

全民办化学工业参考資料

植物生長刺激素 α -萘乙酸制造技术

(全国工业交通展览会技术交流会报告之四)

天津市崑崙制葯厂 供稿

化学工业出版社

本書是1958年全国工业交通展覽會組織的技术交流报告会上的一份报告資料，由天津市崑崙制葯厂供稿，內容主要介紹 α -萘乙酸鈉鹽的生产經驗。

α -萘乙酸是一种国内广泛采用的农葯，它有促进农作物生长，使之早熟多产，促进插枝及移栽树木成活，防止果树落花、落果及棉花落蕾、落鈴等功效。它的用法簡單，对人畜无毒，制造也很容易，可供各地組織生产参考。

全民办化学工业参考資料

植物生长刺激素 α -萘乙酸制造技术

(全国工业交通展覽會技术交流會报告之四)

天津市崑崙制葯厂 供稿

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版业營業許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×109 2公厘1/32

印张： $\frac{28}{32}$

字数：19千字

定价：(10)0.15元

1959年2月第1版

1959年2月第1次印刷

印数：1—8,000

書号：15063·0443

目 录

I. 前言	2
II. 試制过程	3
III. 我厂以氧化鉄及溴化鉀为接触剂的生产方法	6
IV. 我厂以鋁粉(銀粉代用)为接触剂生产萘乙酸的方法与主要控制条件	8
一、 成品及原材料的規格	8
二、 工艺流程	10
三、 生产控制的主要条件	10
四、 檢驗方法	16
五、 技术經济指标	18
六、 主要机器及設备	19
七、 安全技术	22
V. 推广意見	22
VI. (参考資料)天津崑崙制藥厂 α -萘乙酸鈉使用說明書	23
VII. 主要参考文献	28

I. 前 言

α -萘乙酸(简称萘乙酸)是一种重要的植物生长刺激素。根据国外资料它的使用范围极广。近一年来经过国内田间试验,已肯定了初步效果。它的效能是:促进植物生长、生根发育,使农作物早熟多产;在绿化建设中帮助移栽树木的成活;防止果树落花、落果、棉花落蕾、落铃;形成无子果实,为结实的诱导;防止蔬菜贮藏中脱叶发芽等;用途很广泛。经国内田间试验证明,水稻以百万分之10溶液(10ppm)浸种增产28.9~40%;落花生以百万分之10溶液浸种增产62.5%,其茎叶增产43.7%。苹果采收前以百万分之20溶液喷洒,落果率由1.14%减到0.83%。甘薯处理后出芽率100%,对照为70~80%⁽¹⁾。此外,防止棉花蕾铃脱落,以0.002%喷洒溶液增产10~35%;促进棉花幼苗生长,以0.001%溶液喷洒增产20%。防止菜豆落花、落荚,以0.0005~0.0025%溶液喷洒增产50%。叶菜类如白菜,促进发育可用0.001%溶液,增产20%。这些不过是初步的成果,有待进一步总结和提高。但欲收到预期的效果,必须严格控制使用浓度,以及与其他农业综合技术的有力配合。根据施用目的不同、作物不同,使用浓度也是不一样的。一般低浓度是刺激生长,高浓度则抑制生长。它的效能仅在于加强植物生长的生物化学过程,不能代替其他农业技术(如施肥、田间管理等),需要综合地配合,才能收到一定的效果。萘乙酸的应用在国内日益发展扩大,全国各地纷纷来我厂学习与掌握资料。在这一方面我厂经验也是很少的。为了便于遍地开花,支援农业跃进,将我厂几个月中的生产情况做一番整理,供各地参考。我厂限于理论水平,错误的地方希望予以指正,并希望彼此交流、共同提高。

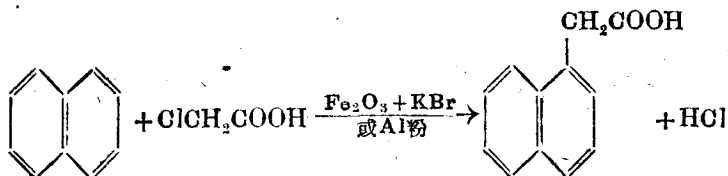
II. 試制过程

1. 路綫的选择

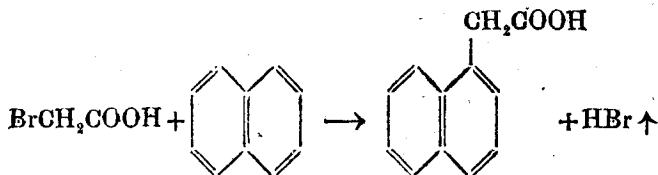
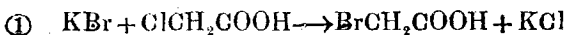
据文献記載，生产萘乙酸的方法很多。实际在生产上应用的、适合大量生产的，有下列几种方法：

(1) 直接縮合法

萘与一氯乙酸（或称一氯醋酸）在存有接触剂三氧化二铁（ Fe_2O_3 ）和溴化钾（ KBr ）的情况下或在有鋁粉（ Al ）的情况下进行催化反应，直接縮合而成。产率为34%^(2~3)，其反应机理如下：



关于溴化钾参加反应作用的解释，文献上有二种：

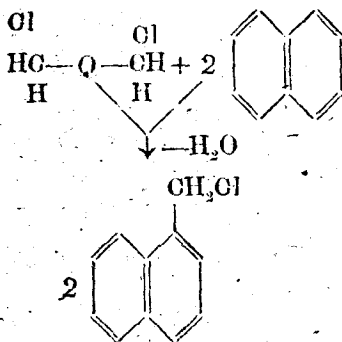
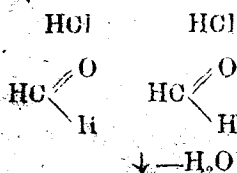
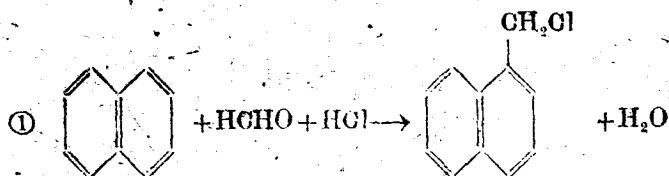


② 沒有萘反应时，溴化钾与氯乙酸反应生成一种多縮酯型化合物（氯乙酰多羧基乙酸），熔点为118~138°C，在186~222°C时它变成游离基— $\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{COO}-)_n\text{CH}_2\text{COOH}$ ，此游离基很容易与萘起縮合反应。

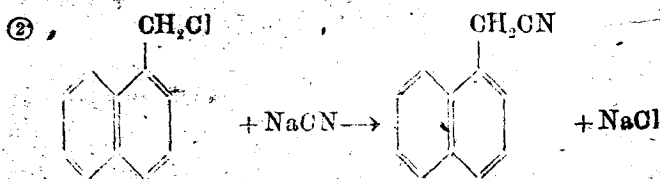
关于鋁粉，主要是一种脫氢縮合反应，它起表面催化作用。

(2) 经过蔡乙腈制备蔡乙腈

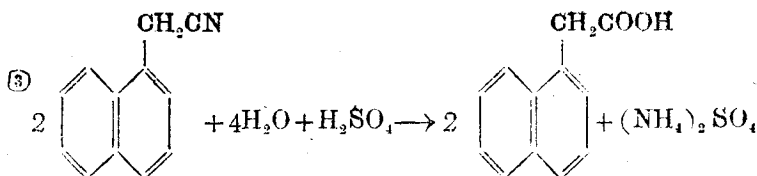
其反应机理为:



产率为59%。



产率为86%。



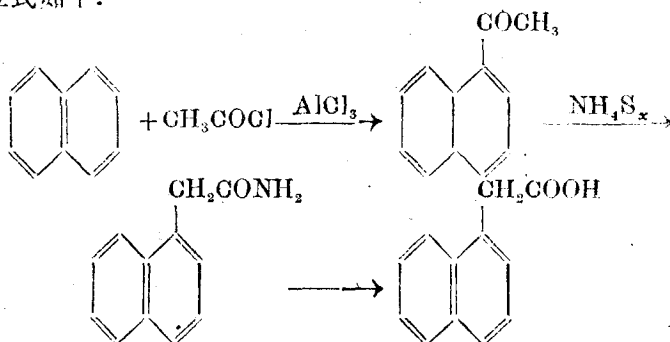
产率为90%。

其总产率为理论值之60~68%。⁽⁴⁾

(3) 维尔格罗法反应

先以弗加二氏反应得到 α -萘甲酮，再与多硫化铵在密闭加压下得 α -萘乙酰胺，然后水解成萘乙酸。

反应式如下：

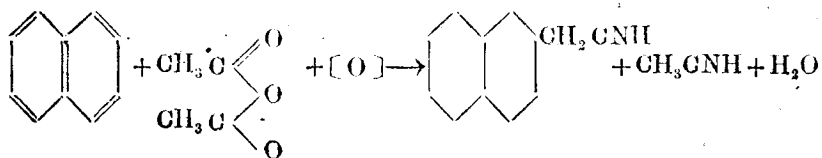


产率为80~85%。⁽⁵⁾

(4) 高锰酸钾氧化法

在有高锰酸钾存在下，萘与醋酸酐经缩合反应即得。将萘溶于醋酸酐中，在沸腾温度投入适当氧化剂(KMnO_4)。这样，在萘环的 α -位置上，直接导入一个羧甲基— CH_2COOH ，

其反应如下：



产率为66%⁽⁶⁾

2. 路綫的确定

根据以上各种方法,我厂根据設備条件、原料的来源、多快好省的原则,确定了采用萘与氯乙酸直接縮合的方法。此法操作简单,便于遍地开花,但国内煤的综合利用即将开始,有甲基萘的供应后,经过萘乙腈的方法还是值得研究的。这样,可以节省大量的甲醛和醋酸。

高锰酸钾氧化法,在自己解决醋酸酐的条件下也是有前途的。因为,副产醋酸可以回收再用。

我厂开始阶段,由于鉛粉的控制未找到规律,彼时市场上又无供应,是以氧化鉄及溴化鉀为接触剂进行試制和生产的。

Ⅲ. 我厂以氧化鉄及溴化鉀 为接触剂的生产方法

配方

容器 10公升 硬質燒瓶。

精萘	5.6公斤	或	3490克
氯乙酸	1.4公斤	或	854克
Fe_2O_3	8克	或	5.3克
KBr	42克	或	25.4克

反应 将物料混合置于干燥燒瓶中,装上胶塞。胶塞上面钻两个大小不同的孔,中間大孔装空气冷凝管(硬質玻璃制,长2.5米,口径35毫米),冷却管下端应高出胶塞下一点。旁边小孔装300°C温度计一支,其水銀球插入反应液中。

放在砂浴炉上瓶底距炉方1.5寸,将砂子埋到反应瓶周围,高出反应液。反应温度应保持沸点温度(200~218°C),但为了防止氯乙酸的揮散,开始温度保持190°C約10小时。于20小时内逐步上升到200°C然后保持200~218°C。最好214°C左右,20小时反应。

总的反应时间40小时。无盐酸气放出，为反应完了之証。

提取 于150公升大缸内事先放入40°波美烧碱水約5公斤，清水20公斤，加热使沸后倒入反应液，繼續通蒸气加热，待全部成油状液无气泡反应，測定 pH 应保持碱性，一般 pH 为10左右(以稍长 pH 試紙測之)。如果碱液不足，再加入調节。然后停止加热，放入冷水約20公斤，不断搅拌后，放冷，沉淀过剩素，于50°C 以下进行过滤。素渣反复以少量水冲洗，一般洗3~4次，分出素渣，供回收再用。合并滤液如果是紅棕色澄明的液体，即为素乙酸鈉溶液(少量制取时素可在提取前回收)。回收方法是反应后将反应液倒入玻璃曲頸瓶中(大一点，30公升，一次可供5~6瓶的回收)，繼續在砂浴上加热。装一冷凝管和溫度計，加热到230°C 素全部可以分出，但冷凝管应保温，以免阻塞发生故障。

中和 于不断搅拌下，以浓度为20%的盐酸徐徐加入上述素乙酸鈉溶液中，待 pH 接近中性时，有部分杂质沉淀出来，进行一次中間控制，过滤后，再以足够量的 HCl (20%) 使呈酸性，一般以 pH 在2~3、素乙酸不沉淀为止，放冷过滤，得淡黄色粗制品。

精制 在150公升大缸中放入清水約50公斤(按一瓶計)加热使沸，加入粗制品，搅拌，繼續加热煮沸30分钟，此时有黑色或紅棕色油状物浮于水面，事先将油层撇掉，然后趁热进行过滤，放冷即得結晶。

于20°C 进行分离，油状物以母液少許进行反复蒸提，又可得相当量之成品。总收率按一氯乙酸計为45~50%。

鈉盐 将脱水后精制品不經過干燥以30%苛性鈉溶解，加脫色炭少許煎沸10分钟，减压过滤(或以滤紙自然滲滤)。控制滤液使其 pH 为7.5，控制时可用 pH 試紙或用指示剂酚酞(初变白色)或溴麝香草酚兰(初变兰色)。

在砂浴上或直接火上濃縮(溫度为110°C)成稠粘液，取下放冷，搅拌，得白色鱗片状結晶，一般含純素乙酸70%以上。

我厂在用此法生产中，针对生产周期长、设备利用率低、收率低，不能大量供应需要，进行了以铝粉为接触剂的试制研究。开始时缺乏资料，铝粉又无供应，在党的支持下发挥了敢想、敢干精神，大胆进行了探索，结果发现市场上“银粉”（油漆颜料）有供应，经检定它就是铝粉，并在物理性能上具备良好的条件。这样，就用“银粉”进行了试制。在试制中也碰到一些困难，如反应液喷出，酸化后成块状物，精制时热水不溶，反应中起初固化、继之炭化，在应有的熔点范围内不溶解，产率不稳定等一系列的关键问题，经过反复试验，终于控制住规律而获得解决。由1958年度5月份投入生产到现在，生产是正常的。生产周期由原来的（氧化铁-溴化钾法）40~50小时缩短到14~24小时，设备利用率提高了3倍，一氯乙酸利用率由40%左右提高到56~68%。

成品熔点一般在128~131°C，含纯苯乙酸钠99%以上。

IV. 我厂以铝粉（银粉代用）为接触剂生产 苯乙酸的方法与主要控制条件

一、成品及原材料的规格

1. 成品规格

A. 苯乙酸钠

- ① 外观：白色鳞片状结晶，易溶于水；
- ② 含量：含苯乙酸不低于70%；
苯乙酸熔点128~131°C；
苯乙酸钠含量99%以上。
- ③ 酸碱度 pH 25

B. 10%苯乙酸醇溶剂

- ① 外观：微黄色澄明液；
- ② 含量：含萘乙酸鈉不低于9%，不大于10.5%；
- ③ 冷冻不結冰。

2. 原料规格

A. 萘

- ① 外观：白色片状結晶，有臭味；
- ② 凝固点，不低于79°C。

B. 一氯乙酸

- ① 外观：白色固体結晶；
- ② 一氯乙酸含量：不低于95%；
- ③ 凝固点：不低于60.5°C；
- ④ 二氯乙酸：不含。

C. 鋁粉

- ① 外观：銀白色有金属光泽之細粉；
- ② 粉度：180~200目細粉；
- ③ 含量：Al 99%以上。

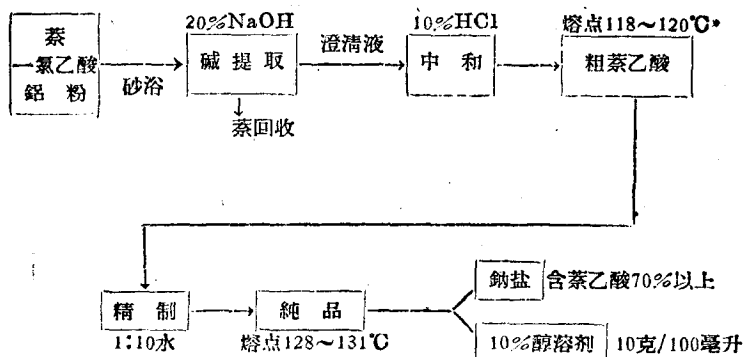
D. 烧碱(工业规格)

含苛性鈉90%以上的固碱或40°波美的液碱。

E. 盐酸

工业品，含HCl 30%以上。

二、工艺流程



三、生產控制的主要条件

(一) 原料规格

1. **萘** 粗萘为最好熔点 $80\sim 80.5^{\circ}\text{C}$ ，但在缺乏精萘的条件下，熔点 26°C 以上的萘餅可以代用(我厂曾经常用)。

2. **一氯乙酸** 质量好坏影响产率最大，以白色結晶干燥固体为最好，一般液体者不純，影响收率，遇水即水解成羟基乙酸及盐酸。

3. **鋁粉** 我厂以工业商品“銀粉”代用，有金属光泽，細度越細越好，約須200目左右；含Al 99%以上。

目前国产“銀粉”规格不一，粉末細度亦不一，应加以控制，根据不同的性质进行不同的操作。

(二) 原料配比、反应温度与时间

据文献报导⁽³⁾ 萘与一氯乙酸按重量比 3:2，一氯乙酸与鋁粉比为 1:0.2，砂浴温度 $230\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，9 小时。产率为—氯乙酸的 65%(重量計)，为理論的 33%。熔点 $120\sim 122^{\circ}\text{C}$ 。

經過我們多次試驗，均因反應劇烈而難以控制，這可能與使用的催化劑不同有關。後來我們根據鋁粉性質的不同，進行不同的反應控制，穩定了產量。

我廠截至目前止，根據不同性質的鋁催化劑控制情況如下表（見12頁）：

說 明

1. 容量按10公升燒瓶
2. 一氯乙酸我廠經過分離，液體部分另行操作。
3. 鋁粉一般細度反應快，用量低。但粗粉應適當提高用量，延長反應時間。
4. 每換用新的鋁粉前，應進行不同的比較予試驗。

討 論

1. 關於劇烈反應，我們認為是一氯乙酸與鋁粉用量大，開始反應溫度高，反應中生成的鹽酸與鋁作用而起。一般在 190°C 左右發生。所以根據鋁粉的性質，降低用量。輕質的細粉反應速度快，可以 $1:0.08\sim 0.06$ （一氯乙酸與鋁粉之比）粗粉 $1:0.15\sim 0.2$ 。並調節萘與一氯乙酸之比為 $3:1$ 或 $4:1$ 。反應前充分混勻上爐，控制開始溫度使逐步上升，這樣可以防止噴出或揮散。

2. 萘與一氯乙酸之比，我們採用 $3:1$ 。因為萘多一些可以當成溶劑，克服反應中的炭化，另一方面萘的 α 位置容易取代， β 位置不易取代，一般 β 異構物是難以生成的。萘如果保持過膜還可以防止1,5-萘二乙酸的生成。試制初期萘用量低，在熔點範圍內不溶解，判斷是有1,5-萘二乙酸的生成。

1,5-萘二乙酸的熔點

$275\sim 276^{\circ}\text{C}$

β 萘乙酸的熔點

142°C

3. 溫度控制，我廠採用控制砂浴溫度的辦法。溫度計在反應瓶外砂內測量，因為反應物逐漸固化，在瓶中測不准。但砂浴溫度的控制是很難掌握一致的，除以砂子調整（高低不同的控制）外，並

編 号	原 料 配 比		反应温度, 时间	反应情况观察	粗品, 克 熔点	純品, 克 熔点	一氯乙酸 利用率
	素	一氯乙酸 鋁 粉					
1	9 市斤	3 市斤	进口 200 目左右 120 克 ↓ 100 克	开始銀白色 →金黃色 →紅棕色固体	1200克 115~118°C	850克 128~131°C	56.6%
2	9 市斤	3 市斤	国产 180~160目 150 克 ↓ 200 克	同 上	1450克 118~120°C	1020克 126~129°C	68%
3	9 市斤	3 市斤	国产粗粉 140~120目 250克	同 上	1350克 116~118°C	921 克 126~130°C	60.1%
4	6 市斤	4 市斤 (水)	粗粉 120目 300克	黃紅色液体			30%

以几只溫度計在各处对照比較。溫度計的位置，我們控制水銀球在反应瓶外反应液当中为标准，过低則溫度高，过高則溫度低。主要控制以使反应中期、后期素在冷却管迴流，沒有結晶或有素的异气跑出冷却管外口为原則，按前表规律控制溫度与時間。

4. 保持容器的干燥是有必要的，因为本方法反应后以碱液溶出，以水冲洗瓶內，是有水分的，而一氯乙酸的性質易水解，所以一定經過干燥后使用，对反应是有利的。

(三) 碱提取与酸中和

反应后瓶內固体物为素乙酸、鋁粉、未反应的素，一般是难以倒出的，从反应炉取下后稍放冷，趁热徐徐加入20%苛性鈉溶液，趁热振蕩，使固体物溶解（素乙酸成素乙酸鈉，鋁遇过剩碱成鋁酸鈉，未反应的素在80°C以上成油状液体）然后傾入450公升大缸內（每缸倒10瓶），瓶子如果不淨，以稀苛性鈉液通蒸汽水洗（或放在砂浴上微热）。冲洗液合并于大缸內，加入少量水通蒸汽保持100°C煮沸30分钟，及至反应液不有气泡发生，不存在結块，变成黑紅色油状液，測定pH应为碱性（10~14）时，停止加热，于不絕攪拌下加入冷水稀释达滿缸，放冷，使素沉淀。于50°C以下进行分离素，控制过滤（单层网布）素渣，反复以水洗滌，洗液最后含量不多，可供下次稀释时循环使用。

素分出后供回收再用。

滤出的澄清液冷却至30°C以下，加10%盐酸中和，須急攪拌徐徐加入。此时有素乙酸白色沉淀析出。控制pH 1~2。俟全部析出并生成的 $Al(OH)_3$ 在酸性下溶解成 $AlCl_3$ ，冷却到25°C以下进行过滤，得粗制白色至微黄色的素乙酸，以清水冲洗几次除掉无机盐（ $NaCl$ ， $AlCl_3$ ）后精制。

討 論

1. 加苛性鈉液不宜过猛，防止反应剧烈噴出或炸瓶，瓶底不

要接触地面，防止损坏。

2. 加盐酸中和，浓度不宜太高，溶液温度也不宜太高，否则生成飴状物，不成白色沉淀。

3. 中和时控制 pH 1~2 为宜，这样可以彻底分离铝盐，不然精制热水不溶，还得加稀盐酸分解才能溶入水中。

4. 素渣的处理，以水反复搅拌洗涤，到洗液加盐酸不再生白色浑浊为止。

5. 素的回收，如果小型生产可采取前述方法直接回收，这样还可提高收率，回收也比较及时。

(四) 精 制

我厂采取热水精制法。

关于精制用水量问题，据我们经验，1:250 结晶为针状，形状美观，熔点高，但大生产困难多。一般1:80煮沸30分钟（比例是按粗干燥品计算），以布滤过油状物（最好采取上层撇出法，不然流入结晶液内影响质量），冷却，结晶（夏季直接加冰于热结晶液中），冷却到20°C 以下进行分离。

母液可以循环使用，收回母液内流失部分，但到一定时期弃之（一周左右），不然无机盐类增多。分离出来的结晶为白色粉状，脱水冲洗（如无脱水机，可以压干），不经过干燥直接供制钠盐或醇溶剂。

讨 论

1. 黑油的处理

黑油中一部分是杂质，但主要部分是苯乙酸。由于精制过程中未溶入水而成的飴状物。所以应反复煮提，或以苛性钠液溶解，以盐酸再沉淀，水煮尚可提出很多结晶。

2. 流失率的控制与精制方法的改进

苯乙酸在水中的溶解度虽然不大，25°C 100毫升水中只溶41~

42毫克，但具体在大量生产中由于温度与用水量大，流失率也是很大的，按我厂計一般在8~10%。我厂曾試驗过下列其他簡單精制的方法。

苯乙酸中的不純物质，一般在弱酸性情况下是可以分离的。就是取第一次碱溶出液經过沉淀过滤后，加10%盐酸徐徐中和到pH 6，这时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及杂质沉淀而出。控制过滤后，再以足够之盐酸中和到pH 1~2，析出白色純苯乙酸，脱水，冲洗淨无机盐，干燥后其熔点 124°C 以上。这样可以减少流失，簡化操作手續（小型制造可使自然沉淀、过滤即可，大型生产需压滤机）。

分出的杂质，以热水加稀盐酸調节至pH 2~3，精制一下又可得一部分純品。

3. 苯乙酸的剂型一般可分三种：①純干燥的苯乙酸粉剂，使用时混以碳酸鈉使溶解，并調配浓度。②苯乙酸钠，使用时直接加水溶解，并調配浓度。③苯乙酸醇溶剂，使用时直接加水溶解即可。

可以根据生产的目的地和当地情况，自行选择剂型，我們認為这三种剂型是各有优缺点的：

純干燥的苯乙酸粉剂必須經过完全干燥的手續，如果是很純的話，比較好控制一些。

制造苯乙酸钠盐，操作上可以不經過干燥，直接成为成品，使用方便，但含水量不一，一般 110°C 濃縮品含純苯乙酸70%左右。

醇溶剂一般含量好控制，少量酒精尚能帮助植物細胞的渗透，吸收快，但在溶剂包装上造成很大浪费。

(五) 鈉盐

为了使用方便，苯乙酸多制成鈉盐。其方法是取精制純品不經過干燥，以30%苛性鈉液溶解后，加脫色活性炭少許，煮沸10分鐘后减压抽滤（或以滤紙自然过滤）。滤液于砂浴上或直接火上濃縮