3.2 15 体溶解度曲线

Fig. 3.2 Solubility Curves of 1,5-Isomer of Dinitroanthraquinone

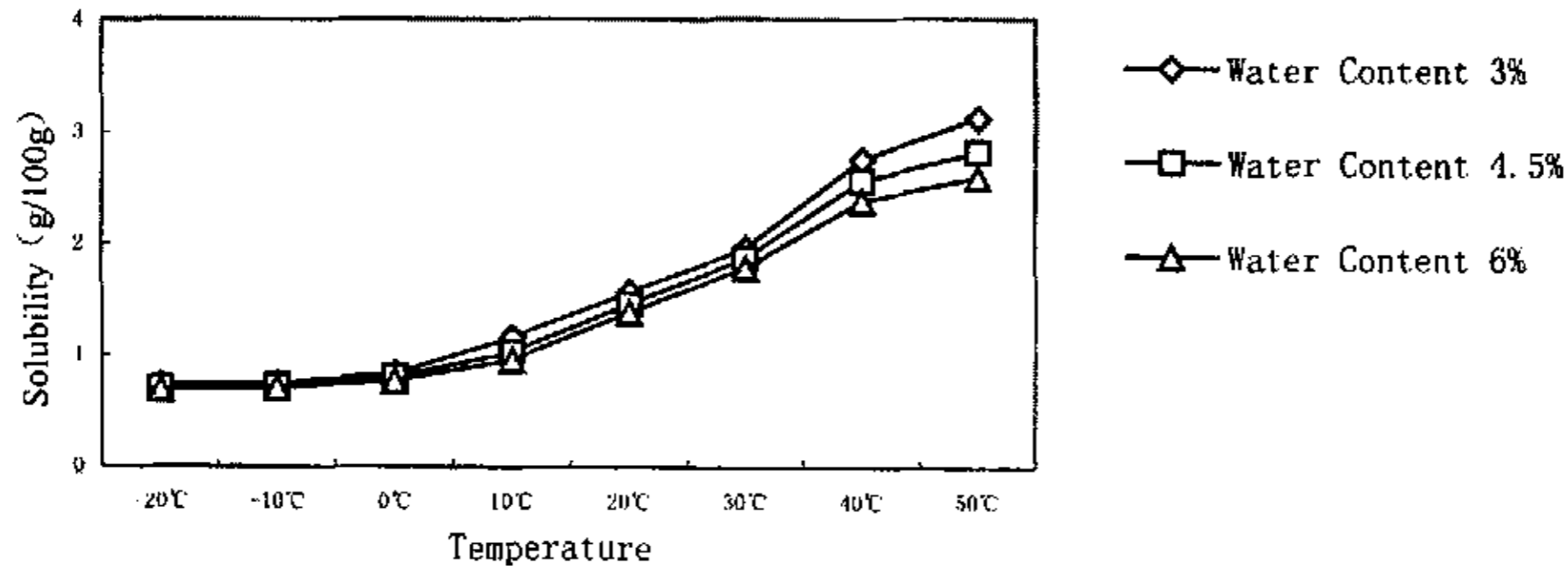


图 3.3 18 体溶解度曲线

Fig. 3.3 Solubility Curves of 1,8-isomer of Di-nitro-anthraquinone

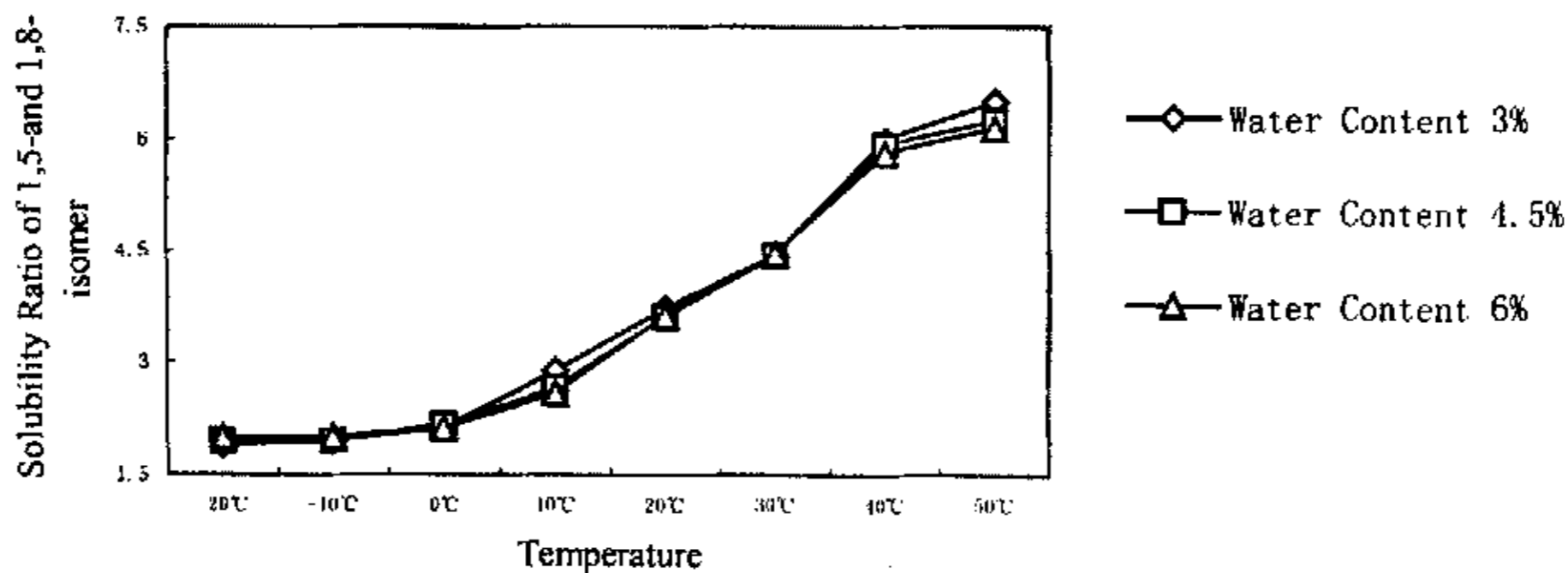


图 3.4 1,5-,1,8 二硝基蒽醌溶解度比曲线

Table 3.4 Curves of Solubility Ratio of 1,5-and 1,8-isomer

确定分离温度为 40℃后，为保证生成的 18 体全溶，同时也考虑以后套用的母液中也含有一定的 18 体，可以根据产物组成及测得在分离温度下的溶解度计算出混酸与蒽醌的重量比至少为 27。为了确保 18 体全溶，确定混酸蒽醌的重量比为 1:30。按照 y 值为 70 计，则可算出硝酸比 x 值应为 67.93。

3.1.3 混酸脱水值

混酸硝化中脱水值定义是硝化反应完成之后，体系中硫酸与水的比值，它决定了硝化反应的能力。在研究的蒽醌硝化体系中，脱水值反映了混酸中的含水量。如果脱水值太高，会发生氧化等副反应，危险性增大。对于现在研究的蒽醌硝化体系，脱水值太高，还意味着母液套用率低，硝酸和硫酸消耗增大。如果脱水值太低，则硝化反应不能到达终点。

在工业上一般用 98%的硫酸和 98%的硝酸，所以实验中混酸的最低含水量为 2%，考虑在以后的母液循环利用，体系的水会不断积累，所以将实验混酸最高含水量定至 8%，实验数据见表 3.3:

表 3.3 不同混酸脱水值对 1-氨基蒽醌硝化的影响

Table 3.3 The Effect of D.V.S. Value on the Nitration of 1-Amino-anthraquinone

Water Content in Mixed Acid (%)	2	4	6	8
D.V.S. Value	12.23	6.54	4.40	3.28
Content of Nitroanthraquinone (%)	0.12	0.15	0.18	0.45

一般情况下，蒽醌二硝化要求脱水值大于 6，而从以上数据表明：即使混酸的含水量增加到 8%，脱水值为 3.28 时，反应也基本能到达终点，即当混酸中所含的水量在上述 2-8% 范围内，不会影响二硝化反应完全。这可归因于应用了大配比混酸，在以后母液套回循环使用时，混酸的含水量也很难达到 8%。所以在本文的研究中，脱水值可作为次要考虑的因素。

3.2 蒽醌二硝化中绝热硝化的研究

绝热硝化是硝化反应的一项新技术，按照常规推理，硝化是强放热反应，要不断把反应体系的热量排出，而绝热硝化正好相反，在硝化的时候，不采用降温措施，利用硝化反应本身的放热进行升温。对于苯系中间体的绝热硝化，国外已有大量的研究^[1]，但蒽醌绝热二硝化尚无报道。蒽醌二硝化的放热量很大，对于小配比混酸硝化必然造成温升过度，对于大配比混酸硝化，因为存在大量的硫酸和硝酸，热容量很大，使绝热硝化可能进行。

本文的绝热硝化是将硝化反应、分离 15 组分结合成有机的一体，为了保证 15 体形成结晶时，18 体能完全溶解，必须在 75℃ 保温，大配比的混酸保证了在绝热硝化过程中，加完蒽醌后，产生的热量使体系温度不超过 75℃，即在安全的范围内。

在 y 值为 70，x 值应为 67.93，混酸蒽醌的重量比为 1:30，起始温度 40℃ 下硝化，假定蒽醌二硝化反应过程中释出的热量，没有任何向反应体系外的热交换，全部用于反应物升温。经过物料衡算和热量衡算（见本章附件），则反应体系最大温升为 28.3℃。即体系可能达到的最高温度是 68.3℃。说明在上述混酸中进行绝热硝化是安全可行的^[2,3]。

为了提高 15 组分的纯度，硝化后还要在 70~75℃ 保温，蒽醌上有两个羰基，当两侧环上都引入硝基后，使整个蒽醌环的钝化，进一步反应生成三硝基蒽醌的可能性极小，由此可见，蒽醌二硝化采用绝热硝化是可行而且是安全的。

3.3 异构体分离条件的选择

3.3.1 15 体的分离条件

要分离高纯度 15 体, 必须使 18 体全溶, 16/17 体溶解度很大, 可暂不考虑。按照上节所作溶解度曲线和实际生产条件的限制, 在 40℃ 过滤, 15 组分形成结晶过滤出。但 15 体的分离因素不只是溶解度决定的, 与二硝基蒽醌的结晶方式也有很大关系。蒽醌在硝化时, 15 体、18 体及其它异构体同时生成, 各组分形成结晶的过程很复杂, 通过显微镜观察结晶可以确认, 15 体形成结晶时包裹了 18 体, 是无定形结晶, 而 18 体形成的结晶, 则是带棱柱状结晶, 基本上不含有其它异构体^[4,5]。

因此, 即使混酸/蒽醌比很大, 硝化后 40℃ 过滤, 15 组份中 15 体含量也小于 90%, 这是因为在生成二硝基蒽醌的过程中 15 体的结晶中包裹了 18 体, 使 18 体不能全溶在反应液中。

日本三菱化成提出了称为“高温悬浮”处理的方法^[6-12], 就是将硝化后的二硝基蒽醌混合物的结晶于 50-90℃ 在硝化混酸中保温, 由于混合物中 1,8 体溶于混酸, 保温过滤后能得到含量大于 95% 以上的 1,5-二硝基蒽醌。如果不用“高温悬浮”处理, 15 组分的含量只有 85%。但是这种方法混酸用量相当大, 硝化本身又是放热反应, 这样降温又升温, 升温后再降温, 能源消耗很大, 生产操作也十分麻烦, 此外, “高温悬浮”到底选用多高温度, 尚需试验比较。

绝热硝化利用硝化反应产生的热量升温, 使 15 体结晶时温度较高, 包裹的 18 体很少。“高温悬浮”与绝热硝化对比见表 3.4, 温度变化过程见图 3.5:

表 3.4 绝热硝化与三菱化成法比较

Table 3.4 Comparison of Adiabatic Nitration with Mitsubishi Method

	“Suspend” Method of Mitsubishi	Adiabatic Nitration
1. Adding Anthraquinone	Slowly with cooling in order to keep the temperature within a certain range.	Within 20 minutes.
2. Heating	Slowly to “Suspending Temperature” by steam..	Only need a slight heating that can reach the desired temperature.
3. Energy Consumption	High	Low
4. Process	Complicated and long	Simple and short.

由此可见, 绝热硝化不仅在硝化时安全、节能, 加料快、工时短, 而且分离时 18 体分离干净, 15 体质量较好。

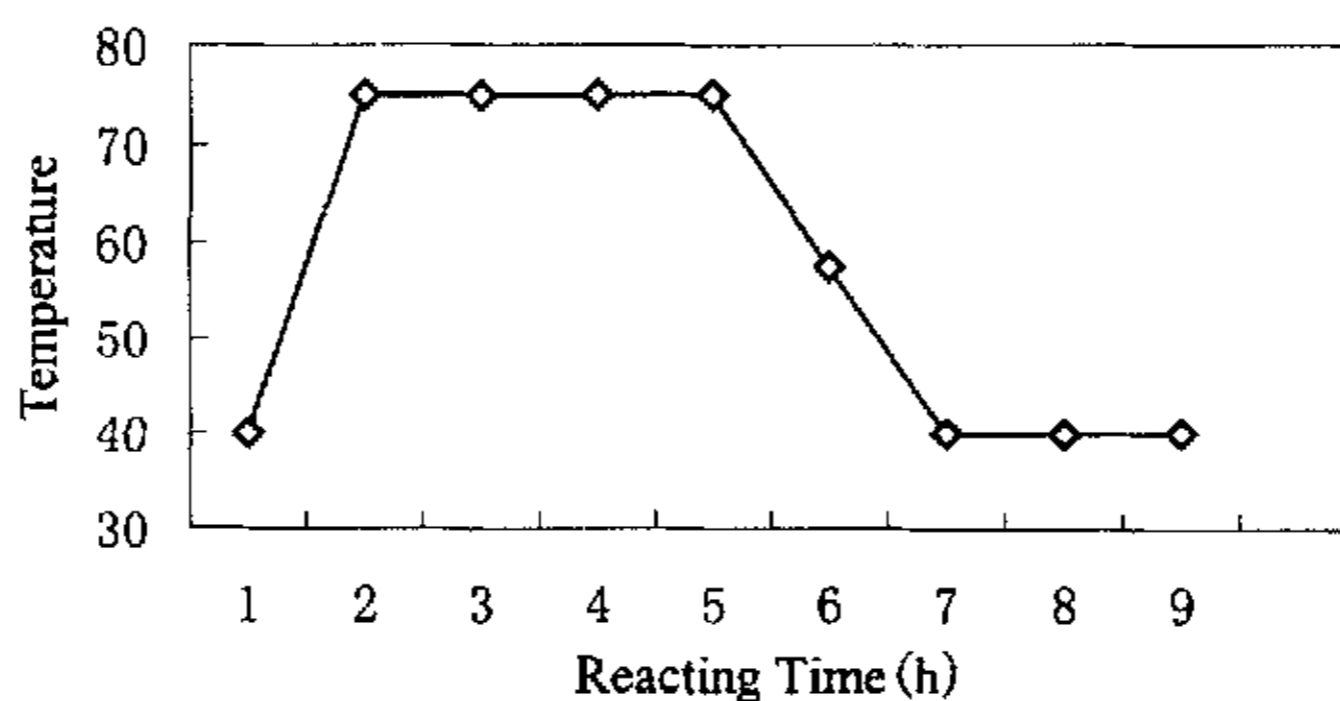


图 3.5 绝热硝化过程温度变化

Fig. 3.5 The Temperature Curve during Adiabatic Nitration Process

3.3.2 18 体冷冻结晶

在第二章已讨论了 15 组份过滤后的母液中析出 18 组份的方法，如用稀释法则母液不能套用，蒸馏硝酸法工艺过程难以控制。本文在实测 1,8-二硝基萘醌在母液中溶解度曲线（参见图 3.3）表明：1,8-二硝基萘醌在 0℃ 以下，溶解度迅速降低，见图 3.2。因此决定采用冷冻的方法使 18 体结晶。实验证明，这种方法是切实可行，且有如下特点：

a. 母液中酸的组成基本没有改变，母液可以不经任何处理，直接套用到下批硝化。

b. 由于是均匀结晶，18 组份结晶大，含量大于 96%。

c. 工艺简单。

d. 即使在 -10℃，18 体在母液中仍有 0.7% 的溶解度，虽然第一批 18 体因母液带走，收率只有 21%，但是大部份母液都套用到下批硝化，从第二批起，以后批次的硝化 18 体都能达到接近 33% 的最高收率（参见第四章）。

3.4 单程反应实验

根据前几节已确定的混酸比、硝酸比、绝热硝化方式、分离条件等主要参数，通过实验验证上述的一些假设条件，并总结出具体的实验数据，为建立循环反应数学模型提供依据。

3.4.1 实验方法

a. 硝化

由 187.2g 98% 的硫酸和 436.8g 98% 的硝酸配成的混酸，调整温度到 40℃，在搅拌下于 15min 内加入 20.8g 萘醌 (0.1mol)，温度会自然上升至 61~63℃，继

续加热升温至 75℃, 在 75℃继续保温 3h, 在保温期间, 用 10min 时间, 用压缩空气排赶在硝化过程可能产生的四硝基甲烷 (简称 TNM)。取样分析 (样品 1)。

a. 分离 15 组分

硝化反应液于 2h 降温至 40℃, 于 40℃保温 2h, 用 G3 砂芯漏斗过滤, 母液用作分离 18 组分, 滤饼用水洗至中性, 并烘干, 得 15 组分。取样分析 (样品 2)。

b. 分离 18 组分

分离出 15 组分的母液, 用冰盐水冷却至 -10℃, 在 -10℃保持 2h, 用 G3 砂芯漏斗过滤, 滤饼用水洗中性, 并烘干, 得 18 组分。取样分析 (样品 3)。母液用作析出 16/17 组分。

e. 分离 16/17 组分

分离出 15 组分和 18 组分的母液, 加 1000ml 水, 让其中的葱醌中间体全部析出, 过滤, 水洗至中性, 烘干, 得 16/17 组分。取样分析 (样品 4)。

3.4.2. 实验结果和讨论

五批平行实验结果见表 3.5:

表 3.5 硝化单元实验原始数据

Table 3.5 Experimental Data of Unit Nitration

Item	Symbol	Average Value	Batch No.					
			30601	30602	30603	30604	30605	
Temperature after Nitration(℃)	T	62.0	63.0	62.5	61.0	62.0	61.5	
Weight of 15 Fraction(g)	G ₁	9.64	9.55	10.10	9.30	9.45	9.80	
Weight of 15 Fraction in Acid Cake(g)	G _{1A}	18.92	18.90	20.00	19.00	18.50	18.20	
Content of 15 Fraction (%)	15 Isomer	X ₁	94.91	95.04	94.56	95.23	95.12	94.62
	18 Isomer	X ₂	4.02	4.00	4.21	3.82	3.92	4.15
	16/17Isomer	X ₃	0.96	0.92	1.18	0.85	0.89	0.96
Weight of 15 Mother Liquor(g)	W ₁	618	617	623	615	620	614	
Weight of 18 Fraction(g)	G ₂	6.30	6.30	6.05	6.50	6.40	6.25	
Weight of 18 Fraction in Acid Cake(g)	G _{2A}	15.40	15.50	15.20	15.00	16.00	15.30	
Content of 18 Fraction (%)	15 Isomer	Y ₁	4.48	4.71	3.25	5.03	4.85	4.56
	18 Isomer	Y ₂	93.96	93.86	94.45	93.75	93.72	94.03
	16/17Isomer	Y ₃	1.12	1.33	0.90	1.02	1.21	1.15
Weight of 18 Mother Liquor(g)	W ₂	598	598	605	592	600	595	
Weight of 16/17 Fraction(g)	G ₃	12.51	12.60	12.30	12.60	12.65	12.40	
Content of 16/17 Fraction (%)	15 Isomer	Z ₁	17.95	17.95	16.89	18.92	18.50	17.48
	18 Isomer	Z ₂	35.79	35.69	36.02	35.30	35.80	36.12
	16/17Isomer	Z ₃	45.54	45.32	46.82	44.84	45.33	45.38

表 3.5 实验结果表明:

1. 单程反应和分离后 15 组分中 15 体的含量和 18 组分中 18 体的含量已分别达到 $\geq 94.5\%$ 和 $\geq 93.7\%$ ，反映出该套工艺具有极好的分离效果和工业化前景。

2. 15 组分平均收率 32.35%，18 组分平均收率 21.14%。看起来单程收率较低，但可以通过循环使用母液(含 16/17 组分)来提高收率，这部分将在下一章进一步讨论。

3. 尽管各组分收率每批有一定变化，但各个异构体生成的比例基本上是恒定的：15 体的生成率为 38.82-39.68%，18 体的生成率为 35.47-36.57%，16/17 体的生成率为 19.44-19.91%。另外还有约 0.5%的 1-硝基葱醌及其它异构体，有少量葱醌被硝酸氧化，生成 CO_2 、 H_2O 、TNM 等。

4. 硝化后的温度比绝热硝化热量计算的 68.2°C 低约 6°C ，由于计算中假设与外界不发生热交换，忽略了设备升温 and 热损失，说明上述热量平衡计算结果基本正确。实验结果证明了生产中绝热硝化可行性。

5. 由此推算出 15 组分的母液及 18 组分的母液中溶解的各种硝基葱醌的量，与所作的溶解度数据是基本吻合的，对工艺设计起到了指导作用。

3.5 宽容度实验

考虑到循环硝化反应中每批都有反应生成的水，直到很多次硝化，水量才能保持平衡，而水量的变化将影响异构体的分离。虽然，由前面的溶解度数据，可以推出反应体系的水量增加对硝化和分离影响较小，但必须经过宽容度实验证实，才能保证循环反应数学模型的正确性。

宽容度实验是在硝化配制混酸时，另外加相当总酸量 5%的水 (31.2g)，其它按照上述实验方法进行。结果见表 3.6:

表 3.6 宽容度实验数据

Table 3.6 Data of Extend-Conditioned Experiment

Item			Essential Experiment	Extend-Conditioned Experiment
Purity(%)	15 Fraction	Z_1	94.91	95.02
	18 Fraction	Z_2	93.96	94.12
Yield (%)	15 Fraction	X_{15}	32.35	33.35
	18 Fraction	X_{18}	21.14	24.38
	16/17 Fraction	X_{16}	41.98	37.92
	Total		95.47	95.65
Formation Ratio(%)	15 Fraction	Y_{15}	39.19	39.25
	18 Fraction	Y_{18}	36.19	36.08
	16/17 Fraction	Y_{16}	19.66	19.76
	Total		95.04	95.09

反应体系中增加水,使 18 组分的收率提高了约 3%,15 组分的收率略有提高,15 组分 18 组分的含量、各异构体的生成率等结果基本不变。但如果大部分母液循环套用,增加水对整个反应体系影响很小。

3.6 产品的分析鉴定

3.6.1 液相色谱 (HPLC) 分析方法

色谱柱: 氰基柱, $\Phi 4.6\text{mm} \times 150\text{mm}$

流动相: 正己烷: 二氧六环: 乙酸乙酯 = 80: 15: 5

流速: 1.2ml/min

检测波长: 254nm

出峰顺序: 蒽醌、1-硝基蒽醌、2-硝基蒽醌、1,6-二硝基蒽醌、1,7-二硝基蒽醌、1,5-二硝基蒽醌、1,8-二硝基蒽醌

3.6.2 核磁共振谱

1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分别见图 3.6 和图 3.7:

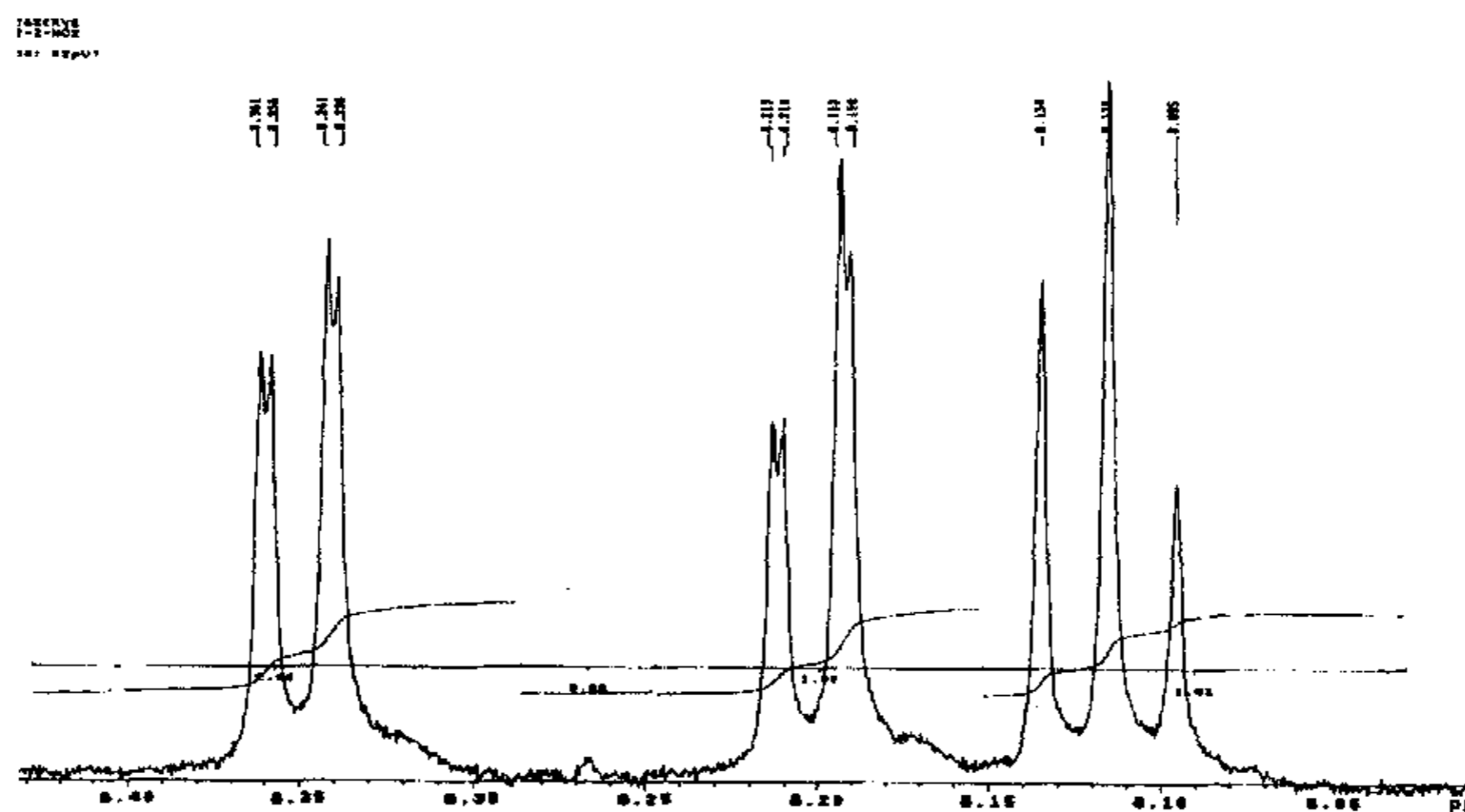


图 3.6 1,5-二硝基蒽醌 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 3.6 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 1,5-Dinitroanthraquinone

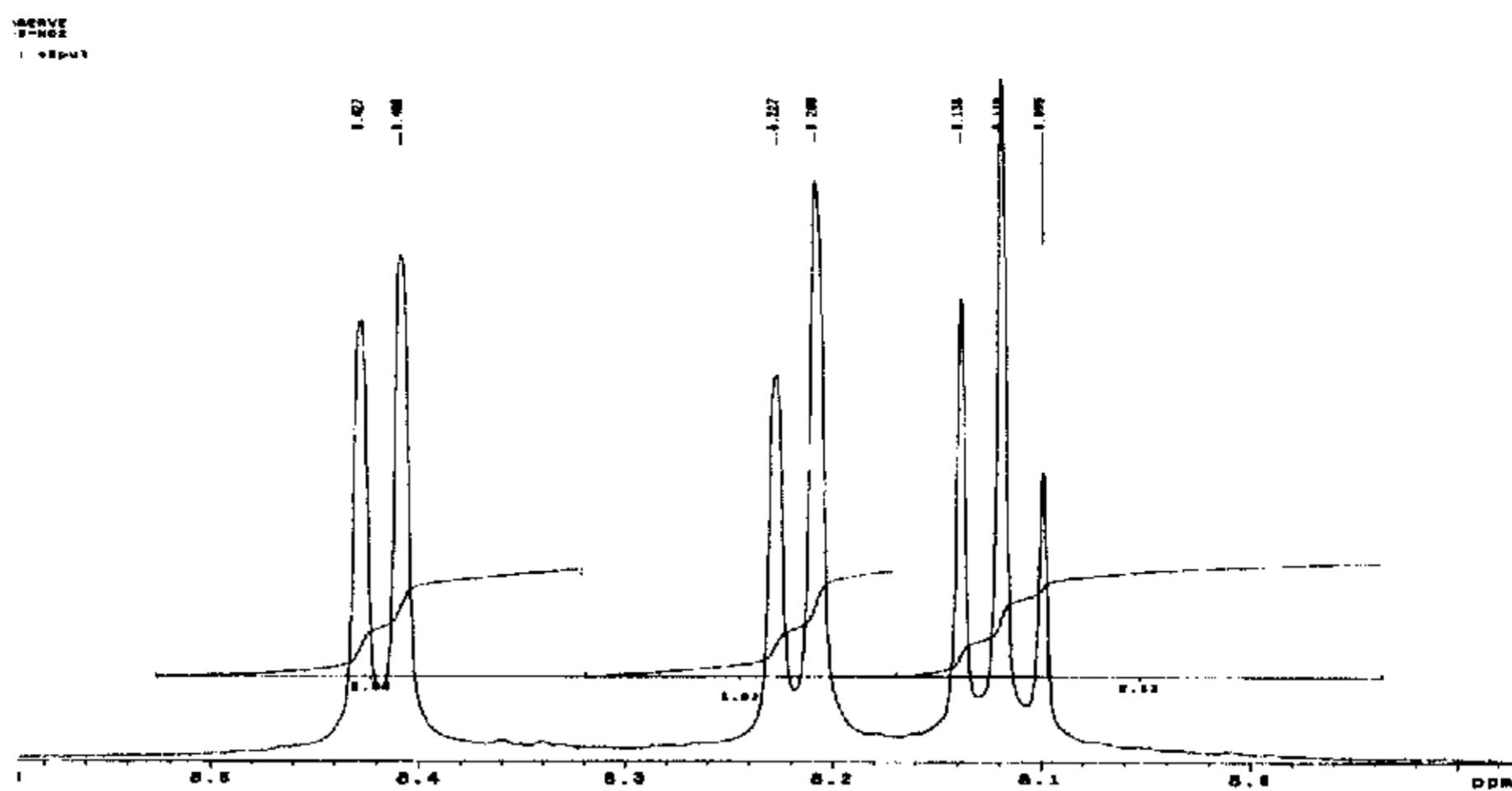


图 3.7 1, 8-二硝基蒽醌 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 3.7 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 1,8-Dinitroanthraquinone

3.6.3 质谱

1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌的 MS 谱图分别见图 3.8 和图 3.9:

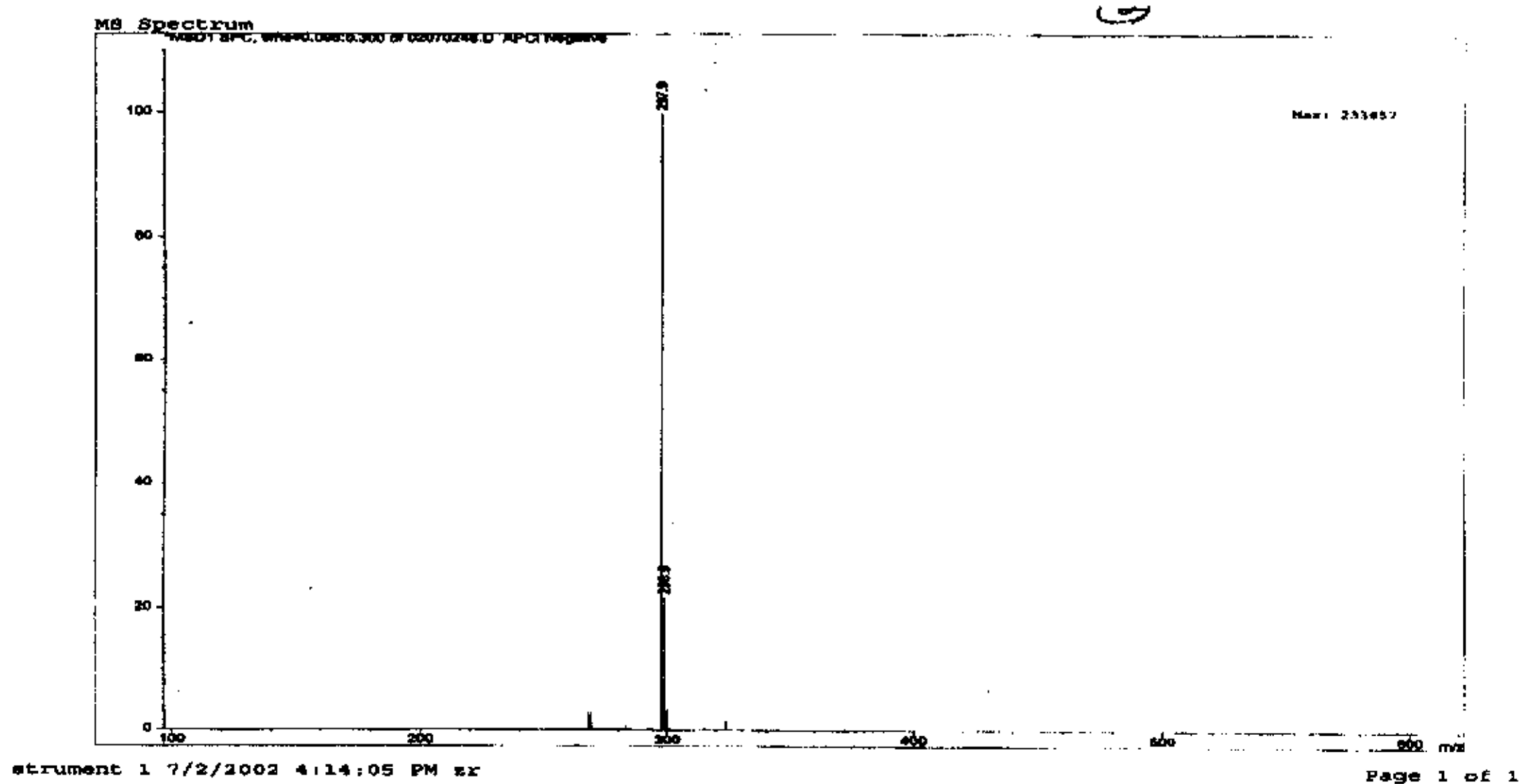


图 3.8 1, 5-二硝基蒽醌的 MS 谱图

Fig. 3.8 MS Spectrum of 1,5-Dinitroanthraquinone

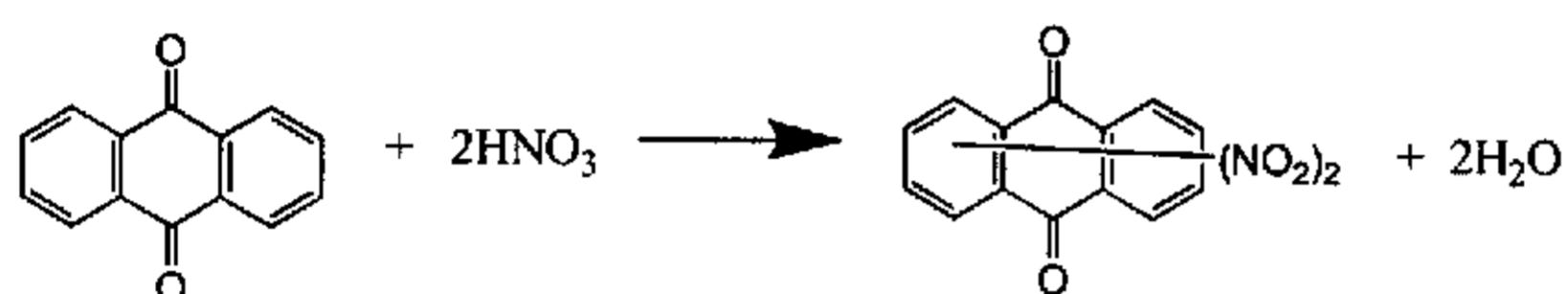
- [9] Takeda, Y.; Kaya, S. (Mitsubishi) Ger Offen 2,740,403(1978)
 [10] Kaya, S. (Mitsubishi) JP Kokai 62-09,102(1987)
 [11] JP Kokai 54-100,362(1979)
 [12] JP Kokai Tokkyo Koho 78-34,765(1978)

附件：绝热硝化物料衡算和热量衡算

本节计算的假设条件是：蒽醌二硝化反应过程中没有任何向反应体系外的热交换，蒽醌全部完成硝化反应。

蒽醌二硝化过程所放出的热量的两部份，一是反应生成热，二是反应生成水产生的混酸稀释热，所产生的热量全部用于使硝化体系的升温，进而考查绝热硝化的安全性。

1 物料衡算



为了计算方便，以 1mol 蒽醌(208g)为基准。

混酸总量为： $208\text{g} \times 30 = 6240\text{g}$

其中的 70%为 98%的硝酸，其中的 30%为 98%的硫酸，所以混酸的组成为：

硝酸： $6240\text{g} \times 70\% \times 98\% = 4280.64\text{g}$

硫酸： $6240\text{g} \times 30\% \times 98\% = 1834.56\text{g}$

水： $6240\text{g} \times 2\% = 124.8\text{g}$

硝化反应前后混酸变化及组成见附表 1。

附表 1 蒽醌绝热硝化物料衡算

Table 1 Material Balance of Adiabatic Nitration

	Before Reaction		Reacting Change	After Reaction	
	Weight(g)	Content (%)		Weight (g)	Content (%)
Nitric Acid	4280.64	68.6	-126	4154.64	67.56
Sulfonic Acid	1834.56	29.4		1834.56	29.83
Water	124.80	2	36	160.80	2.61
Total	6240	100	-90	6150	100

2 热量衡算

A.混酸稀释热

混酸在水中的无限稀释热，可以按下面经验公式算出^[1]：

$$\Delta H_{\infty}^{\circ} = -A / (B - X) \text{ [J/g]}$$

$$X = W_S / (W_S + W_N)$$

$$A = 0.2611(100 - W_O)^2 / (38.68 - 0.2158W_O)$$

$$B = (W_O + 98.64) / (38.68 - 0.2158W_O)$$

其中: W_S 、 W_N 、 W_O 分别为混酸中硫酸、硝酸、水的百分含量。

根据上节物料衡算算出反应前后混酸的组成, 可以算出反应前后每 g 混酸在水中的无限稀释热的 J(焦耳)数($\Delta H_{\infty}^{\circ}$), 见附表 2。

附表 2 混酸稀释热计算表

Table 2 Diluting Heats of Mixed Acid

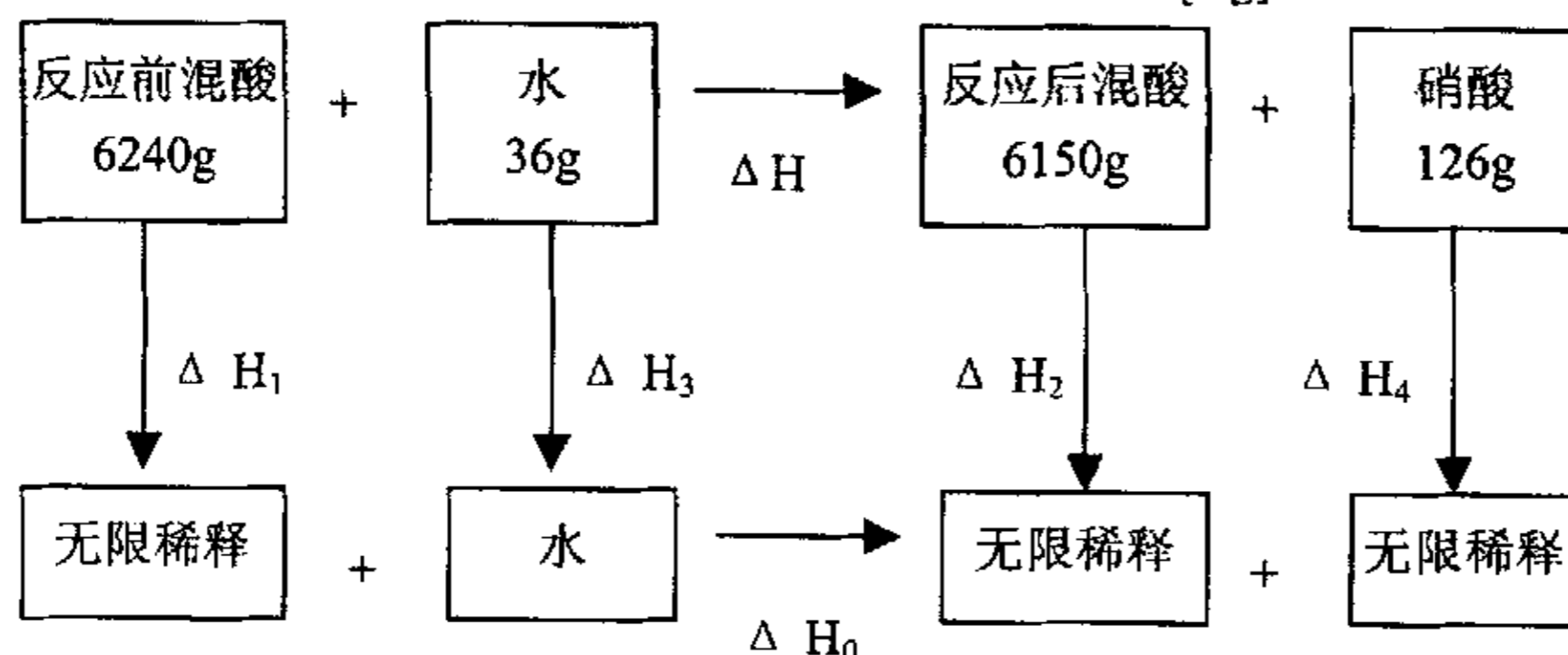
	$W_S(\%)$	$W_N(\%)$	$W_O(\%)$	A	B	X	$\Delta H_{\infty}^{\circ}(\text{J/g})$
Before Reaction	68.60	29.40	2.000	65.56	2.631	0.700	-33.95
After Reaction	67.56	29.83	2.615	64.97	2.657	0.694	-33.10

硝酸的无限稀释热按下面经验公式计算:

$$\Delta H_{\infty}^{\circ} = -0.2611(100 - W_O)^2 / (W_O + 98.64) [\text{J/g}]$$

W_O 是硝酸中的含水百分数, 这样算出纯硝酸的无限稀释热为:

$$\Delta H_{\infty}^{\circ} = -0.2611 \times 10000 / 98.64 = -26.47 [\text{J/g}]$$



热量平衡方程式为:

$$\Delta H + \Delta H_2 + \Delta H_4 = \Delta H_0 + \Delta H_1 + \Delta H_3$$

上式中:

$$\Delta H_3 = 0$$

$$\Delta H_0 = 0$$

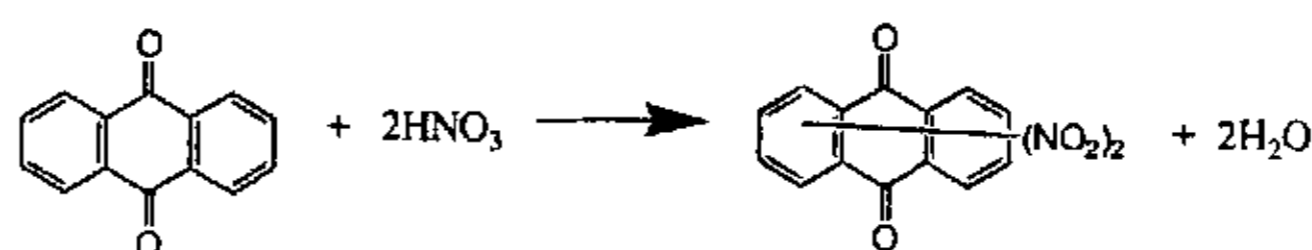
整个反应过程的稀释热为

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_4 = 6240 \times (-33.95) - 6150 \times (-33.10) - 126 \times (-26.47) \\ &= -4941 [\text{J}] \end{aligned}$$

$$\Delta H = -4.941 \text{ kJ}$$

B. 反应热

蒽醌硝化的反应热, 可以用参与反应的各个原料和产物的标准生成热来计算, 标准生成热是一种化合物由组成该化合物的各个单质在标准状态下生成 1mol 该化合物所产生的热量^[2], 用 ΔH_f° 表示。



$$\Delta H_f^{\circ} [\text{kJ/mol}]: \quad -6.694 \quad -2 \times 9.828 \quad -9.063 \quad -2 \times 16.33$$

葱醌二硝化的反应热为:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^{\circ} &= (-9.063) + 2 \times (-16.33) - (-6.694) - 2 \times (-9.828) \\ &= -15.24 \text{ [kJ/mol]}\end{aligned}$$

因为热量衡算是以 1mol 葱醌为基准, 所以反应热的总量为:

$$\Delta H_r = -15.24 \text{ kJ}$$

C. 绝热反应温升计算

葱醌二硝化过程的放热总量为稀释与反应热之和:

$$\Delta H_t = \Delta H + \Delta H_r = (-4.941) + (-15.24) = -20.18 \text{ [kJ]}$$

葱醌二硝化生成物的比热计算:

比热是一定物质升 1°C 所需的热量, 混酸的比热近似按硫酸、硝酸和水的之和来计算。计算数据见附表 3。

附表 3 硝化体系的比热计算表

Table 3 Specific Heats of Nitrating System

	Sulfonic Acid	Nitric Acid	Water	DinitroAQ	Total
Weight (g)	1835	4155	160.8	298	6448
Specific Heat (J/g.°C)	0.1028	0.1124	0.2391	0.0622	
Specific Heat×Weight (J/°C)	188.6	466.8	38.4	18.5	712.4

按上表的计算, 硝化后的混合体系温度升高 1°C, 需要热量 0.712 kJ, 假定硝化过程产生的 20.18kJ 热量, 没有一点向外传递, 温度应上升:

$$20.18 \text{ kJ} / 0.712 \text{ kJ/}^{\circ}\text{C} = 28.3^{\circ}\text{C}$$

上述热量衡算并未考虑加热周围环境和设备的热损失。若不计此热损失, 按硝化的起始温度是 40°C, 绝热硝化后物料最终可能达到的最高温度应不大于:

$$40^{\circ}\text{C} + 28.3^{\circ}\text{C} = 68.3^{\circ}\text{C}$$

第四章 母液循环利用蒽醌硝化的数学模型

用大配比混酸进行蒽醌二硝化时，混酸同时作为反应剂又作为溶剂来分离二硝基蒽醌异构体，用量大，必须要循环利用母液。因为本文利用不同温度下的 15 体和 18 体的溶解度不同进行分离，母液的混酸组成变化很小，故大部分母液可以不处理直接套回下批硝化反应。但是，随着套用母液次数增加，16/17 体在反应体系中不断积累，而且反应中释出的水也会导致体系中的含水量增加。从安全角度考虑，反应过程少量分解物四硝基甲烷 (TNM) 也会不断积累，又不能全部套用。套用过程中，每批反应物组成都在不断地变化。只有循环到一定的批次，组成才能达到平衡。母液套用率选用多少才能合理、每批各种组份的组成情况、每批应补加多少混酸等等。这些参数只有借助于计算机建立数学模型才能完成，用数学模拟甲苯硝化制造 TNT 曾有很多人作了大量工作^[1,2,3]，但蒽醌二硝化的数学模拟尚未见诸文献报道。

4.1 母液循环工艺流程及其数学模型

母液循环利用硝化的工艺流程是以单程反应的工艺流程为基础，从第二批开始，把母液分为两部分，其中大部分用作下批硝化来配制混酸，剩下的部分先回收 16/17 组分，再进行废酸处理。流程示意图 4.1。

建立工艺流程图的目的是为建立数学模型提供骨架，图中的工序点是在进行计算时的重要物料衡算点。为了使计算过程简化，以物料产生变化的每一个工序进行衡算，而且每批套用物料组成和母液组成只用二维变量来计算。一级变量代表工序点，用 I 表示，二级代表循环硝化的批次，用 J 表示。数学计算模型如下：

计算中每个参数的代表意义如下：

AQ: 蒽醌量	HN: 硝酸量	HS: 硫酸量	HO: 水量
NA5: 15 体量	NA8: 18 体量	NA6: 16/17 体量	
TM: 物料总量	TY: 液体物料总和	TL: 收率	
N: 循环次数	RL: 母液循环率		

由于第一批没有套用母液，混酸全部用硫酸和硝酸配制，计算方式与正常批次有所不同，从第二批起计算方式都相同。

工序点(1) 硝化反应前：

蒽醌量 $AQ(1, J) = 208$

第一批：

混酸量 $MS=30 * 208$ 一混酸蒽醌比为 30: 1

硝酸量 $HN(1, 1) = MS * 0.7 * 0.98$ 一硝酸含量 98%

硫酸量 $HS(1, 1) = MS * 0.3 * 0.98$ 一硫酸含量 98%

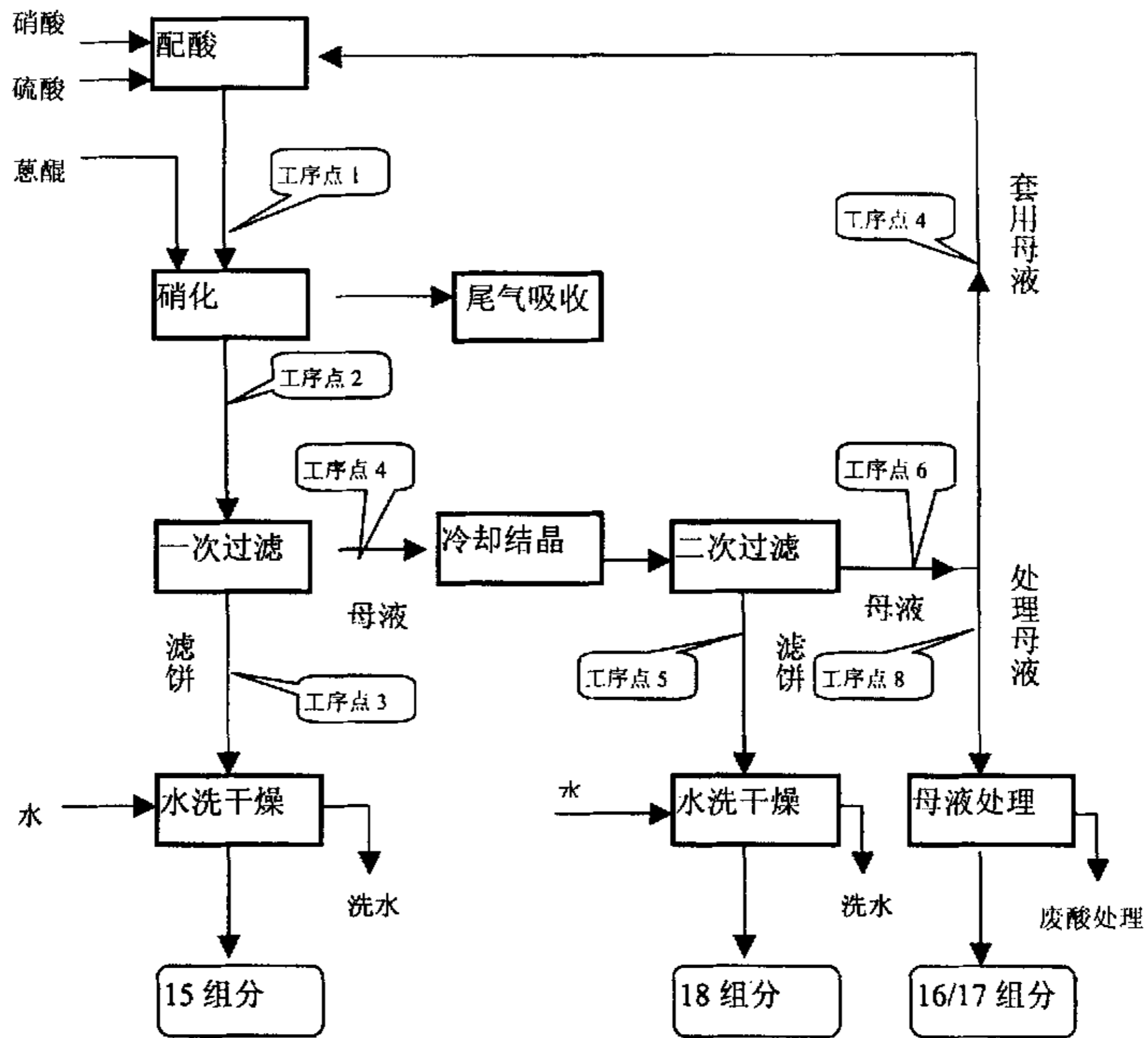


图 4.1 计算工序点流程示意图

Fig. 4.1 Calculating Point of Process

水量 $H_0(1, 1) = MS * 0.02$

正常批次:

注:变量括号中的 J 代表循环批次。

硝酸量 $HN(1, J) = HN1 * 0.98 + HN(7, J-1)$

HN1—每批新补加的 98%硝酸

HN(7, J-1)—套用上批母液中的硝酸量

硫酸量 $HS(1, J) = HS1 * 0.98 + HS(7, J-1)$

HS1—每批新补加的 98%硫酸

HN(7, J-1)—套用上批母液中的硫酸量

水量 $H_0(1, J) = H_0(7, J-1) + (HS1 + HN1) / 0.98 * 0.02$

$H_0(7, J-1)$ —套用上批母液中的水量

工序点(2) 硝化后

蒽醌量 $AQ(2, J) = 0$ —假定蒽醌全部反应

15 体量 $NA5(2, J) = 298 * 0.3919 + NA5(7, J-1)$

NA5(7, J-1)—套用上批母液中的 15 体量

298—二硝基蒽醌的分子量

0.3919—1, 5 体的转化率为 39.19%

18 体量 $NA8(2, J) = 298 * 0.3619 + NA8(7, J-1)$

NA8(7, J-1)一套用上批母液中的 18 体量

0.3519—1, 5 体的转化率为 36.19%

16/17 体量: $NA6(2, J) = 298 * 0.1966 + NA6(7, J-1)$

NA6(7, J-1)一套用上批母液中的 16/17 体量

0.1966—1, 5 体的转化率为 19.66%

硝酸量 $HN(2, J) = HN(1, J) - 63 * 2 - 50$

63—硝酸的分子量

50—假定硝化过程中因除去 TNM 损失硝酸 50 份(估计值)

硫酸量 不变

水量 $HO(2, J) = HO(1, J) + 18 * 2$

18—水的分子量

工序点(3) 分离 15 组份—滤饼:

15 体量 $NA5(3, J) = NA5(2, J) - 0.0041 * TY(2, J)$

0.0041—15 体 40℃时在混酸中的溶解度为 0.41%

TY(2, J)—反应后液体总量

$TY(2, J) = HN(2, J) + HS(2, J) + HO(2, J)$

18 体量 $NA8(3, J) = NA5(3, J) * 0.03$

0.03—假定 15 体结晶中 18 体带料率为 3%

由于 15 组份中还带有母液, 根据实验数据, 15 组份的含固率平均在 48%, 为了简化计算, 忽略滤饼中夹带母液中 15 体的影响。这结夹带的母液应与过滤的母液组成相同。

夹带母液与总母液重量比为:

$R1 = 0.48 * (NA5(3, J) + NA8(3, J)) / (0.52 * TL(2, J))$

修正后的 18 体量: $NA8(3, J) = NA8(3, J) + NA8(2, J) * R1$

16/17 量: $NA6(3, J) = NA6(2, J) * R1$

硝酸量: $HN(3, J) = HN(2, J) * R1$

硫酸量: $HS(3, J) = HS(2, J) * R1$

水量: $HO(3, J) = HO(2, J) * R1$

工序点(4) 分离 15 组份—滤液:

硝酸量: $HN(4, J) = HN(2, J) - NH(3, J) - 25$

25—假定在过滤过程中硝酸损失 25 份

其它成分等于反应后体系中的量减去滤饼中的量。

工序点(5) 分离 18 组份—滤饼

15 体量: $NA5(5, J) = NA5(4, J) - 0.0038 * TY(4, J)$

NA5(4, J)—15 母液中含 15 体的量

0.0038—15 体-10℃时在混酸中的溶解度 0.38%

$TY(4, J) = HN(4, J) + HS(4, J) + HO(4, J)$

18 体量: $NA8(5, J) = NA8(4, J) - 0.0072 * TY(4, J)$

0.0072—18 体-10℃时在混酸中的溶解度 0.72%

由于 18 组份中还带有母液, 根据实验数据, 18 组份结晶较大, 含固率平均在 64%, 为了简化计算, 忽略夹带母液中 15 体和 18 体的影响。这些夹带的母液的组成应与过滤的母液组成相同。

夹带母液与总母液重量比为:

$R2 = 0.36 * (NA5(5, J) + NA8(5, J)) / (0.64 * TY(4, J))$

16/17 量: $NA6(5, J) = NA6(4, J) * R2$

硝酸量: $HN(5, J) = HN(4, J) * R2$

硫酸量: $HS(5, J) = HS(4, J) * R2$

水量: $HO(5, J) = HO(4, J) * R2$

工序点(6) 分离 18 组份—滤液:

硝酸量: $HN(5, J) = HN(4, J) - NH(5, J) - 25$

25—假定在过滤过程中硝酸损失 25 份

其它成分等于反应后体系中的量减去滤饼中的量。

工序点(7)、(8) 母液处理

母液循环率 RL, 根据输入的不同的值决定最佳值, 这将在下节中讨论。

第一批 18 体母液总量乘以 RL, 确定套用母液总量 TM(7, 1)。

对于实际的工业化操作, 不可能每批硝化都通过分析计算来确定母液的套用量, 并计算出补加的硝酸量和硫酸量。因此, 虽然以后每批组成略有不同, 套用母

液的总量都与第一批相同, 新补加的硝酸量和硫酸量也与第二批相同。因为混酸蒽醌比很大, 由此引起混酸组成的变化很小。

由套用母液中与硝化混酸中硝酸和硫酸的差值, 可以方便地计算出第二批及以后硝化时要补加的硝酸(HN1)和硫酸(HS1)。为了工业化操作方便, 第二批以后硝化补加的硝酸和硫酸与第二批相同。

4.2 QBASIC 语言程序设计

鉴于本程序计算量不太大, 因此用较为简单直观的 BASIC 语言进行计算, 容易理解。微软公司的 MS-DOS6.0 中提供了方便直观的 QBASIC 语言, 具体程序见附件。应用该程序计算, 有两个参数需要认为设定, 一是循环次数 N , 其二是母液循环率 RL 。

理论上循环次数 N 应是无穷大次体系才能达到绝对平衡的, 但实际生产和实际计算是不可能达到的, 也是不必要的。只要相临两批相对误差小到一定的值, 就可以认为循环达到平衡。试算结果表明, 循环 20 次后, 已趋于平衡。

分别取母液循环率 RL 值为 50%、60%、70%、80%、90%进行 QBASIC 计算, 计算结果见下表 4.1。

表 4.1 不同 RL 值下蒽醌二硝化计算结果

Table 4.1 The Calculated Results of Dinitration of Anthraquinone by Various RL Value

Mother Liquor Recycling Ratio	$RL(\%)$	50	60	70	80	90
Water Content of Mixed Acid	(%)	2.56	2.82	3.24	3.99	5.72
Yield of 15 Fraction	(%)	36.98	37.96	39.04	40.34	42.31
Purity of 15 Fraction	(%)	93.57	93.15	92.53	91.45	89.03
Yield of 18 Fraction	(%)	28.55	30.01	31.72	33.54	35.98
Purity of 18 Fraction	(%)	95.20	94.93	94.42	93.38	90.85
New-added Nitric Acid	HS0	963	781	599	417	235
New-added Sulfonic Acid	HN0	2359	1951	1555	1153	751

表 4.1 数据说明:

1. 随着母液循环率的增加, 排出的母液减少, 物料的利用率提高, 15 组分和 18 组分收率都有提高, 因为母液中 18 体的溶解度大, 18 组分收率的提高十分明显。
2. 每批新补加的硫酸和硝酸量随着母液循环率的增加而降低, 硝酸和硫酸的消耗降低。
3. 随着母液循环率的增加, 整个体系中积累的 16/17 体增加, 15 组分和 18 组分的含量都随着有所降低, 在 RL 值超过 80% 时尤为明显。

4. 母液循环率增加, 不明有机杂质难以排出体系, 导致 TNM 大量积累, 从安全的角度考虑, 过大的母液循环率是不可取的。

综合产品质量、三废治理、经济、安全各方面的因素考虑, 母液循环率定为 80% 是适宜的。

4.3 计算机计算结果和讨论

4.3.1 循环 20 次每批各组分和母液的组成

按母液循环率 RL 值为 80%, 循环 20 次每批各组分和母液的组成见表 4.2 和表 4.3。

表 4.2 15 组分和 18 组分的组成和收率

Table 4.2 The Content & Yield of 1,5-Fraction and 1,8-Fraction

Recycling Times N	15 Fraction				18 Fraction			
	Purity(%)	18 isomer content(%)	16/17 isomer content(%)	Yield(%)	Purity(%)	15 isomer content(%)	16/17 isomer content(%)	Yield(%)
1	94.62	4.52	0.87	32.55	95.14	3.56	1.30	21.29
2	93.53	4.96	1.51	39.41	95.81	2.40	1.79	32.68
3	93.05	4.94	2.01	39.64	95.25	2.37	2.38	32.90
4	92.68	4.93	2.40	39.80	94.82	2.35	2.84	33.04
5	92.39	4.92	2.69	39.92	94.48	2.34	3.18	33.16
6	92.17	4.91	2.92	40.02	94.23	2.33	3.45	33.25
7	92.01	4.90	3.09	40.10	94.03	2.32	3.66	33.32
8	91.88	4.90	3.23	40.15	93.88	2.31	3.81	33.37
9	91.78	4.90	3.33	40.20	93.76	2.31	3.93	33.41
10	91.70	4.89	3.41	40.23	93.67	2.30	4.03	33.44
11	91.64	4.89	3.47	40.26	93.60	2.30	4.10	33.46
12	91.60	4.89	3.51	40.28	93.55	2.30	4.15	33.48
13	91.56	4.89	3.55	40.29	93.51	2.30	4.19	33.50
14	91.54	4.89	3.58	40.30	93.48	2.29	4.23	33.51
15	91.52	4.89	3.60	40.31	93.46	2.29	4.25	33.52
16	91.50	4.89	3.61	40.32	93.44	2.29	4.27	33.52
17	91.49	4.89	3.63	40.33	93.43	2.29	4.28	33.53
18	91.48	4.89	3.64	40.33	93.41	2.29	4.30	33.53
19	91.47	4.89	3.64	40.33	93.41	2.29	4.30	33.53
20	91.47	4.89	3.65	40.34	93.40	2.29	4.31	33.54

从表 4.2 可以看出:

1. 15 组分的第一批收率只有 32.55%, 从第二批起, 收率趋于稳定接近 40%, 说明第一批硝化母液溶解了一部分 15 体, 在以后批次的硝化, 上批母液带入的与本批母液留给下批硝化的 15 体基本相当, 15 体从第二批起基本接近平衡。

2. 因为 18 体在母液中的溶解度比 15 体大, 18 组分第一批收率更低, 只有 21.29%, 其变化趋势也与 15 组分相似, 从第二批起已趋平衡。

3. 15 组分和 18 组分的纯度(含量)从第一批起, 缓慢降低, 到第 10 批左右时, 含量依次稳定在 91.4-91.7% 和 93.4-93.7%。其原因是 16/17 体在体系中不断积累,

滤饼中夹带的母液中 16/17 量增加导致 15 组分纯度略有下降。至母液中 16/17 组分浓度渐趋稳定后, 15 体和 18 体的质量也渐趋稳定。

表 4.3 16/17 组分和组成和收率及母液的组成

Table 4.3 The Contents of 16/17-Fraction and Mother Liquor

Recycling Times N	16/17 Fraction				Mother Liquor			
	Purity(%)	15 Isomer Content(%)	18 Isomer Content(%)	Yield (%)	Nitric acid Content(%)	Sulfonic acid content(%)	Water content (%)	DinitroAQ Content(%)
1	46.36	18.53	35.11	8.24	65.64	29.71	2.60	2.05
2	60.38	13.69	25.94	11.49	64.83	29.34	3.08	2.76
3	67.09	11.37	21.54	13.74	64.20	29.06	3.44	3.30
4	70.91	10.05	19.04	15.47	63.72	28.84	3.72	3.72
5	73.30	9.22	17.48	16.79	63.35	28.68	3.93	4.04
6	74.90	8.67	16.43	17.81	63.07	28.55	4.10	4.29
7	76.00	8.29	15.71	18.59	62.85	28.45	4.22	4.48
8	76.79	8.02	15.19	19.18	62.68	28.38	4.32	4.62
9	77.36	7.82	14.82	19.64	62.56	28.32	4.39	4.73
10	77.79	7.67	14.54	19.99	62.46	28.27	4.45	4.82
11	78.10	7.57	14.34	20.26	62.38	28.24	4.50	4.88
12	78.33	7.49	14.18	20.47	62.32	28.21	4.53	4.93
13	78.51	7.42	14.07	20.63	62.28	28.19	4.55	4.97
14	78.64	7.38	13.98	20.75	62.25	28.18	4.57	5.00
15	78.75	7.34	13.91	20.85	62.22	28.17	4.59	5.03
16	78.82	7.32	13.86	20.92	62.20	28.16	4.60	5.04
17	78.88	7.30	13.82	20.97	62.18	28.15	4.61	5.06
18	78.93	7.28	13.79	21.01	62.17	28.15	4.62	5.07
19	78.96	7.27	13.77	21.05	62.16	28.14	4.62	5.07
20	78.99	7.26	13.75	21.07	62.16	28.14	4.63	5.08

从表 4.3 中回收的 16/17 体和母液组成数据说明:

1. 因为 16/17 体在体系中不断积累, 其收率和组成的变化都较大, 直到 10 批后才趋稳定。16/17 体中含有一部分 15 体和 18 体, 但因其总量较少, 折成 15 二硝基蒽醌和 18 二硝基蒽醌总量的损失率只有 1.5% 和 2.9%。说明分离效率较高。
2. 母液的组成的变化和 16/17 的变化是对应的, 含硝基物的量随着循环次数增加而增加, 其中主要是 16/17 体在不断增加。母液的含水量也在不断增加, 最终增加到 4.63%, 这样的含水量不会影响二硝化反应进行完全。
3. 母液中硝酸与硫酸的相对比例基本保持不变(硝酸硫酸重量比为 2.209), 有利于硝化反应的稳定。

4.3.2 稳定循环下各工序点物料的组成

按母液循环率 RL 值为 80%, 循环次数 N 为 50, 代入 BASIC 程序, 以 208 份蒽醌为计算基准, 各工序点的物料组成见表 4.4:

表 4.4 各工序点的物料组成

Table 4.4 The Material Content of Process Points

Process Point	No.	15 Isomer	18 Isomer	16/17 Isomer	Nitric Acid	Sulfonic Acid	Water	Total
Before Nitration	1	17.69	33.53	193.56	4112.24	1758.71	254.08	6369.81
After Nitration	2	134.48	141.37	252.15	3936.24	1758.71	290.08	6513.03
15 Fraction Cake	3	109.94	5.87	4.41	68.81	30.74	5.07	224.84
15 Fraction Liquor	4	24.54	135.50	247.74	3842.43	1727.97	285.01	6263.19
18 Fraction Cake	5	2.29	93.34	4.33	67.17	30.21	4.98	202.32
18 Fraction Liquor	6	22.25	42.16	243.41	3750.26	1697.76	280.03	6035.87
Liquor Recycled	7	17.69	33.53	193.56	2982.24	1350.08	222.68	4799.78
Liquor Treated	8	4.56	8.63	49.85	768.02	347.69	57.35	1236.09

由表 4.4 的数据结合到图 4.1, 得到按数学模型计算的物料衡算图, 见图 4.2。其中要说明的是:

1. 尾气中的氧化物是指葱醌在硝化过程中被硝酸氧化的产物, 包括 CO_2 、 H_2O 及 TNM 等。
2. 在硝化过程中要用空气排 TNM, 在过滤过程中都有硝酸的挥发, 这些数据是根据实验的情况估计的。
3. 假定 15 体和 18 体的水洗、16/17 体处理 (母液处理) 水洗时, 所有的酸已被除去, 而二硝基葱醌不损失。

4.4 母液循环利用葱醌硝化的实验及数据讨论

以单程反应的实验数据, 设计数学模型, 再用 QBASIC 语言进行计算机程序计算, 其结果须由实验验证。

4.4.1 实验方法

实验在 1000ml 的反应器中进行, 葱醌投料量为 0.1mol (20.8g)。第一批硝化按照第三章第四节单程反应的实验进行, 从第二批开始母液套用, 硝化混酸的配制按数学模拟的数据, 用上批母液及硝酸和硫酸进行配制, 硝化及分离的操作的方法与第一批相同。

从第二批起母液套用下各批次的操作规程如下:

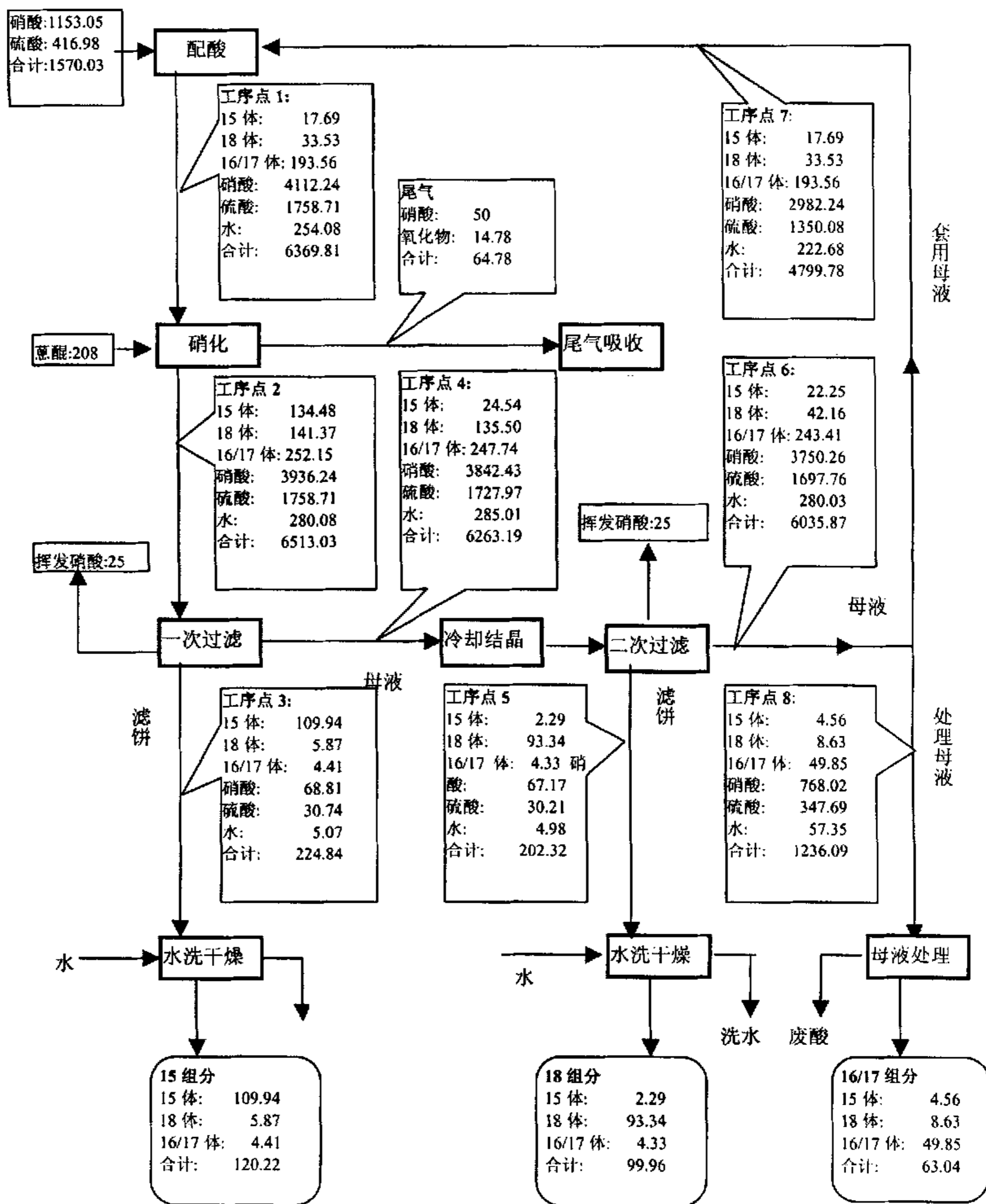
a. 硝化

由 41.7g 98% 的硫酸和 115.3g 98% 的硝酸再加上 480g 上批硝化母液配成的混酸, 调整温度到 40°C , 在搅拌下于 15min 加入 20.8g 葱醌, 温度自然上升至 $61\sim 63^\circ\text{C}$, 继续加热升温至 75°C , 在 75°C 继续保温 3h。在保温期间, 用 10min 时间,

用压缩空气排赶反应器内的 TNM，排出气体用碱吸收。反应物取样分析。分离 15 组分和 18 组分方法与第一批相同。

图 4.2 物料平衡图

Fig. 4.2 Materials Balance



按照这样的方法，连续套用母液 20 批，每批同时作两批平行实验，数据取其平均值。

4.4.2 15 组分和 18 组分的收率和组成与计算数据比较

实验得到的 1,5 组分的含量和收率及相对应计算数据分别见表 4.5 和图 4.3、4.4 所示。

表 4.5 15 组分实验数据与计算数据的比较

Table 4.5 Comparison between Experimental and Calculated Results of 1,5-Fraction

Batch No.	Weight (g)	Purity (%)	Batch No.	Weight (g)	Purity (%)	Average Weight (g)	Average Purity (%)	Average Yield (%)	Calculated Yield (%)	Calculated Purity (%)
50201-1	9.6	95.32	50201-2	9.7	94.83	9.65	95.08	32.38	32.55	94.62
50202-1	11.7	93.63	50202-2	11.7	93.25	11.7	93.44	39.26	39.41	93.53
50203-1	11.8	92.56	50203-2	11.9	93.03	11.85	92.80	39.77	39.64	93.05
50204-1	11.8	92.67	50204-2	11.8	91.78	11.8	92.23	39.60	39.80	92.68
50205-1	11.9	91.89	50205-2	11.8	92.85	11.85	92.37	39.77	39.92	92.39
50206-1	12	92.35	50206-2	11.9	92.25	11.95	92.30	40.10	40.02	92.17
50207-1	12.1	92.52	50207-2	12	91.67	12.05	92.10	40.44	40.10	92.01
50208-1	11.8	91.56	50208-2	12.1	92.48	11.95	92.02	40.10	40.15	91.88
50209-1	11.9	91.82	50209-2	11.9	91.27	11.9	91.55	39.93	40.20	91.78
50210-1	12	91.38	50210-2	11.8	92.01	11.9	91.70	39.93	40.23	91.70
50211-1	11.9	91.52	50211-2	12.3	91.89	12.1	91.71	40.60	40.26	91.64
50212-1	11.8	90.83	50212-2	12.2	91.58	12	91.21	40.27	40.28	91.60
50213-1	12	91.66	50213-2	12	90.78	12	91.22	40.27	40.29	91.56
50214-1	12.1	92.56	50214-2	11.9	90.34	12	91.45	40.27	40.30	91.54
50215-1	11.7	91.45	50215-2	11.8	91.01	11.75	91.23	39.43	40.31	91.52
50216-1	11.9	90.92	50216-2	11.7	91.35	11.8	91.14	39.60	40.32	91.50
50217-1	12.1	91.58	50217-2	11.6	90.66	11.85	91.12	39.77	40.33	91.49
50218-1	12	91.84	50218-2	11.9	91.43	11.95	91.64	40.10	40.33	91.48
50219-1	12.1	91.21	50219-2	12.2	90.97	12.15	91.09	40.77	40.33	91.47
50220-1	11.8	90.34	50220-2	12	91.88	11.9	91.11	39.93	40.34	91.47

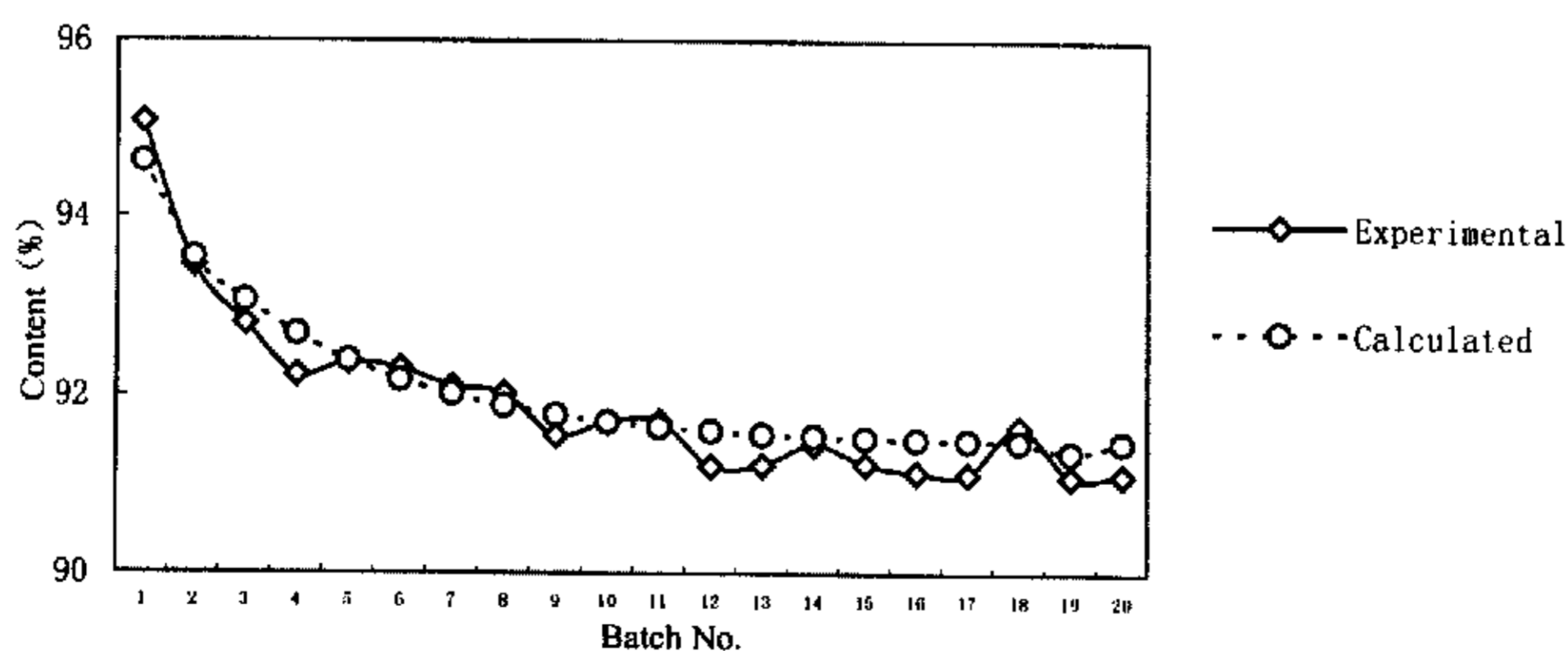


图 4.3 15 组分含量比较图

Fig.4.3 Comparison between Experimental and Calculated Purities of 1,5-Fraction

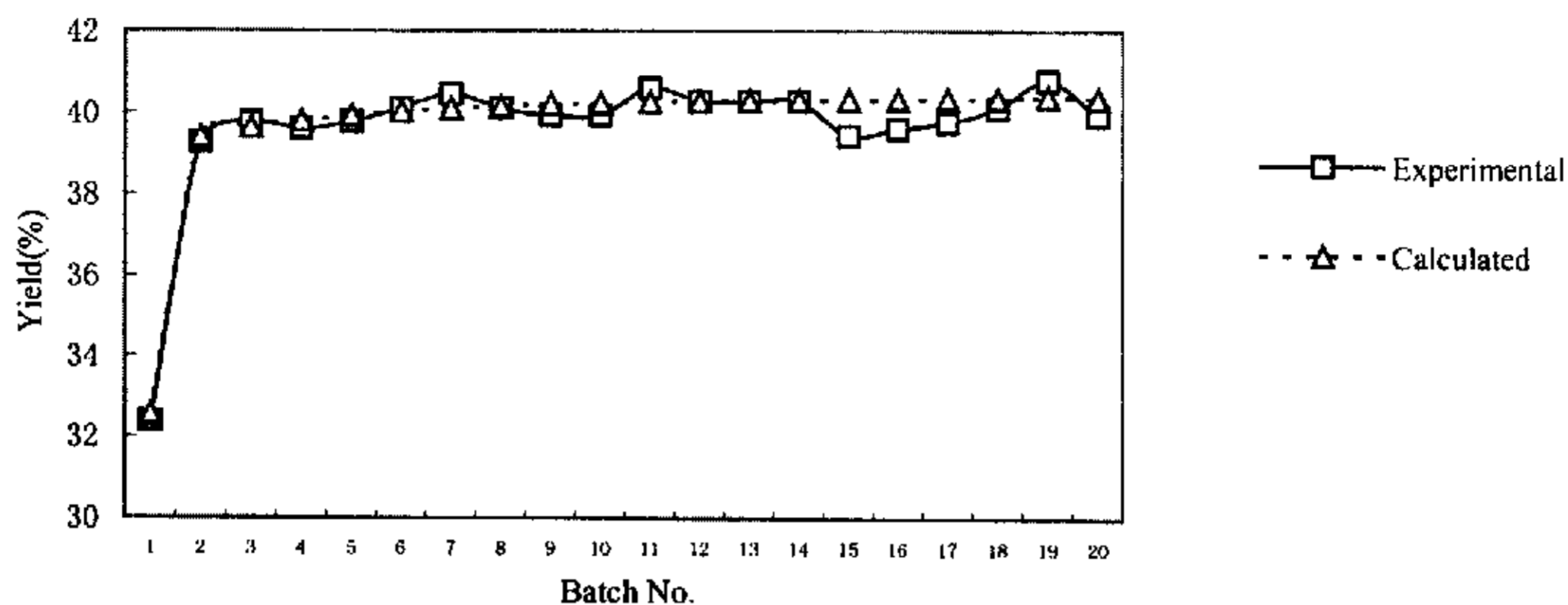


图 4.4 15 组分收率比较图

Fig4.4 Comparison between Experimental and Calculated Yields of 1,5-Fraction

实验得到的 1, 8 组分的含量和收率及相对应计算数据分别见表 4.6 和图 4.5、4.6 所示:

表 4.6 18 组分的实验数据与计算数据的比较

Table 4.6 Comparison between Experiment & Calculated Results of 1,8-Fraction

Batch No.	Weight (g)	Purity (%)	Batch No.	Weight (g)	Purity (%)	Average Weight(g)	Average Purity(%)	Average Yield (%)	Calculated Yield (%)	Calculated Purity (%)
50201-1	6.4	96.21	50201-2	6.3	96.01	6.35	96.11	21.31	21.29	95.14
50202-1	9.7	96.67	50202-2	9.8	97.08	9.75	96.88	32.72	32.68	95.81
50203-1	9.8	95.32	50203-2	9.9	96.05	9.85	95.69	33.05	32.90	95.25
50204-1	9.9	95.01	50204-2	9.8	95.12	9.85	95.07	33.05	33.04	94.82
50205-1	9.8	94.85	50205-2	10	95.01	9.90	94.93	33.22	33.16	94.48
50206-1	10	93.94	50206-2	9.9	94.25	9.95	94.10	33.39	33.25	94.23
50207-1	9.9	94.63	50207-2	10.1	93.81	10.00	94.22	33.56	33.32	94.03
50208-1	9.9	93.85	50208-2	9.8	94.33	9.85	94.09	33.05	33.37	93.88
50209-1	10	92.56	50209-2	9.7	93.56	9.85	93.06	33.05	33.41	93.76
50210-1	9.8	94.67	50210-2	10	94.82	9.90	94.75	33.22	33.44	93.67
50211-1	9.7	93.67	50211-2	9.9	93.89	9.80	93.78	32.89	33.46	93.60
50212-1	9.9	93.96	50212-2	9.8	92.55	9.85	93.26	33.05	33.48	93.55
50213-1	10	94.08	50213-2	9.8	92.96	9.90	93.52	33.22	33.50	93.51
50214-1	10	93.05	50214-2	10	93.77	10.00	93.41	33.56	33.51	93.48
50215-1	10.2	92.61	50215-2	9.7	94.02	9.95	93.32	33.39	33.52	93.46
50216-1	10	93.88	50216-2	10.2	94.45	10.10	94.17	33.89	33.52	93.44
50217-1	9.9	93.23	50217-2	9.9	93.23	9.90	93.23	33.22	33.53	93.43
50218-1	9.9	93.65	50218-2	9.8	92.36	9.85	93.01	33.05	33.53	93.41
50219-1	10	94.08	50219-2	10	93.33	10.00	93.71	33.56	33.53	93.41
50220-1	10.1	94.23	50220-2	9.9	93.28	10.00	93.76	33.56	33.54	93.40

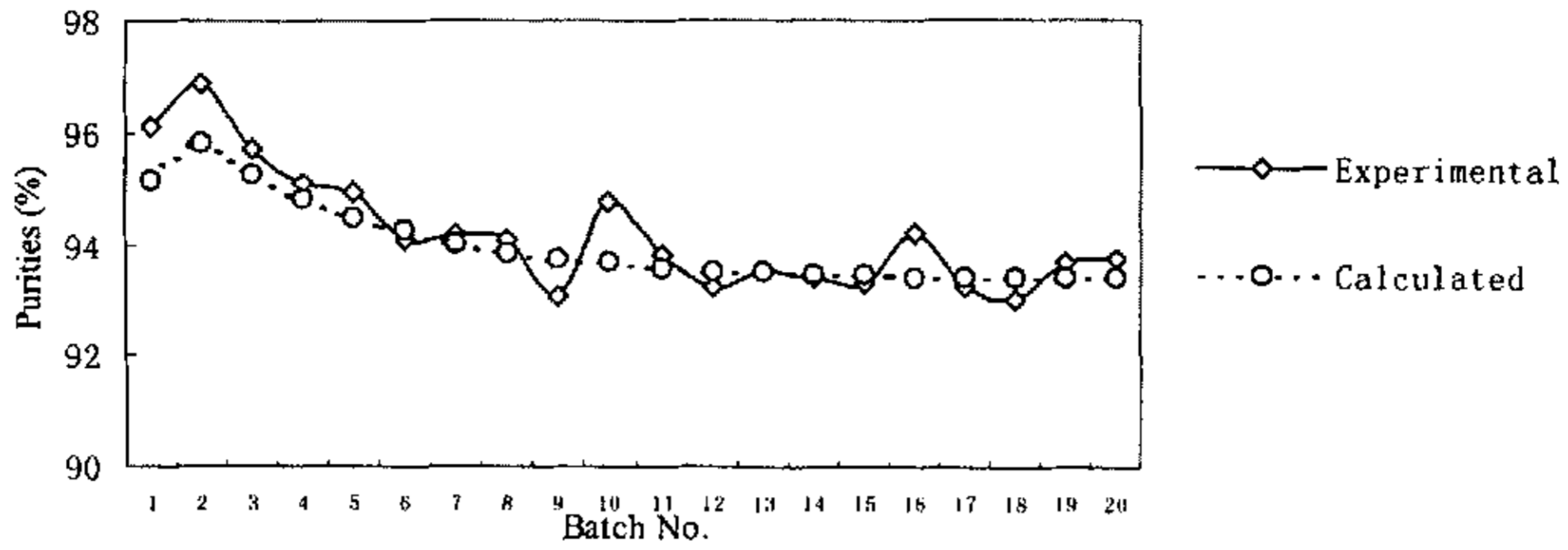


图 4.5 18 组分含量比较图

Fig.4.5 Comparison between Experimental and Calculated Purities of 1,8-Fraction

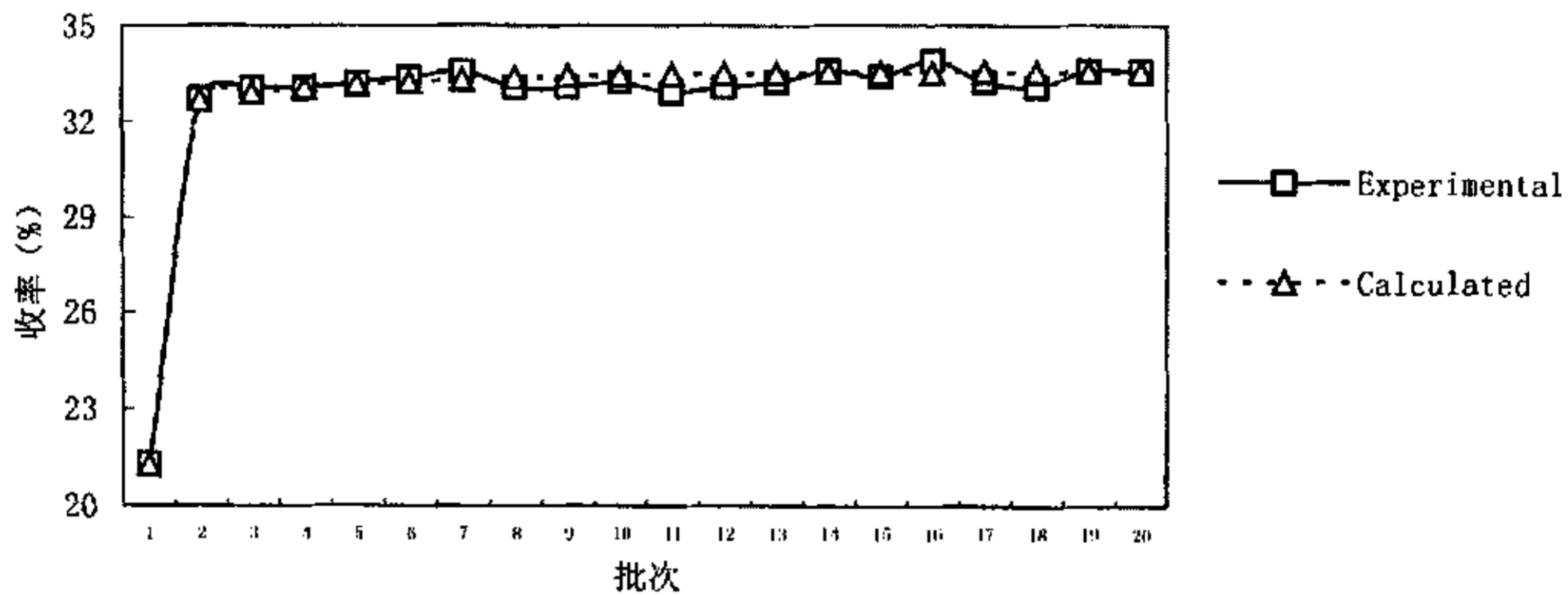


图 4.6 18 组分收率比较图

Fig.4.6 Comparison between Experimental and Calculated Yields of 1,5-Fraction

从表 4.5 和表 4.6 可以看出：

(1) 实验数据与计算数据虽有一些偏差，但还是与计算数据很接近，数据变化的趋势也基本是一致的，说明数学模型的假设条件是基本正确的。理论计算的数据变化是一致性的，而实验不可避免有主观操作上的偏差，数据有一定波动，但变化的趋势是一致的。

(2) 15 组分的第一批收率只有 32.38%，从第二批起，收率趋于稳定接近 40%，18 组分的第一批收率只有 21.31%，从第三批起，收率趋于稳定接近 33%，说明第一批硝化母液溶解了一部分 15 体和 18 体，在以后批次的硝化，上批母液带来的 15 体和 18 体，与留给下批硝化的母液带走的 15 体和 18 体基本相同，15 体从第二批起基本达到平衡，18 体从第三批起基本达到平衡。

(3) 第一批 15 组分的含量 95.08%，18 组分的含量 96.11%，从第二起，其中的 16/17 体含量逐渐增加，15 组分的含量则逐渐降低，直到第 10 批左右时，含量才趋于稳定。这与数学模型推导的结论是一致的。

4.4.3 16/17 组的收率和组成与计算数据比较

因为整个系统中 16/17 体的变化量最大, 16/17 组分的收率和组成最能反应硝基蒽醌在每批套用变化的规律, 如果 16/17 体的实验数据能与理论计算相符合, 则更能说明理论计算的正确性。16/17 组分的实验数据及相对应的理论计算数据分别见表 4.7, 16/17 组分的含量和收率比较分别见图 4.7 和图 4.8。

表 4.7 1,6/1,7 组分的实验数据和计算数据的比较

Table 4.7 Results Comparison Between Experiment & Calculation of 1,6/1,7-Fraction

Batch No.	Weight (g)	Purity (%)	Batch No.	Weight (g)	Purity (%)	Average Weight (g)	Average Purity (%)	Average Yield (%)	Calculated Yield (%)	Calculated Purity (%)
50201-1	2.4	45.21	50201-2	2.5	46.48	2.45	45.85	8.22	8.24	46.36
50202-1	3.6	61.23	50202-2	3.5	61.05	3.55	61.14	11.91	11.49	60.38
50203-1	4.1	69.32	50203-2	4.2	68.32	4.15	68.82	13.93	13.74	67.09
50204-1	4.5	71.54	50204-2	4.6	70.18	4.55	70.86	15.27	15.47	70.91
50205-1	5.0	73.24	50205-2	5.1	72.59	5.05	72.92	16.95	16.79	73.30
50206-1	5.4	74.05	50206-2	5.3	74.22	5.35	74.14	17.95	17.81	74.90
50207-1	5.5	76.11	50207-2	5.5	77.54	5.50	76.83	18.46	18.59	76.00
50208-1	5.8	77.86	50208-2	5.7	75.45	5.75	76.66	19.30	19.18	76.79
50209-1	5.8	78.16	50209-2	5.8	77.85	5.80	78.01	19.46	19.64	77.36
50210-1	6.0	78.35	50210-2	5.8	78.87	5.90	78.61	19.80	19.99	77.79
50211-1	5.9	79.23	50211-2	6.0	76.85	5.95	78.04	19.97	20.26	78.10
50212-1	6.2	78.84	50212-2	6.1	78.15	6.15	78.50	20.64	20.47	78.33
50213-1	6.1	77.76	50213-2	6.2	79.58	6.15	78.67	20.64	20.63	78.51
50214-1	6.2	78.98	50214-2	6.2	78.56	6.20	78.77	20.81	20.75	78.64
50215-1	6.3	77.79	50215-2	6.2	79.67	6.25	78.73	20.97	20.85	78.75
50216-1	6.1	78.68	50216-2	6.3	77.32	6.20	78.00	20.81	20.92	78.82
50217-1	6.2	78.35	50217-2	6.2	77.98	6.20	78.17	20.81	20.97	78.88
50218-1	6.2	77.35	50218-2	6.3	78.95	6.25	78.15	20.97	21.01	78.93
50219-1	6.3	78.87	50219-2	6.4	77.85	6.35	78.36	21.31	21.05	78.96
50220-1	6.3	78.43	50220-2	6.3	79.01	6.30	78.72	21.14	21.07	78.99

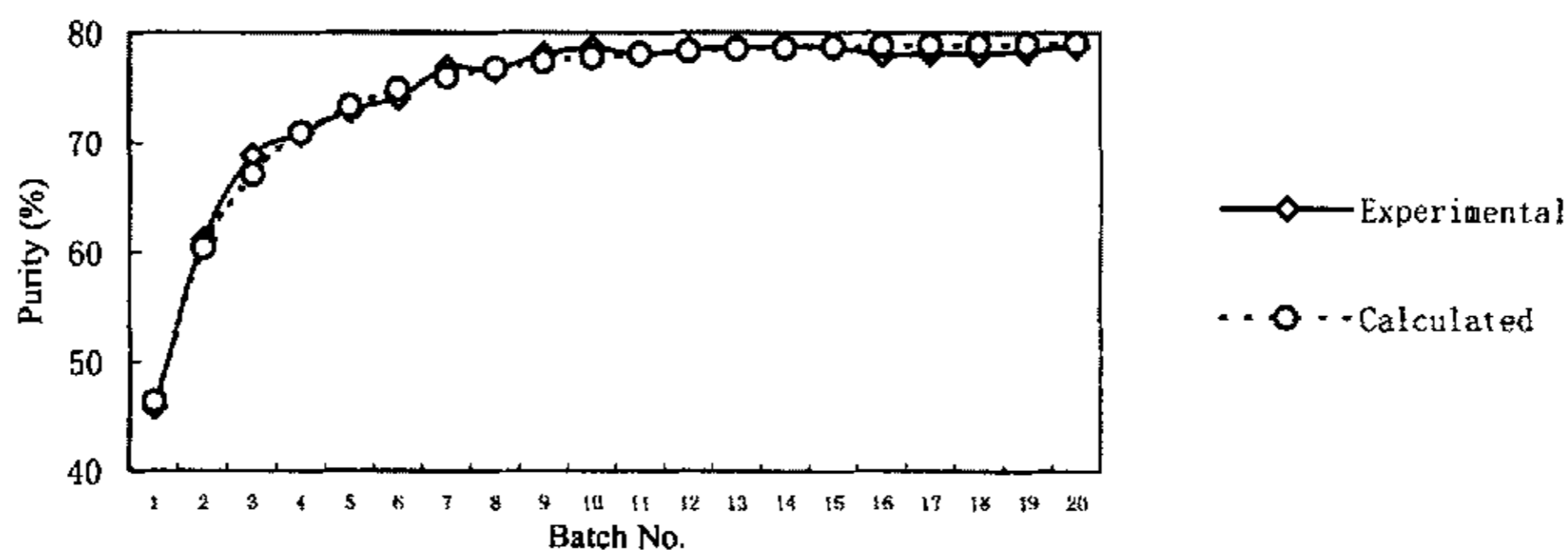


图 4.7 16/17 组分含量比较图

Fig.4.7 Comparison between Experimental and Calculated Purities of 1,6/1,7-Fraction

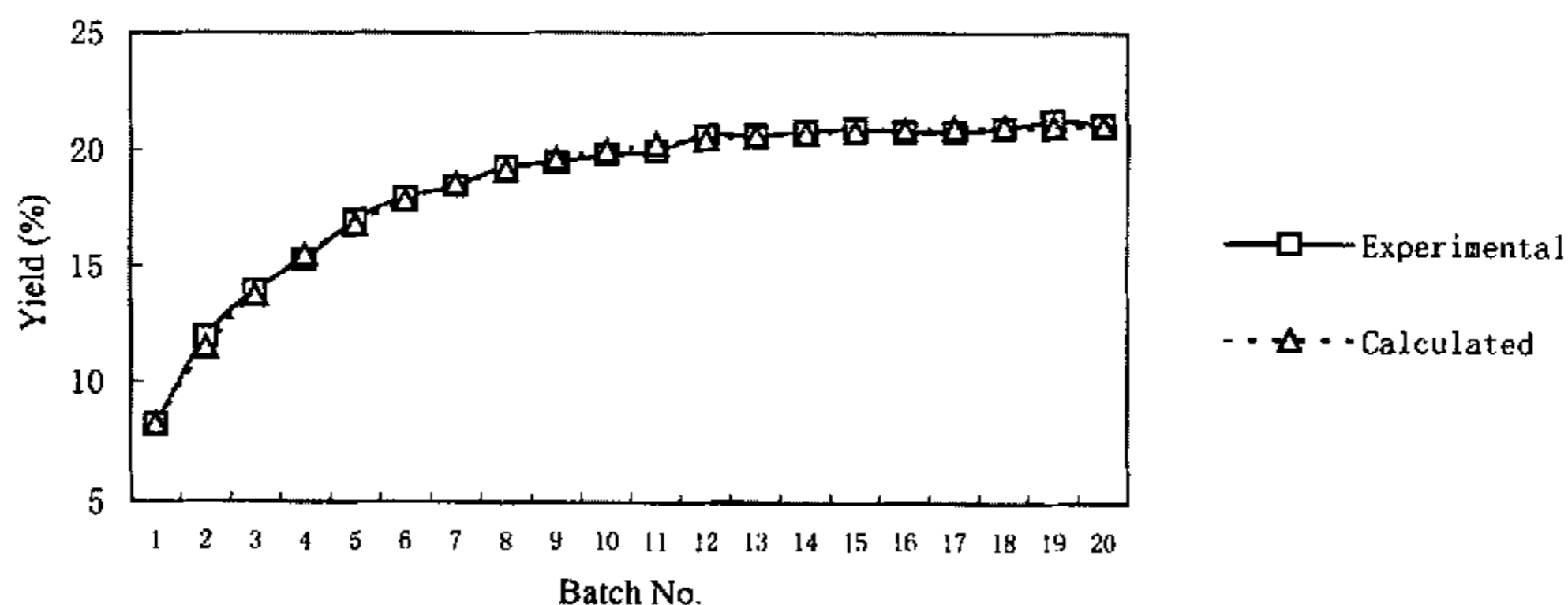


图 4.8 16/17 组分收率比较图

Fig.4.8 Comparison between Experimental and Calculated Yields of 1,6/1,7 Fraction

4.4.4 蒸馏硝酸的实验数据

由于在实验中,很难测准未套用母液中含硝酸的总量,前面的数据已说明了理论计算数据与实验数据基本吻合,所以用未套用母液中含硝酸的总量的计算值来计算硝酸的蒸馏率。

硝酸回收率大于 85%,因为还有大量的硝酸用于套用,所以综合的硝酸回收率应大于 96%。

回收硝酸的含量大于 99%,而工业发烟硫酸含量大于 98%,从硝酸含量角度来考虑,回收的硝酸完全能用作硝化的原料。

回收硝酸中的亚硝酸含量小于 0.5%,工业发烟硝酸中的亚硝酸含量小 0.3%,虽然回收硝酸中的亚硝酸含量略高,但实验证明,这些硝酸继续用作硝化,没有发现任何其它不良影响。

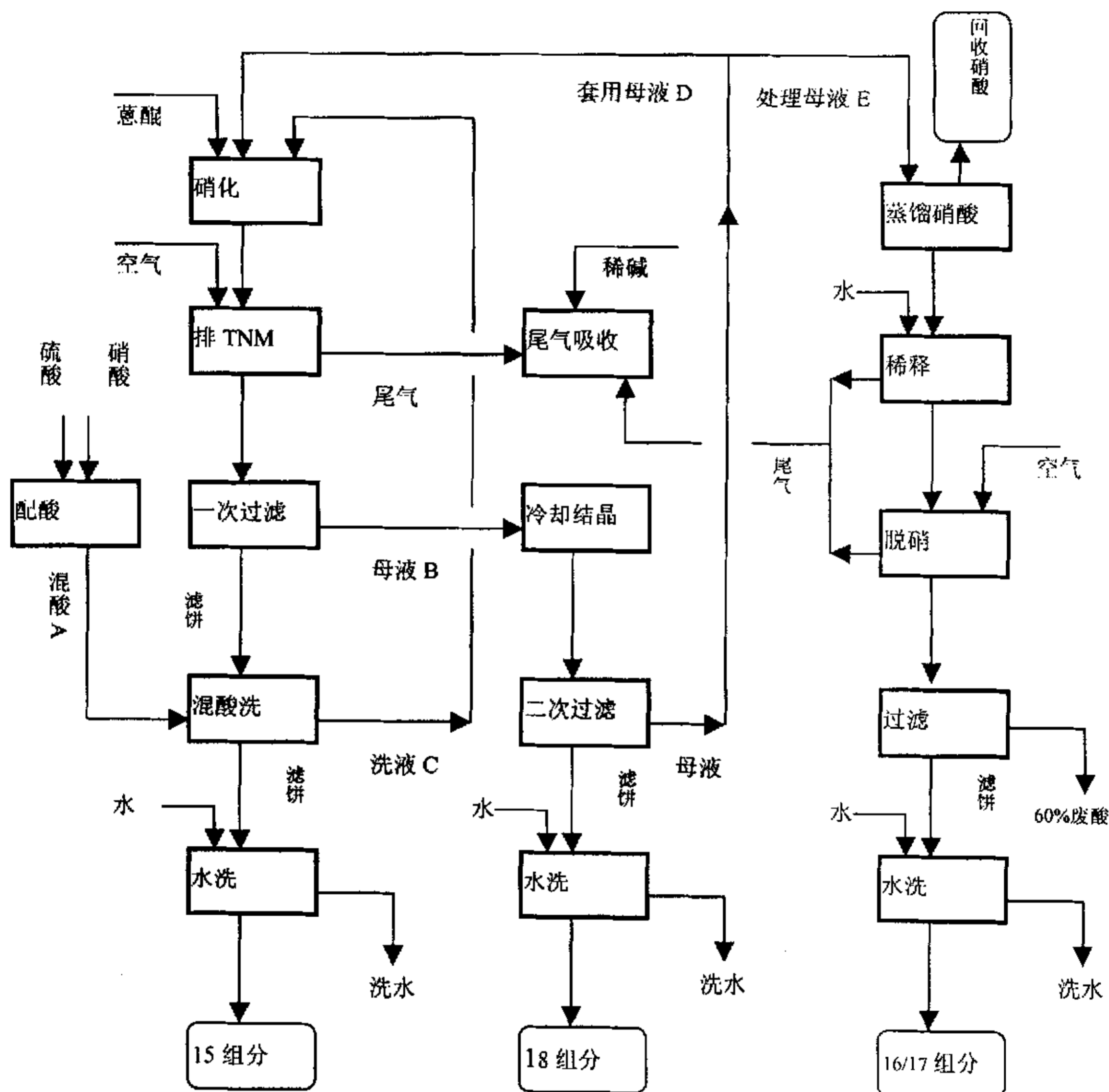
由于硝酸能蒸馏回收,整个工艺的硝酸消耗很低,降低了成本,减少了“三废”,改善了生产环境。

4.5 混酸预洗工艺

由于 16/17 大部分在体系中循环,使 15 组分和 18 组分中的 16/17 体含量增加,主含量偏低,而在母液循环套用过程中每一批硝化都要补加一部分混酸,将这部分混酸来洗涤 15 组分,洗液仍用下批硝化的混酸配制,可以进一步提高 1,5-二硝基蒽醌的纯度。工艺流程简图见图 4.9:

图 4.8 蒽醌二硝化系统完整工艺流程简图

Fig. 4.8 Integrated Flow Process of Dinitration of Anthraquinone



4.5.1 混酸预洗工艺的实验方法

增加混酸后完整的工艺如下：

第一批投料：

a. 由 187.2g 98% 的硫酸和 436.8g 98% 的硝酸配成的混酸，调整温度到 40℃，在搅拌下于 15min 内加入 20.8g 蒽醌，温度会自然上升至 61~62℃，继续加热升温至 75℃，在 75℃ 继续保温 3h。在保温期间，用 10min 时间，用压缩空气排赶反应器中气相，用碱吸收，以排出 TNM。

b. 分离 15 组分

硝化反应液于 2h 降温至 40℃, 于 40℃ 保温 2h, 用 G3 砂芯漏斗过滤, 母液(B) 用作分离 18 组分, 滤饼用配好的混酸(A)洗涤, 洗液(C)留作下批硝化, 滤饼再用水洗至中性, 并烘干, 得 15 组分。

c. 分离 18 组分

分离出 15 组分的母液(B), 用冰盐水冷却至 -10℃, 在 -10℃ 保持 2h, 用 G3 砂芯漏斗过滤, 滤饼用水洗中性, 并烘干, 得 18 组分。母液留取 480g 用作下批硝化的套用混酸(D), 剩下的母液(E)用作回收硝酸及分离 16/17 组分。

d. 母液处理

母液(E)在 -0.06Mpa 的压力下, 真空蒸馏硝酸, 直到液相温度达到 95℃, 撤去蒸馏装置, 加尾气吸收装置, 降温至 50℃ 以下, 慢慢滴加 18g 水, 用压缩空气鼓, 直到其中的硝酸排尽, 过滤, 滤液为废硫酸, 滤饼水洗至中性烘干后为 16/17 组分。

从第二批起正常批次的硝化:

a. 配酸

由 41.7g 98% 的硫酸和 115.3g 98% 的硝酸配成洗涤混酸(A)。

b. 硝化

由上一批硝化的洗液(C)再加上 480g 上批硝化母液(D)配成的混酸, 调整温度到 40℃, 在搅拌下于 15min 内加入 20.8g 葱醌, 温度会自然上升至 65~68℃, 继续加热升温至 75℃, 在 75℃ 继续保温 3h。在保温期间, 用 10min 时间, 用压缩空气排赶反应器中气相, 用碱吸收, 以排出 TNM。

c. 分离 15 组分

硝化反应液于 2h 降温至 40℃, 于 40℃ 保温 2h, 用 G3 砂芯漏斗过滤, 母液(B) 用作分离 18 组分, 滤饼用配好的混酸(A)洗涤, 洗液(C)留作下批硝化, 滤饼再用水洗至中性, 并烘干, 得 15 组分。

d. 分离 18 组分

分离出 15 组分的母液(B), 用冰盐水冷却至 -10℃, 在 -10℃ 保持 2h, 用 G3 砂芯漏斗过滤, 滤饼用水洗中性, 并烘干, 得 18 组分。母液留取 480g 用作下批硝化的套用混酸(D), 剩下的母液(E)用作回收硝酸及分离 16/17 组分。

e. 母液处理

(与第一批相同)

4.5.2 混酸预洗工艺的实验结果

用混酸预洗工艺也连续投 20 批硝化, 其实验数据见表 4.8, 15 组分与无混酸洗的含量和收率的比较图分别见图 4.10 和图 4.11。

表 4.8 混酸预洗工艺实验数据

Table 4.8 Data of the Process with Mixed-acid Pre-washing

Batch No.	Weight of 15 Fraction (g)	Purities of 15 Fraction (%)	Yield of 15 Fraction (%)	Weight of 18 Fraction (g)	Purities of 18 Fraction (%)	Yield of 18 Fraction (%)
60101	8.8	96.56	29.53	6.4	96.25	21.48
60102	11.2	95.48	37.58	9.9	96.78	33.22
60103	11.5	95.21	38.59	10	96.32	33.56
60104	11.6	94.59	38.93	9.9	95.32	33.22
60105	11.7	94.32	39.26	9.8	95.05	32.89
60106	11.7	93.88	39.26	10.1	94.72	33.89
60107	11.8	93.78	39.60	9.9	94.21	33.22
60108	11.6	93.82	38.93	10.2	93.85	34.23
60109	11.7	93.95	39.26	9.9	94.02	33.22
60110	11.7	93.72	39.26	10	94.12	33.56
60111	11.8	93.75	39.60	10	93.82	33.56
60112	11.8	93.68	39.60	10.1	93.56	33.89
60113	11.9	93.45	39.93	10.1	93.12	33.89
60114	12.1	93.58	40.60	10	93.78	33.56
60115	11.7	93.25	39.26	9.9	93.48	33.22
60116	11.9	93.43	39.93	10	93.01	33.56
60117	11.9	93.38	39.93	10.2	93.89	34.23
60118	11.8	93.13	39.60	10.1	93.27	33.89
60119	12.0	93.65	40.27	10	93.65	33.56
60120	11.8	93.22	39.60	10.1	93.34	33.89

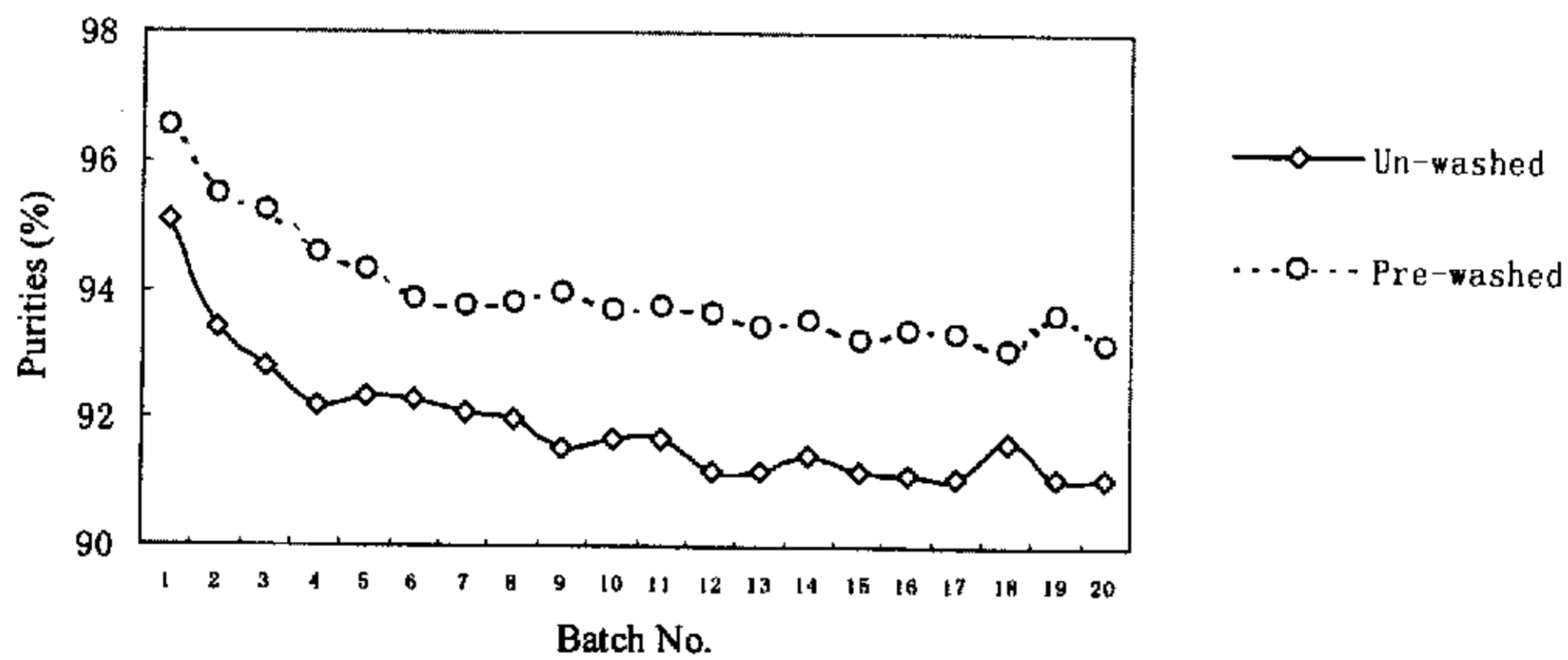


图 4.10 15 组分含量比较图

Fig. 4.10 Purities Comparison of 1,5-Fraction by Mixed acid Pre-washed

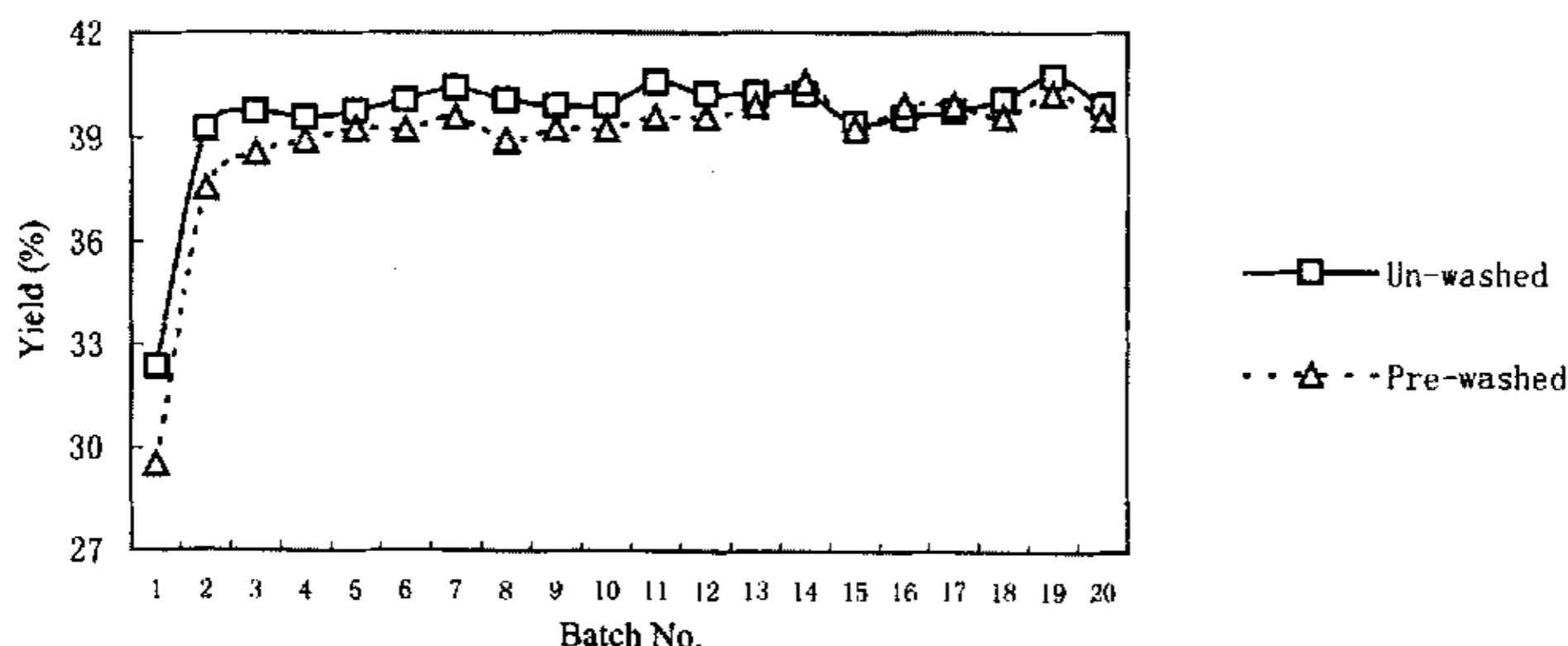


图 4.11 15 组分收率比较图

Fig. 4.11 Yield Comparison of 1,5-Fraction by Mixed acid Pre-washed

分析以上数据, 采用混酸预洗效果如下:

(1) 混酸能洗掉 15 组分中的大部分 16/17 体, 也能洗一部分 18 体, 使 15 组分的含量平均提高约 3%。

(2) 除了第一批 15 组分收率与无混酸洗相比有所降低, 其余批次的 15 组分收率略有下降 (约 1%), 但含量提高了, 按纯 15 体计算的理论收率基本与无混酸洗相同, 18 组分的收率和含量与无混酸相比也基本相同或略有提高。

(3) 虽然洗掉了这部分二硝基蒽醌, 但洗液套到了下一批硝化, 物质并没有损失, 反而提高了下一批体系中 18 体的浓度。

(4) 16/17 体在硝化体系中的浓度很高, 洗液中的这部分 16/17 体对 18 组分的影响很小。

(5) 因为 18 组分可用湿法筛分方法精制 (已另申报专利, 本文略)^[4], 每批补加的混酸量又很少, 所以只用混酸预洗 15 组分, 而不预洗 18 组分。

4.6 新工艺与三菱化成工艺的比较

迄今为止, 三菱化成的蒽醌二硝化系统, 被认为是成功地实现蒽醌二硝化工业生产的范例。其要点可归纳为:

控温硝化—高温悬浮分离 15 组份—蒸出部分硝酸分离 18 组份—再蒸出部分硝酸分离 16/17 体组份—废酸脱硝—硫酸处理或套用^[4,5,6,7]。

该工艺 15 组分收率 32%, 含量 $\geq 93\%$; 18 组分收率 32%, 含量 $\geq 80\%$ 。

本文建议的新工艺的要点可归纳为:

绝热硝化—保温分离 15 组份—冷冻分离 18 组份—母液 80% 直接套用—20% 母液脱硝—稀释分离回收 16/17 组份—少量废酸处理或套用。

新工艺 15 组分收率 40%，含量 $\geq 94\%$ ；18 组分收率 33%，含量 $\geq 93\%$ 。

表 4.9 新工艺与三菱化成工艺的比较

Table 4.9 The Comparison between the New Technoloy with Mitsubishi method

	Mitsubishi	This Work
A. Adding anthraquinone	By controlling temperature	Adiabatic nitration
B. Separation of 18 fraction	Distilling out partial HNO_3	Crystalling at low temperature
C. Separation of 16/17 fraction	Distilling out partial HNO_3	Major part recycling in system
D. Treatment of mother liquor	Distilling out HNO_3 and recycling H_2SO_4	Major part recycled directly
E. Relation between next batch	Dependent	Interrelated, computer simulation must be used
F. Yield of 15 fraction	32%	40%
G. Purity of 15 fraction	93%	94%
H. Yield of 18 fraction	32%	33%
I. Purity of 18 fraction	80%	93%

两种方法对比表明：

1. 三菱化成的二硝化系统，不能兼顾 15 组分和 18 组分的含量，一般若在保证 15 组分的含量，在分离 15 组分时就要使一部分 15 体溶解到 18 组分中，其结果是，15 组分的含量虽然能达 93% 以上，但收率低，只有 30%，18 组分的含量低，只有 80~85%，且 16/17 组分中含有大量的 15 体和 18 体。而本工艺采用低温结晶 18 组分，使 15 组分和 18 组分含量都能保证大于 93%；虽然母液中溶解有大量的 15 体和 18 体，但大部分都套用到下一批硝化，物尽其用，使 15 组分收率达 40%，18 组分收率达 33%。

2. 三菱化成的硝化系统有三次硝酸蒸馏过程，全部硝酸都是由蒸馏回收，而本工艺只有少量不套用的混酸才蒸馏回收硝酸，硝酸回收量很少，工艺大大简化。

3. 三菱化成的硝化系统工艺控制十分复杂，特别是要根据蒸出硝酸的量来确定分离点，无论是实验室还是大生产十分复杂，而本工艺只由温度来确定分离点，整个过程十分简单，操作费用少，能源消耗大幅度降低。

4. 虽然新工艺在确定母液套用比例时运用了建立数学模型和程序计算，一旦确立了以后，运转十分方便。经实践验证运行正常，第二批后即可正常运行。操作非常简便。

以上说明了本文所探索的蒽醌二硝化系统的工艺的先进性，前一章所进行的假设也是基本正确的，并且简单可行。

4.7 本章小结

1. 本章根据上一章单程反应的分离条件和实验数据，确定了独特的母液循环套用的方式，即不进行独立的 16/17 组分的分离过程，部分母液直接套用。
2. 由这一方案建立了数学模型，并用 QBASIC 语言进行编程计算。算出连续套用的每批的各组分组成和收率经实验验证与计算结果相吻合。
3. 与三菱化成方案相比本文的新工艺具有工艺简便，操作容易，收率高，质量好的优点。

参考文献

- [1] Goldstein, R., Computer Simulation of the Continuous TNT Process, Volume 1: The Nitration Section, Picatinny Arsenal Technical Report, No.4684 (1975) Dover, New Jersey, USA
- [2] Hoggett, J. G. Nitration and Aromatic Reactivity, Cambridge University Press (1971) Great Britain
- [3] Hutchinson, R. W. Low Temperature Process of TNT, Industrial and Laboratory Nitration (1975) American Chemical Society
- [4] 杨希川, 高纯度1,8-二硝基萘醌的制造工艺[P], 中国专利 ZL 00101555.9, 2000
- [5] [Seizawa, Seiji (Nippon Kayaku) JP Kokai 75-76,060(1975)
- [6] Imai, Hidenori (Nippon Kayaku) JP Kokai 76-01,456(1976)
- [7] Seizawa, Seiji (Nippon Kayaku) JP Kokai 76-95,054(1976)

附件: QBASIC 原程序

```

REM 萘醌二硝化物料衡算
DIM AQ(15, 50), HN(15, 50), HS(15, 50), HO(15, 50), NA5(15, 50)
DIM NA8(15, 50), NA6(15, 50), TM(15, 50), TL(15, 50), TN$(15), TY(15, 50)
INPUT "循环次数: N="; N
IF N > 50 THEN N = 50
INPUT "母液循环率: RL="; RL
REM 参数意义:
REM HN__硝酸 HS__硫酸 HO__水 AQ__萘醌
REM NA5__1,5-二硝基萘醌 NA8__1,8-二硝基萘醌
REM NA6__1,6-二硝基萘醌+1,7-二硝基萘醌
REM TM__物料总和 TY__液体物料总和 TL__收率
REM TN$__工艺步骤名称

REM 第一部分: 主物料计算
FOR J = 1 TO N STEP 1

```

```

REM J 代表循环次数
REM I 代表工艺步骤

I = 1
REM (1)硝化备料
TN$(1) = "硝化前 "
IF J > 1 THEN GOTO 200
  REM 第一批硝化
AQ(1, 1) = 208
  REM 以 1mol 萘醌为基准
MS = AQ(1, 1) * 30
  REM 混酸萘醌重量比为 30: 1
HN(1, 1) = MS * .7 * .98
HS(1, 1) = MS * .3 * .98
HO(1, 1) = MS * .02
NA5(1, 1) = 0
NA8(1, 1) = 0
NA6(1, 1) = 0
GOTO 300
200 REM 正常批次硝化
AQ(1, J) = 208
HN(1, J) = HN(1, J - 1) + HNO
HS(1, J) = HS(1, J - 1) + HSO
HO(1, J) = HO(1, J - 1) + HOO
NA5(1, J) = NA5(1, J - 1)
NA8(1, J) = NA8(1, J - 1)
NA6(1, J) = NA6(1, J - 1)
300 TM(1, J) = AQ(1, J) + NA5(1, J) + NA8(1, J) + NA6(1, J) + HN(1, J) + HS(1, J) + HO(1, J)
TY(1, J) = HN(1, J) + HS(1, J) + HO(1, J)

I = 2
REM (2)硝化反应后物料
TN$(2) = "硝化后 "
AQ(2, J) = 0
HN(2, J) = HN(1, J) - 2 * 63 - 50
  REM 硝化过程硝酸损失 50
HS(2, J) = HS(1, J)
HO(2, J) = HO(1, J) + 2 * 18
NA5(2, J) = 298 * .3919 + NA5(1, J)
NA8(2, J) = 298 * .3619 + NA8(1, J)
NA6(2, J) = 298 * .1966 + NA6(1, J)
TM(2, J) = AQ(2, J) + NA5(2, J) + NA8(2, J) + NA6(2, J) + HN(2, J) + HS(2, J) + HO(2, J)
TY(2, J) = HN(2, J) + HS(2, J) + HO(2, J)

I = 3
REM (3)15 组份滤饼
TN$(3) = "15 滤饼 "
AQ(3, J) = 0
NA5(3, J) = NA5(2, J) - .0041 * TY(2, J)
  REM 15 体在混酸中溶解度为 0.41%
NA8(3, J) = NA5(3, J) * 3 / 97
  REM 假定 15 体滤饼 18 夹带率为 4%
R1 = .48 * (NA5(3, J) + NA8(3, J)) / (.52 * TY(2, J))
  REM 假定滤饼带滤液 48% R1 为比例因子
NA8(3, J) = NA8(3, J) + NA8(2, J) * R1
NA6(3, J) = NA6(2, J) * R1
  REM 16/17 体全溶
HN(3, J) = HN(2, J) * R1
HS(3, J) = HS(2, J) * R1

```

$HO(3, J) = HO(2, J) * R1$
 $TM(3, J) = AQ(3, J) + NA5(3, J) + NA8(3, J) + NA6(3, J) + HN(3, J) + HS(3, J) + HO(3, J)$
 $TY(3, J) = HN(3, J) + HS(3, J) + HO(3, J)$

I = 4

REM (4) 15 组份母液

$TN\$(4) = "15 滤液"$
 $AQ(4, J) = 0$
 $HN(4, J) = HN(2, J) - HN(3, J) - 25$
 REM 假定过滤过程硝酸挥发 25
 $HS(4, J) = HS(2, J) - HS(3, J)$
 $HO(4, J) = HO(2, J) - HO(3, J)$
 $NA5(4, J) = NA5(2, J) - NA5(3, J)$
 $NA8(4, J) = NA8(2, J) - NA8(3, J)$
 $NA6(4, J) = NA6(2, J) - NA6(3, J)$
 $TM(4, J) = AQ(4, J) + NA5(4, J) + NA8(4, J) + NA6(4, J) + HN(4, J) + HS(4, J) + HO(4, J)$
 $TY(4, J) = HN(4, J) + HS(4, J) + HO(4, J)$

I = 5

REM (5) 18 组份滤饼

$TN\$(5) = "18 滤饼"$
 $AQ(5, J) = 0$
 $NA8(5, J) = NA8(4, J) - .0072 * TY(4, J)$
 REM 18 体在混酸中溶解度为 0.72%
 $NA5(5, J) = NA5(4, J) - .0038 * TY(4, J)$
 REM 18 体在混酸中溶解度为 0.38%
 $R2 = .36 * (NA5(5, J) + NA8(5, J)) / (.64 * TY(4, J))$
 REM 假定滤饼带滤液 36% R2 为比例因子
 $NA6(5, J) = NA6(4, J) * R1$
 $HN(5, J) = HN(4, J) * R1$
 $HS(5, J) = HS(4, J) * R1$
 $HO(5, J) = HO(4, J) * R1$
 $TM(5, J) = AQ(5, J) + NA5(5, J) + NA8(5, J) + NA6(5, J) + HN(5, J) + HS(5, J) + HO(5, J)$
 $TY(5, J) = HN(5, J) + HS(5, J) + HO(5, J)$

I = 6

REM (6) 18 组份母液

$TN\$(6) = "18 滤液"$
 $AQ(6, J) = 0$
 $HN(6, J) = HN(4, J) - HN(5, J) - 25$
 REM 假定过滤过程硝酸挥发 25
 $HS(6, J) = HS(4, J) - HS(5, J)$
 $HO(6, J) = HO(4, J) - HO(5, J)$
 $NA5(6, J) = NA5(4, J) - NA5(5, J)$
 $NA8(6, J) = NA8(4, J) - NA8(5, J)$
 $NA6(6, J) = NA6(4, J) - NA6(5, J)$
 $TM(6, J) = HN(6, J) + HS(6, J) + HO(6, J) + NA5(6, J) + NA8(6, J) + NA6(6, J)$
 $TY(6, J) = HN(6, J) + HS(6, J) + HO(6, J)$

I = 7

REM (7) 套用母液

$TN\$(7) = "套用母液"$
 $TM(7, J) = RL * TM(6, 1)$
 REM 套用母液总量, 以后的批次与第一批相等
 $AQ(7, J) = 0$
 $HN(7, J) = TM(7, J) / TM(6, J) * HN(6, J)$
 $HS(7, J) = TM(7, J) / TM(6, J) * HS(6, J)$
 $HO(7, J) = TM(7, J) / TM(6, J) * HO(6, J)$
 $NA5(7, J) = TM(7, J) / TM(6, J) * NA5(6, J)$

```

NA8(7, J) = TM(7, J) / TM(6, J) * NA8(6, J)
NA6(7, J) = TM(7, J) / TM(6, J) * NA6(6, J)
TY(7, J) = HN(7, J) + HS(7, J) + HO(7, J)

```

```
I = 8
```

```
REM (8)回收硝酸母液
```

```
TN$(8) = "回收母液"
```

```
AQ(8, J) = 0
```

```
HN(8, J) = HN(6, J) - HN(7, J)
```

```
HS(8, J) = HS(6, J) - HS(7, J)
```

```
HO(8, J) = HO(6, J) - HO(7, J)
```

```
NA5(8, J) = NA5(6, J) - NA5(7, J)
```

```
NA8(8, J) = NA8(6, J) - NA8(7, J)
```

```
NA6(8, J) = NA6(6, J) - NA6(7, J)
```

```
TM(8, J) = HN(8, J) + HS(8, J) + HO(8, J) + NA5(8, J) + NA8(8, J) + NA6(8, J)
```

```
TY(8, J) = HN(8, J) + HS(8, J) + HO(8, J)
```

```
IF J > 1 GOTO 400
```

```
REM 计算新补加混酸
```

```
REM HNO__每批新补硝酸 HSO__新补硫酸 HOO__新补水
```

```
REM HN1__新补 98%硝酸 HS1__新补 98%硫酸
```

```
HNO = HN(1, 1) - HN(7, 1)
```

```
HSO = HS(1, 1) - HS(7, 1)
```

```
HN1 = HNO / .98
```

```
HS1 = HSO / .98
```

```
HOO = HN1 * .02 + HS1 * .02
```

```
400 NEXT J
```

```
REM 第二部分：百分组成计算
```

```
FOR J = 1 TO N
```

```
REM (1)硝化前混酸组成
```

```
HN(10, J) = HN(1, J) / (TM(1, J) - AQ(1, J))
```

```
HS(10, J) = HS(1, J) / (TM(1, J) - AQ(1, J))
```

```
HO(10, J) = HO(1, J) / (TM(1, J) - AQ(1, J))
```

```
NA5(10, J) = NA5(1, J) / (TM(1, J) - AQ(1, J))
```

```
NA8(10, J) = NA8(1, J) / (TM(1, J) - AQ(1, J))
```

```
NA6(10, J) = NA6(1, J) / (TM(1, J) - AQ(1, J))
```

```
REM (2)硝化后混酸组成
```

```
HN(11, J) = HN(2, J) / TM(2, J)
```

```
HS(11, J) = HS(2, J) / TM(2, J)
```

```
HO(11, J) = HO(2, J) / TM(2, J)
```

```
NA5(11, J) = NA5(2, J) / TM(2, J)
```

```
NA8(11, J) = NA8(2, J) / TM(2, J)
```

```
NA6(11, J) = NA6(2, J) / TM(2, J)
```

```
REM (3)母液组成
```

```
HN(12, J) = HN(6, J) / TM(6, J)
```

```
HS(12, J) = HS(6, J) / TM(6, J)
```

```
HO(12, J) = HO(6, J) / TM(6, J)
```

```
NA5(12, J) = NA5(6, J) / TM(6, J)
```

```
NA8(12, J) = NA8(6, J) / TM(6, J)
```

```
NA6(12, J) = NA6(6, J) / TM(6, J)
```

```
REM (4)15体成品组成
```

```
NA5(13, J) = NA5(3, J) / (NA5(3, J) + NA8(3, J) + NA6(3, J))
```

```

NA8(13, J) = NA8(3, J) / (NA5(3, J) + NA8(3, J) + NA6(3, J))
NA6(13, J) = NA6(3, J) / (NA5(3, J) + NA8(3, J) + NA6(3, J))
TL(13, J) = (NA5(3, J) + NA8(3, J) + NA6(3, J)) / 298
REM 15 体收率

```

```

REM (5) 18 体成品组成

```

```

NA5(14, J) = NA5(5, J) / (NA5(5, J) + NA8(5, J) + NA6(5, J))
NA8(14, J) = NA8(5, J) / (NA5(5, J) + NA8(5, J) + NA6(5, J))
NA6(14, J) = NA6(5, J) / (NA5(5, J) + NA8(5, J) + NA6(5, J))
TL(14, J) = (NA5(5, J) + NA8(5, J) + NA6(5, J)) / 298
REM 18 体收率

```

```

REM (6) 16/17 体组成

```

```

NA5(15, J) = NA5(8, J) / (NA5(8, J) + NA8(8, J) + NA6(8, J))
NA8(15, J) = NA8(8, J) / (NA5(8, J) + NA8(8, J) + NA6(8, J))
NA6(15, J) = NA6(8, J) / (NA5(8, J) + NA8(8, J) + NA6(8, J))
TL(15, J) = (NA5(8, J) + NA8(8, J) + NA6(8, J)) / 298
REM 16/17 体收率

```

```

NEXT J

```

```

REM 第三部分：屏幕输出

```

```

REM (1) 物料衡算

```

```

PRINT "          萘醌二硝化物料衡算"
PRINT
PRINT "*****"
PRINT "          |15-二硝 |18-二硝 |1617-二硝|硝酸量 |硫酸量 |水量 |总量"
PRINT "-----"
FOR J = 1 TO N
  PRINT "循环第"; J; "次"
  FOR I = 1 TO 8
    PRINT TN$(I);
    PRINT USING "####.####"; NA5(I, J); NA8(I, J); NA6(I, J); HN(I, J); HS(I, J); HO(I, J);
    TM(I, J)
  NEXT I
  PRINT
NEXT J
PRINT "补加 98%硝酸、98%硫酸: "
PRINT USING "####.####"; HN1; HS1

```

```

REM (2) 反应前混酸百分组成

```

```

INPUT "请按回车键继续"; M$
PRINT "          反应前混酸百分组成 "
PRINT " 循环次数 | 15-二硝 | 18-二硝 | 1617-二硝 | 硝酸 | 硫酸 | 水 "
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING "####.####"; NA5(10, J); NA8(10, J); NA6(10, J); HN(10, J); HS(10, J); HO(10,
  J)
NEXT J
PRINT

```

```

REM (3) 母液百分组成

```

```

INPUT "请按回车键继续"; M$
PRINT "          母液百分组成 "
PRINT " 循环次数 | 15-二硝 | 18-二硝 | 1617-二硝 | 硝酸 | 硫酸 | 水 "
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;

```



```

PRINT USING "###.####"; NA5(12, J); NA8(12, J); NA6(12, J); HN(12, J); HS(12, J); HO(12,
J)
NEXT J
PRINT

REM (4) 15 体百分组成
INPUT "请按回车键继续"; M$
PRINT "          15 体百分组成 "
PRINT " 循环次数 | 15-二硝 | 18-二硝 | 1617-二硝 | 收率 "
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING "###.####"; NA5(13, J); NA8(13, J); NA6(13, J); TL(13, J)
NEXT J
PRINT

REM (5) 18 体百分组成
INPUT "请按回车键继续"; M$
PRINT "          18 体百分组成 "
PRINT " 循环次数 | 15-二硝 | 18-二硝 | 1617-二硝 | 收率 "
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING "###.####"; NA5(14, J); NA8(14, J); NA6(14, J); TL(14, J)
NEXT J
PRINT

REM (5) 16/17 体百分组成
INPUT "请按回车键继续"; M$
PRINT "          16/17 体百分组成 "
PRINT " 循环次数 | 15-二硝 | 18-二硝 | 1617-二硝 | 收率 "
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING "###.####"; NA5(15, J); NA8(15, J); NA6(15, J); TL(15, J)
NEXT J
PRINT

REM 第四部分: 打印

500  REM (1) 物料衡算
    PRINT "是否打印物料衡算(Y/N)";
    INPUT P$
    IF P$ = "y" OR P$ = "Y" THEN GOTO 550
    IF P$ = "n" OR P$ = "N" THEN GOTO 600
    GOTO 500
550  LPRINT "          蒽醌二硝化物料衡算"
    LPRINT
    LPRINT "*****"
    LPRINT "          |15-二硝 |18-二硝 |1617-二硝|硝酸量 |硫酸量 |水量 |总量"
    LPRINT "-----"
    FOR J = 1 TO N
      LPRINT "循环第"; J; "次"
      FOR I = 1 TO 8
        LPRINT TN$(I);
        LPRINT USING "###.####"; NA5(I, J); NA8(I, J); NA6(I, J); HN(I, J); HS(I, J); HO(I,
J); TM(I, J)
      NEXT I
      LPRINT
    NEXT J

```

```

LPRINT "补加 98%硝酸、98%硫酸: "
LPRINT USING " ###.####"; HN1; HS1

600 REM (2)反应前混酸百分组成
PRINT "是否打印反应前混酸百分组成(Y/N)";
INPUT P$
  IF P$ = "y" OR P$ = "Y" THEN GOTO 650
  IF P$ = "n" OR P$ = "N" THEN GOTO 700
GOTO 600
650 PRINT "          反应前混酸百分组成 "
PRINT " 循环次数| 15-二硝 | 18-二硝 |1617-二硝|  硝酸 |  硫酸 |  水 "
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING " ###.####"; NA5(10, J); NA8(10, J); NA6(10, J); HN(10, J); HS(10, J); HO(10,
  J);
NEXT J
PRINT

700 REM (3)母液百分组成
PRINT "是否打印母液百分组成(Y/N)";
INPUT P$
  IF P$ = "y" OR P$ = "Y" THEN GOTO 750
  IF P$ = "n" OR P$ = "N" THEN GOTO 800
GOTO 700
750 PRINT "          母液百分组成 "
PRINT " 循环次数| 15-二硝 | 18-二硝 |1617-二硝|  硝酸 |  硫酸 |  水 "
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING " ###.####"; NA5(12, J); NA8(12, J); NA6(12, J); HN(12, J); HS(12, J); HO(12,
  J);
NEXT J
PRINT

800 REM (4)15 体百分组成
PRINT "是否打印 15 体百分组成(Y/N)";
INPUT P$
  IF P$ = "y" OR P$ = "Y" THEN GOTO 850
  IF P$ = "n" OR P$ = "N" THEN GOTO 900
GOTO 800
850 PRINT "          15 体百分组成 "
PRINT " 循环次数| 15-二硝 | 18-二硝 |1617-二硝|  收率"
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING " ###.####"; NA5(13, J); NA8(13, J); NA6(13, J); TL(13, J)
NEXT J
PRINT

900 REM (5)18 体百分组成
PRINT "是否打印 18 体百分组成(Y/N)";
INPUT P$
  IF P$ = "y" OR P$ = "Y" THEN GOTO 950
  IF P$ = "n" OR P$ = "N" THEN GOTO 960
GOTO 900
950 PRINT "          18 体百分组成 "
PRINT " 循环次数| 15-二硝 | 18-二硝 |1617-二硝|  收率"
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING " ###.####"; NA5(14, J); NA8(14, J); NA6(14, J); TL(14, J)
NEXT J

```

```
PRINT
960 REM (5)16/17 体百分组成
PRINT "是否打印 16/17 体百分组成(Y/N)";
INPUT P$
  IF P$ = "y" OR P$ = "Y" THEN GOTO 970
  IF P$ = "n" OR P$ = "N" THEN GOTO 999
GOTO 960
970 PRINT "          16/17 体百分组成 "
PRINT " 循环次数 | 15-二硝 | 18-二硝 | 16/17-二硝 | 收率"
FOR J = 1 TO N
  PRINT USING "  ##.  "; J;
  PRINT USING " ###. #####"; NA5(15, J); NA8(15, J); NA6(15, J); TL(15, J)
NEXT J
PRINT

999 END

REM 程序结束
```

第五章 葱醌二硝化新工艺的中试和工业化试验

化学工程研究的对象有所谓“三传一反”之说。与实验室研究不同，工程的实现更多依赖于传热、传质和反应速度。很多在实验室不成问题的反应，在放大试验时，由于物料聚集状态、设备等等问题，而不能付诸生产，所以化工生产应该通过中试放大后才能投入大生产。一般情况下，硝化反应是传热控制型反应。硝化速度很快，葱醌在混酸中进行反应处于均质状态，用常规硝化方法时传热是反应成败决定因素。当采用大配比混酸绝热硝化时，由于反应热和稀释热均用于物料升温，安全有了保障。除了化学方面问题之外，放大后设备的定型、劳动保护等因素也是工业化生产中必须考虑的内容。

5.1 母液循环葱醌二硝化新工艺中试

5.1.1 中试流程

因为葱醌二硝化是一个复杂的系统，直接放大到大生产是非常危险的。必须先放大到中试，再进行大生产，中试的原则是尽量利用中试设备，解决混酸过滤等一些工程难题，并验证小实验的数据放大到中试后的正确性。

因为中试不是定型生产，产量、生产能力等因素不是主要考查内容，同一设备可以完成多种工序。硝化、冷冻结晶分别在两个在 300 L 的搪瓷反应釜中进行，15 组分过滤和 18 组分过滤都在同一个过滤器中进行。中试放大倍数为 500 倍，共投 10 批硝化。中试工艺流程简图见图 5.1:

5.1.2 中试操作方法

第一批硝化:

a. 硝化

用真空向硝化锅(No.001)吸入 94kg 98%的硫酸和 218kg 98%的硝酸配成硝化混酸，调整温度到 40℃，在搅拌下于 15min 加入 10.4kg 葱醌，温度会自然上升至 62~64℃，继续加热升温至 75℃，在 75℃继续保温 3h，在保温期间，用压缩空气

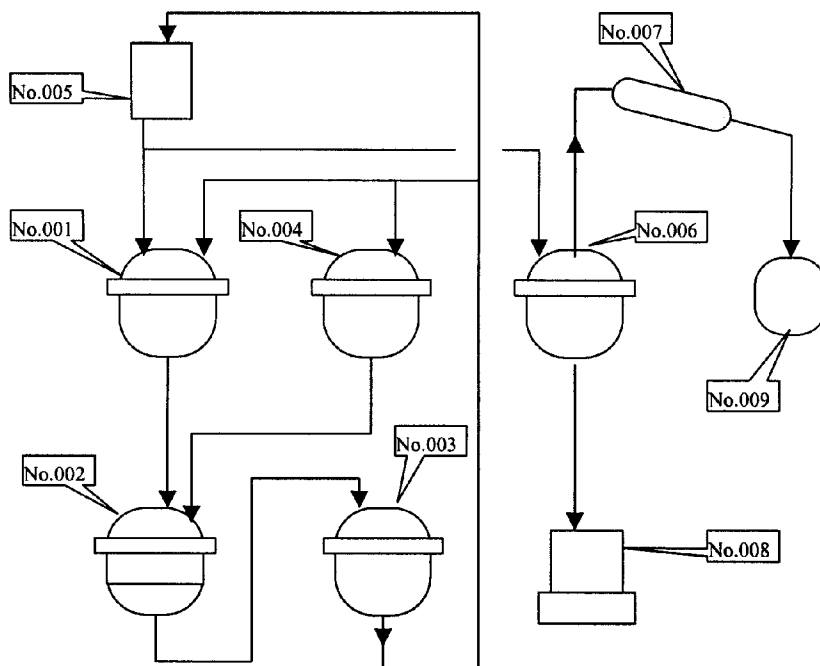


图 5.1 工艺流程简图

Fig. 5.1 Flow Process of Pilot Production

表 5.1 中试设备一览表

Table 5.1 Equipments Sheet for Pilot Production

No.	Equipment	Type	Material	Note
001	Nitration Vessel	300 l	Enamel	
002	Sealed Filter	100 l	Stainless steel	
003	Transition Tank	300 l	Stainless steel	
004	Crystallizing Vessel	300 l	Enamel	
005	Metric Tank of Mother Liquor	300 l	Stainless steel	
006	Distilling Vessel	300 l	Enamel	
007	Condenser	2m ²	Glass	
008	Vacuum Filter	0.5m ²	Stainless steel	
009	Receiver of Nitric Acid	100 l	Enamel	

鼓泡 10min, 以排除反应器中在反应过程中可能分解产生的四硝基甲烷 (TNM), 排出气体用碱吸收。

b. 分离 15 组分

硝化反应液于 2h 降温至 40℃, 于 40℃ 保温 2h, 用压缩空气将物料压送至密闭过滤器(No.002)中过滤, 母液流至中间罐(No.003), 再用压缩空气将母液由中间罐(No.003)转至结晶锅(No.004), 准备用作析出 18 组分。

用真空向硝化锅(No.001)吸入 21kg 98% 的硫酸和 68kg 98% 的硝酸配成洗涤混酸, 将此混酸压至过滤器(No.002)洗涤其中的滤饼, 洗液也流至中间罐(No.003), 再用压缩空气将洗液由中间罐(No.003)转至硝化锅(No.001), 留作下批硝化, 滤饼再用水洗至中性, 并烘干, 得 15 组分。

c. 分离 18 组分

结晶锅(No.004)接收分离出 15 组分的母液, 用冷冻盐水冷却至 -10℃, 在 -10℃ 保持 2h, 用压缩空气将物料压至密闭过滤器(No.002)中过滤, 母液流至中间罐(No.003), 再用压缩空气将母液压至母液计量槽(No.005), 滤饼用水洗中性, 并烘干, 得 18 组分。将母液计量槽(No.005)的母液放 240kg(比重: 1.66)至硝化锅(No.001)用作下批硝化的套用混酸, 剩下的母液放至硝酸蒸馏锅(No.006)。

d. 母液处理

硝酸蒸馏锅(No.006)中的母液在 -0.06Mpa 的压力下, 真空蒸馏硝酸, 硝酸蒸气通过玻璃冷凝器(No.007)冷凝, 流至硝酸受槽(No.009), 直到液相温度达到 95℃, 加尾气吸收装置, 降温至 50℃ 以下, 慢慢滴加 9kg 水, 用压缩空气鼓气, 直到其中的硝酸排尽, 放至抽滤槽(No.008)中过滤, 滤液为废硫酸, 滤饼水洗至中性烘干后为 16/17 组分。

第二批以后 (含第二批) 在母液循环套用下的硝化:

a. 硝化

硝化锅(No.001)中接收了上一批硝化的洗液和 240kg 硝化母液而构成硝化的混酸, 调整温度到 40℃, 在搅拌下于 15min 加入 10.4g 萘醌, 温度会自然上升至 62~64℃, 继续加热升温至 75℃, 在 75℃ 继续保温 3h, 在保温期间, 用 10min 时间, 用压缩空气排出反应器中的 TNM, 用碱吸收。

其余与第一批操作相同。

5.1.3 中试结果和讨论

中试进行了 10 批。结果如图 5.2-5.5 所示。

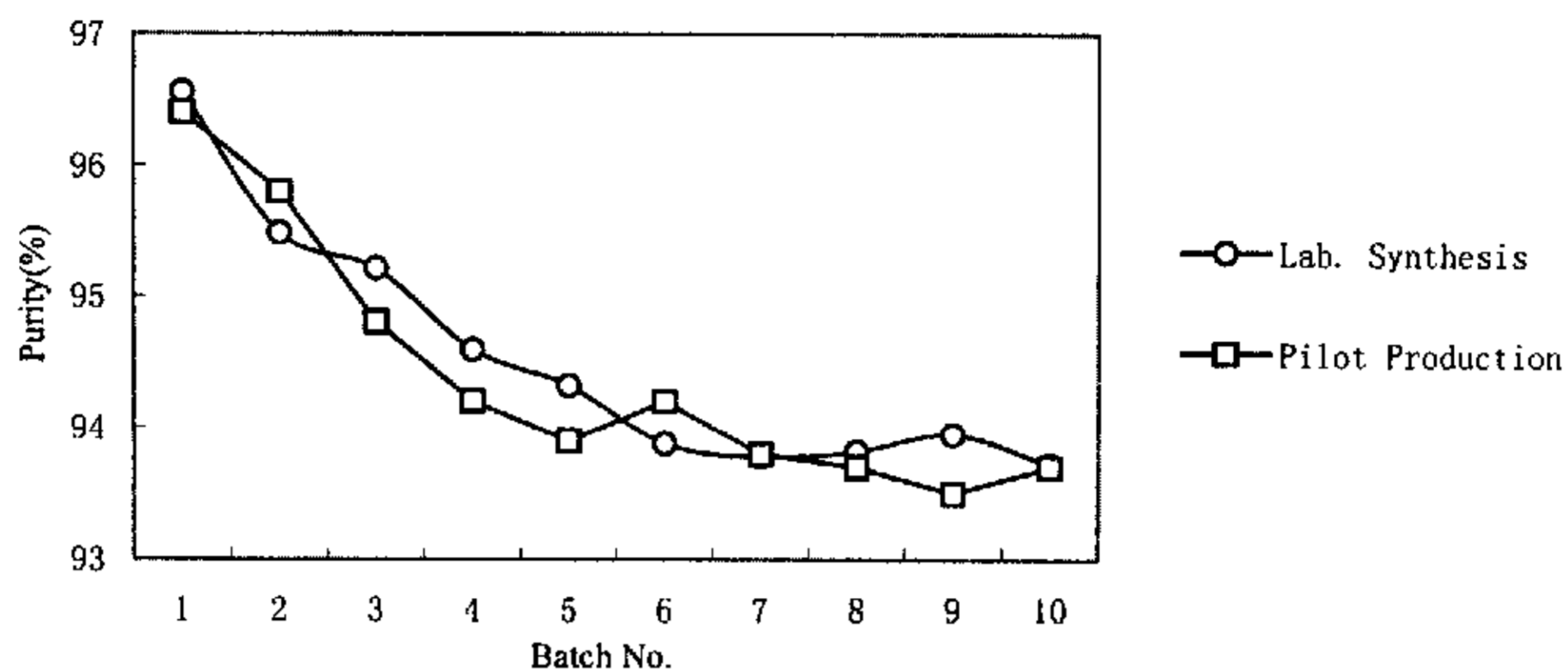


图 5.2 中试与小试 1,5 组分含量比较图

Fig. 5.2 Purities Comparison of 1,5-Isomer between Pilot Production with Laboratory Synthesis

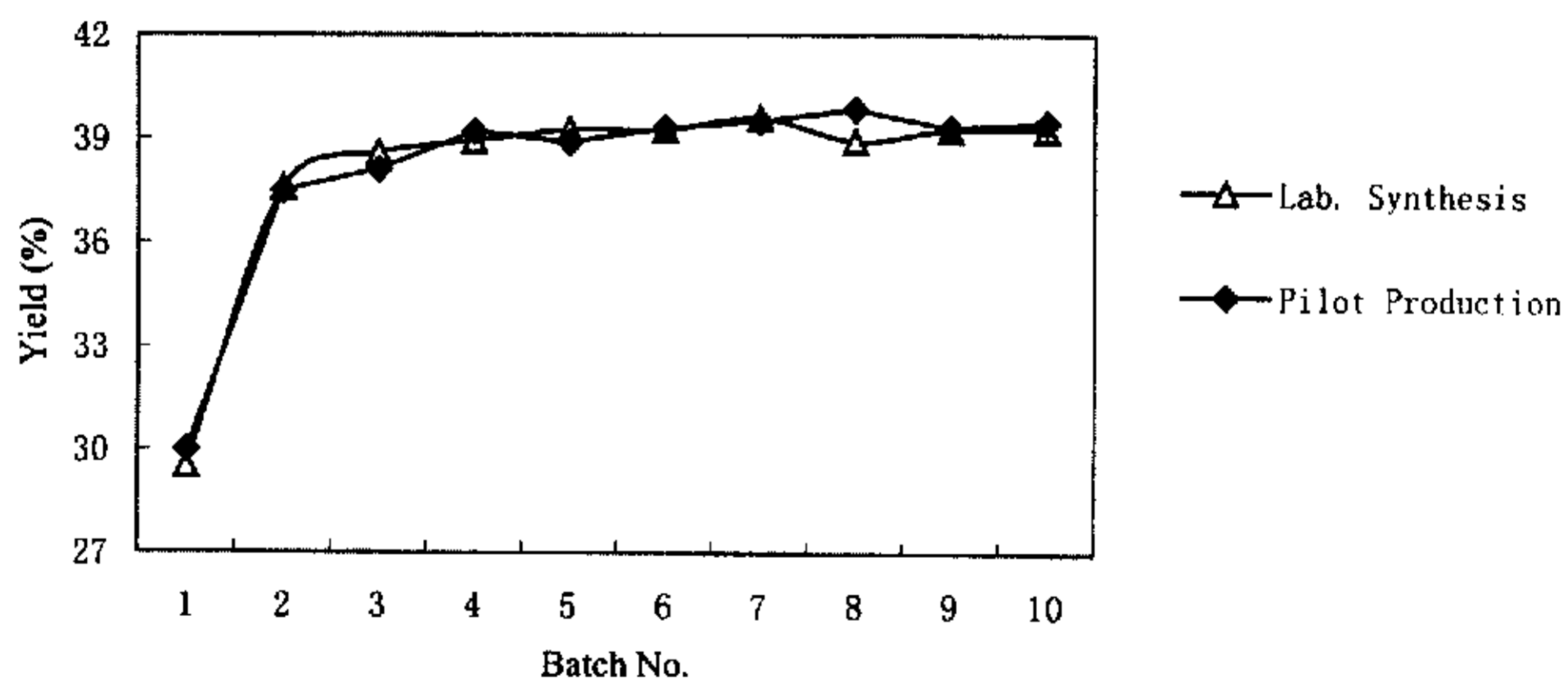


图 5.3 中试与小试 1,5 组分含量比较图

Fig. 5.3 Yields Comparison of 1,5-Isomer between Pilot Production with Laboratory Synthesis

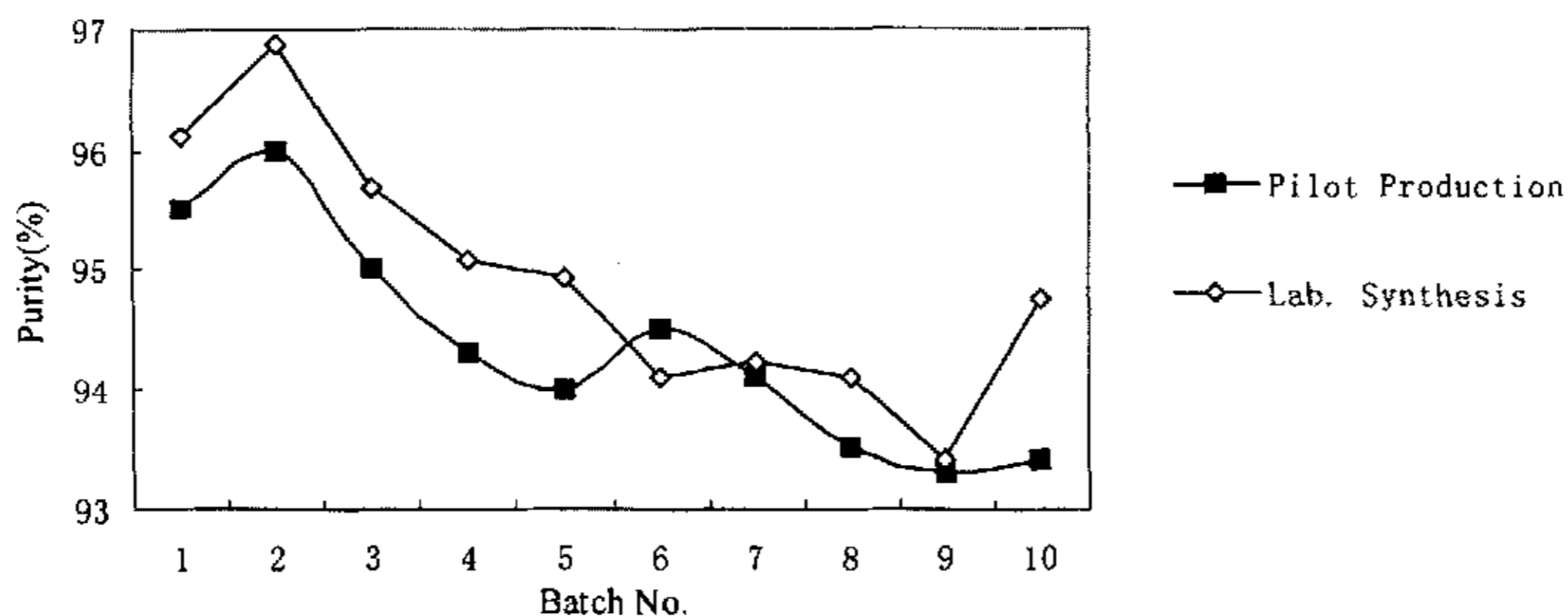


图 5.4 中试与小试 1,8 组分含量比较图

Fig. 5.4 Purities Comparison of 1,8-Isomer between Pilot Production with Laboratory synthesis

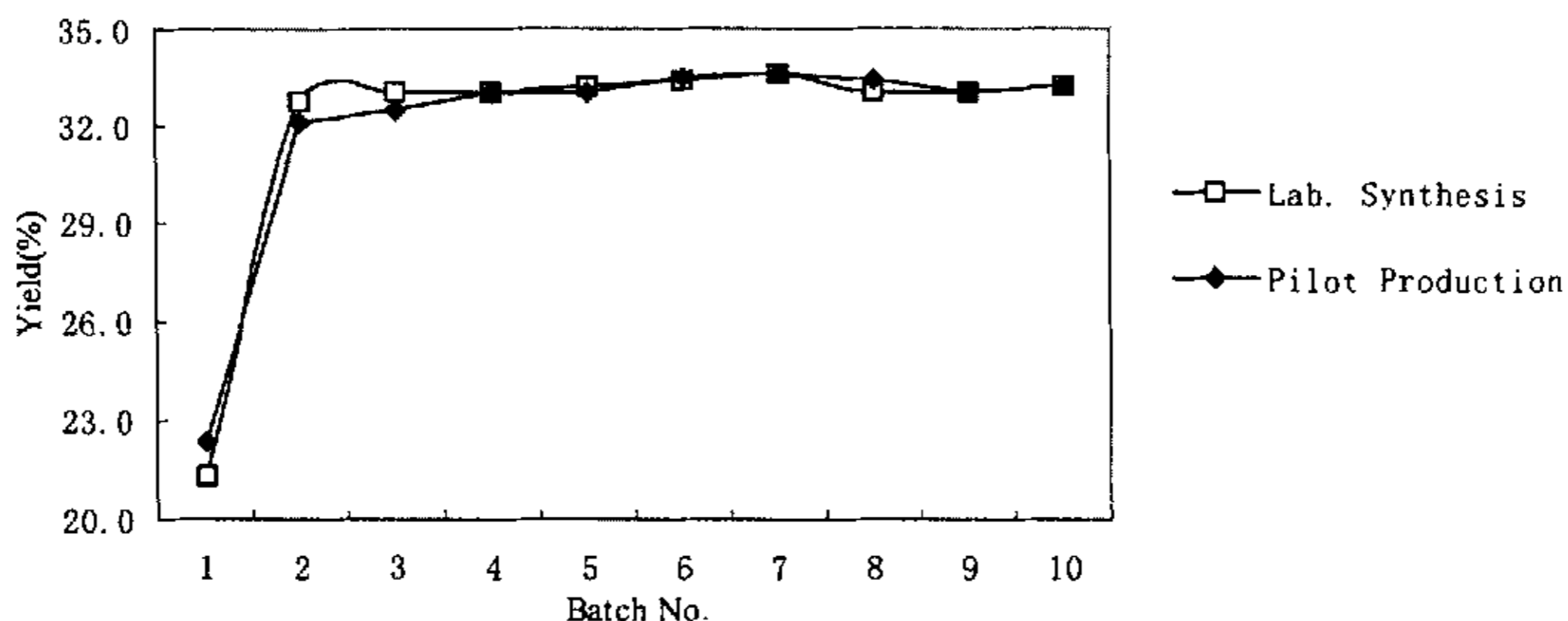


图 5.5 中试与小试 1,8 组分收率比较图

Fig. 5.5 Yields Comparison of 1,8-Isomer between Pilot Production with Laboratory Synthesis

5.2 工业化试验

葱醌二硝化系统工业化试验的主体设备有：5000L 搪瓷硝化锅 4 台，搪瓷结晶锅 3 台，过滤设备为特殊密闭装备的压滤机，3000 L 搪瓷硝酸蒸馏釜 1 台。工业化试验每批硝化投葱醌 200kg，相对于中试的放大倍数为 19 倍。操作方法同中试。

15 组分和 18 组分的收率和含量与实验室及中试数据比较分别见图 5.6—5.9。数据表明，工业化试验验证了小试和中试的实验结果。表明工艺稳定可行。

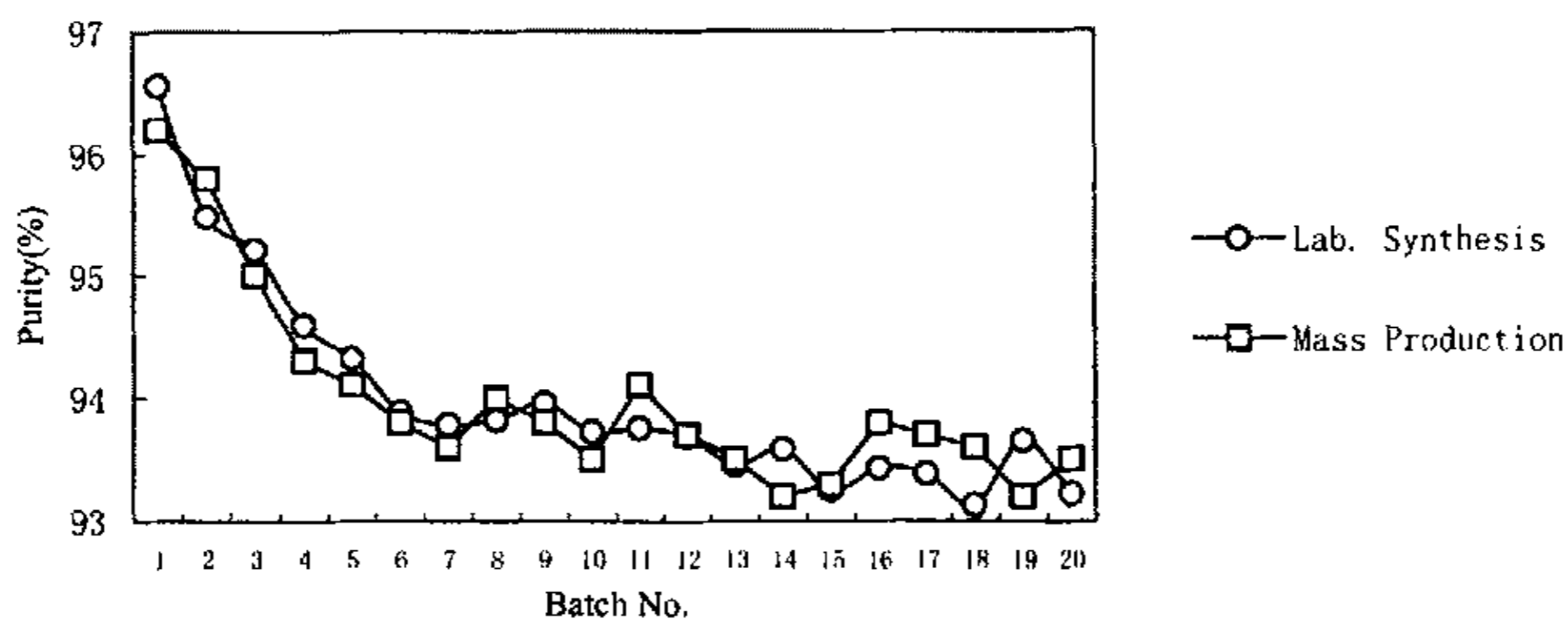


图 5.6 工业化生产与小试 15 组分含量比较图

Fig. 5.6 Purities Comparison of 1,5-Isomer between Mass Production with Laboratory Synthesis

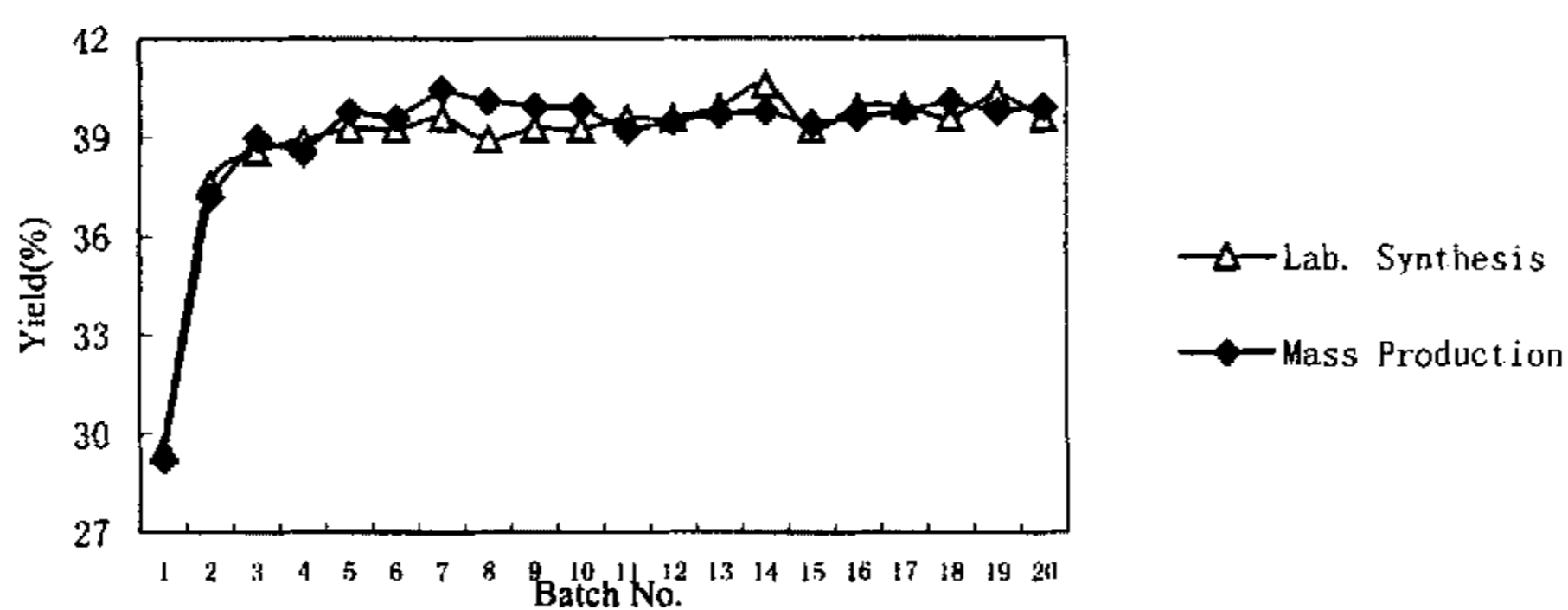


图 5.7 工业化生产与小试 15 组分收率比较图

Fig. 5.7 The Yields Comparison of 1,5-Isomer between Mass Production with Laboratory Synthesis

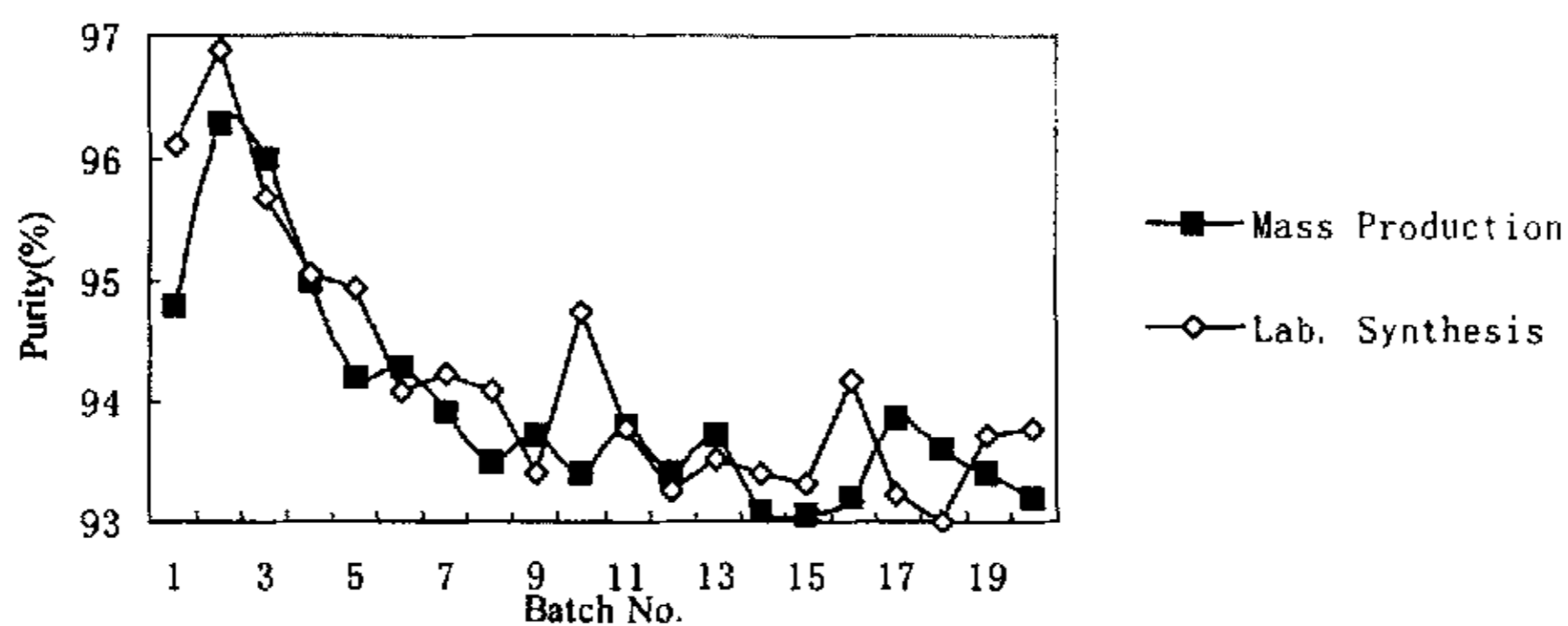


图 5.8 工业化生产与小试 18 组分含量比较图

Fig. 5.8 Purities Comparison of 1,8-Isomer between Mass Production with Laboratory Synthesis

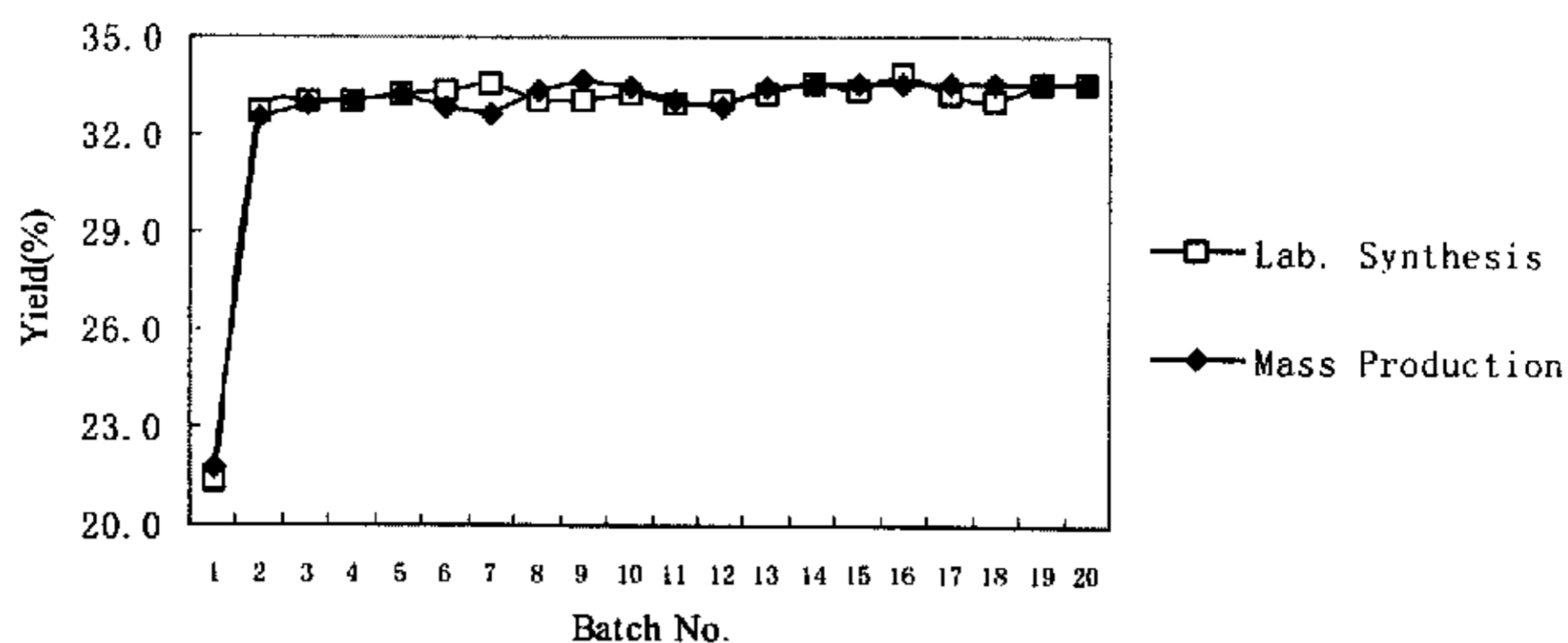


图 5.9 18 组分收率比较图

Fig. 5.9 Yield Comparison of 1,8-Isomer between Mass Production with Laboratory Synthesis

该系统已在山东某厂生产一年多，至今运转正常。

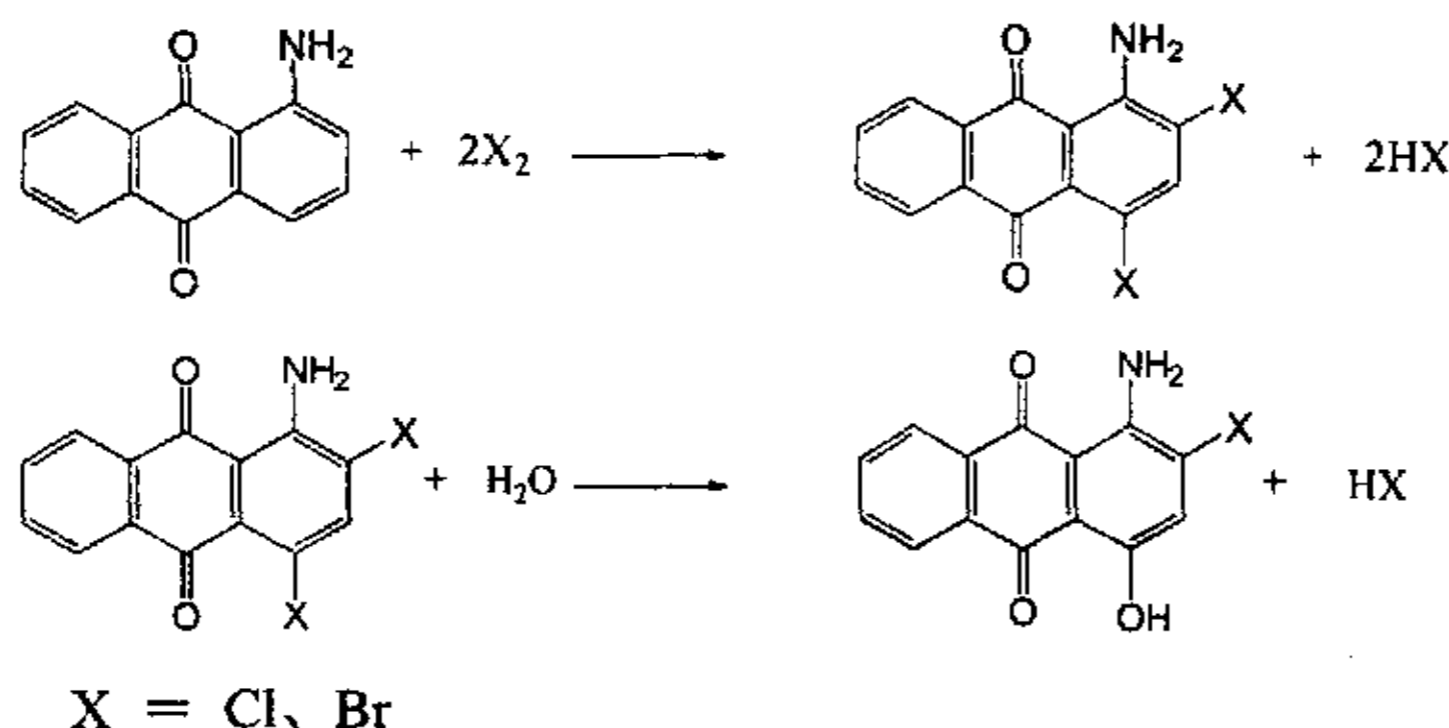
5.3 本章小结

所研究的绝热硝化—保温分离—母液套用—蒸硝回收新工艺在小试的基础上，进一步完成了中试，经工业化试验，各方面的数据都达到了小试的水平。并经长期生产，该系统运转正常，证明该新工艺稳定可行。

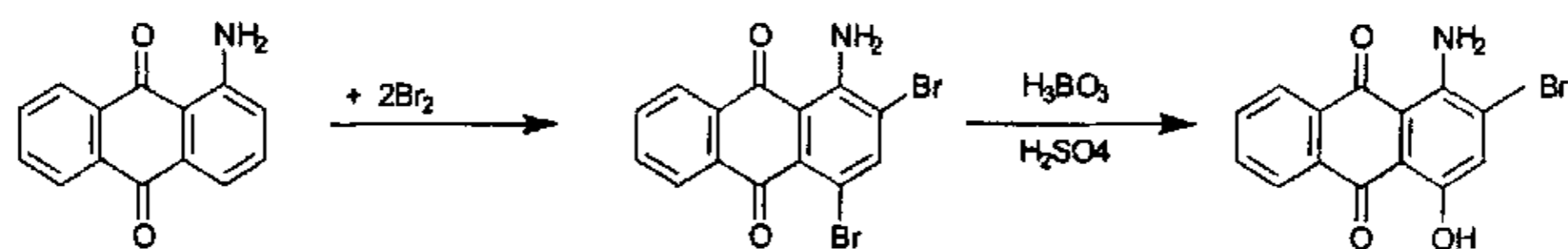
第六章 1-氨基蒽醌 2 位衍生物的卤化-水解-氧化

协同羟基化的研究

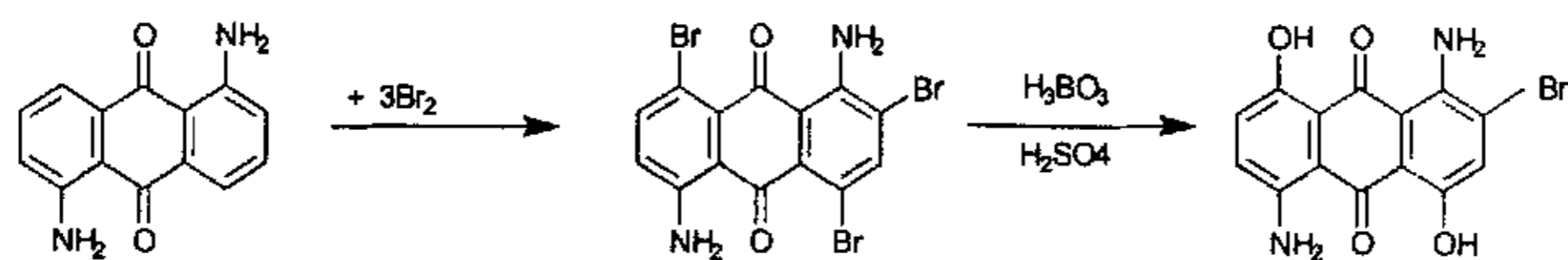
很大一部分重要的蒽醌染料，分子中都含有 1-氨基-4-羟基蒽醌结构，如分散红 60、分散蓝 56、分散蓝 73、分散蓝 77 等。1-氨基-4-羟基蒽醌本身就是一个蒽醌型分散染料（分散红 15）。从 1-氨基蒽醌合成 1-氨基-4-羟基蒽醌卤化物，一般都通过先卤化引入卤原子，然后再水解成羟基，此处，卤原子只是作为一种过渡的基团，原子收率很低。



以分散红 60 的为例，其重要中间体 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌的合成，工业上常规工艺多采用 1-氨基蒽醌为原料，先双溴化，再水解两步反应制得^[1-6]：



分散蓝 56# 也有类似合成方法的报道^[7,8]：



工业上，1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌的合成工艺的最大进步是将“两浴法”改为“一浴法”。前者多是在稀酸介质中双溴化，然后将分离出双溴化物产物，干燥后，投入水解釜中于硫酸介质中水解。“一浴法”则在浓硫酸中溴化，不分离双溴化物，适当调节硫酸浓度后，直接在原反应釜中水解。目前国内外各厂家多采用“一浴法”工艺。

“一浴法”的溴化-水解两过程反应都在硫酸介质中进行，1-氨基蒽醌双溴化，理论上需要消耗 2 摩尔的溴素，同时产生 2 摩尔的溴化氢，而实际溴素的摩尔消耗量在 1.5~1.8 之间，这是利用了浓硫酸的强氧化作用，使部分的溴化氢被氧化成溴素而循环使用。下一步的水解工艺又将氨基对位的溴水解，以引入羟基。

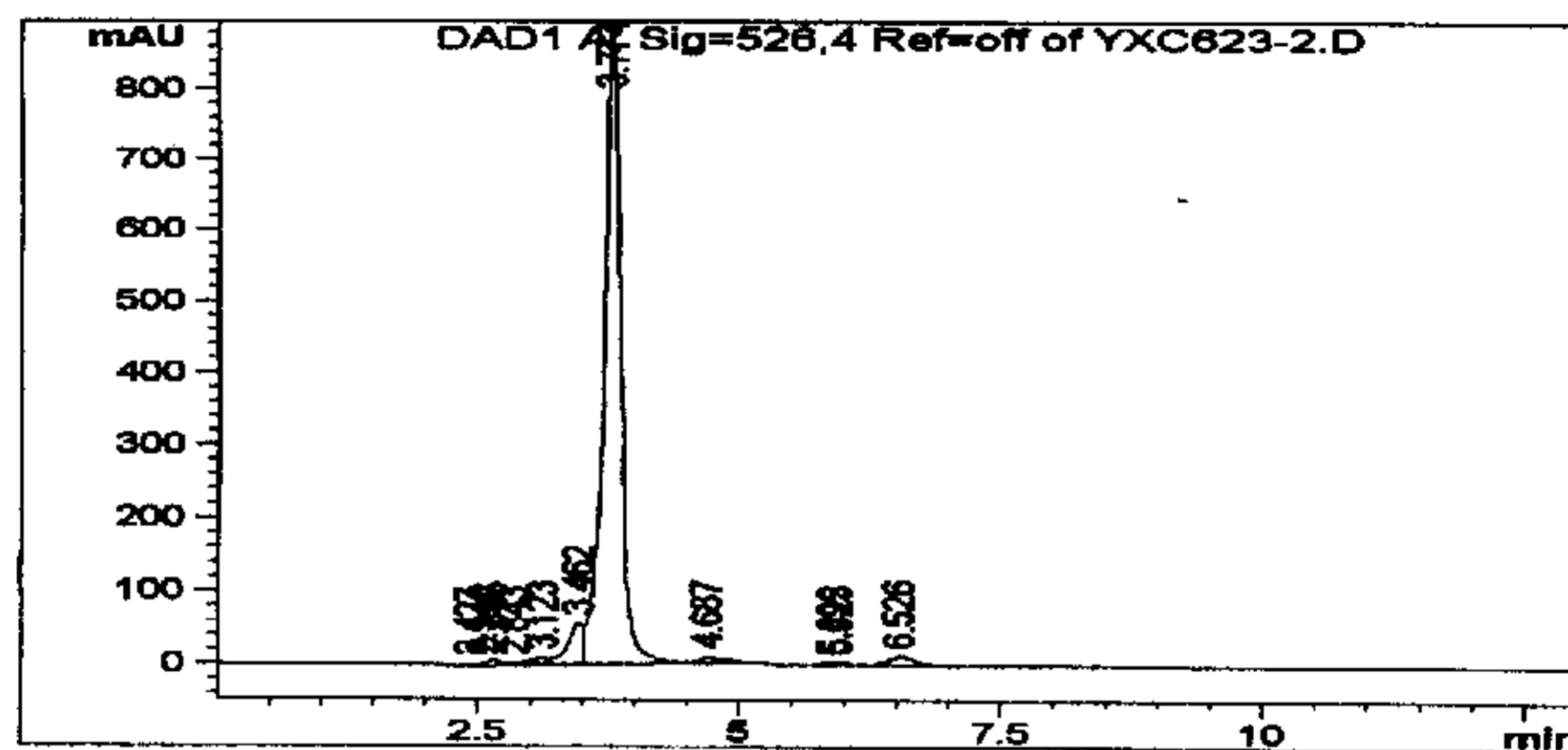
上述现有的 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌合成工艺,表明了硫酸介质中进行溴化、水解和氧化反应,但溴化反应和水解反应不是同时进行的,大部分溴素在其过程中,只起到过渡作用,最后产品中只利用了约 1/4 的溴素。

本文开发了一项在少量卤素或卤化物引发下,用硼酸为催化剂,将卤化反应、水解反应和氧化反应在硫酸中一浴同步协调进行,在 1-氨基蒽醌的 4 位一步引入羟基。其中,卤素可为碘或溴素,卤化物可为碱金属的碘化物或溴化物。

6.1 1-氨基蒽醌通过碘化-水解-氧化协同羟基化合成 1-氨基-4-羟基蒽醌

6.1.1 产物结构的表征

本文以 1-氨基蒽醌为原料,在硫酸介质中,硼酸存在下,以碘化钾为引发剂,于 180℃ 反应制得了 1-氨基-4-羟基蒽醌。在优化的工艺条件下,产物中 1-氨基-4-羟基蒽醌的含量可达 90% (图 6.1)。



固定相: C₁₈柱; 流动相: 甲醇: 乙酸=98: 2

图 6.1 1-氨基蒽醌协同羟基化产物的 HPLC 谱图

Fig. 6.1 The HPLC of the Products of Coordinated Hydroxylation of 1-Aminoanthraquinone

产物精制后通过 MS、¹H-NMR 谱及 ¹³C-NMR 谱确证了 1-氨基-4-羟基蒽醌结构, 分别见图 6.2-6.4。

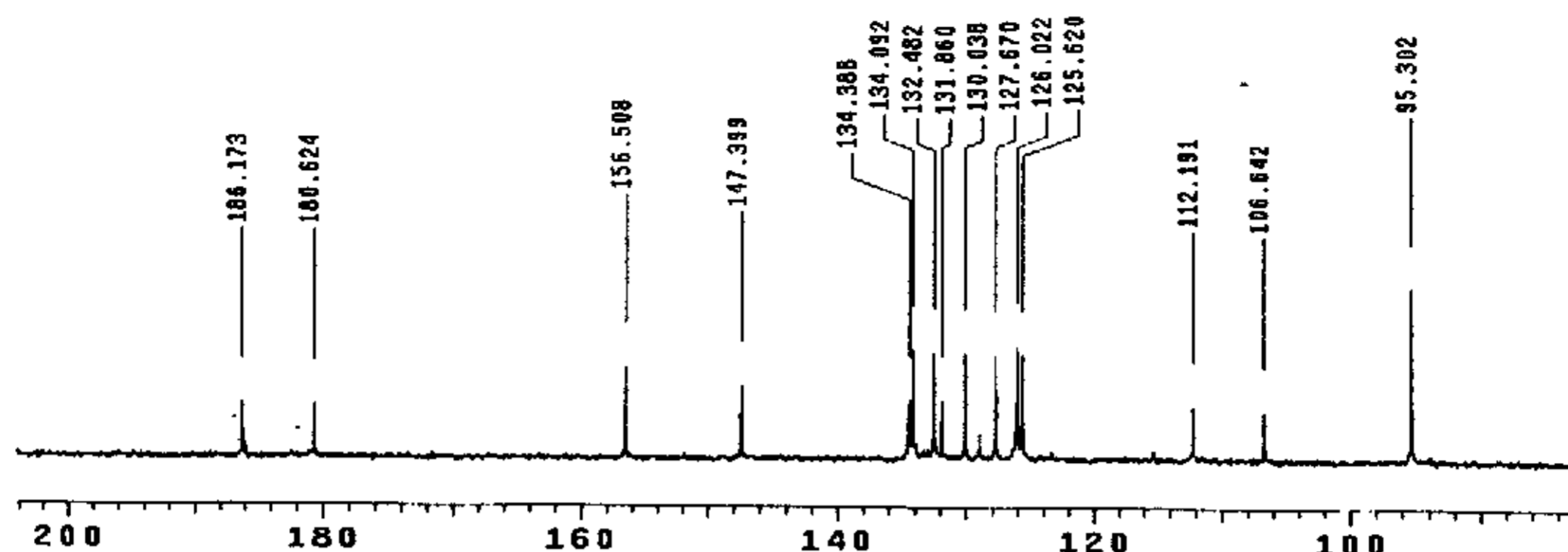
图 6.4 1-氨基-4-羟基蒽醌的 ^{13}C -NMR 谱图Fig. 6.4 The ^{13}C -NMR Spectrum of 1-Amino-4-hydroxyanthraquinone

图 6.2 质谱图表明分子量为 239，证明了 1-氨基蒽醌经过协调反应确实引入了羟基；核磁氢谱证明羟基引入在 1-氨基蒽醌的 4-位，在 7.16, 7.29ppm 处出现的蒽醌环上 2 位和 3 位氢原子峰互相裂分成两重峰，偶合常数为 9.2Hz，具有典型的对位取代特征。碳谱中 180.62, 186.17ppm 处出现的羰基季碳是与 1, 4 位氨基和羟基形成氢键的特征峰。

通过上述波谱技术表征了，上述由少量卤化物引发、硫酸和硼酸存在下的协调反应，确实可在 1-氨基蒽醌 4-位上直接羟基化。

6.1.2 1-氨基蒽醌协同羟基化的影响因素

由于 1-氨基蒽醌在碘化钾引发下，以硼酸为催化剂，经过卤化、水解和氧化协同羟基化，我们重点考察了碘化钾的用量、硫酸浓度、硼酸用量和温度四个因素。

(1) 碘化钾的用量

HI 非常容易被硫酸氧化成 I_2 ，一旦有 HI 生成，马上就被氧化成 I_2 。考虑到在浓硫酸介质中碘单质可以循环利用的性质，在反应中加入与 1-氨基蒽醌的摩尔比为 1: 0.01 的碘化钾，产物中可检测到明显的 1-氨基-4-羟基蒽醌。实验证明增加碘化钾的用量，羟基化反应未见加速。

(2) 硫酸浓度

硫酸浓度较低时，水解时间较短，但是由于本实验中还要考虑碘化氢的循环利用以及 1-氨基蒽醌 4-位上发生卤化时对硫酸浓度的要求：硫酸浓度较高时，有利于碘化钾的循环氧化及加速卤化反应，所以硫酸浓度不宜过低。但是在高温、高酸度情况下还会导致一些其他的副反应，例如磺化反应，甚至发生脱水碳化。导致 1-氨基-4-羟基蒽醌产率下降。硫酸浓度以 100% 效果最好，见表 6.1。

表 6.1 硫酸浓度对碘协同羟基化的影响*

Table 6.1 The Effect of the Concentration of H₂SO₄ on the Coordinated hydroxylation with Iodine

Batch No.	Concentration of H ₂ SO ₄ (%)	Weight of Product (g)	Purity (%)	Yield (%)	Note
3-1-1	99	5.6	87.8	82.2	Reaction is not complete
3-1-2	99.5	5.8	88.5	86.3	
3-1-3	100	5.8	90.1	87.8	
3-1-4	100.5	5.7	89.4	85.7	
3-1-5	101	5.8	88.2	84.9	There's sulfonated spot on TLC

* Temperature: 180°C, H₃BO₃:KI:1-Amino-4-hydroxyAQ = 1.4 : 0.01 : 1 (mol ratio)

(3) 硼酸用量

硼酸的用量多少直接关系到水解反应的速率, 硼酸增加多, 水解反应速度加快。文献中记载过, 卤代 1-氨基蒽醌的水解时, 硼酸用量可高达卤代 1-氨基蒽醌两倍摩尔量。在 1-氨基蒽醌与碘化钾的摩尔比为 1: 0.01, 100%硫酸中 180°C 下进行了硼酸用量试验, 结果表明在硼酸与 1-氨基蒽醌的摩尔比为 0.5, 1.0, 1.4 时, 随着硼酸用量的增加, 水解的速度和水解率都有相应的提高, 再增大硼酸的摩尔比, 水解速度和水解率已不再增加。所以将硼酸的摩尔比初定在 1.4 比较合适。

(4) 温度

在 160°C, 180°C, 200°C 研究了温度对上述羟基化反应的影响。当 160°C 时, 反应速度十分缓慢, 卤化水解几乎不能够正常进行, 通过薄层色谱分析, 最终产物中混有大量未反应的 1-氨基蒽醌。200°C 时, 反应非常剧烈, 反应速度虽然加快, 但是生成了大量的杂质, 尤其是碳化现象比较严重。温度定在 180°C 时, 反应速度适中, 反应进行得比较平和。见表 6.2:

表 6.2 温度对碘协同羟基化反应的影响*

Table 6.2 The Effect of the Temperature on the Coordinated Hydroxylation with Iodine

Batch No.	Temperature (°C)	Weight (g)	Purity (%)	Yield (%)	Note
6-2-1	160	5.8	75.2	72.7	Reaction is not complete
6-2-2	180	5.8	90.2	87.9	
6-2-3	200	5.8	77.2	75.0	There's sulfonated & carbonized spot on TLC

* H₂SO₄ concentration: 100%; H₃BO₃:KI:1-Amino-4-hydroxyAQ = 1.4 : 0.01 : 1 (mol ratio)

同羟基化的原料，因而反应的关键在于控制好溴化深度，否则较大的 1-氨基-2,4-二溴蒽醌生成后，将由于分离困难而使 1-氨基-2-溴蒽醌不纯，导致研究协同羟基化时复杂化。因此，一方面要尽可能多地使 1-氨基蒽醌转化为 1-氨基-2-溴蒽醌，另一方面在发现少量 1-氨基-2,4-二溴蒽醌生成时，即停止反应。

温度和硫酸浓度是 1-氨基蒽醌影响单溴化的主要因素。当温度高于 90℃，酸度大于 96% 时，溴化速度加快，产物中双溴化物的含量增加较快；另一方面，较高的温度会导致溴的逸出而增加损失，使单溴化所需的 1 mol 溴素难以使 1-氨基蒽醌完全溴化。而在 80% 的硫酸中，75℃ 下反应，控制好溴素的滴加速度，单溴化产物含量较高，溴的损失也较少。用 DMF 重结晶可得纯度为 98.4% 的 1-氨基-2-溴蒽醌。

6.2.2 1-氨基-2-溴蒽醌的溴化-水解-氧化协同羟基化反应

(1) 实验方法

提纯的 1-氨基-2-溴蒽醌 3.02 克 (0.01 mol) 溶于 30.2 克 99.5% 的浓硫酸，加入 0.37 克硼酸 (0.006 mol) 和 0.60 克溴化钾 (0.005 mol，1-氨基-2-溴蒽醌与溴化钾的摩尔比为 2:1)，密封反应器，启动搅拌，升温至 170℃ 保温反应 8 小时，降温后加水析出，过滤，水洗至中性。得 3.1 克 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌。纯度 99.0%，产率 97.5%。其 $^1\text{H-NMR}$ 谱见图 6.6。各氢峰归属如下： H_3 (87.65, 1H, s); H_6H_7 (87.90, 2H, m); H_5H_8 (88.20, 2H, m)。证明通过上述协同羟基化制得的产物是目标产物：1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌无误。由此可见，1-氨基-2-溴蒽醌在溴化钾的引发，硼酸催化下，协调溴化及水解两步反应速度，一浴进行羟基化是可行的。

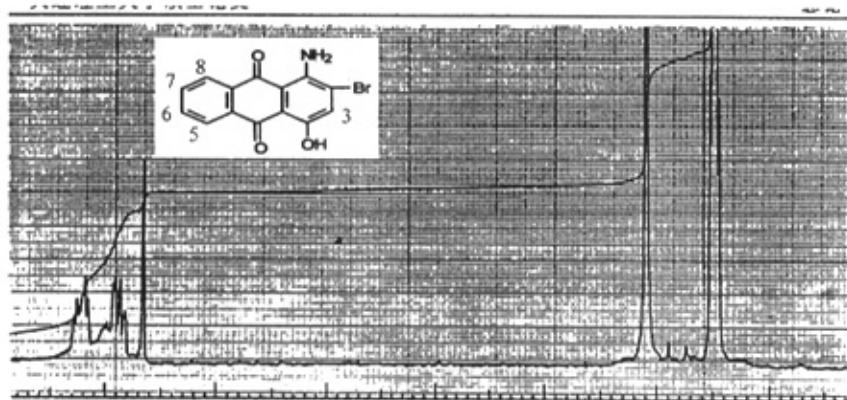


图 6.6 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 6.6 The $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 1-Amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone

(2) 合成条件优化

为了深入考查反应条件对溴化水解循环反应的影响,结合现行水解工艺的条件,进行了如下正交实验:以提纯的 1-氨基-2-溴蒽醌为原料,在溴化钾引发下,以反应温度、硫酸浓度、溴化物和催化剂硼酸摩尔比为四大因素通过正交设计实验 $L_9(3)^4$ 表研究了溴化—水解—氧化协同羟基化。以产物中目的产物 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌含量为考查指标,结果见表 6.3:

在正交实验选定的反应条件范围内,不管反应水解深度如何,都没有发现 1-氨基-2,4-二溴蒽醌的峰,说明在上述反应条件下水解反应速度快于 1-氨基-2-溴蒽醌的溴化速度,溴化是反应的控制步骤。由正交实验极差分析的数据可见,在上述设计的条件下,各因素中对反应影响较大的是温度,极差达到 148.5。在 130℃ 反应三次收率总和为 50.61%,平均收率只有 16.87%;当反应在 170℃ 下进行时平均收率则可提高到 66.49%,增加了 50%。提高温度和溴化钾用量增加,对加速溴化反应有利,溴化速度越快,则最终产物中水解物含量也越高。

表 6.3 1-氨基-2-溴蒽醌在溴化钾存在下协同羟基化正交实验结果分析表

Table 6.3 The Results of the Coordinated Hydroxylation of 1-Amino-2-bromo-anthraquinone by Orthogonal Method

Batch No.	Temperature (°C)	Concentration of H ₂ SO ₄ (%)	Amount of H ₃ BO ₃ *	Amount of KBr *	Purity of 1-amino-2-bromo-4-hydroxyAQ
6-3-1	130	98	2.4	0.10	9.04%
6-3-2	150	98	0.6	0.05	44.87%
6-3-3	170	98	1.2	0.20	65.74%
6-3-4	130	99.5	1.2	0.05	19.07%
6-3-5	150	99.5	2.4	0.20	53.59%
6-3-6	170	99.5	0.6	0.10	78.08%
6-3-7	130	101.5	0.6	0.20	22.50%
6-3-8	150	101.5	1.2	0.10	36.12%
6-3-9	170	101.5	2.4	0.05	55.64%
I	50.61	119.65	145.45	119.58	
II	134.58	150.74	120.93	123.24	
III	199.46	114.26	118.27	141.83	
Differing	148.85	36.48	27.18	22.25	

* mol ratio to 1-amino-2-bromoanthraquinone

考察硼酸的用量可见, 在水平 1, 即摩尔用量为 0.6 时羟基物的得量最多, 说明在 2 位有吸电子基溴原子取代时, 亲核的水解反应已足够快, 硼酸催化剂已毋需再多。继续降低硼酸用量至摩尔比为 1: 0.3, 则反应结束时, 高效液相色谱可检测到明显的 1-氨基-2,4-二溴蒽醌存在, 说明硼酸用量太少, 降低了水解速度。导致产物中双溴物的积累。此时, 水解成为反应中的控制步骤。从而可以证明硼酸是加速水解反应的催化剂。

硫酸浓度较高时, 有利于溴化钾的循环氧化及加速溴化反应, 但硫酸浓度过高, 在高温、高酸度的条件下, 还会导致一些如磺化等的副反应, 这点从薄层色谱分析结果得到验证。

为考查水解反应能否完全进行, 在优化条件 170℃, 99.5%的硫酸中, 0.6 摩尔比的硼酸用量下, 继续增加溴化钾的用量, 实验结果见表 6.4:

表 6.4 溴化物用量与水解物含量的关系表

Table 6.4 The Effect of the Consume of Bromide on the Content of the 1-Amino-2-bromo-4-hydroxy-anthraquinone

Batch No.	Amount of Bromide*	Content of Product(%)	Yield(%)
6-4-1	1:0.2	84.5	82.7
6-4-2	1:0.3	88.7	84.3
6-4-3	1:0.4	96.4	94.3
6-4-4	1:0.5	98.8	95.5
6-4-5	1:0.5	99.1	96.3
6-4-6	1:0.5	99.0	97.5

* mol ratio to 1-amino-2-bromoanthraquinone

由表中数据可知, 随着溴化钾的用量不断增加, 水解产物含量也不断增加。当 1-氨基-2-溴-蒽醌, 硼酸和溴化钾的摩尔比依次为 1: 0.6: 0.5, 在 99.5%硫酸中, 170℃反应下合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌, 产率可达 97.5%, 产品纯度高达 99% 以上。

6.2.3 1-氨基-2-溴蒽醌碘化-水解-氧化协同羟基化

碘化物代替溴化物进行 1-氨基-2-溴蒽醌的卤化-水解-氧化协同羟基化, 也可成功地在 4-位引入羟基。

(1) 实验方法

在 250ml 的三口烧瓶中, 加入提纯的 1-氨基-2-溴蒽醌 3.02 克 (10mmol) 溶于 30.2 克 100.0%的浓硫酸, 加入 0.37 克硼酸 (6mmol) 和 0.005 克碘化钾

(0.03mmol), 密封反应器, 启动搅拌, 升温至 185℃ 保温反应 12 小时, 降温后加水析出, 过滤, 水洗至中性。得产物 3.15 克。纯度 98.6%, 产率 97.7%。

(2) 1-氨基-2-溴蒽醌碘化-水解-氧化协同羟基化反应的影响因素

A. 反应温度对碘的协同羟基化的影响

与溴相比, 的协同羟基化必须在较高的温度下进行, 溴的协同羟基化在 120℃ 就开始反应, 而碘的协同碘反应要在 160℃ 才能反应。在 185℃ 12 小时才能反应完全。

表 6.5 温度对碘协同羟基化的影响*

Table 6.5 The Effect of Reaction Temperature on Coordinated Hydroxylation of 1-Amino-2-bromo-anthraquinone by Potassium Iodide

Batch No.	Temperature (°C)	Yield(%)
6-5-1	140	0.0
6-5-2	155	5.6
6-5-3	170	85.3
6-5-4	185	97.7

*1-amino-2-bromoAQ: H₃BO₃:KI=1:0.6: 0.003(mol ratio), 100.0% H₂SO₄, 12hours

B. 碘用量对碘的协同羟基化的影响

因为 HI 非常容易被硫酸氧化成 I₂, 一但有 HI 生成, 马上就被氧化成 I₂, 基本没有象 HBr 那样容易逸出反应体系的现象。

对于溴的协同羟基化, 1 摩尔 1-氨基-2-溴蒽醌需要 0.6 摩尔 KBr(相当于 0.3 摩尔 Br₂)才能使反应进行完全, 而碘的协同羟基化, 1 摩尔 1-氨基-2-溴蒽醌只需要 0.003 摩尔 KI(相当于 0.0015 摩尔 I₂)来引发, 就能使反应进行完全。过多的 KI 反而会造成大量的碘蒸汽外逸。

C. 硫酸浓度对碘的协同羟基化的影响

由于碘的羟基化要求的温度较高, 所以对硫酸的浓度十分敏感, 浓硫酸浓度太低, 水解反应速度降低, 成为整个反应的控制步骤, 反应不能进行完全; 相反硫酸浓度太高, 在高温下会发生磺化反应和脱水碳化。在表 6.6 中的实验 6-6-3, 产物中虽然原料 1-氨基-2-溴蒽醌已完全反应, 但产物中有磺化副和碳化物副产物。

表 6.6 硫酸浓度对碘协同羟基化的影响*

Table 6.6 The effect of Concentration of Sulfuric Acid

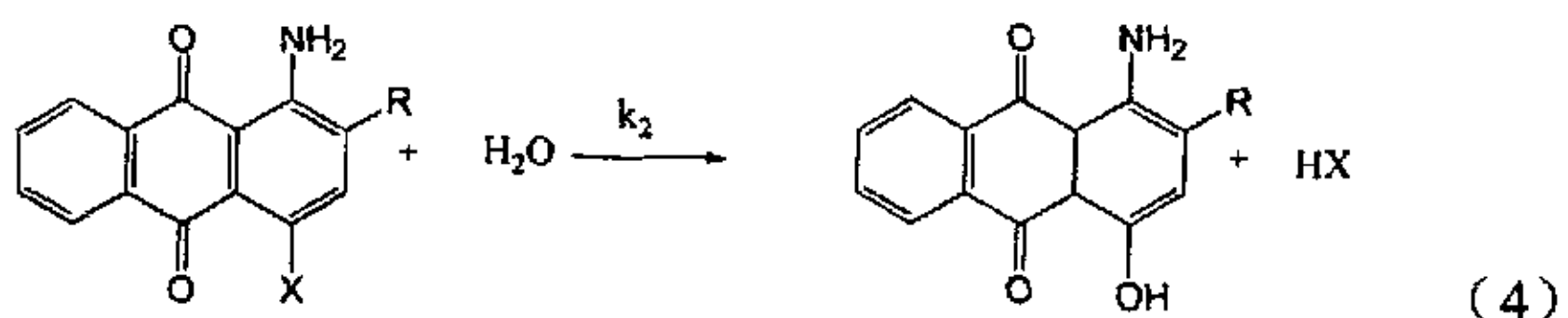
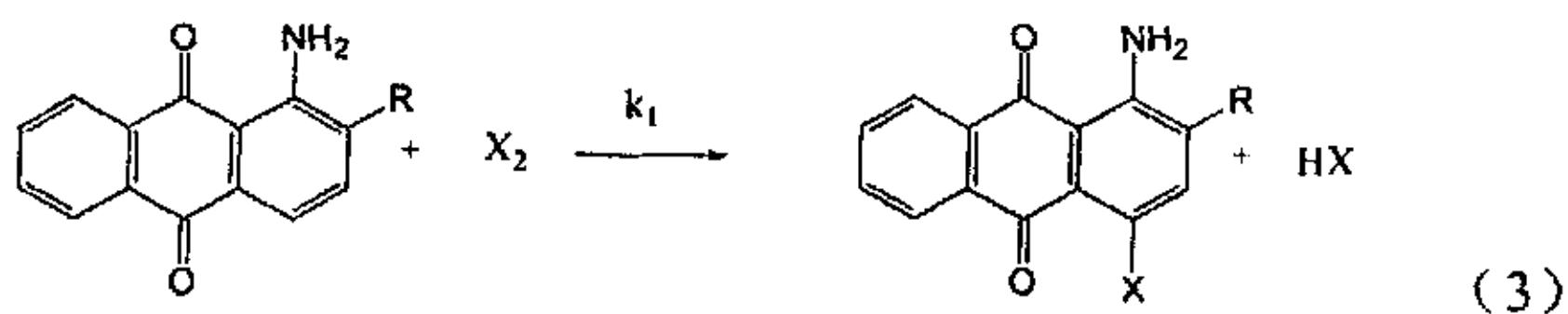
Batch No.	Concentration of H ₂ SO ₄ (%)	Amount of H ₃ BO ₃ (g)	Yield (%)	Purity of Product (%)
6-6-1	99.5	30.2	92.3	92.7
6-6-2	100.0	30.2	97.7	98.6
6-6-3	100.5	30.2	100.0	93.4

*1-amino-2-bromoAQ: H₃BO₃: KI=1: 0.6: 0.003, 185℃, 12hours

6.3 卤化-水解-氧化协同羟基化反应的化学

6.3.1 反应历程

总结上述协同羟基化三个例子可以看出, 表观上一步羟基化反应, 实际上由 1-氨基蒽醌 4-位卤化-卤原子水解-卤离子被氧化三个反应组成。但是, 芳烃的卤化是亲电取代反应, 而卤化物的水解则是亲核取代反应。由于不同卤离子氧化电位的差别; 卤素的卤化和水解能力不同; 以及 1-氨基蒽醌衍生物环上不同取代基导致 4-位上电子云密度不同, 进行亲电取代(卤化)和亲核取代(水解)的速度也有差异, 为使卤化-水解-氧化同步完成, 所以要通过反应条件和硼酸用量来协调, 使之协同循环进行。



显然, 亲电的溴化与亲核的水解反应能否在同一条件下协调进行, 是此循环反应能否顺利进行的关键。若反应(3)的速率常数 k_1 大于反应(4)的速率常数 k_2 , 则将会使生成的卤化物在反应体系中积累, 无法达到循环溴化-水解的目的。反之, 若反应(4)的 k_2 远大于 k_1 , 溴化速度过慢, 将导致反应(2)生成的卤素在高温、硫酸介质中逸失。

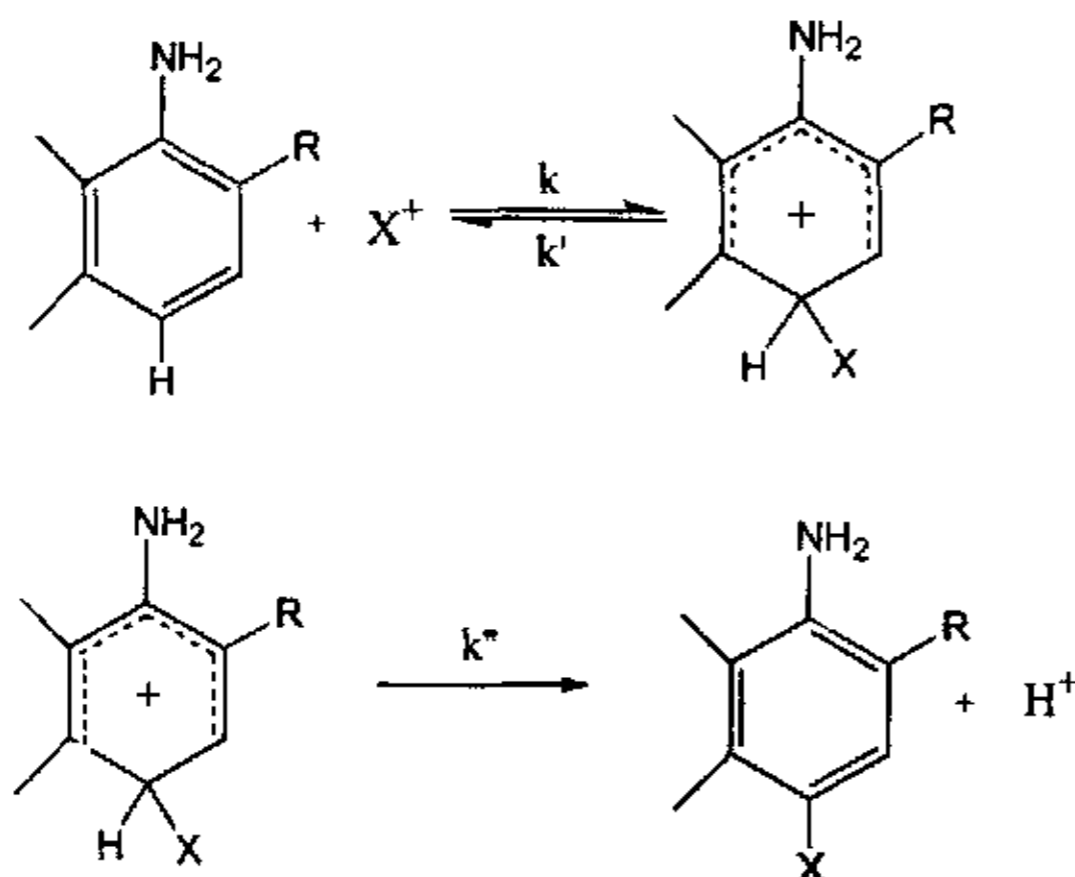
为证明协同羟基化通过卤化再水解的历程, 在 1-氨基-2-溴蒽醌协同羟基化制

1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌时, 只加入 1-氨基-2-溴蒽醌、硼酸和浓硫酸, 不另外加入卤素或卤化物, 按照常规的水解条件水解, 反应过程用 TLC 监测发现, 原料斑点不变, 反应不能进行。由此可见, 溴化反应是引入羟基的必经步骤。当反应体系中加入与 1-氨基-2-溴蒽醌的摩尔比为千分之三的碘化钾或 20% 的溴化钾时, 在适宜的条件下, 产物中羟基物的含量可达 88—90%。如此少量的卤化物对羟基化起如此大的作用, 可以证明卤素的引发是协同羟基化的先决条件, 卤素在反应中发生了循环利用。

6.3.2 卤素的活性

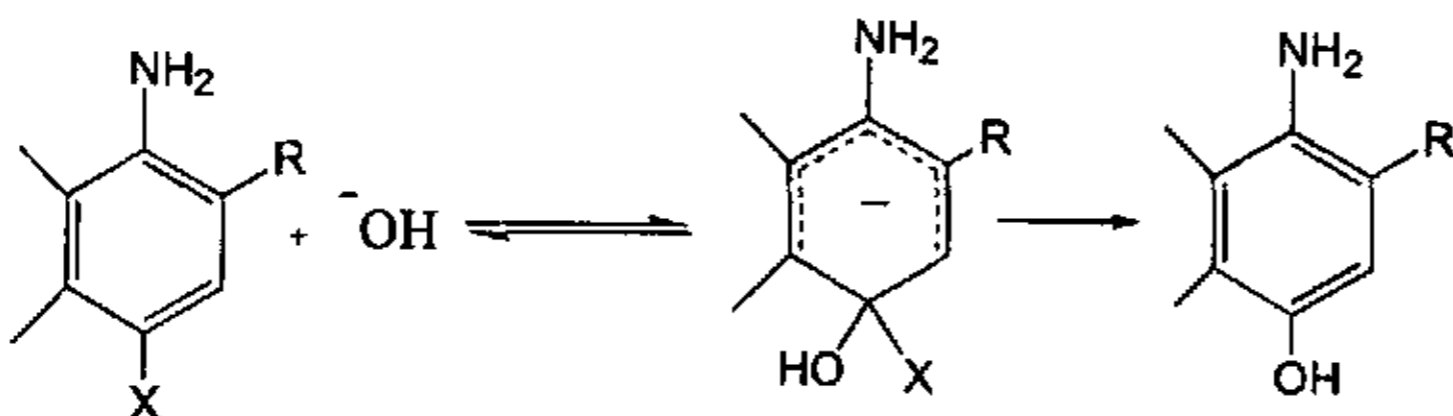
溴、碘或相应的卤化物都可用来作为引发剂。氯化氢在高温、硫酸介质中很快逸出, 且不能氧化成氯气, 不适用于协同羟基化。

卤化是亲电反应, 进攻质点为卤正离子或卤素, 反应过程中先形成 σ 络合物, 然后质子离去, 形成卤化物, 例如:



就卤化反应而言, 碘化与氯化、溴化不同, 由于 C—X 键中, C—I 键的平均键能最小, 碘化生成的 HI 具有还原性, 因而碘化反应是可逆的, 生成的产物更近于热力学控制。只有活化了的芳核才发生碘化反应, 且表现出动力学同位素效应。由于反应的可逆性, 从上述 σ 络合物失去碘正离子比失去质子更容易, 即 $k' > k^*$ ^[9]。

与卤化相反, 水解是氢氧根负离子进攻芳核电子云密度最低的碳原子的亲核反应, 但不是卤化的逆反应。反应速度取决于 4-位碳原子的电子云密度和基团的离去能力。



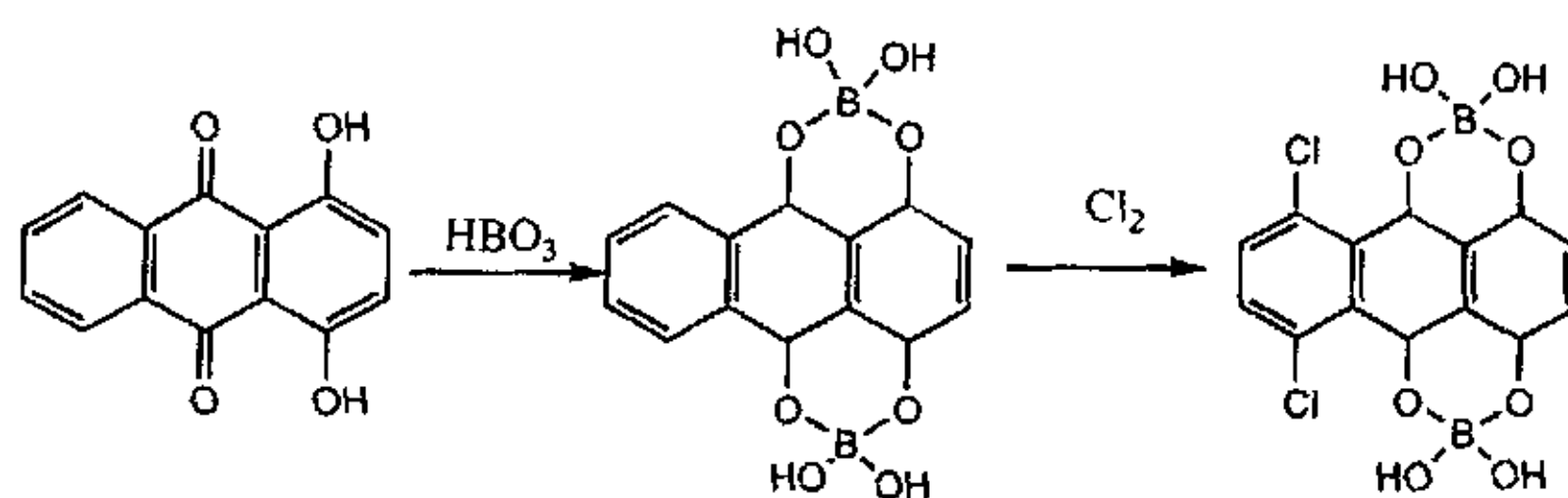
碘的电负性比溴小, 4-位碳原子的电子云密度比相应的溴化物高, 从热力

学角度来说,发生亲核的水解反应需要越过更高的能阶。但碘的原子半径比溴大,更易从芳核离去,从动力学角度来说,却是有利因素。

从卤离子的氧化反应分析,碘离子比溴离子容易得多,在较低条件下即可被硫酸顺利地氧化成碘分子。作为引发剂只需要极少剂量即可完成反应的引发。

6.3.3 硼酸的络合催化作用

虽然硼酸与蒽醌卤素衍生物的羟基在硫酸中的作用尚未见确切的报道。但硼原子与配体的络合已为人熟知,例如,1,4-二羟基蒽醌可与硼酸形成络合物,降低羟基所在环的电子云密度,对亲电攻击钝化,导致氯化不在 2, 3 位,而在 5, 8 位上发生^[11]。



硼酸在氨基蒽醌上的络合也有报道,例如:



由此可假设:上述 1-氨基蒽醌协同羟基化中,硼酸很可能与氨基蒽醌的羰基和氨基络合形成六元环,分散了氨基的孤对电子,从而降低了处于共轭位置 4-位的电子云密度,降低水解反应的能垒,有利于反应进行。当然,对于水解是反应瓶颈时,硼酸的加入将起及其重要作用。

6.3.4 硫酸的作用

在协同羟基化反应中,硫酸的作用是多重的。除了作为蒽醌系化合物良好的溶剂外,还作为氧化剂作用于卤离子,使之氧化成卤素,在体系中作为卤化剂循环。碘在氧化剂三氧化硫存在下,可氧化成活性更强的亲电质点^[10]。所以,硫酸又是卤化的促进剂。在水解反应中,由于硫酸的存在,使水分子解离而提供氢氧根离子。有资料记载,硼酸在硫酸中可生成硼化物的硫酸酯。由此推理,硼化物的硫酸酯将会提高硼络合物的分散电子的能力,加快水解速度。

硫酸浓度对氧化和水解都有较大影响，稀酸有利于水解，浓酸则有利于卤离子氧化。一般用于协同羟基化的硫酸浓度在 100%左右。

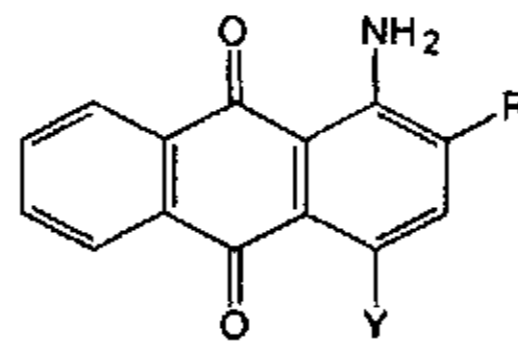
上述分析可从前面研究过的三项协同羟基化的结果得到验证。在本章第 2, 3 节中通过协同羟基化合成的 1-氨基-4-羟基蒽醌和 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌的优化条件见表 6.6:

表 6.6 数据有一定的可比性。如同为 1-氨基蒽醌的羟基化，用碘化钾引发需要更高的温度以保证碘化和水解的完全，但由于氧化电位低，碘化物用量比溴化物可降低两个数量级。

对比 1-氨基蒽醌和 1-氨基-2-溴蒽醌的羟基化，同样用碘化钾引发，后者由于 2-位溴原子的吸电子效应，碘化比 1-氨基蒽醌困难，需要较高的温度；但水解却相对较容易，所以对起水解促进作用的硼酸用量为 1-氨基蒽醌羟基化的 43%，前者为 1-氨基蒽醌 1.4 倍 (mol 比)，而后者只需 1-氨基-2-溴蒽醌的 60% (mol 比)。但碘化钾用量都很少，只为原料 1-氨基蒽醌衍生物 mol 量的 0.3-1%。

表 6.6 在优化条件下 1-氨基蒽醌衍生物的协同羟基化

Fig. 6.6 Coordinated Hydroxylation of 1-Amino-anthraquinone Derivatives at the Optimum Condition



Reactant	Product	Concentration of H ₂ SO ₄	Temperature (°C)	Starter agent	Amount of Starter agent*	Amount of H ₃ BO ₃ *	Yield (%)
Y=H	Y=OH	(%)	(°C)				
R=	R=						
H	H	100	180	KI	0.01	1.4	87.9
Br	Br	99.5	170	KBr	0.5	0.6	97.5
Br	Br	100	185	KI	0.003	0.6	98.6

*mol ratio to 1-Aminoanthraquinone Derivatives

上述协同羟基化的另一特点是：它还适用其它 2-位取代的 1-氨基-4-羟基蒽醌衍生物的合成，例如 1-氨基-2-氯蒽醌及 1-氨基-2-甲基蒽醌的 4-位羟基化反应，但工艺条件须按上述原理作相应的调整。

6.4 1-氨基蒽醌通过溴化协同羟基化—浴合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌新工艺

1-氨基蒽醌经单溴化—协同羟基化—浴合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌,是通过协同羟基化反应引入羟基的一个实用范例。上节实验表明,以 1-氨基-2-溴蒽醌为原料羟基化时,引发剂溴化钾的用量达到 1:0.4—1:0.5 时即可达到完全的溴化水解。考虑到 1-氨基蒽醌单溴化时,会放出等 mol 的溴化氢,除部分溴化氢逸出外,另有部分溶解在反应体系中,利用这部分溴化氢代替溴化钾为引发剂,在溴化结束时,调整介质硫酸的浓度,再加入硼酸,进行 4-位进行协同羟基化应是可能的。

在前述单溴化合成 1-氨基-2-溴蒽醌的条件下溴化。鉴于本工艺最终目的是要合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌,所以 1-氨基蒽醌溴化时,有 1-氨基-2,4-二溴蒽醌产生并不影响水解反应。以 1-氨基蒽醌为原料,控制溴化深度,由 TLC 检测,在 1-氨基蒽醌单溴化完全时,反应中即使有少量的 1-氨基-2,4-二溴蒽醌产生,在不分离中间产物的前提下,加入发烟硫酸调节硫酸浓度至 99.5%,再加入硼酸,可以直接得到纯度为 96.2%的 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌。实验证明,在前述单溴化条件下,溴素用量为 1: 1.05~1.08 时,1-氨基蒽醌可反应完全,比应用 1.2-1.5 溴比原工艺有了较大幅度的下降。

6.4.1 实验方法

于 250ml 三口烧瓶内加入 22.3 克 1-氨基蒽醌 (0.1mol) 及 45 克 80%硫酸,升温至 75℃ 搅拌溶解,于 5 小时内滴加 17.2 克溴素 (0.107mol),保温反应 5-6 小时,高效液相色谱检测,1-氨基蒽醌含量小于 1%时,冷却至 60℃,加入 175 克 20%发烟硫酸及 3.7 克硼酸 (0.06mol) 于 170℃ 下反应 7-8 小时,薄层色谱或者高效液相色谱监测溴化物含量小于 1%时,加水析出,过滤,水洗至中性,得 29.9 克 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌,纯度 96.2%,产率 94.1%

6.4.2 结果讨论

在试探实验的基础上,进行了 8 次工艺验证实验:将 1-氨基蒽醌溶于 2 倍重量的 80%硫酸中,75℃ 下,5 小时内滴加摩尔比为 1: 1.05~1.08 的溴素,保温反应 5 小时,冷却至 60℃,加入 1: 0.6 摩尔比的硼酸和 20%发烟硫酸调节硫酸浓度至 99.5%,170℃ 反应 7~8 小时,TLC 检测溴化物消失为止,实验数据表明此工艺平均产率达到 94.5%,产品纯度平均可达 95.9%。

由于溴化时较好地控制了溴化深度控制在单溴化阶段,节约了溴素的用量,1-氨基蒽醌和溴素的摩尔比,可以降到 1: 1.05~1: 1.08。与目前生产中两

浴法和一浴法的产率及纯度相比,新工艺在收率及质量上都达到了现行一浴法的水平,见表 6.7,但由于溴素的循环利用,提高了溴素的利用率,大幅度地减少了溴的污染,简化了工序。

表 6.7 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌不同工艺指标比较

Table 6.7 The Comparison of The Different Preparation Technique of
1-Amino-2-Bromo-4-Hydroxyanthraquinone

Method	Two-pot	One-pot	This work
Yield (%)	88	94~96	94~95
Purity (%)	91	92~97	95~97
Mol ratio of 1-aminoAQ to bromine	1:1.2	1:1.5	1:1.05

以本工艺合成的 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌合成的分散红 60,与商品染料的颜色一致。从产品质量、收率以及溴用量降低,减少三废污染等方面分析,该工艺有较好的工业化前景。

6.5 分析方法

6.5.1 薄层层析(TLC)分析方法

固定相:硅胶 G 或 GF₂₅₄ 为吸附剂,

展开剂:正己烷:丙酮:吡啶:DMF=60:10:8:1。

展开示意图见图 6.7:

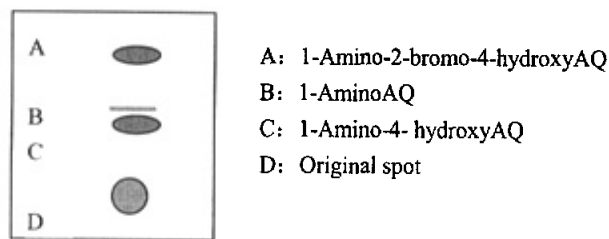


图 6.7 TLC 色谱示意图

Fig. 6.7 TLC Chromograph

6.5.2 高效液相色谱(HPLC)分析方法

色谱柱: ODS Hypersil $\phi 4.6 \times 200\text{mm}$

流动相: 甲醇: 醋酸 = 98 : 2 (V/V)

流速: 1ml/min

检测波长: 254

定量方法: 面积归一法

出峰顺序: 1-氨基蒽醌, 1-氨基-4-羟基蒽醌, 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌, 1-氨基-2-溴蒽醌, 1-氨基-2, 4-二溴蒽醌

6.6 本章小结

1. 开发了一项 1-氨基蒽醌衍生物在 100%硫酸介质中, 以少量溴、碘、或其碱金属化合物引发, 用硼酸为催化剂协调 4-位卤化-水解-卤离子氧化的速度, 一浴一步协同羟基化的新技术, 讨论了有关的化学问题。

2. 以 1-氨基蒽醌为原料, 碘化钾为引发剂, 碘化、水解和氧化协同羟基化, 在优化条件下合成的 1-氨基-4-羟基蒽醌收率达 87.9%。

3. 以 1-氨基-2-溴蒽醌为原料, 在硼酸存在和溴化钾引发下, 按 1-氨基-2-溴蒽醌: 硼酸: 溴化钾的摩尔比为 1: 0.6: 0.5 投料, 于 99.5%硫酸介质中, 170℃下一浴进行溴化-水解-氧化协同羟基化, 合成的 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌在优化条件下收率达 97.5%, 产品纯度达 99%。如用碘化钾作引发剂, 碘化钾的用量只需溴化钾的 1/200, 也可达到上述质量和收率。

4. 以 1-氨基蒽醌为原料, 于 80%的硫酸中, 溴的摩尔比为 1: 1.05~1: 1.08 下 75℃溴化, 然后调整硫酸浓度至 99.5%后, 直接进行 4-位羟基化, 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌收率达 94%, 纯度达 96%。该法与目前生产工艺相比, 可较大幅度的降低溴的用量, 简化了工艺, 减少了三废污染, 有较好的工业化前景。

参考文献

- [1] BIOS 1484,5
- [2] BIOS 1493,8
- [3] BASF A. G. JP 78-120740 1978
- [4] K. Kato etc., JP 78-135962, 1978
- [5] H. Dittmer, etc. DE 3415917, 1985
- [6] Sumitomo Chem. Co., JP 82-2249 1982
- [7] 兰冠泽等, 染料工业, 27 (5), 6, 1990
- [8] JP 56-163151
- [9] 杨锦宗, 工业有机合成 p.541 中国石化出版社, 1998, 北京
- [10] 唐培堃, 中间体化学及工艺学 p.136 化学工业出版社, 1984, 北京
- [11] 侯毓汾, 染料化学, 326, 化工出版社, 北京, 1994

第七章 溴氨酸的合成工艺及反应历程的研究

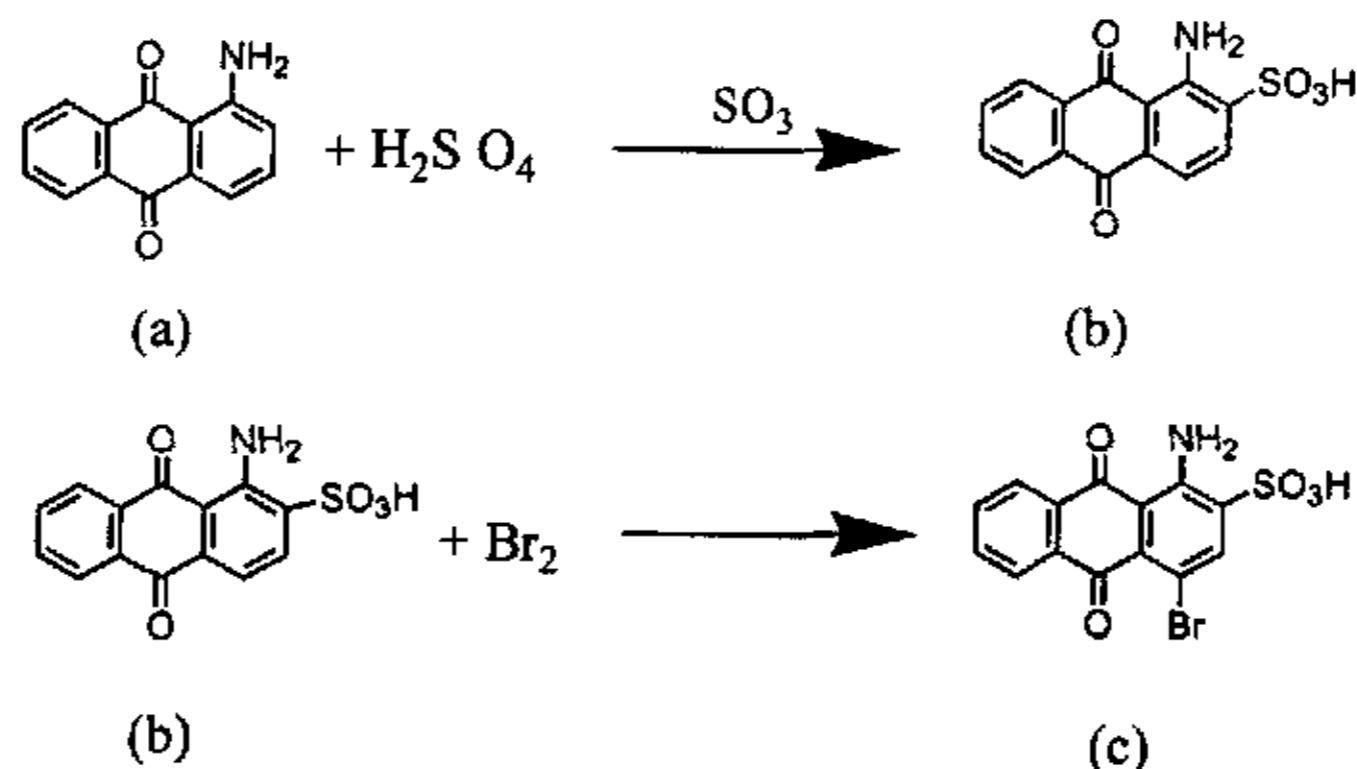
溴氨酸是蒽醌染料的重要中间体，几乎所有重要的蒽醌型酸性染料和活性染料都由溴氨酸与芳胺通过 Ullmann 反应合成。溴氨酸则由 1-氨基蒽醌经磺化、溴化制得。依照磺化方法可分成溶剂法和发烟硫酸法两种路线。前者收率质量均较好，但工艺复杂，需增加溶剂回收装置。而后者则工艺简便，但收率相对较低，目前一般只能达到 75% 左右。

本章从工艺简单但反应较复杂的硫酸法入手，用高效液相色谱 (HPLC) 跟踪硫酸法合成溴氨酸的反应过程，发现了 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸可在溴化过程中经水解—溴化转化为溴氨酸。在揭示其转化历程和优化的转化条件的基础上，提出了磺化时以 1-氨基蒽醌-2-磺酸与 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸生成量之和达到最大值时为终点，然后调节反应液酸度，使硫酸法生产溴氨酸的总收率达到 87%，比原工艺提高了 10% 以上，产品质量和收率都可接近溶剂法的水平。

7.1 HPLC 分析方法的确定

由于氨基的供电子性，共轭效应使 1-氨基蒽醌的 2, 4 位电子云密度较高，但蒽醌环的 2-3 位键具有较强的准单键性质，使得亲电取代如磺化、卤化等反应，优先在 2 位进行，反之，对于磺酸基水解， α 位上的磺酸基则比 β 位更容易进行。

由 1-氨基蒽醌合成溴氨酸经历磺化、溴化两步反应，一般情况下，磺化后不经分离，直接加溴进行溴化。



实际的反应过程比上述反应式描述的复杂得多，磺化过程中有 4-位异构体 1-氨基蒽醌-4-磺酸 (d) 和多磺酸副产物 [如 1-氨基蒽醌-2, 4-

二磺酸(e)]等产生。常规工艺控制主产品 1-氨基蒽醌-2-磺酸生成量达到最大值时为磺化终点。溴化时发现磺基被溴原子取代的副产物产生。一般情况下,硫酸法制溴氨酸的总收率只有 75%左右。

为了研究溴氨酸合成中磺化和溴化过程中各个组分的变化,采用 HPLC 跟踪反应过程。其前提是确定 HPLC 分离条件和反应过程生成物在谱图上的出峰位置。为此,制备了一组标样。

标样的制备:

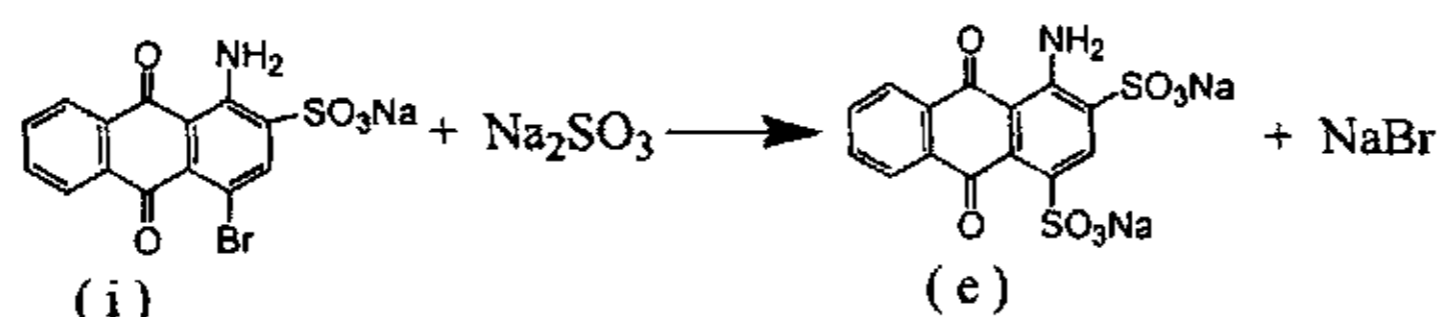
除了原料 1-氨基蒽醌(a)和最终产物溴氨酸(c)有纯度在 96%以上的试样可作为 HPLC 的标样外,其他标样合成方法如下:

(1) 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)标样的合成

1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)由 1-氨基蒽醌(a)用溶剂法磺化制备,所得产品无多磺酸,很纯。1-氨基蒽醌悬浮于邻二氯苯中,于 80℃脱水,滴入氯磺酸,升温至 120℃反应 5h,用水萃取生成的(c),用 NaOH 中和至中性,热过滤除去不溶物,冷却结晶,过滤得(c)粗品,在纸色层为一个斑点,再用蒸馏水重结晶两次,除去无机盐得 1-氨基蒽醌-2-磺酸(c)纯品。¹HMR 分析: H₃(δ 7.84, 1H, d), H₄(δ 9.40, 1H, d), H₅(δ 8.23, 1H, d), H₈(δ 8.14, 1H, d), H₆H₇(δ 7.91, 2H, m)。

(2) 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(e)标样的合成

将 1-氨基蒽醌用 25% 的发烟硫酸深度磺化,发现反应很难进行彻底,而且产生大量紫色副产物。用溴氨酸在亚硫酸钠溶液中回流,进行 α-磺代反应,8h 就反应完全,用薄层色谱鉴定为一个斑点,反应如下:

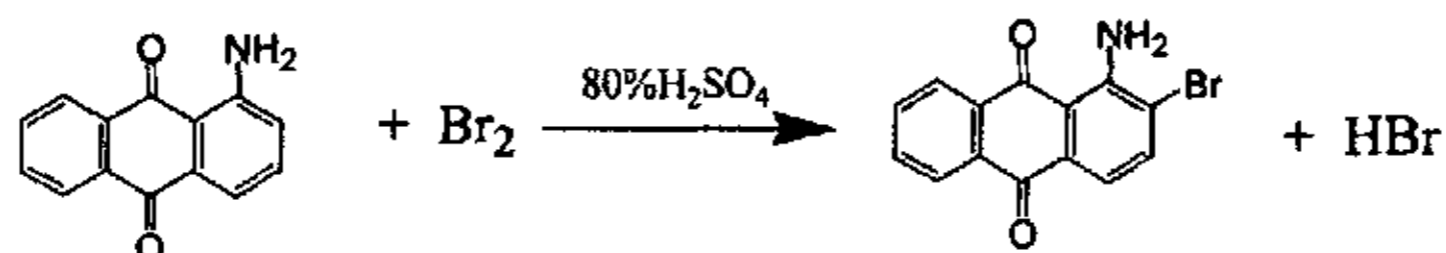


冷却过滤得 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸粗品,再用蒸馏水重结晶两次得 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(e)纯品。¹HMR 分析: H₃(δ 8.60, 1H, s), H₅H₈(δ 8.09, 2H, t), H₆H₇(δ 7.81, 2H, m)。

(3) 1-氨基-2-溴蒽醌(f)标样的合成

根据专利和资料介绍:1-氨基蒽醌在 80% 左右的硫酸中与溴素反应,一溴化以 1-氨基-2-溴蒽醌占大部分,如果在 90% 以上的硫酸中反应,则一溴化生成 1-氨基-4-溴蒽醌的量较大。

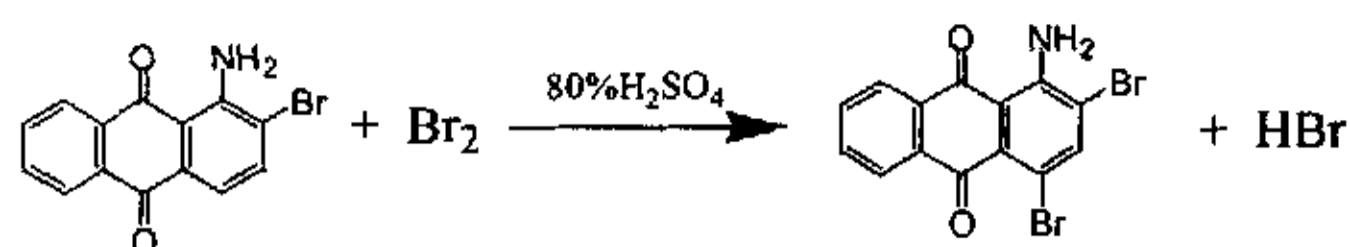
1-氨基蒽醌在 80% 硫酸中,于 75℃与分子比为 1:1.05 的溴素反应生成产品,



用 DMF 三次重结晶,经后面所述的 HPLC 分析和定量,得纯度为 98% 1-氨基-2-溴蒽醌。¹HMR 分析: H₃(δ 7.36, 1H, m), H₄(δ 7.94, 1H, m), H₅(δ 8.13, 1H, d),

H₈ (δ 8.22, 1H, d), H₆ (δ 7.84, 1H, m), H₇ (δ 7.89, 1H, m)

(4) 1-氨基-2,4-二溴蒽醌(h) 标样的合成



1-氨基蒽醌在 80% 硫酸中, 于 100℃ 与分子比为 1:2 的溴素反应生成 1-氨基-2,4-二溴蒽醌, 用 DMF 重结晶两次得纯品。¹HMR 分析: H₃ (δ 8.18, 1H, s), H₅ (δ 8.16, 1H, m), H₈ (δ 8.10, 1H, m), H₆H₇ (δ 7.88, 2H, m)。

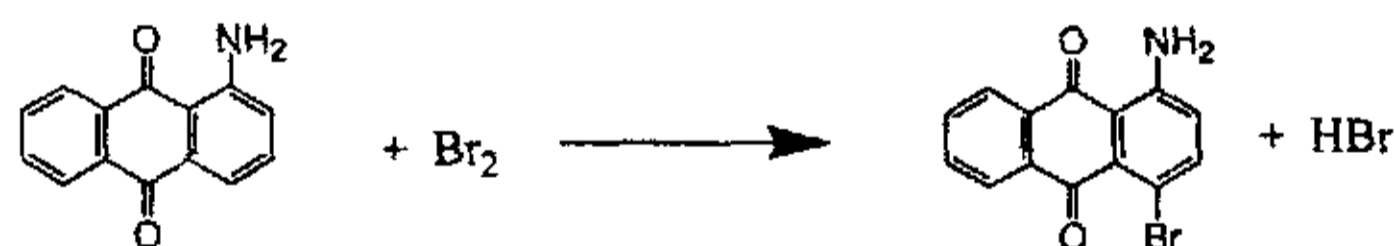
上述 1-氨基蒽醌(a)、1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)、溴氨酸(c)、1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(e)、1-氨基-2-溴蒽醌(f)、1-氨基-2,4-二溴蒽醌(h)这些组分均通过合成得到纯度在 95% 以上的产品, 足可用作 HPLC 标样。但由于蒽醌的 2,3 位键具有较强的单键性质, 得益于氨基共轭效应 2-位的电子云密度较高, 企图通过蒽醌单磺化来制备标样 1-氨基蒽醌-4-磺酸(d) 和单溴化制备 1-氨基-4-溴蒽醌(g) 均难得到较纯的标样。加上 α-磺化物在硫酸中极易水解脱磺, 1-氨基蒽醌-4-磺酸(d) 只能用下法来确定。

(5) 1-氨基蒽醌-4-磺酸(d) 标样的合成

1-氨基蒽醌(a) 发烟硫酸中磺化, 主要产物是 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b), 其次是 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(e) 和 1-氨基蒽醌-4-磺酸(d), 其它多磺酸含量甚微。(b) 和 (e) 已有标准物质, 该磺化混合物可用于在 HPLC 分析中确定 1-氨基蒽醌-4-磺酸(d) 的出峰保留时间。

通过 HPLC 跟踪 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(e) 在硫酸介质中的水解, 可以得到 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b) 和色谱峰(d)、由色谱峰(d) 在进一步的水解中, 可生成 1-氨基蒽醌(a), 可推定峰(d) 是 1-氨基蒽醌-4-磺酸。

(6) 1-氨基-4-溴蒽醌(g)



1-氨基蒽醌在 94% 的硫酸中于 90℃ 慢慢滴加溴素溴化时, 主要生成 1-氨基-4-溴蒽醌(g)。通过 TLC 控制溴化深度, 1-氨基-4-溴蒽醌(g) 含量达 65%。生成的产物中还含有: 未反应的 1-氨基蒽醌(b) 15%, 1-氨基-2-溴蒽醌(f) 2%, 1-氨基-2,4-二溴蒽醌(h) 5%。用 DMF 等多种溶剂进行重结晶, 均难以得到纯品, 但在 HPLC 分析时, 可根据主产物来确定 1-氨基-4-溴蒽醌(g) 的保留时间。

因需分离的试样中含磺酸基强极性基团, 采用了反相离子对 HPLC 分析。确定的分离条件如下:

固定相: Spherisorb, C18 色谱柱, 5 μm, φ 4.6×200mm;

流动相: 80% 甲醇水溶液, 含 1g/L 十六烷基三甲基溴化铵;

流速: 1mL/min;

检测波长: 254nm

在上述 HPLC 分离条件下各产物的保留时间见表 7.1。采用此条件足以使各组分分开。

表 7.1 溴氨酸合成中各组分在 HPLC 中的保留时间

Table 7.1 The Retention Time of the Main Components on HPLC

Code	Component	Retention Time (min)
(a)	1-Aminoanthraquinone	7.52
(b)	1-Aminoanthraquinone-2-sulfonic acid	13.32
(c)	Bromamine Acid	18.24
(d)	1-Aminoanthraquinone-4-sulfonic acid	8.14
(e)	1-Amino-2,4-dibromoanthraquinone	30.91
(f)	1-Amino-2-bromoanthraquinone	21.37
(g)	1-Amino-4-bromoanthraquinone	10.49
(h)	1-Aminoanthraquinone-2,4-disulfonic acid	62.22

7.2 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸转化为溴氨酸的历程研究

7.2.1 问题的提出

用 HPLC 检测传统的磺化产物和溴化产物可以发现, 用归一法对磺化物各组份定量, 其含量为:

1-氨基蒽醌-2-磺酸:	45-50%
1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸:	30-35%
1-氨基蒽醌-4-磺酸:	3-4%
1-氨基蒽醌:	1-2%
其他多磺化物:	14-16%

传统的磺化工艺: 200g 1-氨基蒽醌和 100g 元明粉在 750g 20% 发烟硫酸中, 升温至 130-140℃, 保温反应, 控制至 1-氨基蒽醌基本消失为终点。

将上述磺化液直接溴化, 溴氨酸的收率可达 72-75%, 而 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸的含量却大为降低。可见, 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在溴化过程中很可能转化成溴氨酸。但是在 100% 浓硫酸中, 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在溴的存在下转化成溴氨酸未见文献记载。

7.2.2 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸的溴化

为证实 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在溴化过程中可以转化为溴氨酸, 用

纯度为 99% 的 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h), 在合成溴氨酸的溴化条件下 (在 100% 的硫酸中, 80℃ 滴加溴), 进行溴化。HPLC 跟踪发现 (图 7.1): 随着溴化时间增长, 反应物中 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸含量不断下降, 产物溴氨酸 (c) 不断增加, 在溴化的中间过程中, 有 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)和 1-氨基蒽醌-4-磺酸 (d) 和微量的 1-氨基蒽醌(a) 生成。反应 15h 以后, 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h) 的转化率为 94.89%, 产物中溴氨酸 (c) 的含量为 75.72%, 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)、1-氨基蒽醌-4-磺酸 (d) 和 1-氨基蒽醌(a) 的含量依次为 3.84%, 5.11% 和 0.31%, 并有一个未知的产物(i), 含量为 6.00%。推测这个未知物应该是 1-氨基蒽醌-4-磺酸的溴化产物—1-氨基-2-溴蒽醌-4-磺酸。

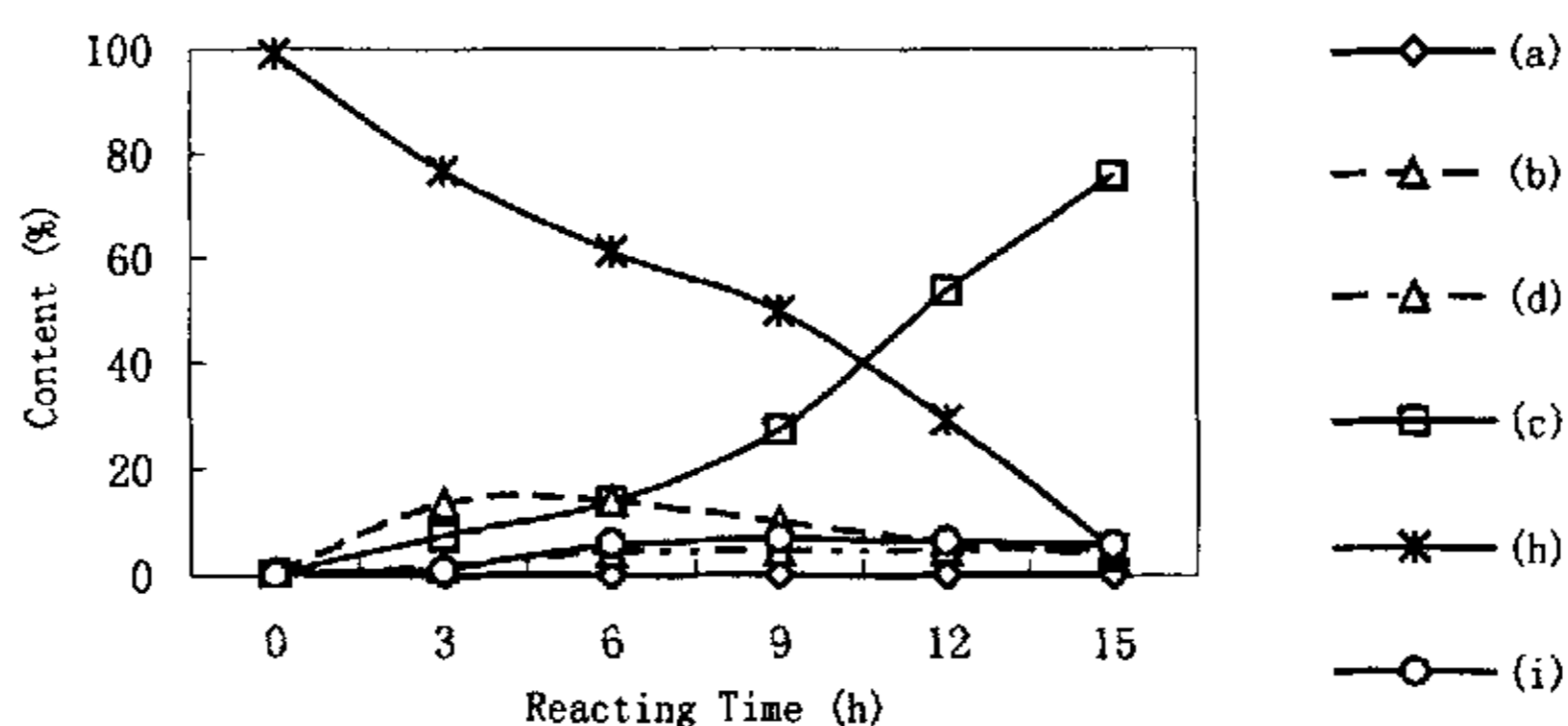
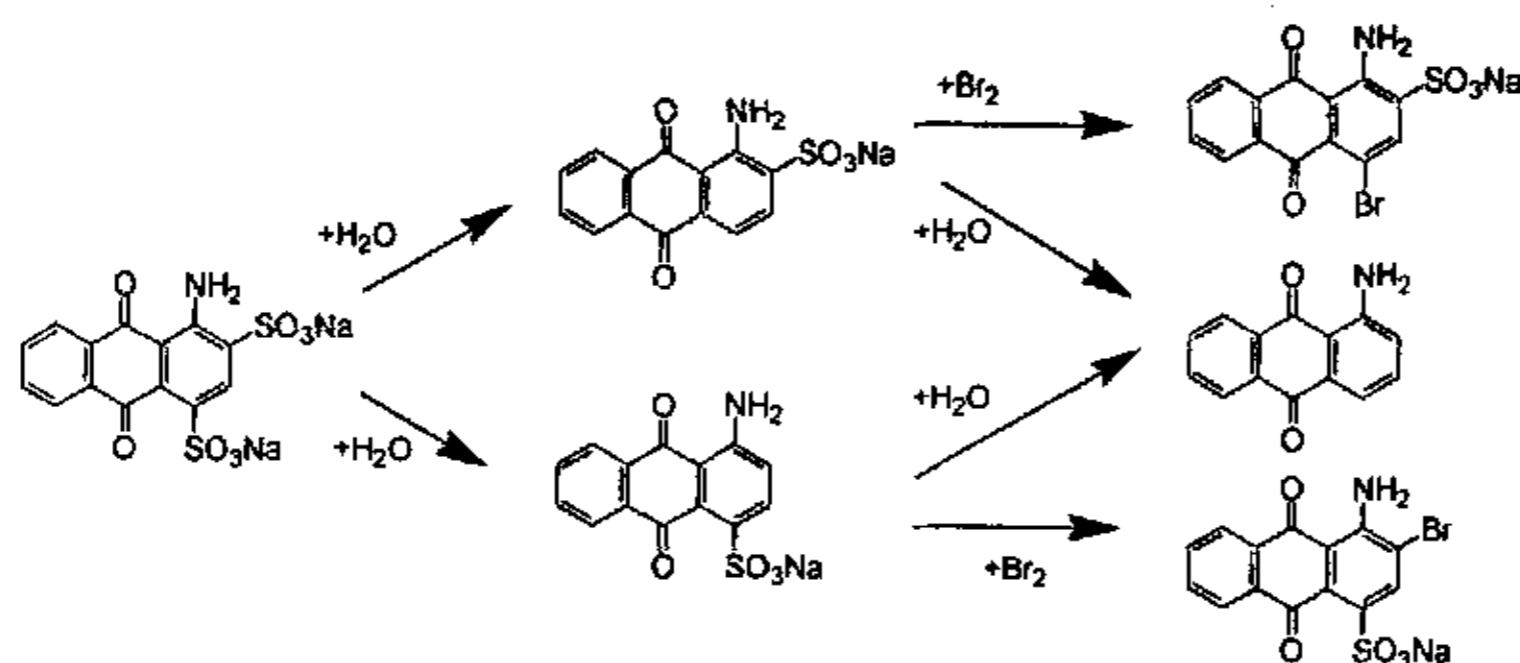


图 7.1 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸溴化过程中各组份变化曲线

Fig.7.1 The results of HPLC Tracing for the Bromination of 1-Amino-anthraquinone-2,4-disulfonic acid

值得注意的是: 中间产物 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)、1-氨基蒽醌-4-磺酸 (d) 和 1-氨基蒽醌(a) 的产生, 表示反应有水解过程; 而 1-氨基蒽醌-2-磺酸和 1-氨基蒽醌-4-磺酸的含量都有先增加而后即下降的特点, 表征着该历程有串联反应的特征。

因此, 可以假设 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸转化为溴氨酸经历了 α 脱磺-溴化的历程。



7.2.3 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸的水解

为了证明上述机理,我们将1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h)在100%的硫酸中,于80℃反应,不加溴素,16小时后,(h)脱磺反应已接近完全,其中的83%生成了1-氨基蒽醌-2-磺酸(b),12%生成了1-氨基蒽醌-4-磺酸(d),还有二次脱磺产物1-氨基蒽醌(a)生成(1.6%),继续延长水解时间,只有少量1-氨基蒽醌-4-磺酸继续水解成1-氨基蒽醌。见表7.2:

表 7.2 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在 100%硫酸中的水解行为

Table 7.2 The Hydrolysis Behavior of 1-Aminoanthraquinone-2,4-disulfonic Acid by 100% sulfuric acid

Hydrolysis Time (h)	(h)	Content (HPLC area) %		
		(b)	(d)	(a)
0	99.05	0.95	0	0
8	72.64	22.04	3.45	0
16	0.63	83.06	12.04	1.60
24	0	83.67	11.70	2.60

表 7.2 的数据说明了:

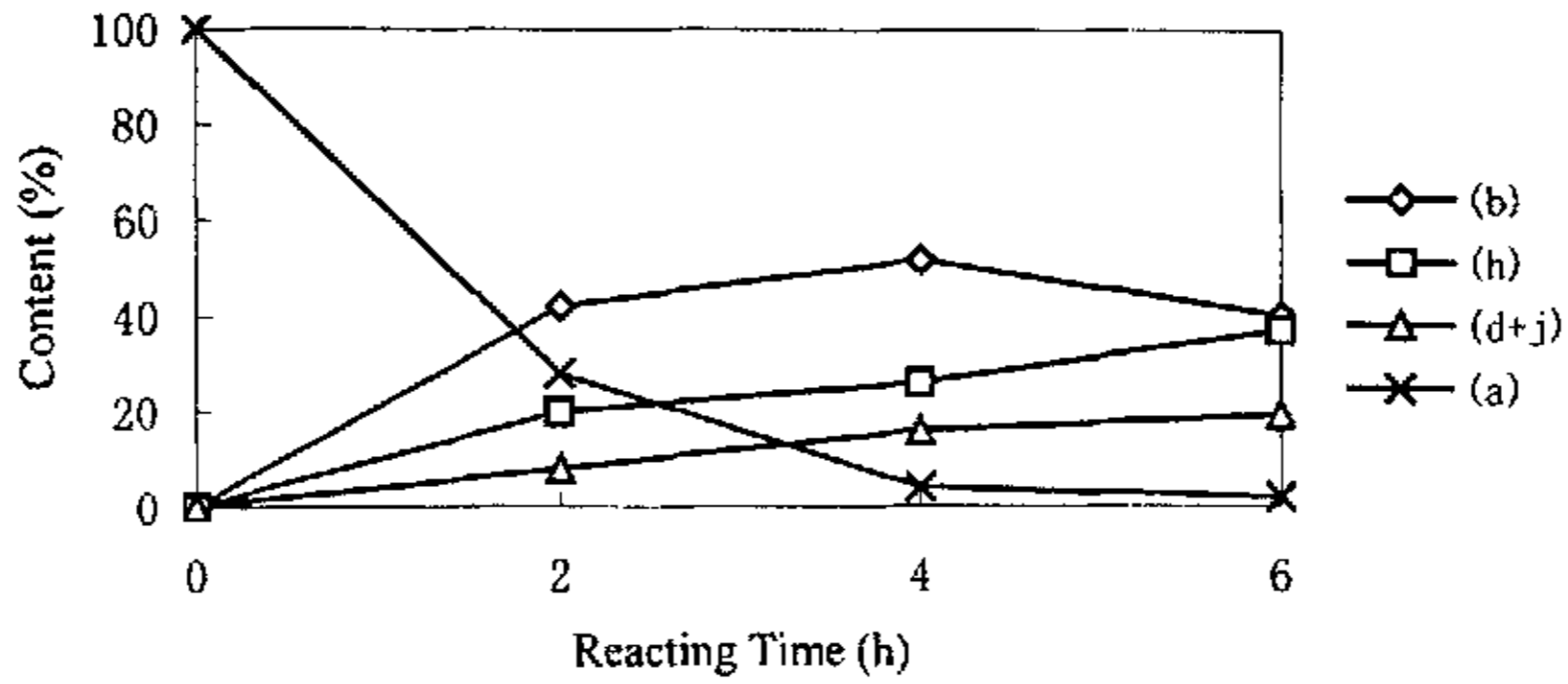
1. 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h)在 100%浓硫酸中可以发生脱磺反应。
2. 脱磺时 α -磺酸基优先,表中 α -磺酸与 β -磺酸脱磺的速度比大致在 6 倍左右。这一事实与理论解释是符合的。
3. 溴化和水解实验结果证明,上面提出的 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸经水解-溴化生成溴氨酸的历程是可信的。
4. 根据 80%以上的 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在 100%硫酸中可转化成产物溴氨酸的实验结果,本文提出了“有效成分”的概念,即将可转化成溴氨酸的 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)和 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h)当作有效成分,在磺化阶段以控制有效成分达到最大值时为终点,来代替传统工艺中控制 1-氨基蒽醌最少、1-氨基蒽醌-2 磺酸最多时的终点。

7.3 由 1-氨基蒽醌制备溴氨酸的新工艺

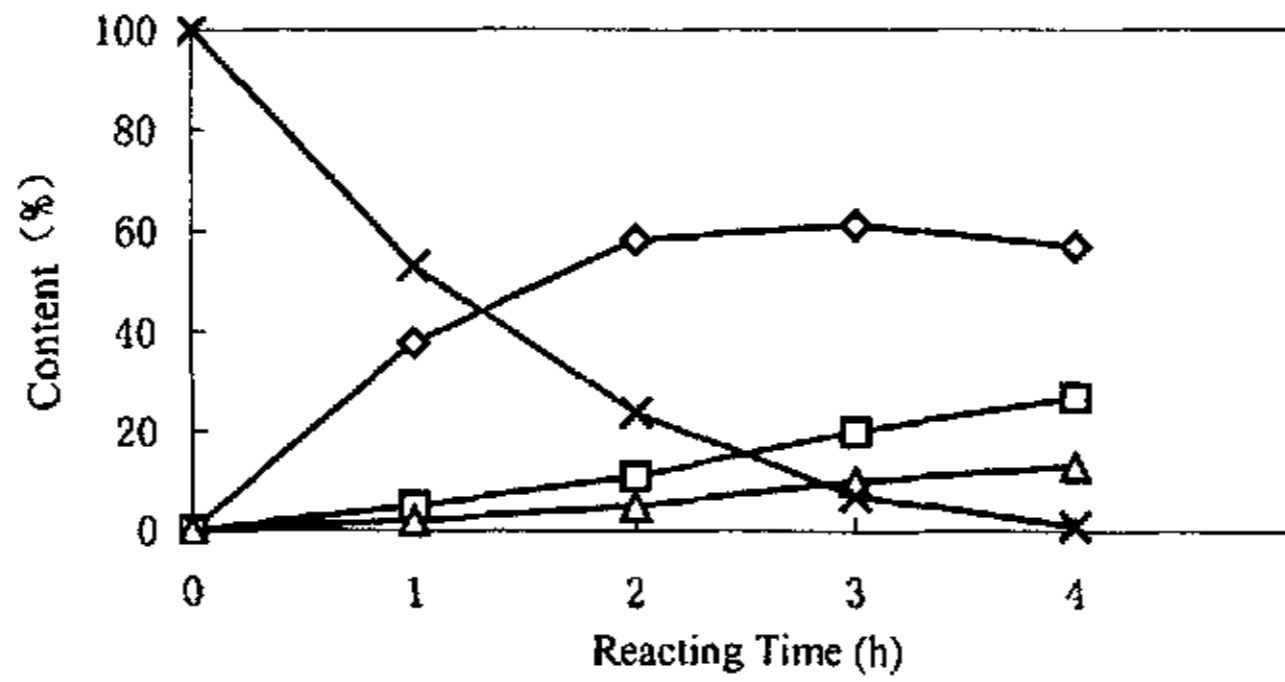
按照上述思路:磺化时控制有效成分含量最高,溴化时令 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸最有效地转化成溴氨酸,来设计 1-氨基蒽醌制备溴氨酸的新工艺尚需进行一系列的符合该工艺的优化试验。

7.3.1 发烟硫酸的浓度对 1-氨基蒽醌磺化的影响

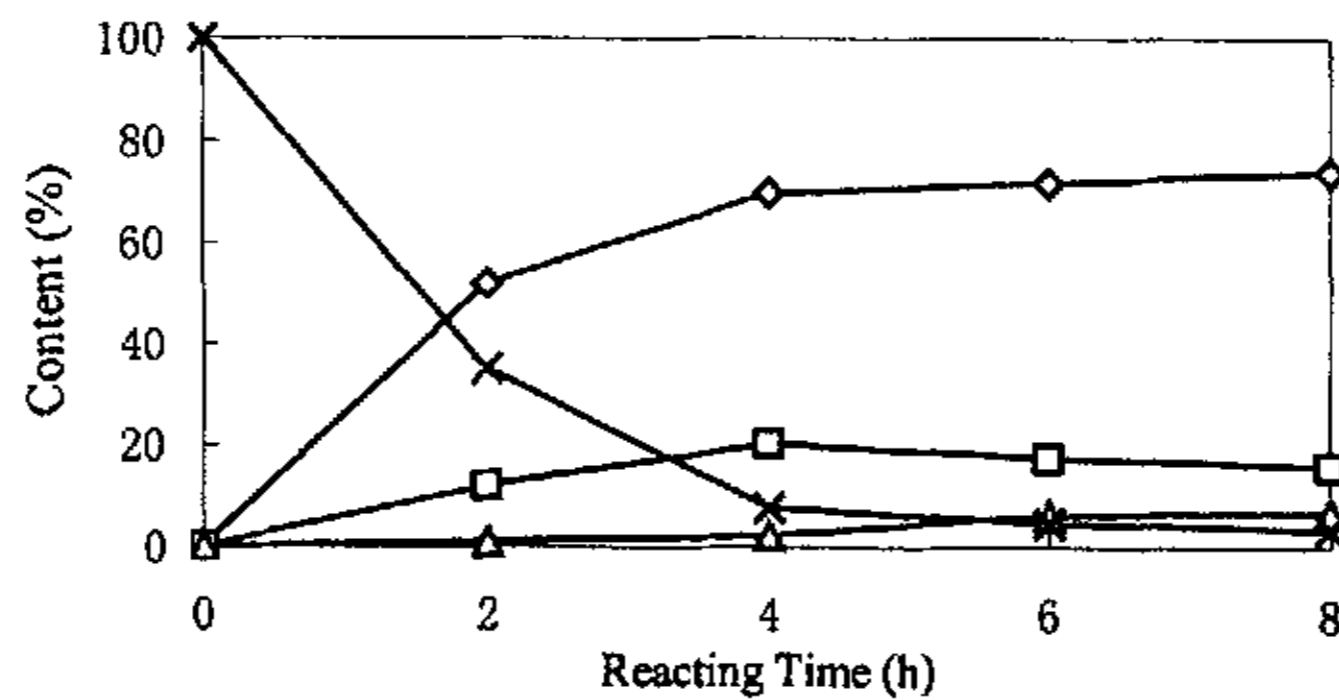
发烟硫酸的浓度对磺化的质量影响极大。当蒽醌硫酸重量比为 1:4.5, 发烟硫酸浓度分别为 5%、10%、15%、20%时, 130℃ 下跟踪磺化反应过程中 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)、1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h)、杂质 1-氨基蒽醌-4-磺酸(d)和其它多磺酸(j)的含量。结果见图 7.2A-D:



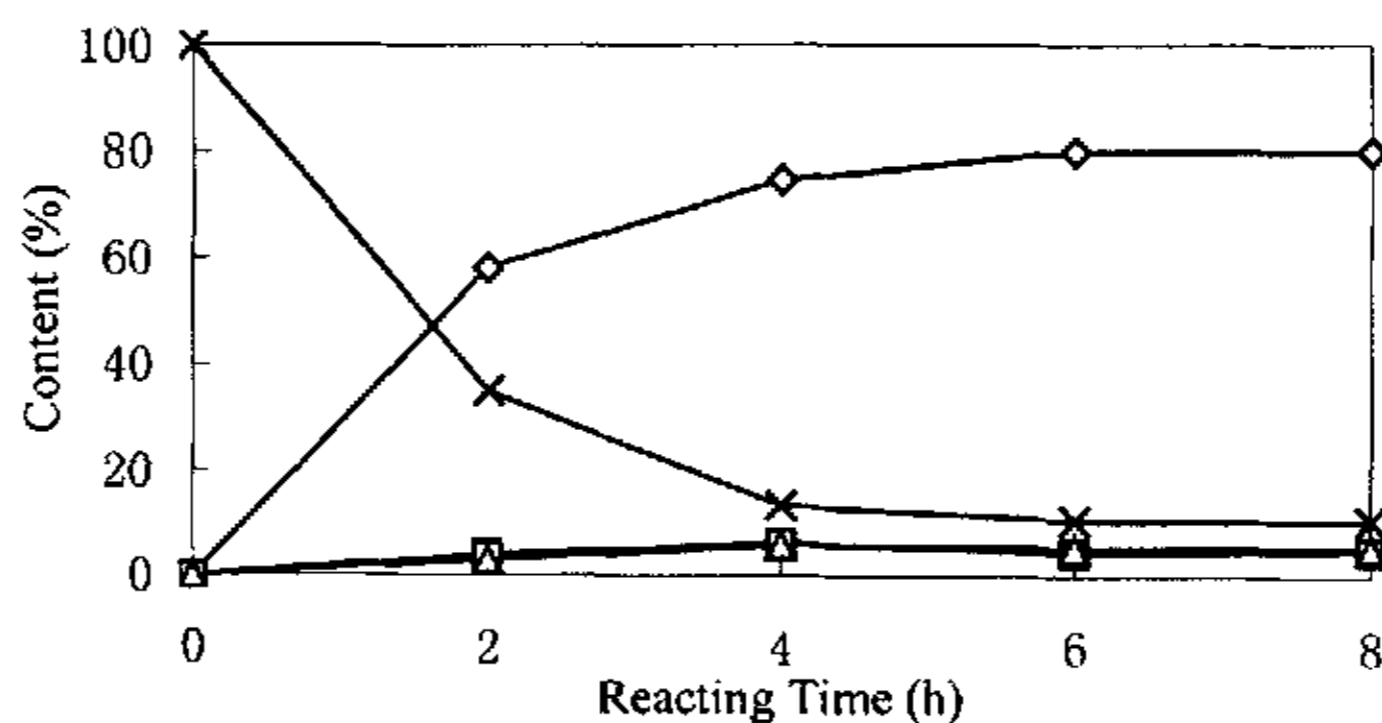
(A) 20% Oleum



(B) 15% Oleum



(C) 10% Oleum



(D) 5% Oleum

图 7.2 1-氨基蒽醌用不同浓度的发烟硫酸磺化时产物组成

Fig. 7.2 The Consistent of Sulfonated 1-Amino-anthraquinone Products by Various Concentration of Oleum

随着发烟硫酸浓度增加、反应时间延长，磺化深度增加，1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h)和多磺酸也增多。但在15%以上的高浓度发烟硫酸中磺化时，1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)出现一个拐点，显然是由于1-氨基蒽醌-2-磺酸进一步磺化成1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸所致。有效成分(b)+(h)的最大值分别是20%烟酸磺化时为78%(4h)，15%烟酸磺化时为91%(4h)，10%烟酸磺化时为90%(8h)，而5%烟酸磺化8h时则有效成分83%，此时有相当多的1-氨基蒽醌尚未磺化。

7.3.2 在优化条件下磺化结果

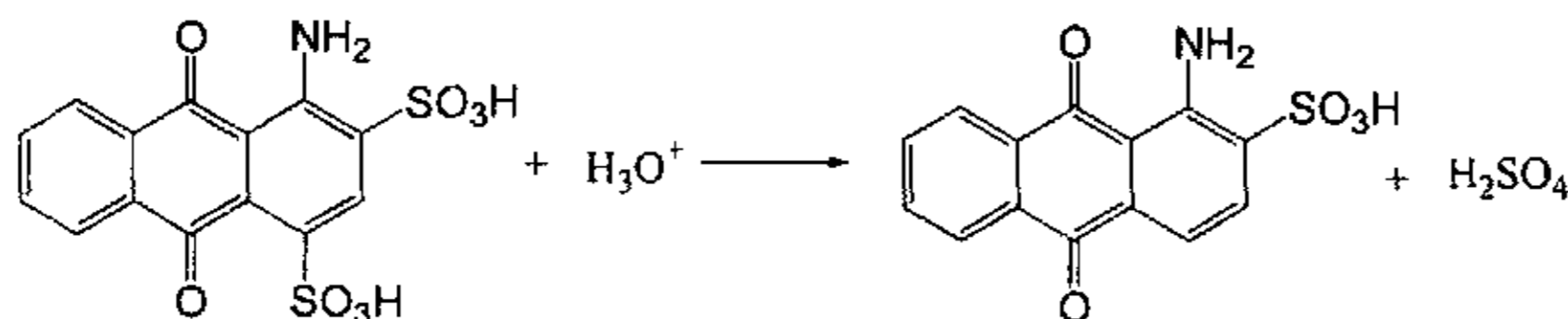
根据上述讨论，1-氨基蒽醌在15%发烟硫酸中，130℃下磺化，用HPLC跟踪反应进程，实验证明，当1-氨基蒽醌剩下3-5%时，有效成份(1-氨基蒽醌-2-磺酸和1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸之和)达到最大值，其含量约达90%左右。此时，磺化物组成约为：

1-氨基蒽醌-2-磺酸：	64~66%
1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸：	25~27%
1-氨基蒽醌-4-磺酸：	2~3%
1-氨基蒽醌：	3~4%
多磺酸：	3~4%

7.3.3 硫酸浓度对脱磺反应的影响

在上节中已经揭示了1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在100%硫酸中可以进行脱磺反应，但速度很慢，需16h才基本脱磺完全。

脱磺反应是氢质子进攻磺基连接的碳原子的亲电反应。100%硫酸在无水介质中很难解离出质子来，导致脱磺进行缓慢是完全可以理解的。



芳香环上磺酸基的脱磺反应，在 70~85%的硫酸中最容易进行，1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸(h)在 80%的硫酸中，80℃反应，发现 2 小时脱磺就已接近完全，其中 89%的(h)转化成 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)，见图 7.3。生成 1-氨基蒽醌-2-磺酸(b)的反应速度常数 K_1 与生成 1-氨基蒽醌-4-磺酸(d)的反应速度常数 K_2 约为 15。

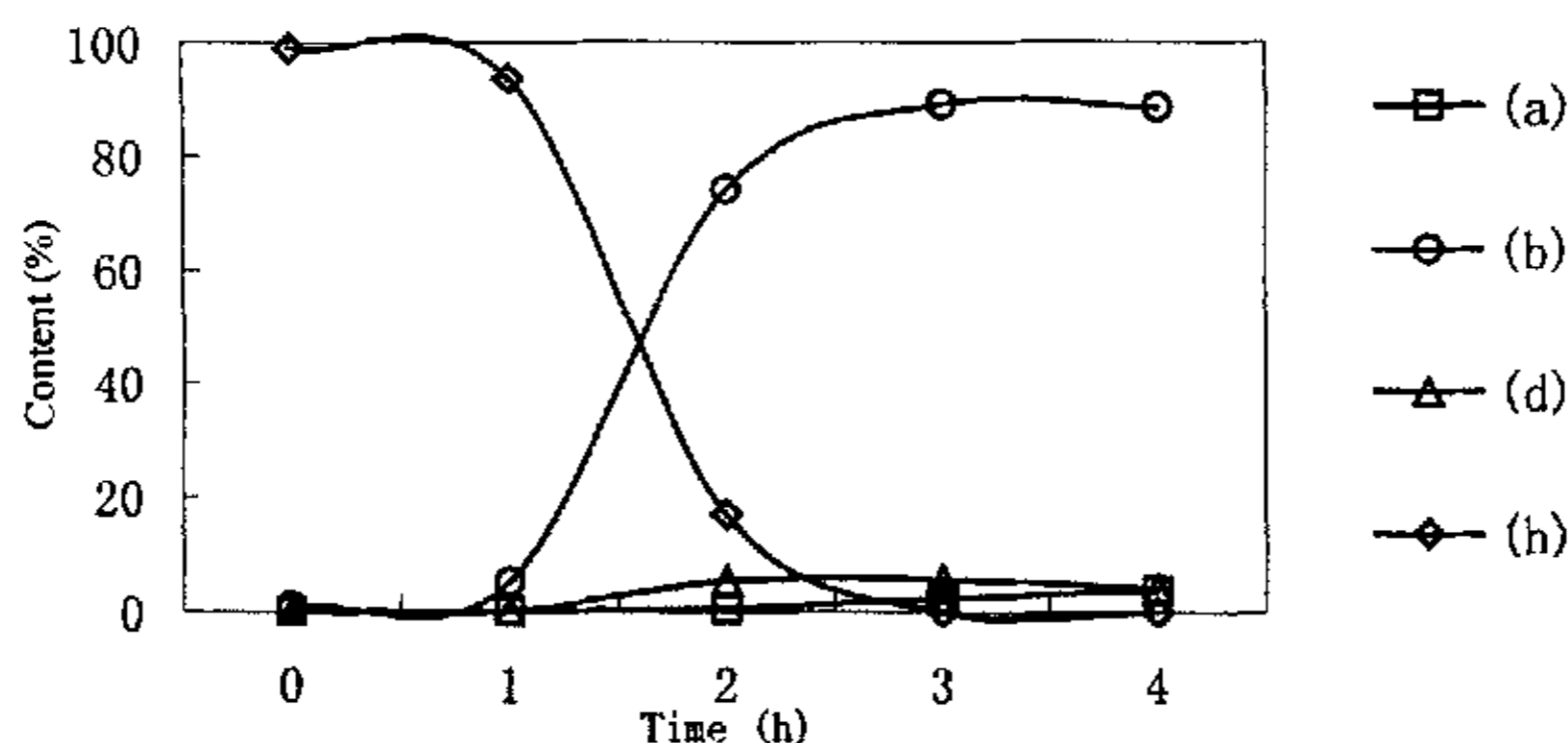


图 7.3 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在 80%的硫酸中的脱磺反应 (80℃)

Fig. 7.3 De-sulfonation of 1-Aminoanthraquinone-2,4-disulfonic acid in 80% Sulfuric acid (80℃)

虽然在 80%硫酸中的转化率和 K_1/K_2 很高，在 80%硫酸中进行溴化反应的速度也很快（在室温就能发生反应），但要使反应进行完全，特别是将最后的约 10%的 1-氨基蒽醌-2-磺酸溴化彻底，就会有大量的 1-氨基-2-溴蒽醌产生，使溴氨酸的收率大幅度降低。这也是几乎所有的专利都采用 $\geq 100\%$ 的硫酸中溴化的原因^[1-6]。

在合成溴氨酸的过程中，如果磺化后，将硫酸浓度稀释至 80%进行脱磺反应，必须再加发烟硫酸把硫酸的浓度调回至 100%，以使溴化反应正常完成生成溴氨酸，必须补加大量发烟硫酸（约为磺化用硫酸的 4 倍），在经济上没有实际价值。

考虑到少量水的存在即可引发硫酸解离，提供足够的质子进行脱磺，试验了在 99%硫酸中 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸脱磺反应（图 7.4）。

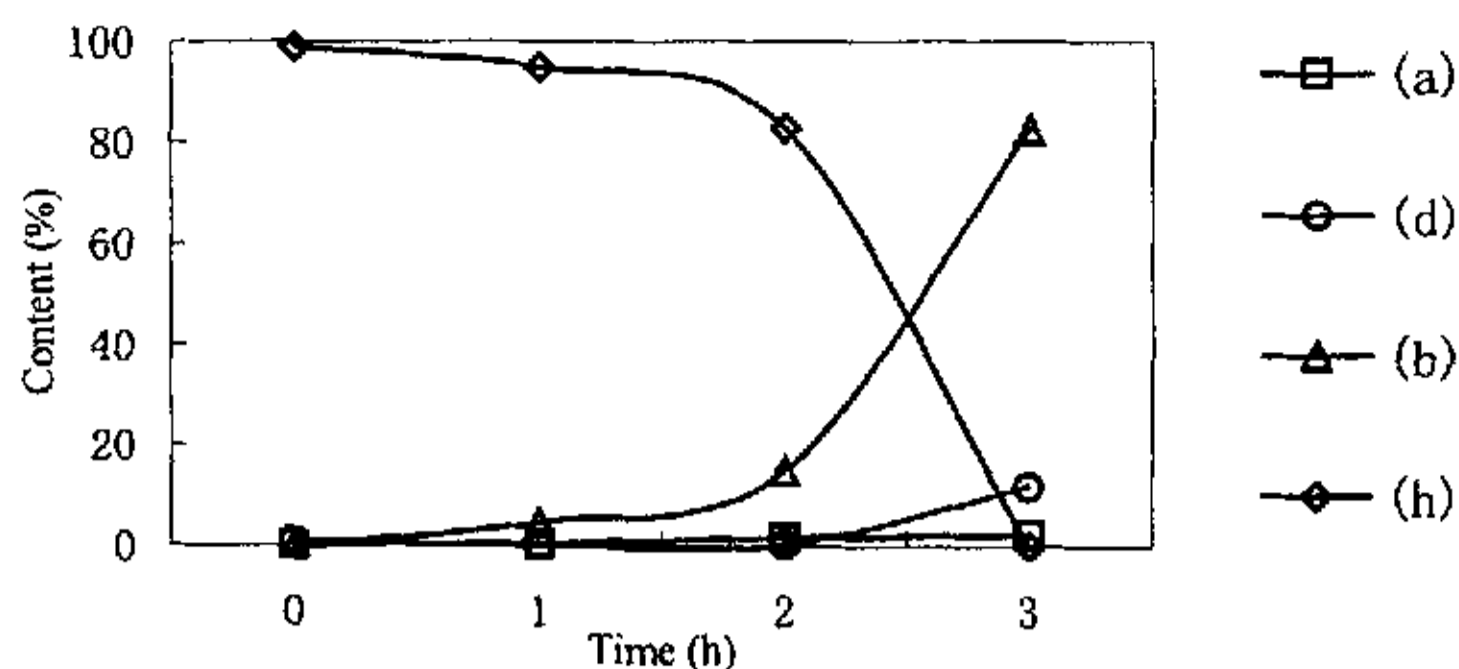


图 7.4 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在 99%硫酸中的脱磺反应 (120℃)

Fig. 7.4 De-sulfonation of 1-Aminoanthraquinone-2,4-disulfonic acid in 99% Sulfuric acid (120℃)

在上述条件下, 3h 后脱磺完全, 1-氨基蒽醌-2-磺酸含量 82.49%, 1-氨基蒽醌-4-磺酸含量 11.79%, K_1/K_2 约 6.9, 并含有 2.2% 的二次脱磺产物—1-氨基蒽醌。脱磺后会使硫酸的浓度提高, 脱磺后只需加少量的发烟硫酸, 就可以把硫酸的浓度调至 100% 以上。显然, 选用 99% 硫酸进脱磺反应可以兼顾反应时间和 1-氨基蒽醌-2-磺酸收率, 是较优化的脱磺工艺条件。

7.3.4 脱磺后的溴化反应

上一小节阐明了在 99% 硫酸中脱磺对溴氨酸整个合成工艺最有利, 磺化后, 先加少量水将硫酸的浓度降至 99% 进行脱磺, 脱磺完全后再加少量发烟硫酸将硫酸浓度调至 100% 以上进行溴化, 能保证反应顺利完成。

由于磺化后产生多种 1-氨基蒽醌磺化物, 很难测准硫酸的真正浓度。但硫酸浓度在 100% 以上, 对溴化影响不大, 故可推算出补加硫酸的量。先根据产物组成算出磺化度, 折算成硫酸的浓度, 再算出调整成 99% 硫酸所需的补水量。

以 100 克 15% 发烟硫酸与 22.3 克 (0.1mol) 1-氨基蒽醌反应为例, 磺化后的组成为: (b) 3.4%, (c) 65.9%, (e) 25.2%, (d) 2.8%, (i) 2.5%, 可以根据产物组成算出磺化度为 124%, 折算成硫酸的浓度为 101.3%, 算出加入 2.1g 水就可以硫酸的浓度调至 99.0%。

22.3 克 (0.1mol) 1-氨基蒽醌 (a) 在 100 克 15% 发烟硫酸中磺化, 磺化产物中 1-氨基蒽醌-2-磺酸 (b)、1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸 (h) 的含量为 65.94% 和 25.20%。向此磺化物中加入 2.1 克水, 调节硫酸浓度至 99% 左右; 在 130℃ 进行 3 小时的脱磺反应, 脱磺过程中各组份的含量变化见图 7.5。

按照上节讨论, 在 99% 硫酸中脱磺能使 1-氨基蒽醌-2-磺酸 (h) 中 82.5% 转化成 1-氨基蒽醌-2-磺酸 (b), 磺化物中 (h) 的含量为 25.2%, 脱磺时应生成 20.8% 1-氨基蒽醌-2-磺酸 (b), 则推算脱磺后 (b) 的总含量应为 86.7% 左右, 与实测得到 1-氨基蒽醌-2-磺酸 (b) 的总含量为 86.4% 十分相符。

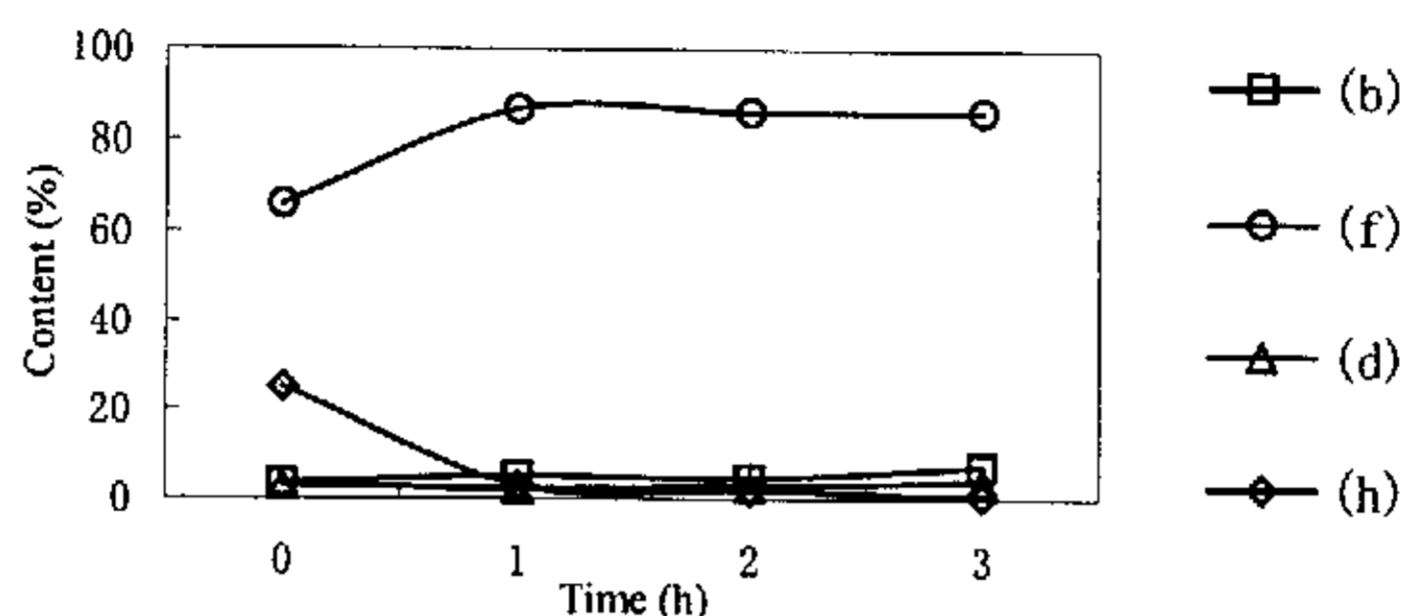


图 7.5 1-氨基蒽醌磺化后调整酸度后
脱磺反应过程反应物组成

Fig. 7.5 The Reactant Consists of De-sulfonation for the Sulfonating Products of
1-Aminoanthraquinone

在 60°C 加 10 克 20% 的发烟硫酸, 将硫酸浓度调回 100%, 并在 80°C 滴加溴素, 由 TLC 跟踪溴化反应, 7 小时完成反应。在此条件下, 未测出 1-氨基-2-溴蒽醌及 1-氨基-2, 4-二溴蒽醌的副产物不断增加的现象; 溴化物中溴氨酸的含量 87%, 溴化时几乎全部的 1-氨基蒽醌-2-磺酸 (b) 转化成溴氨酸。HPLC 跟踪溴化过程中各组份的变化, 见图 7.6。

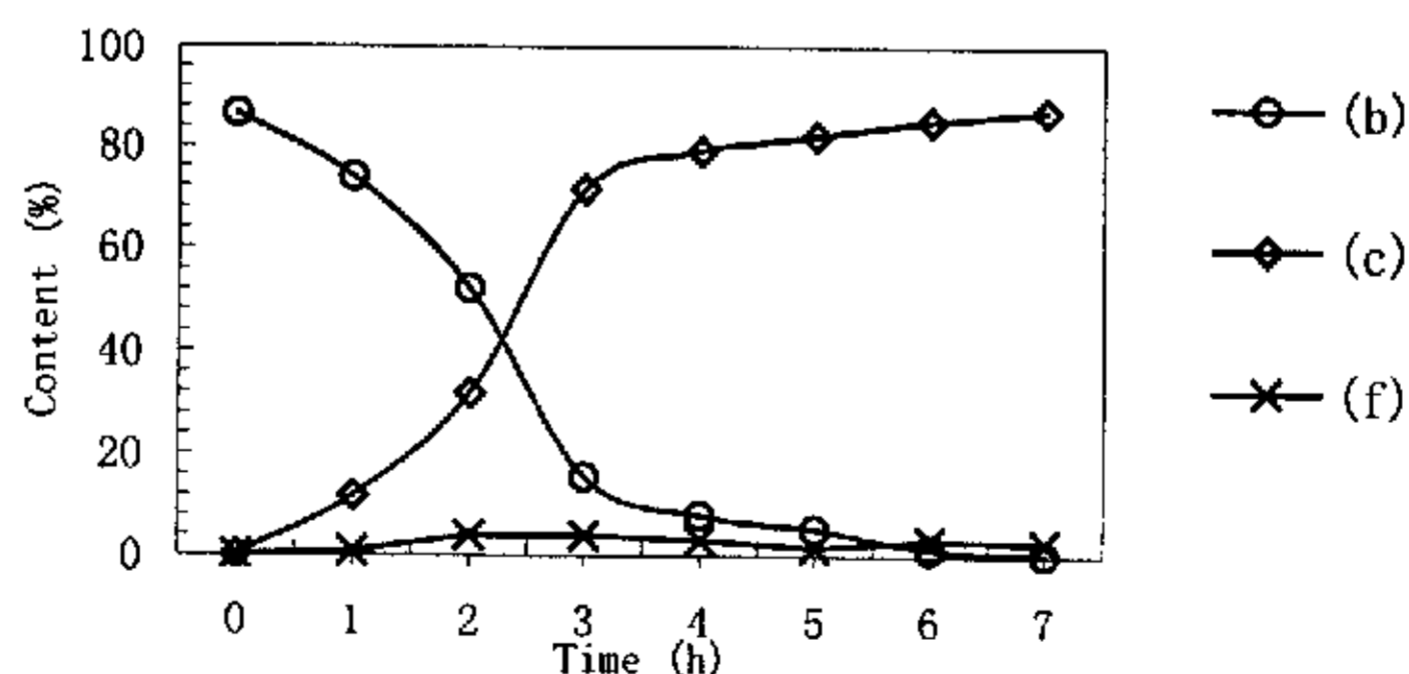


图 7.6 脱磺物溴化反应过程反应物组成

Fig. 7.6 The Consists of Bromination of De-sulfonated Product

上述从 1-氨基蒽醌通过磺化、溴化合成溴氨酸的新工艺, 产物中溴

氨酸含量达 86.5%，与国内现有的常规工艺相比，提高了 10%以上。

按常规的方法离析并精制出溴氨酸^[7]，其 HPLC 面积归一法含量大于 99%，其 ¹H-NMR 谱见图 7.7，确证其结构无误。

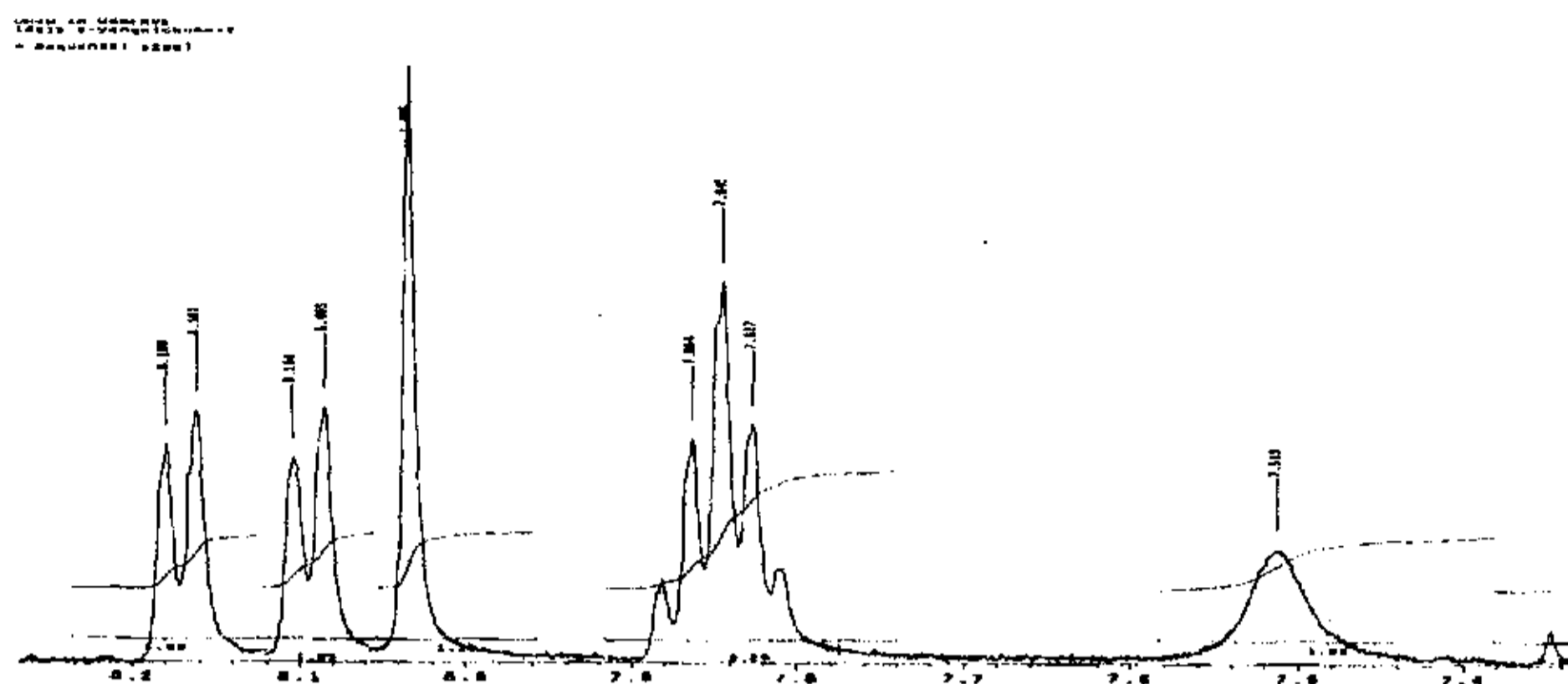


图 7.7 溴氨酸的 ¹H-NMR 谱图

Fig. 7.7 The ¹H-NMR Spectrum of Bromamine Acid

7.4 本章小结

1. 揭示了 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在 100% 硫酸中转化成溴氨酸通过水解-溴化的反应历程。
2. 提出了一项发烟硫酸磺化-1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸脱磺-溴化-釜连续合成溴氨酸新工艺。该工艺有下列特点：
 - (1) 磺化时以控制 1-氨基蒽醌-2-磺酸和 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸的总和，即有效组分达到最大量为终点。工艺条件的优化点为：1-氨基蒽醌与 4.5 倍重量的 15% 发烟硫酸在 130℃ 反应 6h，磺化物中含 65% 1-氨基蒽醌-2-磺酸、25% 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸，即有效组分含量 91% (HPLC 归一法定量)。
 - (2) 在上述磺化物加入少量水调节硫酸浓度为 99%，在 120℃ 反应 3h，水解物中含 1-氨基蒽醌-2-磺酸 86.5%。
 - (3) 在上述水解物加入少量发烟硫酸调节硫酸浓度为 100%，按常规滴加溴素溴化，溴化物中目的产物溴氨酸的含量达 87%，达到了国内溶剂法合成溴氨酸的水平。
3. 上述新工艺比常规工艺提高收率约 10%。该项未见文献记载。已申报中国发明专利。

参考文献

- [1] Brit 1,498,029(1974);1,291,225 CA 78(6) 314136
- [2] Muders,Rolf, etc. Ger,Offen 2,740,885(1979.3.22); CA 90(23) 186683
- [3] leister,Heinrich, etc. Ger,Offen 2,740,888(1979.3.22); CA 90(23) 186682
- [4] Berg,Gerhard, etc. Ger,Offen 2,740,889(1979.3.22); CA 90(23) 186681
- [5] Ger,Offen 2,205,300(1971) ;CA 78(3)22688
- [6] Sumitomo Chemical Co.Ltd JP62-15071 (1987)
- [7] 杨希川,一种高纯度溴氨酸的精制方法[P]. 中国专利 CN1141914A , 1996

第八章 结 论

- 一. 开发了一条生产 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌的新流程, 并成功进行中试和实现工业化。内容包括:
 - A 大配比混酸进行蒽醌绝热二硝化。该工艺具有高效安全的特点。
 - B. 温控分离 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌。在研究 15 体和 18 体在混酸中溶解特性的基础上, 采用冷冻结晶分离 18 组分新方法, 保证了 18 组分的质量。
 - C. 建立在数学模型基础上母液循环套用系统。由于母液中混酸的比例未改变, 可不加处理直接套用于下一批硝化。通过程序计算, 保证了循环套用过程中工艺参数的稳定。正常运转 15 批以后, 系统达到平衡; 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌在循环系统中的利用率 $\geq 95\%$ 。15 组分收率达 40%, 含量达 93%以上; 18 组分收率达 33%, 含量 93%以上。
- 二. 研究并开发了一项 1-氨基蒽醌衍生物在 100%硫酸介质中, 以少量溴或碘, 或其碱金属化合物引发, 用硼酸为催化剂, 协调卤化-水解-卤离子氧化的速度, 一浴一步在 4 位引入羟基的协同羟基化反应的新技术。
 - A. 以 1-氨基蒽醌为原料, 碘化钾为引发剂, 碘化、水解和氧化协同羟基化反应, 在优化条件下合成的 1-氨基-4-羟基蒽醌收率达 87.9%, 碘化钾摩尔用量只为 1-氨基蒽醌的 0.3%
 - B. 以 1-氨基-2-溴蒽醌为原料, 在硼酸存在和溴化钾或碘化钾的引发下, 通过卤化-水解-氧化协同反应合成的 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌收率可达 97.5%, 产品纯度达 99%。碘化钾用量只需溴化钾的 1/200, 但工艺条件略高。
 - C. 以 1-氨基蒽醌为原料, 通过单溴化-协同羟基化反应合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌, 收率达 94%, 纯度达 96%。与目前生产工艺相比, 可较大幅度地降低用溴量, 减少了三废污染, 简化了工艺。
- 三. 揭示了 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在 100%硫酸中转化成溴氨酸, 是通过水解-溴化的反应历程。在此基础上, 提出了一项 1-氨基蒽醌发烟硫酸磺化、1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸脱磺转化、溴化-釜连续合成溴氨酸新工艺。新工艺要点是:
 - A. 1-氨基蒽醌磺化时, 以控制 1-氨基蒽醌-2-磺酸和 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸的总和, 即有效组分达到最大量时为终点。工艺条件的优化点为: 有效组分达 91% (HPLC 归一法定量)。
 - B. 控制硫酸浓度进行副产物水解转化。转化后水解物中 1-氨基蒽醌-2-磺酸含量可达 86.5%。
 - C. 调节硫酸浓度溴化, 溴化物中目的产物溴氨酸的含量达 87%, 该工艺比常规工艺提高收率约 10%, 达到了溶剂法合成溴氨酸的水平。

创新点

1. 设计并建立了一整套以大配比混酸硝化为基础, 包括绝热硝化、深冷结晶、母液循环的完整的合成和分离 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌系统。15 组分收率达 40%, 含量达 93% 以上; 18 组分收率达 33%, 含量 93% 以上。设计了建立在数学模型基础上的母液循环套用系统, 保证了循环套用过程中工艺参数的稳定, 1,5-二硝基蒽醌和 1,8-二硝基蒽醌在循环系统中的利用率 $\geq 95\%$ 。该系统已经中试及工业化正常运转。产品质量、产率、安全性、简便性均优于日本三菱化成的现行工艺, 并且 1,5-二硝基蒽醌收率和 1,8-二硝基蒽醌质量有大幅度的提高。

2. 研究并设计了 1-氨基蒽醌衍生物在少量卤化物的引发和硼酸催化下的卤化—水解—氧化—浴一步在氨基对位引入羟基的协同羟基化反应。卤化物摩尔用量仅为 1-氨基蒽醌衍生物的 0.3—20%。由 1-氨基蒽醌出发, 通过单溴化—协同羟基化反应—釜合成 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌, 溴素用量仅为 1-氨基蒽醌 1.05—1.08 摩尔, 比常规方法消耗降低了 20% 以上。

3. 揭示了 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸在溴化时可转化为溴氨酸的反应。证明该反应通过脱磺—溴化的反应历程。将该基础研究成果用于发烟硫酸法合成溴氨酸, 提出了磺化控制有效成分、副产 1-氨基蒽醌-2,4-二磺酸脱磺转化、水解物调节酸度再溴化的新工艺, 磺化、脱磺、溴化—浴连续完成, 使总收率达到 87%, 比现行的工艺提高了 10% 以上, 达到了溶剂法合成溴氨酸的水平。

个人简历

杨希川，生于 1964 年 6 月 17 日，四川省平昌县人。1980 年进入大连工学院化工系染料及中间体专业学习，1984 年毕业后，继续在大连工学院化工学院精细化工系精细化工专业攻读硕士研究生，1987 年获硕士学位后分配到四川染料厂工作，1990 年任四川染料厂研究院副院长，1993 年，在山东省招远化工总厂任副总工程师兼研究所所长，烟台市第十三届人大代表。1996 年 12 月晋升为高级工程师，同年进入大连理工大学化工学院攻读（论文）博士学位。2001 年 9 月调至大连理工大学精细化工国家重点实验室。

攻读博士研究生期间所发表的论文

1. 吴祖望, 杨希川. 二十一世纪染料学科和染料工业, 化工学报 2000, 51(5)5:577
2. 杨希川, 吴祖望. 高纯度 1,8-二硝基蒽醌的制造工艺[P], 中国专利 ZL 00101555.9 (2000.1.18)
3. 杨希川, 吴映辉, 吴祖望. 1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌合成新工艺的研究[J]. 大连理工大学学报, 2000, 40 (3) :292
4. 杨希川, 吴祖望. 高纯度 1,8-二硝基蒽醌的分离提纯工艺[P]. 中国专利 02108954.X
5. 杨希川, 吴祖望. 若干蒽醌染料及其中间体生产技术的进展[J]. 化工进展, 2002, (6):386
6. 杨希川, 吴祖望. 1-氨基-4-羟基蒽醌衍生物的合成工艺[P]. 中国专利 CN13499575A, 2002
7. Xichuan Yang, Zuwang Wu An Improvement Technique of Synthesizing Method for 1-Amino-4-Bromo-Anthraquinone -4-Sulfonic Acid Dyes and Pigments, Submitted

致 谢

本论文是在吴祖望老师的悉心指导下完成的。吴老师对于我的课题给了很多的理论支持，并且提出许多具有建设性的意见。对于论文所涉及的各个方面都给予了严格要求，精益求精，对我的启迪很大。在此表示深深的谢意！

感谢评审老师对我论文的认真评阅！

对所有在我论文工作中给与帮助的老师和朋友，表示衷心的感谢！