

最新化工中小项目生产 技术资料

第一辑

☆ 专利发明 ☆
☆ 实用技术 ☆
☆ 工艺配方 ☆
☆ 项目可行 ☆

中 国 · 北 京

说 明

《最新化工中小项目生产技术资料》系由中国化工信息中心《现代化工》编辑部组织选编，由北京无敌新技术应用开发公司出版的实用技术资料，包括有机物、无机物、机械和工艺、塑料和橡胶、粘合剂、涂料、建材、农副产品综合利用、日化产品、生活用品及工艺品等十大类。收有较成熟的化工生产技术、工艺配方等约400项，近40万字，分三册出版。该资料对中小化工企业开发新产品和老企业转产选项有一定借鉴和参考作用。

这套资料图文并茂，配方和技术参数齐全。它将成为各企业、研究机构进行技术改造、开发新产品、拓宽眼界、启迪思路的良师益友。

欢迎订购《国外最新专利技术》资料

随着改革开放形势的深入开展和第三产业的蓬勃兴起,国内不少单位和企业都面临经营机制的转变和产品的更新换代。为促进国内市场的繁荣,加速技术商品化的进程,有效利用国外的技术,促进本企业的技术进步,缩短与国外最新技术的差距,由国家专利局文献部继《国外最新专利技术》第1—6辑出版后,现又推出第9—12辑。这六辑资料精选、汇集了国外近两年来253项,技术难度小,实用性强,市场前景好的专利发明,图文并茂,参数齐全,是目前国内唯一的一套国外专利技术资料。愿这套资料能为更多企业发展拓宽思路;启迪发明人的灵感;为各企业引进技术、开发新产品做出点滴贡献。内容简介如下:

第7辑(机械、电器)有:简易点滴静脉输液报警器、自动尿液检验装置、荧光灯直流供电装置、过热温度显示插头、使海鱼生存期长的装置、果树授粉器、酒类成熟促进器等36项。(38元)

第8辑(化工、医学、食品)有:具有防盗性能的材料、二液粘接剂、剥离性能好的壁纸、可使鱼缸长期不换水的净化剂、色素沉着治疗剂、高效机油洗涤剂、等39项。(38元)

第9辑(日用、玩具)有:简单而漂亮的盘发卷、布料磁化方法、异型伞、香料喷射式自动玩具、单侧行走的玩具车、带飞行部件的行走玩具、娱乐用小型潜水艇等45项。(38元)

第10辑(机械、电器)有:观众席清扫装置、牲畜的蹄、耳、尾部去毛装置、感温人造花、耐火电线、简易钢筋缠绞机、电池剩餘电量显示装置、特种钉等40项。(48元)

第11辑(化工、医药、食品)有:能预防知漏水危险的防水布、保香包装材料、重油灰的处理材料、一种新型防霜遮光材料、皮脂分泌促进剂、肝功能改善剂、等50项。(48元)

第12辑(日用、玩具)有:身体衰老体检装置、衬衣用万能领衬、化装用眼镜、柑桔类剥皮剪、钓鱼用活虫状人工鱼耳、筒宜型粘贴文档夹、卫生防寒的工作手套、等43项。(48元)

注:上述国外专利基本未在我国申请保护,没有取得我国专利机构授予的专利权,在我国境内实施时不存在侵权问题。(以上第7—12辑共计258元)

第1辑(机械、电子、日用品、玩具)68元,数量有限。

第2辑(化工、食品、医药)65元,已售完。

第3辑(机械、电子、化工)66元,数量有限。

第4辑(机械、电子、化工)28元,数量有限。

第5辑(机械、电子、化工)28元,数量有限。

第6辑(机械、电子、化工)28元,数量有限。

《全国应用新技术新产品项目汇编》

该《汇编》联合部分省部委科研单位及大专院校,收集整理2000余项技术成熟可靠,覆盖面广,对国民经济的发展能起到重要促进作用的科技成果。

随着我国将恢复关贸总协定缔约国地位,这意味着我国经济将置于世界经济格局中,也将把大多数企业推向国际市场。《汇编》里的新技术新产品项目对广大企业转换经营机制,走向市场经济,以及对国外同类技术产品是有很强的竞争力。

《汇编》均介绍了成果项目的技术内容,应用领域,市场前景,经济效益,接产条件以及转让问题。同时为了便于选项单位与技术单位直接联系,我们在各项目介绍中都公开注明了研究单位名称、地址、邮编、联系人、电话等内容,以期达到直接推动成果尽快形成效益的目的。

《汇编》为16开本,全套四册,100多万字,定价387元。

以上含邮资、书款可以邮汇(或电汇)款到寄书,请将详细地址、单位名称、邮编、收书人等写清楚。

联系单位:无敌新技术应用开发公司 联系人:张毅 联系电话:2251186

联系地址:北京市海淀区西土城路43号(明光村邮电所内) 邮 编:100088

开户银行:北京工商银行海淀双榆树信用社 帐 号:070809—61

目 次

一、有机化合物

1. 简化脂肪酸烷基酯的生产过程	(1)
2. 维生素E的合成方法	(8)
3. 固氮菌的制备	(7)
4. 合成葡萄糖酸锌	(9)
5. 蒽醌类化合物的合成方法	(10)
6. 芳基三氟甲基乙炔制备	(12)
7. 3-辛烯酰胺合成新方法	(12)
8. 水杨醛的电合成法	(13)
9. 家庭制取苯乙酸	(13)
10. 利用中型氨厂铜液再生气生产有机化工产品	(14)
11. 油脂氢化催化剂制法和应用	(17)
12. 氟硅有机化合物防污剂的制备及应用	(18)
13. 化妆品用珠光剂——乙二醇硬脂酸酯的制备	(19)
14. 磷酸三叔丁苯酯应用配方6则	(20)
15. 一种用于润滑油糠醛精制的添加剂	(23)
16. 固体酒精的合成工艺研究	(23)
17. 高效无毒固体燃料	(26)
18. 一种合成柴油的配方及其生产工艺	(27)
19. 使柴油乳化的新方法	(27)
20. 掺水微乳化汽油(或燃料油)的制备方法	(28)
21. 一种非离子型表面活性剂	(28)
22. 重油与水、煤粉与水的最新混合燃料	(29)
23. 原料油桶中残油的清除与回收	(29)
24. 金属清洗剂配方集锦	(30)
25. 润滑脂和金工油配方20例	(32)
26. 含酚废水的处理方法	(34)

二、无机化合物

27. 小苏打制造方法	(35)
28. 改进的苛化法制烧碱工艺	(39)
29. 芒硝热法制烧碱工艺	(40)
30. 烧碱的简易生产方法	(41)
31. 纯碱的简易生产方法	(41)
32. 土硝熬制新法	(42)

33. 氯碱工业石墨阳极的处理方法	(42)
34. 液体复合肥料的生产工艺	(43)
35. 碳酸氢铵包膜肥料及其制造法	(44)
36. 国外过氧化钙的主要制法	(45)
37. 土法生产氯化钙	(46)
38. 肤色超微粉末氧化锌的制备	(46)
39. 低能耗精制氯化钾生产方法	(47)
40. 化学纯氯化钡的制法	(48)
41. 硫酸亚铁简易生产工艺	(48)
42. 明矾的简易制法	(49)
43. 白炭黑的制备	(50)
44. 小规模白炭黑的制造	(51)
45. 废活性炭再生	(51)
46. 磷酸法生产活性炭	(52)
47. 用褐煤生产电石的工艺	(53)
48. 废干电池处理技术	(53)
49. 由氯化银熔炼回收白银	(55)
50. 从废旧退镀溶液中回收金属白银	(56)
51. 回收照像胶片中银的新方法	(56)
52. 从烟道灰中回收铜	(57)
53. 有效地回收锰矿物的简易方法	(57)
54. 一种简便的不用硫酸盐和铵盐脱灰的方法	(58)
55. 高效快速烟垢清除剂	(60)
56. 城市污水人工土快滤处理技术	(60)
57. 金矿尾砂提取黄金	(61)

三、机械和工艺

58. 结构简单可靠的安全锁定器	(62)
59. 测量倒角的多用量规	(63)
60. 气焊用简易干燥罐	(64)
61. 攻丝倒角组合夹头	(64)
62. 巧用三角卡盘	(65)
63. 一种可靠的紧固法	(65)
64. 水砂清洗	(66)
65. 反式快速接管	(66)
66. 节能常温快速磷化液	(67)
67. 铝件化学砂面	(68)
68. 照像蚀刻钢件新工艺	(69)
69. 复合镀层的功能与应用	(70)

70. 自行车镀铜、镀双层镍、镀铬工艺	(74)
71. 无铬脱铜新工艺	(77)
72. 绝缘瓷套低温自催化镀镍铜代银技术	(79)
73. 锡钴合金代铬工艺	(81)
74. 无毒的钢铁常温发黑液配方	(81)
75. 光亮镀锡工艺	(82)
76. 防银变色的电解钝化法	(82)
77. 用光亮性柠檬酸盐电镀锡锌合金	(83)
78. 新型无氰镀银工艺	(83)
79. 提高铸件镀层抗腐蚀性的方法	(84)
80. 快速光亮镀镍配方	(84)
81. 清除铜铁基体上低锡青铜镀层的方法	(85)
82. 锅炉防垢清洗剂	(85)
83. 锅炉除垢粉	(85)
84. 金属防锈上光剂 6 则	(86)
85. 磁头清洁剂	(87)

四、塑料和橡胶

86. 高效吸水剂及其生产方法	(89)
87. 聚醋酸乙烯酯乳液的改进	(90)
88. 香味塑料品制法	(96)
89. 磁性塑料	(97)
90. 高负荷泡沫塑料的制备	(97)
91. 纤维增强PU软管的制造	(98)
92. 氨基树脂在鞣制中的应用	(100)
93. 水系脱模剂的合成	(101)
94. 填充型PVC流动改性剂	(102)
95. 一种废塑料回收再生方法	(103)
96. 废旧塑料再生复合工艺	(104)
97. 聚酰亚胺薄膜废料的回收方法	(104)
98. 一种再生塑料及制备方法	(105)
99. 高分子复合絮凝剂的生产方法	(105)
100. 硫酸木质素改性脲醛树脂	(106)
101. 家用电冰箱冷凝器密封用新材料	(106)
102. 聚丙烯塑料制品脱模新工艺	(106)
103. 阻燃聚烯烃	(108)
104. 橡胶再生软化剂	(110)
105. 废硫化橡胶的再生方法	(111)
106. 海泡石橡胶补强剂	(112)

一、有机化合物

1. 简化脂肪酸烷基酯的生产过程

本发明的目的是简化脂肪酸酯特别是甲酯的生产，所用原料是含大量水和游离脂肪酸的甘油酯。

可通过含游离脂肪酸的天然油脂与醇的催化酯交换生产脂肪酸烷基酯，该过程包括：

1. 在大约 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 和大致常压下，用过量的 C_{1-4} 醇酯化天然油脂中的游离脂肪酸。
2. 从以上得到的混合物中分别回收含酸酯化催化剂和部分反应水的醇相和油相。
3. 用一不相溶的萃取剂萃取回收的油相，以除去反应残留的水。
4. 用 C_{1-4} 醇在有碱性催化剂及常压下，酯交换萃取油相。

如果预酯化和酯交换使用的醇都是甲醇，不溶性萃取剂是甘油和甲醇（从酯交换回收的）时，这一工艺就更有特殊的工业价值。

通过把游离脂肪酸预酯化和酯交换结合成一个总过程。全部过程可在较低的温度进行，无需任何压力容器。此外，酯交换所需的过量醇可保持最小。

目前这一工艺可廉价生产酯脂肪酸酯，所用原料是植物油和动物油。

这一工艺最适合的原料包括任何植物油和动物油。本发明所使用的原料包括椰子油、棕榈仁油、橄榄油、苹果籽油、棉籽油、猪油、鱼油和牛脂。天然油脂的酸价即游离脂肪酸的含量范围较宽。例如，商品粗椰子油的酸价一般不超过20，其它植物油的酸价可以小于10（质量好的）到20~25（质量差的）。商品牛脂颇受重视，可按其酸价处理，其酸价变化范围为1~40，有时甚至更高（相应的游离酸含量为0.5%~20%）。

本发明的第一步是用过量的 C_{1-4} 醇在酸性酯化催化剂存在下酯化甘油酯中的游离脂肪酸，最好用甲醇。为方便起见，本发明用甲醇叙述。这一步骤选择较温和的反应条件。以至甘油三酯在该阶段的酯交换限制在较小范围。

甘油酯与醇的比例最好选择恰当，一方面保持有过量的甲醇酯化游离脂肪酸，另一方面保证到反应末端分成清晰的油相和甲醇相。一般用20%~50%（体积）的甲醇（以甘油三酯的体积为基准）。预酯化反应的甲醇量最好用25%~40%，这一比例相当于甲醇与游离酸的摩尔比大约10:1到50:1。

大量的甲醇对反应速度和游离脂肪酸的酯化程度是有利的。虽然在给定的温度下，甲醇在天然油脂中的溶解度是不变的，有限的。已发现，增加甲醇量可使酯化反应更快更完全。然而，考虑到经济效益，一般甲醇的回收是明显的成本因素。

预酯化适合催化剂包括任何酸性、非挥发酯化催化剂，例如，路易斯酸、不挥发性无机

酸和它们的部分酯及杂多酸。特别适合的催化剂包括烷基、芳基或烷芳基磺酸，如甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸。硫酸和甘油单硫酸酯就是不挥发性无机酸和部分酯的例子。适合的杂多酸有磷钨酸和磷钼酸。催化剂用量通常大约是油重的0.1%~0.5%，最好是0.5%~1.0%。

预酯化一般在常压下进行，不需压力容器。反应温度大约在50~120℃，最适合的反应温度是60~110℃。一般，对所选择的醇反应在常压下回流，对甲醇反应温度为65℃。

在预酯化步骤，强烈搅拌并把反应物和催化剂加热到反应温度，保持该温度直至油相的酸价降至所需的水平。为了在连续酯交换中获得最佳结果，油相的酸价最好降到1以下。

按本发明，预酯化可间歇或连续进行。连续进行时，醇和油相可对流循环和并流循环。

一旦反应完全，将反应混合物静置，使油相与醇相分离，最好是将反应混合物冷却到40~60℃，以便于相分离。两相可用已知的方式分离，例如可通过倾析。含有大部分反应生成水和几乎所有催化剂的甲醇相需处理，例如，用蒸馏或其他适合的技术回收催化剂和甲醇循环使用。由于蒸馏残渣含有催化剂，可在预酯化中重复使用（无需再提纯），故蒸馏是最适合的办法。

下一步是萃取回收油相，以进一步减少反应水和预酯化残留的催化剂的含量。较适合的萃取剂是醇类，多数用预酯化和酯交换步骤中使用的甘油和醇的混合物。通常甘油和甲醇的比例是1:0.25~1:1.25，最好是1:0.4~1:0.6，在这方面，已证明使用在碱性催化、常压酯交换回收的甘油和甲醇的混合物是特别方便的。该甘油相的典型组成为：约40%~70%（w）甘油，20%~50%甲醇，5%~15%脂肪酸衍生物（皂、甲酯）和约0.1%~0.2%游离碱。甘油相可用于萃取，无需预先提纯。

在进行萃取时，不溶性萃取剂（甘油和甲醇混合物）使用量与油相接触时间应足以使油相中水份含量下降到0.15%以下，最好小于0.1%。一般，根据特别萃取剂的组成，使用油相的10%~30%的萃取剂，最好用15%~25%。

为进行萃取，萃取剂被加到由预酯化回收的油相中，强烈搅拌1~15min，最好是5~10min，然后停止搅拌，静置，直至相分离，并回收萃取的油相。虽然为获得使反应生成水和残留催化剂从油相的最佳分离，可在室温下萃取，但整个萃取过程最好在40~60℃进行。

萃取可用简单配有搅拌器的容器间歇进行，也可连续进行，采用连续式时，可以是分级搅拌的容器，或装有静电混合元件的柱萃取器。油相和萃取剂可连续对流穿过柱萃取器。

最后的步骤是脱酸和无水甘油酯在常压下，碱催化酯交换使用C₁₋₄醇，最好是与预酯化相同的醇，多数用甲醇。酯交换应当用基本上无水的醇，一般甲醇过量50%~150%（按酯交换所需的理论量）。最适合的催化剂有碱金属氢氧化物，特别是钠、钾氢氧化物，碱金属醇化物，特别是甲醇钠。

例 1

在一个400升带有搅拌的容器中，搅拌加热200升（174kg）椰子油（酸价15.1）、60升（47.4kg）甲醇和1.6kg对甲苯磺酸至回流温度约15min，然后停止搅拌，冷却反应混合物到50℃，以至分成油相和甲醇相，并分别回收。

从酯交换中得到的甘油和甲醇混合物（59.0%甘油、28.1%甲醇、12.8%脂肪酸衍生物）

物, 0.1%游离碱) 40.8kg在50~55℃加入分离的油相中(204kg, 酸价0.8, 水0.34%, 甲醇14.1%), 将两组混合物搅动10min, 然后静置几分钟分离成两相, 回收甘油相, 留下196kg萃取的油相(酸价0.4, 水0.08%, 甲醇10.6%)。

在搅拌下, 把萃取的油相与35升(27.7kg)的甲醇和0.3kg甲醇钠加热到回流温度30min, 然后冷却到50℃, 分别回收含甲醇的甘油相。粗甲酯188kg, 含水0.02%, 甘油0.4%, 甲醇8.1%。酸价0.04。

键合甘油含量较低表明转化率高, 如果此值是基于使用的椰子油键合甘油含量(13.2%), 由计算得出酯交换时释放出97%的键合甘油酯, 粗甲酯中只留下3%。

对照例 1

按照例 1, 200升(174kg)椰子油(酸价15.1)于65℃搅拌, 与60升(47.4kg)甲醇在1.6kg对甲苯磺酸存在下反应, 将油相(204kg, 酸价0.8, 含水量0.34%)直接在常压下酯交换, 为此, 把油相和36.5升(28.8kg)甲醇, 0.3kg甲醇钠的混合物加热到回流温度30min。冷却到50℃以后, 底层含有甲醇和甘油可以回收。粗椰子油脂肪酸甲酯(186kg)含2.3%键合甘油, 0.09%水和7.9%甲醇。酸价0.04。

这一例中, 没有例 1 中的中间油相的萃取, 碱性催化的酯交换反应是不完全的, 键合甘油含量高, 有约83%键合甘油被释放。

例 2

该例表明, 用于预酯化反应的催化剂可以从预酯化后的醇相通过蒸馏出醇和水很容易回收。当用回收的催化剂时, 催化剂没有明显的活性损失, 例 1 中预酯化后分离出的甲醇相可在100℃、2000Pa分离出水和甲醇。分析残留物, 含硫7.4%, 水0.3%, 酸价131.9, 皂化价277.9。

这一残留物与60升(47.5kg)甲醇(含水0.1%)和200升(174kg)椰子油(酸价15.1)混合搅拌, 在65℃回流15min, 冷却到50℃以后, 分离形成两相。分析得到的油相(210kg), 含0.29%水、15.0%甲醇, 酸价0.8。

2. 维生素E的合成方法

维生素E(下称V_E)又名生育酚, 它由三甲基氢醌和植醇或异植醇等缩合而得。三甲基氢醌是石油炼制和煤炭炼焦副产加工的产物; 植醇可由蚕粪等提取, 异植醇则分别由乙炔-丙酮法、异戊二烯法、山苍籽油法、松节油法和氯乙烯格氏试剂法合成。由此可见, 我国合成V_E的原料是丰富的。

1 没有光学活性的dl- α -生育酚的合成方法

(1) 以氯化锌为催化剂

把7.8克三甲基氢醌、6.8克无水氯化锌加入到20毫升二氯甲烷和5毫升二异丙醚的混合溶剂中, 再加1毫升冰醋酸以后, 在室温下搅拌。要求在3小时内滴入纯度95%的异植醇15.6克。滴加完后, 在相同条件下, 再搅拌30分钟。反应结束后, 减压除去溶剂。把得到的

赤褐色油状物溶于150毫升正己烷中，顺次用2%NaOH水溶液和饱和食盐水洗涤，用芒硝干燥之后，减压除去溶剂，得到红橙色油状的粗制dl- α -生育酚22.1克，收率99%，纯度95%。

把上述粗制生育酚用分子蒸馏法蒸馏，则得到无色油状的精制dl- α -生育酚18.9克，收率88%。

(2) 以金属锡和氯化锌或三氯化铝为催化剂

把12.17克三甲基氢醌、1.0克金属锡粉、0.1克三氯化铝悬浮于100毫升环己烷中，在氮气流下，边搅拌回流，边在3小时内滴入29.4克氯植烯，回流2小时。反应结束后，在氮气流下，倒入冰水中，用轻溶剂油提抽。轻溶剂油层顺次用含50%甲醇的水溶液和水洗净，然后干燥，就得到36.63克几乎无色的dl- α -生育酚。接着，进行真空蒸馏，就得到31.50克无色透明的dl- α -生育酚（纯度98%以上）。

(3) 以硅酸铝、氯化锌和浓盐酸为催化剂

把三甲基氢醌13.5克溶于100毫升甲苯中，在氮气流下，加入13.5克硅酸铝、6.0克氯化锌和0.5克35%的盐酸。把反应系统加热到85℃以后，在20分钟内滴入25.0克异植醇。滴加完以后，在相同温度下搅拌4小时，然后放冷。接着，向反应物加入100毫升甲苯，混合后，过滤不溶物。滤液顺次用3%NaOH和1%硫酸氢钠的混合溶液、水、饱和食盐水洗涤。用无水硫酸镁脱水后，减压除去溶剂，即得dl- α -生育酚37.0克（收率99.8%）。

(4) 以氯化锌、对甲苯磺酸为催化剂

把10克三甲基氢醌、20克异植醇、8克氯化锌和0.6克对甲苯磺酸溶解于100毫升乙腈中，进行2小时回流反应后，除去溶剂，得到dl- α -生育酚28.4克，纯度97.7%。

(5) 以含铈、镧或铵离子的沸石为催化剂

本法所用的沸石可以是各种合成的或天然的沸石。把沸石中的钠、钙、铝等离子用铈、镧或铵离子取代后，经干燥并在150~600℃下焙烧而成。对1份（重量）三甲基氢醌来说，沸石用量为0.1~1000份（重量）。用过的沸石容易分离和再生，也可以通过再烧成后反复使用。

本法使用的原料除三甲基氢醌以外，还有植醇、异植醇及其类似化合物，如植烷二醇、植烷二酮、卤植烯等。对1摩尔三甲基氢醌来说，它们的用量为0.8~1.2摩尔。

本法可不使用溶剂，但最好使用溶剂。这种溶剂可以是芳香族和脂肪族烃类，如苯、甲苯、二甲苯、氯化石蜡等。对1份（重量）三甲基氢醌来说，溶剂用量1~100份（重量）。

本法可用间歇式设备或连续式设备生产。用间歇式时，先把反应物和催化剂装入反应器内，再用搅拌器使上述物料彼此接触，并用一般方法加热到所需要的温度。用连续式时，把催化剂装填于反应区域。然后，将反应物加热或降低到所需温度，让其与催化剂接触。反应温度可控制在室温或溶剂的沸点。如果是在密闭的反应器中进行，也可以控制在溶剂沸点以上。一般控制在50~200℃，最好控制70~140℃。反应时间随催化剂用量和反应温度不同而不同。对间歇反应来说，反应1~8小时已经足够了。

反应结束、分离催化剂以后，再从反应混合物中除去溶剂。根据需要还可进行水洗、碱洗、干燥。也可以用一般方法（如分子蒸馏等）进行分离精制。本法的实例如下。

把Y型分子筛（可取代的基为钠离子）浸渍于氯化铈水溶液中，然后，把铈离子取代了钠离子的合成沸石放在120℃预干燥，再在300℃的空气中煅烧3小时，即可用作催化剂。

把9克三甲基氢醌悬浮于200毫升甲苯中，加入20克上述催化剂，在氮气流下，边搅拌边加热到100~110℃。此时，三甲基氢醌溶于甲苯中。然后，把20克异植醇（纯度90%）溶解于30毫升甲苯中，并在1小时内滴加完。再连续回流6小时后，冷却到室温。分离催化剂以后，顺次用5%氢氧化钠水溶液和清水洗涤。接着，减压除去溶剂，得到25克红橙色的油状生成物。对它进行分子蒸馏以后，得到21克dl- α -生育酚（纯度95%）。

（6）以金属锌和三氟化硼复合物为催化剂

把15.22克三甲基氢醌、14.19克三氟化硼复合物、1.31克金属锌粉和1.00克醋酸溶解在100毫升己烷中，在回流搅拌下，在2小时内滴入29.65克植醇。然后，再回流搅拌2小时，使反应完全，并以共沸混合物的形式除去反应中生成的水分。冷却下来的溶剂分离水分以后，再循环使用。反应结束后，放冷，分出水分，再用50%甲醇抽提洗涤。减压浓缩所得到的抽提液。然后，减压蒸馏浓缩物，收集200~250℃的馏份，就得到38.33克dl- α -生育酚。

（7）以锌、锌-铜、锡、铁等有还原能力的金属为催化剂

本法以上述有还原能力的金属粉末为催化剂，把它们溶于甲酸、乙酸、草酸等低级有机酸中，在80~100℃下，使三甲基氢醌与植醇、异植醇或与它们类似的化合物反应2~3小时。然后，把反应液冷却，用有机溶剂抽提，用水洗涤，再除去有机溶剂，就可得到淡黄色高收率的粗制品。接着，用细粒硅胶（230~400目）色谱柱，在氮气流下，用苯溶出，除去溶剂，就可得到生育酚类物质。举例如下。

称取三甲基氢醌15克和锌粉1克于带冷却器、滴液漏斗、搅拌器的三口烧瓶中，再注入200毫升99%的甲酸，在氮气流下进行搅拌，15分钟内升温到85℃。然后，加入14克锌粉，滴入58.6克异植醇以后，把反应液的温度慢慢升到100℃，连续加热回流2小时后，用冰水冷却，过滤，用醚溶出，水洗。然后，把它干燥，减压除去溶剂，就得到淡黄色的油状粗制dl- α -生育酚。把粗制品溶于少量苯中，供给氧气压力为0.3公斤/厘米²的硅胶（230~400目）色谱柱，用苯溶出，合并溶出液，进行减压浓缩，就得到35.7克暗黄色粘稠的dl- α -生育酚（纯度83%）。

（8）以氯化锡为催化剂

把30克三甲基氢醌和10克氯化锡悬浮在40毫升乙酸乙酯中，在50~60℃下，加入60克异植醇和0.5克甲苯磺酸后，回流3小时。反应液冷却后，顺次进行碱洗、水洗，除去溶剂，得到86克黄色油状的粗制dl- α -生育酚（收率99%）。对粗制品进行真空蒸馏，收集bp_{0.03} 180~200℃的馏份，就得到78克黄色透明的粘稠油状dl- α -生育酚（纯度96.6%以上）。

（9）以二氧化硅、三氧化铝为催化剂

向带回流冷凝器和水分离器的反应器中装入1.326份三甲基氢醌、2.582份植醇和3份SiO₂/Al₂O₃ = 87 : 13的催化剂，以四氯乙烯为溶剂，在120℃下反应2小时，得到3.255份dl- α -生育酚，收率为90.14%。

2 V_E酯类的合成方法

（1）V_E醋酸酯的合成方法

把13.5克三甲基氢醌溶解于100毫升甲苯中，在氮气流下，加入13.5克硅酸铝、6.0克氯

化锌、0.5克(35%)浓盐酸。把反应系统加热到85℃之后,在20分钟内滴入25.0克异植醇。滴加完以后,在相同温度下,搅拌4小时,然后放冷。接着,向反应物加入100毫升甲苯混合后,滤去不溶物。滤液顺次用3%NaOH和1%亚硫酸氢钠的混合液、水、饱和食盐水洗涤,用无水硫酸镁脱水后,减压除去溶剂,就得到dl- α -生育酚37.0克。收率为99.8%。

取上述得到的dl- α -生育酚25.0克溶于50毫升醋酐中,加入12.5克醋酸钠和1.25克金属锌粉,在90~100℃下,搅拌3.5小时。乙酰化以后,加入200毫升正己烷抽提。抽提液顺次用1%氢氧化钠、水、饱和食盐水洗涤,用硫酸铝脱水后,除去正己烷,得到26.2克粗制V_E醋酸酯。对粗品进行真空蒸馏,收集165~175℃/8×10⁻⁸毫米汞柱的馏份,得到20.5克V_E醋酸酯,纯度97.3%,蒸馏收率78.0%。

(2) V_E乙酰乙酸酯的合成方法

使5克dl- α -生育酚与15毫升吡啶制成溶液后,在10分钟内滴入2毫升二烯酮。在70℃下,搅拌2小时,反应结束后,浓缩反应液,就得到褐黄色的油状物。在硅胶色谱柱中,用正己烷作吸收剂,用苯和正己烷的混合溶液作洗脱剂,对上述油状物进行精制,就得到5.2克粘稠的淡黄色的V_E乙酰乙酸酯。收率87.4%。

(3) V_E烟酸酯的合成方法

向3升烧瓶中加入432克dl- α -生育酚、330克1-甲基-2-溴吡啶鎓碘酸盐、123克烟酸、223克三乙胺和1升二甲基甲酰胺,在30℃下,搅拌3小时。反应结束后,加入5升水,用500毫升乙酸乙酯抽提两次。乙酸乙酯层用约300毫升5%的盐酸洗涤两次,用约300毫升2%的碳酸钠水溶液洗涤两次,再用约300毫升的水洗涤一次之后,加入约30克无水硫酸钠。放置一夜。接着滤出无水硫酸钠,减压除去乙酸乙酯,剩余的油状物用色谱柱精制,就得到504克针状结晶的V_E烟酸酯(纯度99%以上)。

(4) V_E酸性琥珀酸酯的合成方法

dl- α -生育酚44.5克(纯度96.9%),琥珀酸酐15.0克,在氮气流中,加热到125℃,使其反应3小时。然后冷却,加入220毫升正己烷,搅拌30分钟。接着,过滤除去不溶物。在减压下浓缩正己烷,得到油状的V_E酸性琥珀酸酯54.8克(纯度95.5%)。

(5) V_E酸性琥珀的酸酯钙盐的合成方法

向80毫升甲醇中加入12克琥珀酸酐和4克氢氧化钙。使其沸腾30分钟以后,过滤除去少量不溶物,得琥珀酸的钙盐溶液。其次,把54.4克纯度为93.7%的V_E酸性琥珀酸酯溶解于240毫升甲醇中,边搅拌边滴加上述预先调制好的琥珀酸钙溶液,在50分钟内滴完。再搅拌30分钟。过滤生成的沉淀物,用甲醇和丙酮分别洗涤,在减压下干燥,就得到49.2克纯度为96.2%的V_E酸性琥珀酸酯的钙盐。

3. 固氮菌的制备

固氮菌是广泛生存在土壤中的一种细菌，它可单独固定空气中的氮元素作为养料，并能分泌生长素，帮助作物生长；同时，它还能将空气中的氮同化为可被植物吸收的氮素养料。将这种细菌培养成细菌肥料，加到土壤中，有利于氮肥的积累。从各地使用效果来看，一般增产10%~30%。同时，还可与杀虫剂及磷肥配合使用，不会因过多施用而降低土壤肥效。

固氮菌的制备方法简单，投资少，成本远低于化肥，能为广大农民减轻负担，所以应大力推广使用。现将制备过程分述如下。

1 培养基的选择、取样和制作

1.1 取样

固氮菌一般在偏碱性有机质较丰富的土壤中含量最多，要筛选固氮能力强的菌种时，就必须选择含有有机质较多的菜园土或稻田土，它含有丰富的营养，并有适当的团粒可以通气，温度和其它自然环境比较稳定，并含有一定的水分。选用的土壤应有较高的固氮力，即每消耗1g葡萄糖，可以固定氮10~18mg。固氮力测定时，将菌种放入无氮培养液中，取该液100mL盛于250mL的容量瓶中进行振荡培养（可利用1min振荡100~120次的往复式摇床，使空气易于流动，以满足固氮菌需要的空气），温度保持30℃，培养3天，然后取出少量培养液，用凯氏全氮量分析法测定它的含氮量，最后计算出固氮力。另外，选取的菌种还要有较高的生长率。

1.2 培养基的选择

选用无氮培养基，才能吸收和固定空气中的氮素，其原料如下：

① 蔗糖

它提供碳素化合物，是构成菌体的重要成分，也是产生各种代谢产物和细胞内贮藏物质的主要原料，而且蔗糖氧化分解所产生的能量能满足固氮菌生命活动的需要。

② 磷酸氢二钾、硫酸镁、氯化钠、碳酸钠、硫酸钙

这5种无机盐都是固氮菌生命活动不可缺少的物质，它的主要功能是构成菌体成分，调节培养基的渗透压、pH值和氧化还原电位。

③ 琼脂

它是制作固体培养基不可缺少的原料，起凝固和稳定培养基的作用，使培养基具有一定的强度，以免在长期储存中发生形变。

1.3 固体培养基的制作

① 配制溶液

瓶内先装少量水，按照培养基的配方称取各项原料，溶解后加入瓶中，补足所需水量，然后加热到快沸时，再将称好重量的琼脂加入，直到完全融化，并不断搅拌，以免糊底或烧焦。

② 调节pH值

用10%的氢氧化钠或10%的盐酸调至所需pH值，一般为7~7.2。

③ 过滤

用滤纸或纱布趁热过滤，滤液即为我们所需要的培养基。

2 固氮菌的培养和分离

2.1 液体培养、分离、纯化及接种

① 培养

将上述培养基倒入锥形瓶中，加1g菜园土（已进行分离检查过）在常温下培养3~5日，见表面有黄褐色或黑色的泡沫时，用接种针取少量在显微镜下检查，如发现有“8”字状的菌体，即是固氮菌。然后，将此菌种进行纯种分离，以保证菌种纯洁。

② 分离

在250mL锥形瓶中加入99mL清水；再在4支试管内，分别注入9mL清水，塞上棉花，然后用高压蒸汽杀菌。用灭过菌的吸管吸1mL菌液，注入已杀菌的锥形瓶清水中，摇匀，即成1:100稀液，再从该稀液中吸1mL注入已杀菌的第一根试管，摇匀，成为1:1000的稀液，如此逐管递吸稀液入下一试管，最后的试管成为1:1000000的稀液。

③ 纯化

纯化的顺序是各取上述不同浓度的稀菌液1mL，放入经消毒灭菌的表面皿中，然后将上述固体培养基加热至100℃熔化，冷至50℃时，倒入10mL培养皿中，充分摇匀，5天后，检查培养皿，可以发现生出许多固氮菌的菌块，表面呈圆形，为黑色、黄色或褐色，以接种针挑取菌块放在玻片上，置于显微镜下检查，如为“8”字形，即是固氮菌，如还发现有其它菌，即为不纯，还必须继续纯化，直到最后不含杂菌为合格。

④ 接种

在10000mL瓶中注入7000mL培养基，瓶口用胶塞封好，周围以洁净棉花、纱布扎紧。胶塞上有4条通管，其中2条为出气管，1条为接菌管，1条为进气管，其下端套上软木塞，塞四周钻上针孔，以使打进的气均匀分布，软木塞的外面用纱布包着。装妥后即进行消毒灭菌，然后进行接种。接菌管插进菌液中，当由出气管抽气时，菌液吸入瓶中，便达到接种目的。进气的方法是用空压机将空气压进瓶中，但空气须通过石棉使成为无菌空气。

在常温下培养48h，培养后，正常的接种液中每1mL中应有10亿个固氮菌。

2.2 固体培养法

在上述的培养基中加入微量元素，如钼及硼等，以维持固氮菌的正常生长发育。这些元素使用得当，可将菌种繁殖能力提高10~30倍，通常以1/1000的硼液2~3滴和2%的酵母水80mL加入1L培养基中，然后进行下述处理：①用小口圆玻璃瓶培养3~5天。②用水将固氮菌洗出。③测菌液内含多少固氮菌。可用血球计数板计算出固氮菌数量，将菌液倒在计数板上，数每一格的菌数，共数100格，得出的总数除以100，求得平均每格的菌数。固定每小格的面积为 $1/400\text{mm}^2$ ，深度为 $1/10\text{mm}$ ，因此，每1mL培养液所含的菌数为 $10 \times 400 \times 1000 \times \text{平均每格的菌数}$ 。假定平均每格的菌数为10，那么计算出1mL培养液中的菌数 $= 10 \times 400 \times 1000 \times 10 = 40000000$ 个。将所测菌液经过稀释，通常1mL菌液里含有15~20个固氮菌。④拌泥炭。0.5kg泥炭通常要加入400~600亿个固氮菌，平均1g泥炭含有5000万~1亿个菌为合格。泥炭是固氮菌的吸收剂，是基本营养物质的来源，同时，因固氮菌生长过程中有许多有毒物质，故必须用泥炭来吸收。如无泥炭，可用肥沃的菜园土代替。另外，

泥炭的酸度较大，故必须事先加1%~1.5%的石灰水，中和其酸性，并调节至pH为7。同时加0.1%的过磷酸钙或加草木灰或加米糠。然后，在500g泥炭中接入菌种400~500亿个，并保持含30%水分的菌剂，有效保存期为6个月。

琼脂固氮剂加入固氮菌培养基，经灭菌后用作喷射纯菌液，并用蜡封好，便可运出使用。

3 固氮菌检查

泥炭固氮菌肥料可用稀释法进行检查，取1g泥炭肥料放入99mL无菌清水中，稀释培养3天后，吸取1/10 000 000浓度的菌液放在显微镜上检查，如有2个细菌时，即1g土中就有20000000个固氮菌，即为合格。检查时用1/400浓度的刚果红指示剂10mL，加进1L培养基中，如果是固氮菌，则被刚果红染成粉红色，而成为不透明的菌落；若是其它颜色，则不是固氮菌。

菌液培养液以染污度不超过20%为合格，超出则为废品。

4.合成葡萄糖酸锌

1.主要试剂及仪器设备

D-葡萄糖酸- δ -内酯

氢氧化锌

恒温水浴锅（或其他保温装置）

旋转蒸发器（ZFQ-82型）

增力电动搅拌器

红外分光光度计（170-SX型）

核磁共振分析仪（JEOLPMX—60SI型）

原子吸收分光光度计（180-80型）

2.合成

17.8克葡萄糖酸内酯，溶于100毫升水中，加热至50℃，搅拌下分批加入氢氧化锌，直至pH达7.0，继续加热搅拌3小时，然后在50℃下减压浓缩至小体积，冷却后析出白色粉末状固体。熔点173~175℃

整个合成过程，温度和反应时间对产品的质量和产率都有影响，本试验作了比较，见表1和表2。

结果表明，采用葡萄糖酸内酯一步合成葡萄糖酸锌的方法简便且产量高。在50℃条件下连续搅拌反应3小时，即可达到95%的产率。葡萄糖酸锌的含量可达94%以上。继续延长反应时间或提高温度，对产品的质量和产率无明显的影响。

过去，对缺锌的症状，一般都用无机硫酸锌来治疗。但由于葡萄糖酸锌的毒性比硫酸锌更小，也更易为人体吸收，可望在不久的将来能被广泛地推广利用。

表 1 不同温度条件对产品的影响

温度 (℃)	产品熔点 (℃)	产量 (克)	产率 (%)
室温 (20~30)	96~98	—	—
40	115~118	—	—
50	173~175	21.7	95.61
60	173~175	17.6	77.19
70	173~175	18.4	80.70

注：反应时间均为 8 小时。

表 2 反应时间对产品的影响

时间 (小时)	产品熔点 (℃)	产量 (克)	产率 (%)
1	90~92	—	—
1.5	96~98	—	—
2	116~118	—	—
2.5	173~175	19.6	85.96
3	173~175	21.8	95.60
4	174~175	21.6	94.74

注：反应温度均 50℃。

5. 蒽醌类化合物的合成方法

本发明是关于从邻苯甲酰苯甲酸合成蒽醌类化合物的方法。

以邻苯甲酰苯甲酸为原料制备蒽醌类化合物通常采用硫酸作为环化脱水缩合剂的方法（硫酸法），但是采用硫酸法会产生大量的硫酸废液，对环境保护极其不利。此外，还研究过以五氧化二磷和聚磷酸等作为环化脱水缩合剂的方法，但是这些方法中无论那一种，其所希望的化合物的收率和纯度都很低，在工业上实施时，无利可图，而且还由于排出磷等三废，引起公害，令人担忧。

本发明采用活性白土作为环化脱水缩合剂，克服了上述传统方法所常见的缺点，高收率地获得高纯度的蒽醌类化合物。即本发明系在活性白土共存下，将邻苯甲酰苯甲酸减压加热为特征的蒽醌类化合物的合成方法。

本发明方法不产生废酸，所以安全性很大，几乎完全不发生不良的副反应，故可获得纯度极高的目的产物，而且收率也不比传统硫酸法低。此外，使用过一次的活性白土，可以采用普通方法容易地回收再生，所以，在经济上也是很有利的。

根据本发明，原料可以广泛使用邻苯甲酰苯甲酸类化合物。

有代表性的邻苯甲酰苯甲酸类化合物举例如下：邻苯甲酰苯甲酸，邻（4'-甲基苯甲酰）苯甲酸，邻（4'-乙基苯甲酰）苯甲酸，邻（4'-氯苯甲酰）苯甲酸，邻（3'-氨基苯甲酰）苯甲酸，邻（2'-氨基苯甲酰）苯甲酸，5-硝基-邻（4'-甲基苯甲酰）苯甲酸，邻（2'-羟基-5-氯苯甲酰）苯甲酸。

在本发明中，首先将上述化合物和活性白土进行均匀混合。虽然不特别需要溶剂，但是为了混合得更均匀，也可以使用如丙酮、苯、醇等沸点较低的溶剂。同时，活性白土的用量最好是当它与原料化合物混合后不呈现出流动状态即可，但其用量再减少的话，则目的产物的收率往往会降低。通常，原料化合物采用邻苯甲酰苯甲酸时，活性白土的用量为原料重量的 2 倍以上，就可以高收率地获得目的产物。

上述压力条件可以根据反应温度而适当决定之。例如当反应温度为 100~400℃时，压力

通常在4000Pa以下为好。此外，反应时间可以通过提高反应温度或者降低反应压力而缩短，通常，在上述反应条件下，经过1~5小时左右就可以结束反应，高收率地获得目的产物。

采用以上方法所得的目的产物可采用常规方法经过升华蒸馏或者萃取而容易地被分离出来。

以下举实例更详细地将本发明加以说明。

实例1 葱醌的制备

在300ml圆底烧瓶中，加入20g活性白土以及预先溶于40ml丙酮中的10g邻苯甲酰，苯甲酸搅拌均匀以后，用旋转蒸发器将丙酮蒸出而得到邻苯甲酰苯甲酸均匀粘附在酸性白土上的均匀混合物。

然后，将圆底烧瓶置于砂浴上，配上导管，将温度计插到圆底烧瓶中的试料混合物部分后，用水流泵对系统内逐渐进行减压排气，当压力稳定在1600Pa以后，加热砂浴进行反应，葱醌黄色结晶升华到圆底烧瓶的上层部位，在360℃保持2小时以后，将升华物质和活性白土层进行分离，分别对这两种物质进行气相色谱分析（将试料溶于丙酮中，用葱醌基准物进行定量分析），在升华物质中得到7.06g葱醌，在活性白土中，获得1.93g葱醌，共获得8.99g葱醌，从理论产量计算其收率为97.7%。

实例2 2-甲基葱醌的制备

在300ml玻璃烧瓶中加入6.00g活性白土以及溶解于20ml丙酮中的邻（4'-甲苯酰）苯甲酸2.00g，和实例1同样，蒸出丙酮以后，减压加热（933Pa，260℃），保持1.5小时以后，用丙酮萃取活性白土层。然后，和实例1同样，用气相色谱进行分析，获得2-甲基葱醌，收率50%。

实例3 2-乙基葱醌的制备

在200ml圆底烧瓶中加入活性白土9.00g及预先溶解于30ml丙酮中的邻苯甲酸（4'-乙基苯甲酰）3.00g，和实例1同样进行处理以后，进行减压加热（负压1066Pa，220℃，1.5小时），用丙酮萃取活性白土层，得到2-乙基葱醌，收率35%。

实例4 氨基葱醌的制备

在200ml圆底烧瓶中加入6.00g活性白土以及预先溶解于40ml丙酮中的邻（3'-氨基苯甲酰）苯甲酸1.00g，和实例1同样进行减压加热（真空度1600Pa，280℃，0.5小时），然后，通过气相色谱分析，可知获得1-氨基葱醌和2-氨基葱醌的混合物的收率为20%，而且所得的产物若采用传统的硫酸法是得不到的。