

SOUTH CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY

华南农业大学



挑战杯

二〇〇二年(下卷)

大学生课外学术科技作品
竞赛获奖论文集

共青团华南农业大学委员会 编
2002年12月

目 录

二 00 二年第七届「挑战杯」广东省大学生课外学术科技作品竞赛

自然科学

1. “水稻气力有序抛秧精确导苗技术”研究报告.....	向卫兵 1
2. α -蒎烯的提取及其手性催化改性.....	杨春发 郑 灯 魏杰平 林庆斌 余小伟 7
3. 层间阳离子对蒙脱石中层间水的影响.....	梁志 杨海涛 冯海芳 张麟莹 侯进喜 13
4. 城市开敞空间规划的基本生态原理应用实践.....	齐羚 黄汉莉 19
5. 城市污水人工土快滤处理系统土壤堵塞机理研究.....	杜中典 高婷 刘雯 25
6. 从保健食品的消费调查看保健食品的发展前景.....	麦欣 谭玉华 莫皖君 李颖 30
7. 发展区域优势产业 推进农业产业化进程.....	伍岚 赖作卿 36
8. 番木瓜环斑病毒的研究进展.....	冯黎霞 李华平 周国辉 40
9. 植物细胞 G-蛋白的研究进展.....	符稳群 46
10. 高尔夫球场白蚁发生规律与防治策略.....	王建国 51
11. 高锌与生态畜牧业.....	邓小云 55
12. 关于从化市荔枝生产和销售情况的调查报告.....	李毅明 黄立雄 林扬雄 59
13. 关于华农酸奶的市场调查报告.....	蔡秀文 谭笑 方华 66
14. 广东省江门市直属国有林场改革初探.....	吴自华 76
15. 关注湿地, 保护生态.....	陈劲跃 84
16. 广东省马尾松林分生长过程的研究.....	罗小荷 87
17. 广东省三种植物群落土壤 VAM 孢子形态多样性的初步探讨.....	罗晓莹 黄华成 92
18. 广东省湿地松林分生长模型的研究.....	王家彬 97
19. 鸡离体肝细胞的分离和培养.....	杜礼琴 104
20. 一个山区县的畜牧业情况调查.....	董 娟 113
21. 几种中草药对禽流感疫苗免疫效果及鸡免疫器官发育的影响...石达友 刘汉儒 黎建华 117	
22. 基因芯片探针设计与优化策略.....	孙增强 121
23. 龙眼鬼帚病的研究进展.....	陆英 李华平 127
24. 南昆山华东润楠群落优势种群生态学研究.....	马红岩 130
25. 侵染龙眼的 6 种新病原真菌的鉴定.....	王琪 138
26. 森林小气候观测研究.....	张璐 147
27. 我国大熊猫状况浅析.....	毛圣祥 孟繁明 王谦 指导老师: 朱伟义 152
28. 现代养鳖业的发展.....	陈丽华 潘芳 157
29. 溴莫普林对几种动物病原菌的体外抗菌作用.....	吴聪明 165
30. 畜禽产品中二氟沙星残留快速检测方法研究.....	邹 明 170
31. 养猪场埃希氏大肠菌耐药性的流行病学调查研究.....	黄睿蕾 吴聪明 171
32. 英德市药用植物资源调查研究.....	江玉津 张志勇 179

33. 瘿螨总科属级数量分类学初步研究.....陈健文 184
34. 由濒危物种保护而引发的有害生物防治的思索.....陈超 189
35. 柚皮保健蜜饯的研制.....王娟 方树贵 陈正 191
36. 植物根际促生细菌的生防机制.....纪春艳 李金波 田忠 196
37. 植物激素在马铃薯生长发育过程中的作用.....全锋 林焕章 廖少霖 曹波 陶然 204

人文科学

38. “经济人”的成长及其与中国改革的关系.....雷小明 208
39. 打开天空.....苏植 叶润年 何锐儿 黄素娟 213
40. 关于城市贫困的思考.....陈英楠 220
41. 关于广东部分高校大学毕业生就业的调查报告.....范丽旋 227
42. 关于广州老人院老人问题调查报告.....李丽芳 黄颖珊 234
43. 国家代理人违约的制度根源.....李艳霞 249
44. 开拓农村市场, 加快重庆农村经济发展.....明珂 254
45. 空调也“感冒”了吗.....肖燕红 261
46. 乡镇企业发展的瓶颈: 产权、人才和管理水平.....李海艳 267
47. 论高校后勤改革的瓶颈与破局.....郭英 271
48. 农村畜牧业的现状与发展思路.....宾梅 曾彩云 280
49. 农民收入问题专论.....邱峰 杨松青 谢易珊 285
50. 农业区域化管理及“农业特区”的构想.....汪家政 291
51. 浅谈国有商业银行不良贷款形成的原因及解决办法.....卓汉柱 299
52. 森林景观评价方法的研究进展.....杨鹏 303
53. 广东云浮新兴县森林旅游发展初探.....贾小容 307
54. 网络企业.....谢文文 311
55. 为何“飞龙”腾不起.....林文雄 316
56. 我国农村剩余劳动力转移与城镇化建设.....刘镜通 沈泽波 323
57. 现代企业管理系统论.....陈伟健 329
58. 政府与市场: 一个故事与博弈论分析.....何永坤 333

科技发明

59. 点滴报警系统.....张泽铭 袁健明 张世方 唐贵金 339
60. 情侣伞.....李凤翔 甄良松 340
61. 全自动削铅笔机.....徐春晨 杨世才 342
62. 数码饭堂的构想.....梁栋 343
63. 双向滚式除尘黑板刷.....冯江南 347
64. 自动无尘黑板的构想.....梁栋 348
65. 一种新型的简易展翅板.....黄国华 352

“水稻气力有序抛秧精确导苗技术”研究报告

作者：向卫兵

1 前言

水稻是我国最主要的粮食作物，抛秧是一项新的水稻育秧移植栽培技术，它给水稻的种植机械化提供了新思路。近年来，许多科研单位进行了无序和有序抛秧机的研究。有序抛秧机一般通过导苗管的导向作用实现有序抛秧，因此，导苗管成为影响秧苗定位精度和立苗率的关键部件。2ZQP-1型水稻气力有序抛秧机利用压缩空气产生的气流作用于水稻塑钵秧苗底孔，将钵苗吹入导苗管并经其导向后实现钵苗有序栽植^[1]，该机器已获2项专利，并得到了国家自然科学基金和广东省自然科学基金的资助。

本研究以2ZQP-1型水稻气力有序抛秧机为基础，首先利用ANSYS软件对已有导苗管的动力学特性进行了分析并提出了改进意见，然后设计制造了精确导苗管，接着对原有的导苗管和精确导苗管分别进行了抛秧实验，得出精确导苗管比原有的导苗管重量轻、导向效果好。

2 原有导苗管动力学特性的有限元分析

2.1 系统有限元分析的基本方程

导苗管有限元模型可简化为多自由度振动系统，根据系统的动能、位能和消耗函数，由拉格朗日方程可得：

$$M\ddot{q} + C\dot{q} + (K+jD)q = F(t) \quad (1)$$

式中： $F(t)$ 为外激励向量； M 为系统的总质量矩阵； K 为系统的总刚度矩阵； C 为粘性阻尼矩阵； D 为结构阻尼矩阵； q 为节点位移向量； $\dot{q}$ 为节点位移的速度向量； $\ddot{q}$ 为节点位移的加速度向量； j 为单位复数。假设导苗管为粘性阻尼系统，则系统的有限元方程可简化为：

$$M\ddot{q} + C\dot{q} + Kq = F(t) \quad (2)$$

2.2 计算求解模式及流程

ANSYS是融结构、热、流体、电磁和声学于一体的大型有限元分析软件，本研究采用ANSYS的STRUCTURAL U模块对导苗管进行模态分析和瞬态动力学分析。分析流程如图1所示。

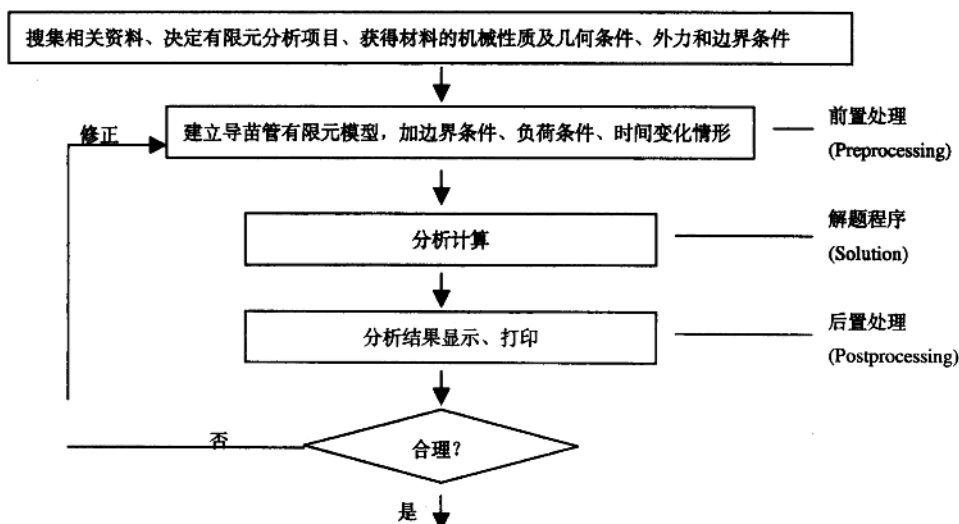


图1 导苗管瞬态响应特性有限元分析流程图

2.3 原有导苗管模型及模态分析

利用 ANSYS 软件首先建立导苗管实体模型, 然后进行自由网格划分。单元类型采用具有弯曲及薄膜特性的 SHELL63 三维弹性壳。最后得到的有限元模型 (图 2) 具有 3528 个节点, 3375 个元素, 总自由度为 19248, 材料的泊松比 $\mu=0.3$, 弹性模量 $E=207 \times 10^9 \text{ N/m}^2$, 密度 $\rho=7.8 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ 。求出了其前 10 阶固有频率 (表 1) 和振型 (图 3~图 5), 因篇幅所限, 只给出了第 1、3、7 阶振型图 (为了便于以下的结果分析, 挑选了这 3 阶振型)。

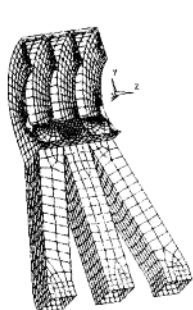


图2 有限元模型

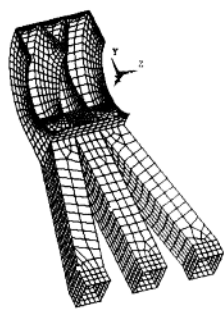


图3 第1阶振型

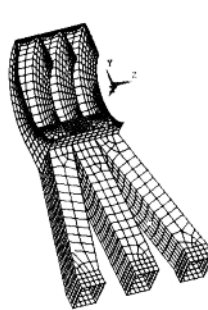


图4 第3阶振型

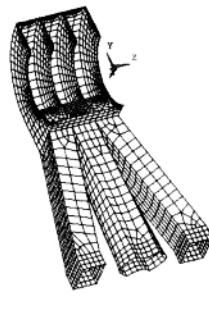


图5 第7阶振型

表1 导苗管振动特性有限元计算结果

模态数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
频率/Hz	27.812	27.829	32.138	32.187	52.283	52.332	69.141	72.676	72.684	74.279

2.4 瞬态动力响应特性

2ZQP-1 型气力有序抛秧机田间工作时的前进速度为 0.25 m/s , 现假设机器突然获得一个与前进方向相反且随时间 (t) 变化的加速度 (a), a 的变化规律是在 $0 \sim 0.5 \text{ s}$ 的时间 t 内, a 由 0 线性减小到 -0.8 m/s^2 , 利用 ANSYS 软件对原有导苗管在这种工况下的瞬态动力响应特性进行了分析。经过计算, 得到了在 0.5 s 末导苗管的位移响应 (图 6、7)、应力 (图 8)

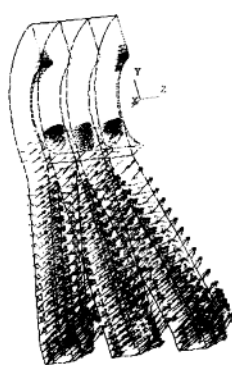


图6 节点平移向量



图7 节点旋转向量

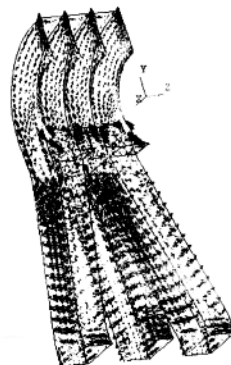


图8 节点应力向量

2.5 小结

抛秧机田间工作时，因为外激励的作用，导苗管会产生应变、应力等动力响应，由于这些响应的存在，当被气流吹出的钵苗在运动过程中和导苗管响应方向发生反向碰撞时，就会加大碰撞强度，从而影响钵苗抛栽的定位精度和立苗率。从导苗管模态分析结果可以看出：导苗管第 1 至第 6 阶模态，振型主要是其上部的振动，自第 7 阶模态起，振型才有下部的振动。在实际的工作状况时，主要考查前几阶固有频率较小的模态。因此，按照这个原则，把第 1、2 模态作为考查的主要因素，然后依次是以下的模态，而导苗管下部的振动模态可以看作为比较次要的因素。但是，根据 2ZQP-1 型气力有序抛秧机的结构和已经完成的钵苗抛栽试验可以知道：在钵苗抛栽过程中，钵苗最先与导苗管上部后面的导板发生碰撞（而有限元计算结果表明，在这块导板上，所有模态的振型都不明显），然后在钵苗运动过程中可能与下部中间的直管和两侧的斜管发生碰撞，而钵苗与上部中间两块隔板及两侧挡板发生碰撞的机会极少。从瞬态动力响应特性分析的结果可知：导苗管的位移响应主要发生在下部中间的直管和两侧的斜管，导苗管上部节点基本无平移量，只存在少量旋转量

根据以上的分析，对精确导苗管的设计提出以下建议：（1）适当减小制做导苗管钢板的厚度；（2）适当减小导苗管下部出口管的横切面尺寸。既可增大导苗管钵苗出口端的刚度，从而提高导苗精度，又可减轻重量。

3 精确导苗管的设计制造及抛秧实验

3.1 精确导苗管的设计制造

精确导苗管的设计减少了下部出口管的横切面尺寸，增加了出口管下端直立部分长度，采用 PVC 塑料黏结制造，其重量仅为 2.9Kg，不及原有导苗管的 1/3（如表 2、图 9 所示）。

表 2 精确导苗管与原有导苗管设计制造的比较

	出口尺寸（长×宽 mm）	出口管下端直立部分长 （mm）	材料	重量（Kg）	制造方法
精确导苗管	62×62	350	PVC 塑料	2.9	黏结
原导苗管	107×152	66	镀锌钢板	9.75	焊接

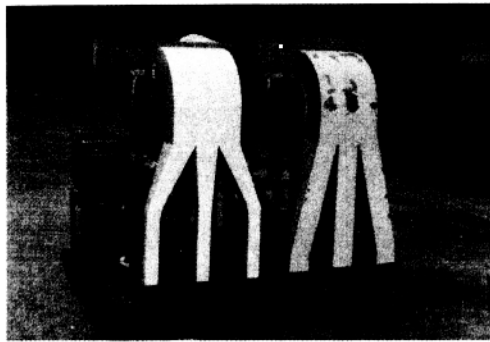


图 9 安装在 2ZQP-1 型气力有序抛秧机上的
精确导苗管（左）和原有的导苗管（右）

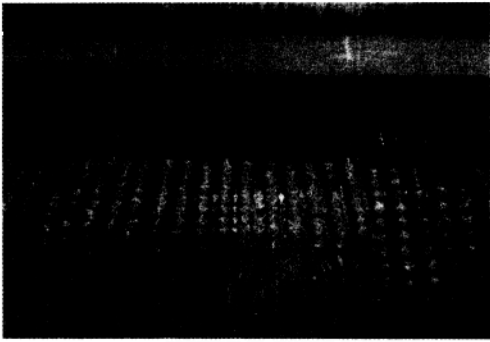


图 10 水稻塑盘钵苗

3.2 抛秧实验

3.2.1 精确导苗管与原有导苗管抛秧立苗率的比较

水稻塑钵钵苗试验条件：秧龄 14 天，每天浇水 7~8 次，平均叶龄：2.52，平均苗高 102.5mm(图 10)。每管分别记取 98 次抛秧实验结果（如表 3、图 11 所示）。

从表 3 种可以得到：原有导苗管抛秧时的秧苗直立、倾斜和倾倒比率分别为 11.90%、41.84%、36.05%，精确导苗管抛秧时的秧苗直立、倾斜和倾倒比率分别为 34.01%、35.71%、20.07%，这说明精确导苗管抛秧时秧苗立苗率要明显大于原有导苗管。

表 3 精确导苗管与原有导苗管立苗率实验结果

	精确导苗管			原有导苗管		
	第一管	第二管	第三管	第一管	第二管	第三管
直立 ($50^{\circ} < \alpha < 90^{\circ}$)	33	38	29	10	17	8
倾斜 ($5^{\circ} < \alpha < 50^{\circ}$)	37	35	33	39	40	44
倾倒 ($0^{\circ} < \alpha < 5^{\circ}$)	18	15	26	39	31	36

注：α 是秧苗与土槽表面的夹角，划分范围根据实际经验。



图 11 土槽抛秧实验

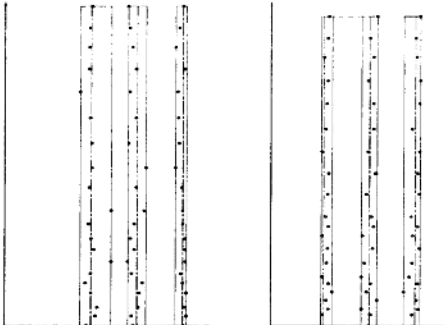


图 12 原有导苗管（左）与精确导苗管（右）与立苗率抛秧成行直线度

3.2.1 精确导苗管与原有导苗管抛秧成行直线度的比较

在土槽中进行对比实验，实验结果如表 4、图 12 所示，其中 x 坐标以土槽两边为 0 基准，

表 4 精确导苗管与原有导苗管立苗率抛秧成行直线度实验结果

序号	精确导苗管 (X, Y) (mm)			原有导苗管 (X, Y) (mm)		
	第一管	第二管	第三管	第一管	第二管	第三管
1	(275, 0)	(535, 0)	(772, 0)	(445, 0)	(700, 0)	(975, 0)
2	(282, 187)	(545, 187)	(770, 187)	(495, 210)	(692, 210)	(990, 210)
3	(315, 367)	(495, 367)	(805, 367)	(505, 395)	(728, 395)	(980, 395)
4	(302, 564)	(580, 564)	(795, 564)	(470, 710)	(735, 710)	(990, 710)
5	(335, 744)	(523, 744)	(725, 744)	(440, 935)	(750, 935)	(970, 935)
6	(315, 924)	(545, 924)	(800, 924)	(468, 1137)	(692, 1137)	(960, 1137)
7	(280, 1074)	(495, 1074)	(755, 1074)	(580, 1397)	(669, 1397)	(985, 1397)
8	(305, 1379)	(510, 1379)	(770, 1379)	(485, 1662)	(705, 1662)	(985, 1662)

9	(310, 1694)	(555, 1694)	(810, 1694)	(470, 1907)	(685, 1907)	(985, 1907)
10	(280, 1974)	(500, 1974)	(773, 1974)	(455, 2232)	(705, 2232)	(970, 2232)
11	(315, 2176)	(560, 2176)	(800, 2176)	(580, 2522)	(761, 2522)	(970, 2522)
12	(301, 2396)	(550, 2396)	(765, 2396)	(460, 3037)	(715, 3037)	(965, 3037)
13	(310, 2891)	(520, 2891)	(810, 2891)	(475, 3467)	(720, 3467)	(930, 3467)
14	(315, 3351)	(570, 3351)	(800, 3351)	(475, 4007)	(675, 4007)	(950, 4007)
15	(280, 3826)	(530, 3826)	(812, 3826)	(465, 4562)	(715, 4562)	(945, 4562)
16	(300, 4316)	(560, 4316)	(770, 4316)	(410, 5132)	(680, 5132)	(942, 5132)
17	(305, 4876)	(560, 4876)	(810, 4876)	(460, 5632)	(715, 5632)	(980, 5632)
18	(310, 5371)	(530, 5371)	(815, 5371)	(460, 6102)	(695, 6102)	(930, 6102)
19	(290, 5881)	(560, 5881)	(795, 5881)	(465, 6522)	(680, 6522)	(950, 6522)
20	(310, 6291)	(540, 6291)	(790, 6291)	(475, 6997)	(672, 6997)	(972, 6997)

Y 坐标方向为抛秧机前进方向，0 基准以第 1 排秧苗计算（抛秧成行直线度与 Y 坐标无关）。记取 20 次抛秧结果，然后对抛秧结果的 X 坐标求总离差平方和 S^2 ，以此作为抛秧成行直线度的标准（表 5）， S^2 的定义如下：

$$S^2 = \sum_{i=1}^{20} (x_i - \bar{x})^2$$

上式中， x_i 为某一管第 i 序号的 X 值， $\bar{x}$ 为该管 20 次 X 值的平均值。

表 5 精确导苗管与原有导苗管立苗率抛秧成行直线度的总离差平方和

项目	精确导苗管			原有导苗管		
	第 1 管	第 2 管	第 3 管	第 1 管	第 2 管	第 3 管
$\bar{x}$	301.75	538.15	787.1	476.9	704.45	966.2
S^2	4767.75	11870.55	10603.8	31101.8	12506.95	6949.2
ΣS^2	27242.1			50557.95		

从表 5 可以看出：精确导苗管的 ΣS^2 明显小于原有导苗管，说明精确导苗管成行直线度比原有导苗管要好得多，图 12 可以直观地表达这个意思。

4 结束语

利用 ANSYS 软件对 2ZQP-1 型气力有序抛秧机原有导苗管的有关动力学特性进行了分析,得到了其振动特性和瞬态动力响应特性,并对精确导苗管的设计建议适当减小制做导苗管钢板的厚度和导苗管下部出口管的横切面尺寸。

采用 PVC 塑料制做了精确导苗管,其重量仅为 2.9Kg,不及原有导苗管的 1/3;通过土槽实验,得出精确导苗管在抛秧时得立苗率和成行直线率均明显高于原有的导苗管。该项技术对于进一步完善气力有序抛秧机具有重要意义。

【参考文献】

- [1] 王玉兴.气力有序抛秧机.中国专利: ZL00228370.0,2001.6.6
- [2] Wang Yuxing, Luo Xiwen, Xiang Weibing, July 29-31,2002, Research on Paddy Seedling Ordered Pneumatic Throwing Transplantation, USA, ASAE Annual International Meeting/CICR World Congress, Paper No: 021060
- [3] 王国强主编.实用工程数值模拟技术及其在 ANSYS 上的实践.西安:西北工业大学出版社,2000.151~165
- [4] 杨新春,张文毅等.我国水稻生产机械化的现状与前景.中国农机化,2001,(1):20-21
- [5] 崔光在.韩国水稻机械化生产的发展状况.中国水稻机械化生产国际研讨会论文集.2000,40-49
- [6] 宋建农,魏文军等.旋转锥盘式水稻抛秧机的试验研究.农业机械学报,1996,27(增刊):96-101
- [7] 袁钊和,陈巧敏等.论我国水稻抛秧、插秧、直播机械化技术的发展.农业机械学报,1998,29(3):181-183
- [8] 陈建国,杨新春等.水稻摆秧机的结构特点及其增产效果.农业机械学报,1998,29(增刊):90-93
- [9] 吴崇友,卢晏等.播秧机工作原理与使用经济效益.农业工程学报,2000,16(5):60-63
- [10] 陈恒高,田金和等.机械手式水稻抛秧机的研究.农业机械学报,1998,29(3):48-52
- [11] 宋来田,李延华等.齿板式水稻钵秧摆栽机的研究.农业工程学报,2000,16(2):72-75

α -蒎烯的提取及其手性催化改性

作者: 杨春发 郑 灯 魏杰平 林庆斌 余小伟

摘要: 本文介绍了一种从松节油中高效提取 α -蒎烯的方法, 纯度高达 98.76%, 收率达 72.92%; 并合成了新的有机磷络合物类手性相转移催化剂。用该催化剂对 α -蒎烯进行手性催化直接合成乙酸松油酯, 产率达 13.3%, 证实了该催化剂的可行性。

关键词: 松节油; α -蒎烯; 提取; 有机磷络合物; 手性相转移催化剂; 手性催化改性; 乙酸松油酯

1 前言

松节油是我国最大的天然精油资源, 年产量约 6 万吨, 居世界第二^[1]。其主要成分是 α -蒎烯(50%~85%)和 β -蒎烯(5%~49%), 是香料、医药及精细有机合成工业的重要原料, 利用它们可合成近百种香料及樟脑、冰片、维生素 E、A、K 和萜烯树脂等, 纯度越高价值越大。松节油的组成比较复杂, 除了 α -蒎烯, β -蒎烯以外, 还有莰烯、戊烯和萜烯等。其中 α -蒎烯的沸点为 156℃, β -蒎烯的沸点为 164℃, 莰烯的沸点为 159℃, 其余组分的沸点在 160~170℃之间^[2, 3]。目前松节油的利用率不高, 主要是作为溶剂使用^[4], 这种用途科技含量低, 经济附加值较小, 故研究 α -蒎烯的应用, 提高附加值, 对松香工业的发展有重要的意义。 α -蒎烯的应用很广泛^[5], 但要利用 α -蒎烯合成香料, 必需经分离提纯, 由于它们的沸点差较小(特别是 α -蒎烯和莰烯), 从而给 α -蒎烯的提取带来了较大的难度。目前国内外对 α -蒎烯的提取主要有两种方法^[1, 2], 一种是采用传统的精馏方法, 如英国 BBA 公司和美国 Gliden 公司, 均采用 100 多块理论塔板的精馏塔, 塔高 50 多米, 塔径 2 米多, 该方法分离效果好, 产品纯度和收率高, 但设备复杂, 投资、耗能、管理费用都很大, 单位时间内产量不高, 操作困难, 不适合中、小企业采用。而国内采用的重复精馏方法, 原料利用率低, 效果不理想。另一种方法是往松节油中加一种添加剂, 形成共沸物, 从而拉大 α -蒎烯与 β -蒎烯、莰烯的沸点差, 但该方法对 α -蒎烯与添加剂的分离比较困难。本文用硬质玻璃自制的高效精馏柱来分离提纯 α -蒎烯, 纯度可达 98.76%, 收率达 72.92%。该法设备简单、操作方便, 耗能小、成本低、周期短, 不需加添加剂。

当前对催化剂的研究很多, 但主要是研究均相催化的形式, 较少研究多相或相转移催化特别是手性催化这一全新体系。资料搜索表明, 当前对三磺化三苯基膦(TPPTS)的研究是个热点, 但主要停留在合成方法及其提纯这一阶段^[6~8], 很少有对 TPPTS 的应用作深入研究。本文利用 TPPTS 合成了一新的络合物——手性相转移催化剂, 并用该催化剂对 α -蒎烯进行手性催化改性, 合成乙酸松油酯。乙酸松油酯具有其独特的薰衣草和佛手香气, 被广泛用于配制薰衣草、香柠檬及古龙香水之香原料, 也可以用于香皂和食用或口用香精的配制^[9, 10]。目前, 乙酸松油酯的合成主要以 1, 8-桉树脑、萜烯、卤代萜烯为原料, 或由 α -蒎烯先合成松油醇后再酯化合成乙酸松油酯^[9], 而由 α -蒎烯直接催化酯化合成乙酸松油酯的很少见报道。本文对手性相转移催化这一全新体系进行了探讨, 用全新的手性催化剂直接由 α -蒎烯催化酯化合成乙酸松油酯, 证实了 α -蒎烯直接合成乙酸松油酯的可行性及该催化剂的催化作用。

2 实验部分

2.1 α -蒎烯的提取

2.1.1 主要仪器和试剂

可调压电热套、普通精馏柱、高效精馏柱(用硬质玻璃自制)、蒸馏尾接管、空气冷凝管、温度计、三口烧瓶, 松节油(化工产品)。

2.1.2 高效精馏柱的设计

用硬质玻璃自制的高效精馏柱来提取 α -蒎烯, 柱高 1.6m, 理论塔板数为 82 块, 板间距 0.018m, 柱内径 0.025m; 柱顶加一分凝器, 起回流冷凝作用, 调节回流比, 可使塔顶蒸汽部分冷凝回流至柱身, 参与热交换, 而部分蒸汽进一步冷凝成为产品。

2.1.3 工艺过程

取适量松节油置于装有温度计和普通精馏柱的三口烧瓶中, 放于电热套内通电加热, 保持溶液沸腾, 使蒸汽上升到顶层即可, 收集 154℃~160℃的馏分。将所得馏分放入装有温度计和高效精馏柱的三口烧瓶内, 放于电热套内通电加热, 小心调节电压, 严格控制温度, 塔釜保持料液沸腾, 不高于 158℃, 柱身亦不高于 158℃, 调节好塔顶的分凝器, 使回流比为 5.9:1 (产品馏出速度不宜过快)。收集 156℃~158℃的馏分, 待塔釜温度高于 158℃时, 停止加热, 收集完毕, 得产品为无色透明状液体, 有松香味。

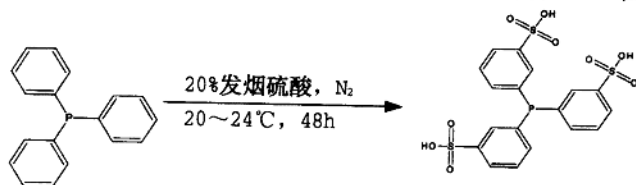
2.2 手性相转移催化剂的合成

2.2.1 主要仪器和试剂

恒温磁力搅拌器, 三口烧瓶, 三苯基膦(TPP)、发烟硫酸、磷酸三丁酯、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (由 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与浓 HClO_4 制备)、L-丙胺酸(生化试剂)、自制的 TPPTS、甲醇(除丙胺酸外, 所用试剂均为分析纯)。

2.2.2 TPPTS 制备

将三苯基膦分成若干份, 在氮气氛下分批加到定量的 20%发烟硫酸中(SO_3 与 TPP 的摩尔比为 12:1), 约 3 小时加完 TPP, 控制氮气流速为 2 ml/min, 在 20~24℃下搅拌反应 48 小时后, 用冰水终止反应。用适量的磷酸三丁酯萃取后, 弃水相, 有机相用 30%的 NaOH 中和至中性, 抽滤除去 Na_2SO_4 晶体, 分出水相经冰箱降温后, 析出的片状晶体用甲醇洗涤, 再用冰箱干燥得 TPPTS 白色片状晶体。化学反应式如下:



2.2.3 TPPTS 络合物的合成

按一定比例称取一定量的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 TPPTS, 用适量的甲醇与水的混合液溶解; 把一定量的 L-丙胺酸溶于水, 用 NaOH 调 pH 值至 8~9; 将上述两溶液混合, 置于恒温磁力搅拌器上加热, 恒温 40~50℃约 30 分钟, 此时 pH 为 4 左右; 让混合液自然冷却至室温, 加 2~3 滴 NaOH 溶液, pH 值无明显变化, 让混合液自然挥发 5 天后, 可看见有蓝色菱形状晶体析出, 继续挥发, 晶体增多, 抽滤出所得晶体即为手性相转移催化剂。

2.3 α -蒎烯的手性催化改性

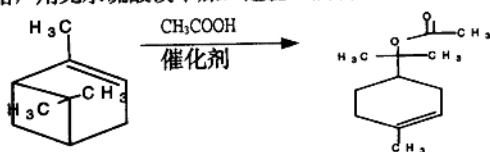
2.3.1 主要仪器和试剂

恒温磁力搅拌器、三口烧瓶、圆底烧瓶、分液漏斗、温度计、真空泵, α -蒎烯(从松节油中提取, 纯度为 98.76%)、冰乙酸、催化剂(TPPTS 和 Ala 与 Cu 的络合物, 自制)、无水硫酸镁、氯化钠(除 α -蒎烯和催化剂外, 其余试剂均为分析纯)。

2.3.2 乙酸松油酯的合成

取一定量的 α -蒎烯于干燥的三口烧瓶中, 加入适量的催化剂, 并置于恒温磁力搅拌器上加热至

55℃左右,加入适量的冰乙酸,恒温搅拌 12 小时。反应完成后用饱和 NaCl 溶液浸洗分液三次,得有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤,所得滤液经减压蒸馏得无色透明液体产物。化学反应式如下:



2.4 检测手段

2.4.1 气相色谱—质谱联用仪 (美国 Hp 6890 GC / 5973 MS)

操作条件: 色谱柱: SE-30 15m×0.2mm×0.33μm, 进样口温度: 250℃, 8℃ / min

柱温: 80℃ (2') 150℃ (2'), 柱前压: 50kPa, 分流比: 80: 1, 连接线温度: 280℃,

扫描范围: 29.0u~350.0u

2.4.2 傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司 360 型)

操作条件: 1: 100 KBr 压片, 测试范围: 400—4000cm⁻¹, 分辨率: 4cm⁻¹, 扫描次数: 32 次

3 结果与分析

3.1 α-蒎烯的提取

3.1.1 产物的气相色谱—质谱联用测定

谱图见图 1、图 2 和图 3, 通过产物的气相色谱, 用面积归一法计算可得到 α-蒎烯的含量为 98.76%。通过原料松节油的气相色谱, 用面积归一化法计算可得到 α-蒎烯的含量为 63.66%, β-蒎烯含量为 11.60%, 蒎烯含量为 5.68%。

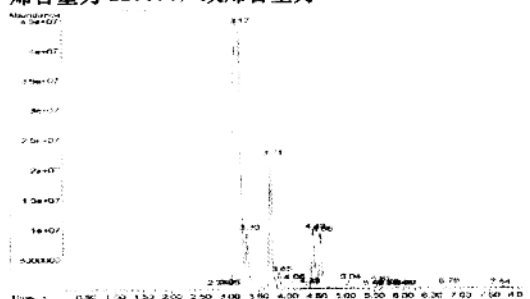


图 1 原料的气相色谱图

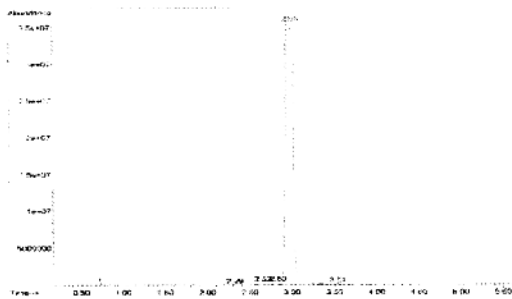


图 2 产物的气相色谱图

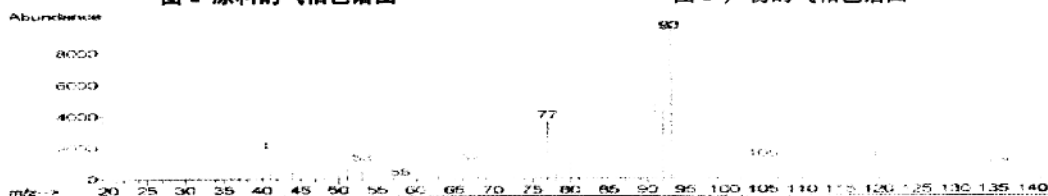


图 3 产物的质谱图

从两张气相色谱图比较可得, α-蒎烯的含量从原料中的 63.66%提高到产物中的 98.76%, 可以充分说明自制的高效精馏柱能有效地分离提纯 α-蒎烯, 而且对从蒎烯含量相对较高的松节油中分离提取 α-蒎烯非常有效。

由质谱图可知该产物的分子量为 136, 同时有质量为 39, 41, 53, 67, 79, 91, 107, 121 的碎片离子峰, 质量为 121 的基峰是由分子离子失去质量为 15 的基团 CH₃·而生成, 质量为 107 的峰是由分子离子失去质量为 15 的两个 CH₃·基团而生成, 质量为 91 的峰是由分子离子失去质量为 15 的三个 CH₃·基团而生成, 质量为 79 的峰是由分子离子失去质量为 15 的 CH₃·基团和质量为 42 的 CH₃-C-CH₃

基团而生成。据此可确定产物的分子式为 $C_{10}H_{16}$ 。

3.1.2 产物的红外光谱测定

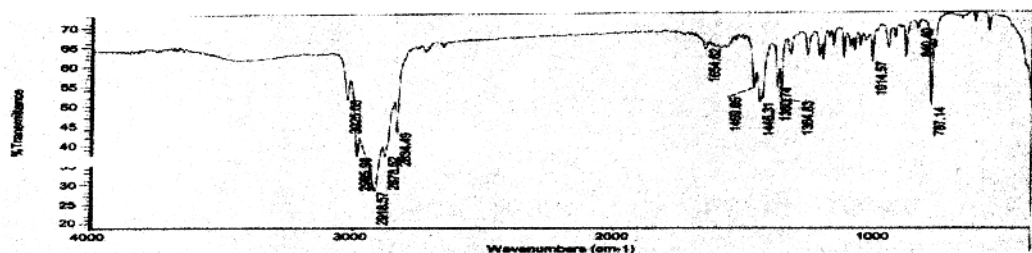
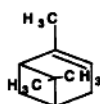


图 4 产物的红外光谱图

谱图见图 4，由产物的分子式 $C_{10}H_{16}$ 可知其不饱和度为 3，故可推知产物含有双键或环。据图 4 可知：2878 cm^{-1} 和 2985 cm^{-1} 为 $-CH_3$ 的对称和反对称伸缩振动，2834 cm^{-1} 和 2918 cm^{-1} 为 $-CH_2-$ 的对称和反对称伸缩振动，这四个峰的吸收比较大，说明有多个 $-CH_3$ 和 $-CH_2-$ 。1364 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 为 $-CH_3$ 的弯曲振动，1446 cm^{-1} 和 1469 cm^{-1} 为 $-CH_2-$ 的弯曲振动。840 cm^{-1} 为的特征吸收峰，3025 cm^{-1} 为 $=CH-$ 的伸缩振动，1654 cm^{-1} 为 $C=C$ 环内双键的伸缩振动。

由上可知，产物的红外光谱与 α -蒎烯的结构式相吻合。此吸收，证实无 $=CH_2$ 存在，即产物中不含 β -蒎烯。



外，在 3080 cm^{-1} 处无



3.2 乙酸松油酯的合成

3.2.1 产物的气相色谱—质谱联用测定

图 5 产物的气相色谱图

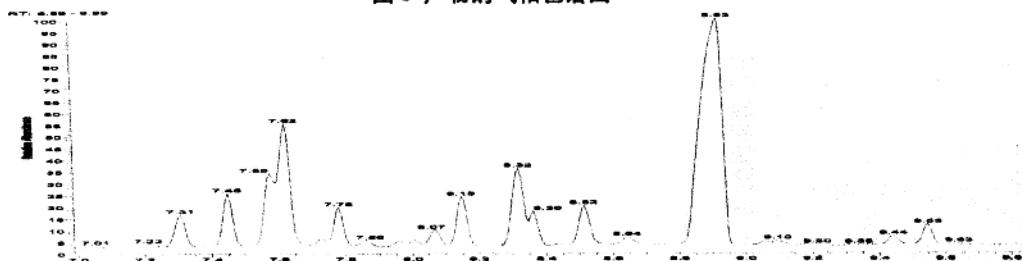
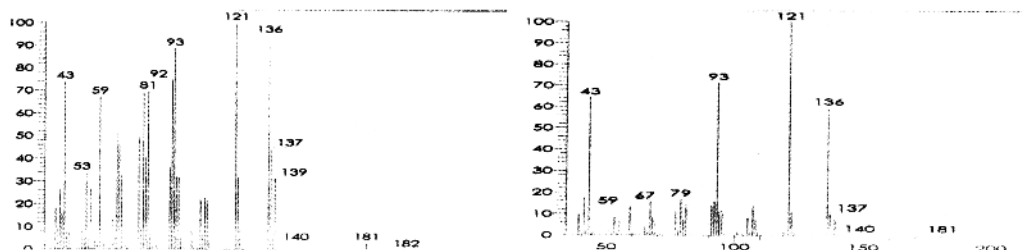


图 6 产物的质谱图

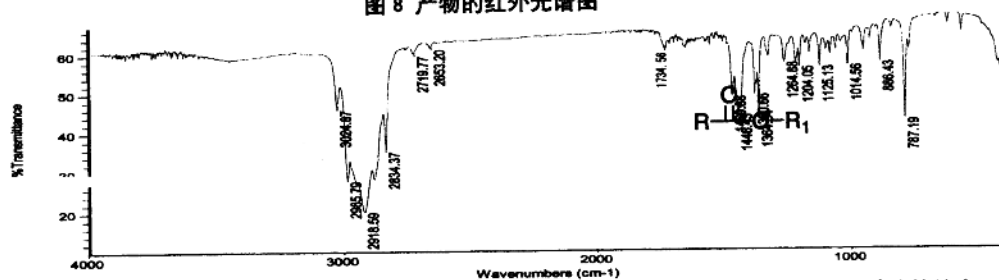
图 7 乙酸松油酯的标准质谱图



谱图见图 5、图 6 和图 7，由气相色谱图和文献^[10]对照可知，在 8.93min 处是乙酸松油酯的吸收峰，产物的质谱图与乙酸松油酯的标准质谱图基本相吻合。由谱图得产物的分子量为 196，因为测定时所用的是电子轰击离子源，所以图中观察不到该产物的分子离子峰，但碎片离子峰很多。其中质量为 43 的基峰是由分子离子失去的 $C-C=O$ -基团生成，质量为 181 的峰是由分子离子失去质量为 15 的基团 $-CH_3$ 而生成，质量为 136 的峰是由分子离子失去 4 个质量为 15 的基团 $-CH_3$ 而生成，质量为 137 的峰是由分子离子失去质量为 59 的基团 $C-C=O-O-$ 而生成，质量为 121 的峰是由分子离子失去质量为 15 的基团 $-CH_3$ 和质量为 59 的基团 $C-C=O-O-$ 而生成。据此可确定产物的分子式为 $C_{12}H_{20}O_2$ ，与乙酸松油酯的分子式相吻合。

3.2.2 产物的红外光谱测定

图 8 产物的红外光谱图



谱图见图 8, 产物的红外光谱图与原料的红外光谱图相比可知, 在 $1600\text{cm}^{-1}\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 波数处多了几个吸收峰, 其中 1734cm^{-1} 处为中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。据此结合气-质谱图分析可知, 产物是乙酸松油酯。

4 结论

根据有关资料^[11, 12], 设计了一高效精馏柱, 由实验可知, 该高效精馏柱对从蒎烯含量相对较多的松节油中提取 α -蒎烯非常有效, 所得产品纯度很高。在最佳操作工况下, 其纯度可高达 98.76%, 收率为 72.92%, 达到国内目前最高水平。而且, 该提取方法设备简单、操作方便, 耗能小、成本低、周期短, 适合中、小企业生产使用。

目前国内外关于 TPPTS 有机膦络合物类催化剂已有研究^[13~15], 但具有手性催化这一特性的尚未见有报道。手性催化是一全新催化体系, 本文由 TPPTS 和 L-丙胺酸与金属离子形成络合物, 合成手性相转移催化剂。用该催化剂直接催化酯化 α -蒎烯可成功合成乙酸松油酯, 产率为 13.3%。

【参考文献】

- [1] 梁国颜 阎丽萍 高维平 松节油中提取 α -蒎烯与 β -蒎烯的分离研究 吉林化工学院学报, 1998 (15), No.2
- [2] 罗素鹏 黄焕生 从松节油中分离 α -蒎烯和 β -蒎烯的技术 广西化工, 2001 (30), No.4
- [3] 徐克勋 精细有机化工原料及中间体手册 北京, 化学工业出版社, 1997
- [4] 王石发 世界松节油的生产和消费 林产化工, 1996 (32), No.3
- [5] 李 凝 α -蒎烯化学性质的应用 广西化工, 2000 (29), No.1
- [6] 张敬畅 曹维良 陈锡荣 三碘化三苯基膦 (TPPTS) 制备方法的改进 分子催化, 2000 (14), No.3
- [7] Helmut Bahrman, Hamminkein, Fed.Rep.of Germany. Quaternary ammonium salts of [sulfonated triarylphosphines and process for the production thereof. U.S.Patent, 4673535. 1987
- [8] David L. Beach, Gibsonia; James J. Harrison, Glenshaw, both of Pa. Group VA salts and process for preparing same. U.S.Patent, 4377528. 1983
- [9] 刘红星 卢 军 黄初升 孙志鹏 乙酸松油酯的合成研究 广西师院学报 (自然科学版), 1994, No.1
- [10] 夏建陵 乙酸松油酯新合成法初探 林产化工通讯, 1994, No.3
- [11] 王志魁 化工原理 (第二版) 北京, 化学工业出版社, 1998
- 何潮洪 冯 霄 化工原理 北京, 科学出版社, 2001

CHEN Xin-lan, LEI Peng, ZHANG Lun, YANG Shi-yan. A New Approach to Catalyzed Hydroformylation of 1-Heptene with $M X_n$ -TPPTS. Ln system. Journal of Molecular catalysis(China). 2001 (15), No.6

梅建庭 蒋景阳 金子林 RuTPPTS 催化的水有机两相相对氯硝基苯 CO 还原为对氯苯胺的研究 分子催化, 2001 (15), No.6

朱何俊 丁云杰 严 丽 新型水溶性配体-负载金属氢甲酰化催化剂 TPPTS-Rh/SiO₂ 化学物理学报 2002 (15), No.3

层间阳离子对蒙脱石中层间水的影响

作者: 梁志 杨海涛 冯海芳 张麟莹 侯进喜

摘要: 蒙脱石是 2:1 型的层状硅酸盐矿物。本文通过阳离子树脂交换方法得到多种单离子型 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 蒙脱石, 利用 X 射线衍射分析、红外光谱分析和差热分析, 探讨了层间阳离子类型对蒙脱石层间水赋存状态的影响。研究表明在层间水层数相同情况下, 层间域厚度和层间阳离子半径成一定关系, 层间脱水温度高低和层间阳离子的电势 (电荷/离子半径值) 成正相关系。

关键词: 蒙脱石; 层间; 层间阳离子; 膨润土

1 前言

蒙脱石族矿物是 2:1 型的层状硅酸盐, 晶体基本结构单元层由双层硅氧四面体中间夹一层铝氧或者镁氧八面体组成。晶体结构层中的离子交换或者晶体缺陷使结构单元层带上低的负电荷, 使层间吸附一些阳离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 补偿电荷的不平衡。层间离子因离子半径大极易极化, 使层间含有不定量的水或者别的极性分子。蒙脱石层间水的性质, 是层间电荷、层间阳离子种类、蒸汽压、温度和介质溶液的函数。较早时期, 对于蒙脱石族矿物的层间水结构, 有的认为相似于自由水的结构, 有的认为相似于冰的结构。Farmer 和 Russell^[1] 则认为它们的结构处于自由水和冰的结构端员之间。Sposito 和 Prost^[2] 采用核磁共振、电子自旋共振和红外测试手段详细研究了层间水的结构。认为在小离子半径的一价阳离子周围存在一层至少由 3 个水分子组成的水化层; 在八面体配位的一价阳离子或者二价阳离子周围存在着二层水化层。通过化学全分析、热重测量和高压差热分析研究, Koster van Groos 和 Guggenheim^[3] 认为, 在湿度为 55% 时, 有 13 个水分子处在钙基蒙脱石的层间, 它们分为两层: 外层为体积大但结合力弱的含 11 个水分子的水化层, 内层为体积小但结合力强的含 2 个水分子的水化层。Huang 等^[4] 通过就位同步辐射的详细研究, 认为在低湿度环境中, 蒙脱石族矿物的层间水存在双层结构, 而在高湿度的环境中存在三层结构。本文通过离子交换树脂交换, 将钠型膨润土转化为多种单离子型 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 膨润土, 通过 X 射线衍射分析、红外光谱分析和差热分析, 从而对层间阳离子类型与蒙脱石中层间水的关系有了进一步的了解。

2 实验部分

2.1 主要原料

钠型膨润土 (河南信阳)、氢型离子交换树脂、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 KCl 均为分析纯试剂。

2.2 测试方法

2.2.1 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试: 美国 Nicolet 公司 360 型傅立叶变换红外光谱仪, 试样用 KBr 压片, 测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} 。

2.2.2 X-射线衍射 (XRD) 测试: X-射线衍射使用日本理学 D/max-3A 型 X 射线粉末衍射仪; 实验条

件：管压 30kv，管流 30mA，扫描速度 12°/min，石墨滤片。

2.2.3 差热分析 (DTA) 测试：上海精密仪器厂 CRY-1 型差热分析仪，升温速率 10℃/min。

2.3 样品制备

2.3.1 样品：钠型膨润土，过 200 目筛，氢型离子交换树脂

2.3.2 离子交换树脂制备：将氢型离子交换树脂加水浸泡 24h 后，改用无水乙醇浸泡（时加搅拌）24h，水洗至无乙醇味，用 0.1mol/L 盐酸浸泡 3h，水洗至 PH 为 3~4；用 8%NaOH 浸泡 3h，水洗至 PH 为 9~10，加入 0.1mol/L 的 $MgCl_2$ ($CaCl_2$ 、 KCl) 进行微波加热 15min。

2.3.3 离子交换实验：将钠型膨润土分别和钠、镁、钙型离子交换树脂按 1: 5 比例混合，微波加热 15 分钟，蒸发、60℃烘干，取部分 180℃下烘 4 小时。

3 实验结果

3.1 X 衍射分析

