

# 用于甲基芳香烃化合物氧化和氨氧化的含钒催化剂

卢晗锋 陈银飞 葛忠华

(浙江工业大学催化新材料研究室,浙江省多相催化重点实验室,杭州 310014)

**摘要** 介绍了在甲基芳香烃化合物氧化和氨氧化中使用的三类含钒催化剂:纯氧化钒催化剂、加促进剂的含钒催化剂、负载型含钒催化剂。讨论了它们的结构和催化性能,并分析了含钒催化剂上氧化和氨氧化的一般机理。

**关键词** 含钒催化剂 氧化 氨氧化 甲基芳香化合物 醛 腈

石油化学工业中,甲基芳香烃化合物部分氧化和氨氧化合成醛和腈类的反应直接关系到中下游产品,如:医药、农药、染料等的生产和开发。在 20 世纪初人们便开始使用  $V_2O_5$  催化剂来催化氧化芳香烃化合物。直到现在,含钒催化剂在液相催化氧化反应中还占有重要的地位。但由于液相催化氧化有产物分离困难、工艺复杂、效率不高、污染环境等的缺点,人们开始寻求一种新的氧化合成途径。含钒催化剂的气相选择性氧化,这一液相催化氧化的气固相化越来越受到重视。但是气相催化氧化和氨氧化甲基芳香化合物制醛和腈由于选择性低、产率不高,所以一直以来,研究人员都在对含钒催化剂进行改性,以期能够提高含钒催化剂在氧化和氨氧化反应中的活性和选择性。

## 1 甲基芳香烃化合物氧化和氨氧化反应中的含钒催化剂的讨论

### 1.1 纯氧化钒催化剂

一般在纯氧化钒中存在着 3 种相态即  $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$  和  $V_2O_4$ 。Andersson<sup>[1,2]</sup>等研究了这 3 种氧化钒对 3-甲基吡啶氨氧化合成烟腈的催化性能进行了比较。发现  $V_6O_{13}$  是 3 种纯氧化物中活性、选择性最高的催化剂,在 638 K 时烟腈的收率达到 76%。用  $V_2O_4$  作催化剂,在零时刻基本不具有活性,到一段时间后,有微小的活性出现并随时间而增加。在反应 40 min 后,我们可以在  $V_2O_4$  催化剂中发现有  $V_2O_5$  相的存在,在 773 K 高温下,还可以发现  $V_6O_{13}$

相,这是  $V_2O_4$  活性增加的原因。当用  $V_2O_5$  作催化剂时,烟腈的收率随温度升高增加,在 803 K 收率达到最大 62%,之后迅速下降,这可能是由于碳氧化合物和焦油的含量增加的原因。 $V_6O_{13}$  在此反应的催化性能存在 2 种形式。在较低的温度下,活性和选择性随反应时间而下降,我们解释为  $V_6O_{13}$  被氧化成  $V_2O_5$ 。在高温下,反应的选择性和活性随时间而上升,我们认为  $V_6O_{13}$  与  $V_2O_5$  形成了一个新相,比纯的  $V_6O_{13}$  更具有高的活性和选择性。但是纯氧化钒催化剂在其他甲基芳香烃化合物的氧化反应中的催化性能却普遍较差,醛类的产率都不高。

### 1.2 加各种促进剂的含钒催化剂

为了进一步提高甲基芳香化合物氧化和氨氧化成醛和腈的活性和选择性。研究人员在纯氧化钒的基础上加入了许多助催化剂和促进剂,如一些碱金属及其他金属氧化物(K、Rb、Cs、Tl、Ag)和 P、Sn、Mo 等。

以 4-甲氧基甲苯(4-MeOT)氧化生成 4-甲氧基苯甲醛(4-MeOB)为例。Martin<sup>[3]</sup>等人比较了加入不同碱金属氧化物到钒催化剂对此反应的催化性能,见表 1。可见最好的促进剂是  $Tl_2O$  和  $V_2O_5-Ga_2O-TiO_2$ ,因为它们对 4-MeOBA 的选择性最好。我们认为催化剂表面的酸性强度和数量是决定催化活性主要因素,因为催化剂表面上 L 酸位既是活性位也是反应物吸附位。而催化剂表面的碱性位则是电子授予者,使氧活化,  $V^{4+}$  变成  $V^{5+}$ 。同时对氧化成醛反应中,碱性位有利于醛的脱附。而氨

氧化成腈的反应中,则是酸位有利于腈的脱附。因而催化剂表面酸碱性是设计催化剂的一个很重要的因素。在甲苯氧化成苯甲醛反应中,Marta<sup>[41]</sup>得出甲苯的氧化活性  $V_2O_5 > V_2O_5 - K > V_2O_5 - K - SiO_2$ ; 甲醛的选择性  $V_2O_5 - K - SiO_2 > V_2O_5 - K > V_2O_5$ 。在此反应中应用的还有  $V - Mo - O$ 、 $V - W - O$  体系催化剂,但反应产生大量的苯甲酸,苯甲醛的产率很低。这可能是该复合氧化物表面的酸性较强,生成的醛不易及时地从催化剂表面脱附而进一步被氧化成苯甲酸。

表 1 含钒催化剂上 4-MeOT 部分氧化成 4-MeOBA

催化剂	温度/K	转化率/% (4-MeOT)	产率/% (4-MeOBA)
VPO - CuO - K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	733 ~ 768		< 72.5
VPO - CuO - K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	725	75	48
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Ti <sub>2</sub> O	703	83	63
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - CaO - MgO	673	30	16
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	673	72	65

$V - P - O$  一直是现在研究较热的氧化和氨氧化催化剂。催化剂中的主要相为  $(VO)_2P_2O_7$ , 由于  $(VO)_2P_2O_7(V^{4+})$  和无定形  $VPO(V^{5+})$  之间的氧化-还原作用是催化剂具有很高活性的原因。VPO 催化剂<sup>[5, 6]</sup>在甲基吡啶氧化和氨氧化生成吡啶甲醛和烟腈的反映中具有很高的活性和选择性,在氧化反应中分别达到 88%、55%; 在氨氧化反应中分别达到 90%、95%。

$V - Ag - O$ <sup>[8]</sup> 和  $V_2O_5 - SnO_2$ <sup>[7]</sup> 催化剂在甲苯气相氧化成甲醛中均有较好的催化性能。Ag 加入到  $V_2O_5$  中,可形成  $Ag_{0.8}V_2O_5$  相使  $V=O$  键减弱,有利于侧链甲基的氧化。Ag 的另一个功能就是它极易给出电子,使气相氧更易变成晶格氧,从而加速了 Redox 过程。而  $SnO_2$  本身几乎没有活性,但  $SnO_2$  却为钒离子提供骨架, $SnO_2$  的存在同样降低了  $V=O$  键,生成比  $V - O - V$  更弱的  $V - O - Sn$  键,使晶格氧的活动得到加强。

### 1.3 负载型含钒催化剂

对负载型含钒催化剂的研究有很多,但主要用来作载体的一般都是第四、五族金属元素。Huuhtanen<sup>[9]</sup> 比较了用浸渍法制备的  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $HfO_2$ 、 $Ta_2O_5$  为载体的含钒催化剂在甲苯气相氧化成苯甲醛的催化性能。发现反应活性和选择性最好的是  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂。他认为对于不同载体的含钒催化剂它的表面上 V 的分散度是不同的。在  $V_2O_5/HfO_2$  中, $V_2O_5$  易在载体上堆积和晶化,从而为反应

中间体提供了充足的氧导致深度氧化。 $TiO_2$  作载体的主要作用是它形成的催化剂比表面积大,且  $V/Ti \leq 0.2$  时, V 与锐钛矿态的  $TiO_2$  表面形成单层  $VO_x$ , 且削弱了  $V=O$  键。但如果 V 含量增加, $TiO_2$  会形成金红石态, $V_2O_5$  也会在载体上出现堆积现象。王翔<sup>[17]</sup> 等还研究了助剂 Li、K、Cs 对  $V_2O_5/TiO_2$  在甲苯氧化成苯甲醛的催化性能的影响。得到的结果为 K 离子可以改善催化活性,提高反应的选择性, Li 离子能提高催化活性,但在相当宽的范围内使反应选择性下降;而 Cs 离子对反应活性和选择性均起抑制作用。他们认为 Li 和 Cs 有利于  $V^{5+}$  的存在, K 离子有利于  $V^{4+}$  的存在。Cs 的碱性较强,不利于甲苯分子的吸附,因而难以产生有效的接触面积。

黄弛<sup>[10, 11]</sup> 报道了用  $V_2O_5/SiO_2$  作为 2,6(4)-双氯甲苯氨氧化生成 2,6(4)-双氯苯腈的催化剂,其中腈的产率分别可达到 57%、71%,明显比  $(NH_4)[(VO)_3(P_2O_3)]$  的催化活性要好,且反应温度在 673 K,比一般催化剂下降了 40~80 K。Reddy<sup>[12]</sup> 把  $VPO/SiO_2$  催化剂应用在甲基吡啶氨氧化成烟腈的反应中,使转化率和选择性达到了 98%、97%。这是因为催化剂表面上无  $(VO)_2P_2O_7$  相, V 处于高度的分散相,  $SiO_2$  载体大大增加了活性组分的暴露面积。在无  $SiO_2$  载体的 VPO 催化剂中 XRD 发现有  $\alpha - VOPO_4$  和  $B - VOPO_4$  晶型存在,这些晶型活性很低,在  $NH_3$  下易转化为  $(NH_4)_2[(VO)_3(P_2O_7)_2]$  相。而  $SiO_2$  负载 VPO 催化剂用 XRD 分析无晶体存在, VPO 处于无定形态。此外在  $V_2O_5 - K_2SO_4$  体系方面研究人员也做了较多工作,如  $(V_2O_5 - K_2SO_4)/SiO_2$ 、 $(V_2O_5 - MoO_3 - K_2SO_4)/SiO_2$ 、 $(V_2O_5 - MoO_3 - K_2SO_4)/CeO_2$ 、以及  $(V_2O_5 - K_2SO_4 - ZnO_2)/SiO_2$  等催化剂,在甲苯氧化成苯甲醛的反应中,转化率达到 21%、苯甲醛的选择性达到 72% 以上,最高可达到 91%。

### 1.4 其他的含钒催化剂

Rao<sup>[13]</sup> 报道了 3-甲基吡啶氧化生成烟腈,使用晶形/无定形含 V 沸石作催化剂,它的最高产率可达到 76%。由于分子筛的择形催化功能可以使反应选择性大大提高。一系列的含钒 MCM-41 中孔分子筛<sup>[14]</sup> 已被合成。中孔分子筛有规整的孔道结构且孔径大于 2 nm,可以允许大分子物质进入催化剂里面的活性位,从而对一些杂芳香烃化合物氧化和氨氧化具有很好的应用前景。

研究还发现催化剂表面对氧化和氨氧化反应催化活性有着较大的关系,为了提高比表面积, Frederic 等人把  $V_2O_5$  进行了碳化处理得到  $V_8C_7$

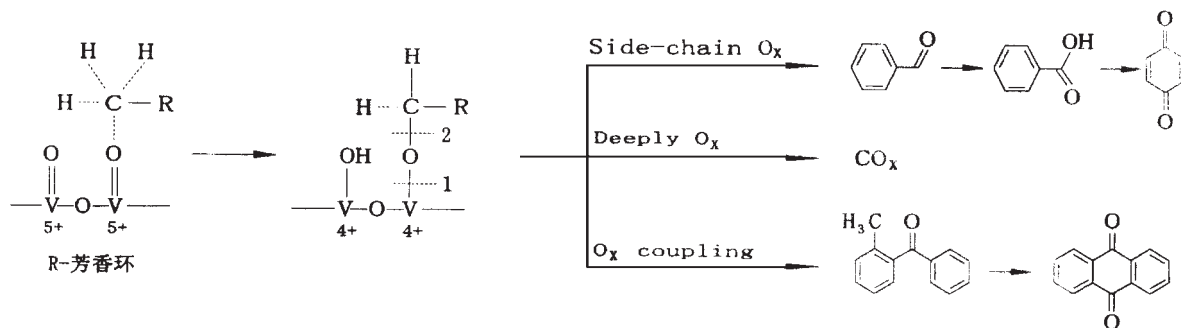


图1 含钒催化剂氧化反应机理

的无定形碳化钒,使得比表面积达到  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ,从而得到较高氧化反应活性催化剂。

## 2 甲基芳香化合物在含钒催化剂氧化和氨氧化的作用机理

### 2.1 氧化反应

甲基芳香烃化合物氧化生成的产物是很复杂的,大概有 20 种以上。但把它们归类可分为侧链氧化产物、偶联氧化产物 (coupling product) 和深度氧化产物  $\text{CO}_x$ , 甲基芳香化合物在含钒催化剂上的吸附形式见图 1。

(1) 如果吸附反应物在“1”位  $\text{V}-\text{O}$  键断裂,另一个氢也成功的解离,则反应导致生成侧链氧化产物,如苯甲醛、苯甲酸等。

(2) 如果吸附反应物在“2”位  $\text{C}-\text{O}$  键断裂,形成苯基中间体会与邻近的吸附物种反应,则生成偶联氧化产物。

(3) 如反应物直接与吸附的活性氧分子反应则生成深度氧化产物  $\text{CO}_x$ 。

甲基芳香化合物在  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化剂上吸附后,首先对其进攻的是催化剂表面上的晶格氧而不是气相氧。进攻后,甲基给出电子使  $\text{V}^{5+}$  变成  $\text{V}^{4+}$ ,甲基又脱除  $-\text{H}$ ,然后脱水形成氧化物,产物脱附。由此在钒催化剂表面形成的氧空位可通过  $\text{O}^{2-}$  扩散得到补充,消耗的晶格氧从气相氧中得到补充, $\text{V}^{4+}$  也被还原成  $\text{V}^{5+}$ ,完成一个催化循环。

### 2.2 氨氧化反应

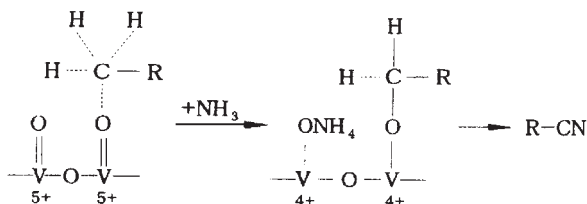


图2 含钒催化剂氨氧化反应机理

氨氧化反应过程与氧化过程相似。甲基芳香烃化合物吸附形式和配位  $\text{NH}_4^+$  的形成 (见图 2)。

反应首先在甲基 (接近于链稀和芳香环的双键) 进行,甲基芳香烃化合物上的甲基失去  $-\text{H}$  后变成苯甲基,然后苯甲基在晶格  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2$  作用下生成醛  $\text{R}-\text{CHO}$  中间体,这与前面氧化反应的机理相同。中间体在催化剂表面配位  $\text{NH}_4^+$  的进攻下缩合成  $\text{R}-\text{CONH}_2$  物种,再脱水生成腈。

在这催化过程中,我们需要注意的是  $:\text{NH}_3$  并没有直接参与苯甲基物种反应生成  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,物种脱氢后变成  $\text{R}-\text{CH}=\text{NH}$  也不会生成腈。反应首先进行的是芳香烃化合物的氧化,然后才是催化剂上配位的  $\text{NH}_4^+$  的进攻生成腈。而对反应起作用的是催化剂上配位  $\text{NH}_4^+$  离子,气相  $\text{NH}_3$  只是补充  $\text{N}$  的消耗,这与氧化反应中晶格氧的作用是相似的。

## 3 展望

含钒催化剂气相催化氧化甲基芳香烃化合物使液相反应气固相化,是具有重要理论意义和应用价值的课题。设计的催化剂必须能够适合有复杂结构的化合物 (如带有不适合电子和位阻特性的取代基) 的选择性氧化和氨氧化。为得到良好结构和有合适促进剂的催化剂,我们需要知道的是 (1) 催化剂的活性结构和活性位; (2) 催化剂的电子和酸碱效应; (3) 在反应过程中催化剂的变化。随着现代分析技术和表征手段的日益进步,人们对甲基芳香烃化合物的认识会不断的深入,必然能开发出适合这类反应的高活性和选择性的多功能催化剂。

## 参考文献

- Arne. Andersson, Sten T Lundin, J Catal, 1979, 58: 383 ~ 395
- L Briand, L Gambaro, H Thomas, Lat. Am, Appl. Res 1995, 25: 63 ~ 74
- Andreas. Martin, Bernhard. Lucke, Catal Today 2000, 61 ~ 70
- Marta. Ponzzi, Claudia. Awschatzley, Appl Catal A: General, 1998, 169: 373



- 5 Basaude, Mnaohar, Benjaram. M Reddy, J Chem. Technol Biotech - nol, 1998, 71: 141 ~ 146
- 6 A Martin, B Luck, H J Niela, et al, Catal. Lett. 1996, 43: 583
- 7 罗晓鸣. 催化学报, 1998, 12(4) : 9
- 8 hang Hui - liang, Zhong Wei, Duan xiang, Journal of Catalysis. 1991, 129: 426 ~ 437
- 9 J Huuhtanen, M Sanati, A Andersson, et al, Appli Catal A: Gener, 1993, 97: 197 ~ 221
- 10 黄弛, 郑穹, 谢光勇. 催化学报, 1999, 20(6) : 679
- 11 黄弛, 郑穹, 谢光勇. 分子催化, 1999, 13(6) : 465
- 12 B M Reddy, B Manohar, Chemistry & Industry, 1992, 2: 182 ~ 183
- 13 R R Rao, S J Kulkarni, M Snbrahamanyam, Zeolites. 1996, 16: 254
- 14 Wei Di, Wang. Hui, Feng. Xiao Bing, The Journal of Physical Chemistry B 1999, 103(12): 2113 ~ 21
- 15 M Frederic, D Pascale, Journal of Catalysis 1997, 169: 33 ~ 44
- 16 Umit. S Ozkan, YePing Cai, Mahesh et al. Journal of Catalysis 1994, 149: 375 ~ 389
- 17 王翔, 袁贤鑫. 分子催化, 1997, 4(2) : 11

[作者简介] 卢晗锋, 1978 年出生, 1999 年毕业于浙江工业大学化工学院化工工艺专业, 同年考入浙江工业大学工业催化专业攻读硕士学位至今。主要研究方向为用于气相氧化和氨氧化反应的催化新材料。

### 洋茉莉醛开发应用商机喜人

洋茉莉醛, 又名胡椒醛, 外观为具有洋茉莉花香的白色或黄白色闪光结晶, 其天然品少量存在于洋茉莉花、刺槐花等花油和香荚豆等植物中。洋茉莉醛的生产通常以从黄樟油素为起始原料, 与氢氧化钾共热转化为异黄樟油素, 经氧化、苯萃取、中和洗涤、常压蒸苯、乙醇结晶等工序后得洋茉莉醛成品。国内厂家目前大多以黄樟油素为原料生产。有关研究单位现已开始研制以邻苯二酚为起始原料, 经亚甲基化、酸化、氧化脱羧三步反应合成洋茉莉醛的生产新工艺。

洋茉莉醛是一种重要的精细化学品和有机合成中间体, 在食品、日化、精细化工、医药等行业中都有广泛的应用。在食品行业中, 洋茉莉醛可用于配制香草、樱桃、桃、梅、草莓、可乐、酒和烟草等型香精, 随着当前人们生活水平的提高和生活节奏的加快, 糕点、饮料、快餐等方便食品已成为市场消费的新热点, 将使在食用香精中占有极重要地位的洋茉莉醛的需求量呈显著增加的趋势。在日化行业, 洋茉莉醛是洋茉莉花香型香精的调合主剂和定香剂, 在葵花、百合、紫罗兰等许多香精中都能调和使用, 用于生产各种皂用及日用化妆品香精。

以洋茉莉醛为原料, 可开发出几十种衍生精细化工产品, 如新洋茉莉醛、胡椒基丙酮、洋茉莉醇、洋茉莉腈等, 都可以用作香皂、香水、化妆品生产用香精。此外, 用洋茉莉醛还可以开发用于药物生产及高档防霉抗菌增效剂合成用的中间体芝麻酚、农药除虫菊酯用增效剂亚甲基二氧基苯基烷基醚、抗肿瘤和防治高血压病用药物中间体及生物碱等下游深加工衍生产品。

目前国内洋茉莉醛产品除供应国内市场需求外, 尚有部分产品可供出口。但国内目前洋茉莉醛生产易受原料市场供应的影响, 且工艺流程长、应用辅料多、生产成本低、环境污染严重。因此必须重视以石化产品邻苯二酚为原料的合成路线的研究开发并尽快实现工业化生产, 以拓展原料来源, 增强产品市场竞争力。可以预计, 今后几年, 洋茉莉醛产品仍将具有广阔的发展空间, 商机喜人。

香料、农药、塑料和感光树脂等。内桂酸又是合成 L - 苯丙氨酸的前体物质, 新型保健甜味剂阿斯巴糖是由 L - 天门冬氨酸、L - 苯丙氨酸所组成, 其市场发展前景广阔。

肉桂酸在医药上用途很广, 是冠心病药心可安的中间体, 还可用于制造局部麻醉剂、杀菌剂、止血药等; 在香料工业上, 可制取苯基丙烯酸甲酯、乙酯和苯酯等作为食品、化妆品的香料, 有较好保香作用, 还可用于长效杀菌剂、果品蔬菜的防腐剂等。

目前生产肉桂酸工艺路线主要有以下 2 种: (1) 以苯甲醛、醋酐为原料在醋酸钠存在下作用而制得。其生产过程是将苯甲醛、醋酐、醋酸钠按照一定的重量比投入干燥的搪瓷反应锅中, 搅拌加热, 回流 7 ~ 9 h。常压回收乙酸至 40℃, 减压回收醋酐至物料呈粘稠状。加水溶解, 通蒸汽蒸馏回收未反应的苯甲醛, 至无油状物蒸出为止。加水及液碱溶解, 加活性炭, 在 100℃ 回流 15 min。趁热过滤, 滤液用盐酸中和至 pH 一定值冷却至 10℃, 结晶、过滤、干燥得肉桂酸。收率 50%。目前, 国内如天津市红旗制药厂, 上海鉴臣香料厂等均采用该生产工艺。(2) 苯乙烯 - 四氯化碳法。该法为国内近期开发成功的。具有原料价廉易得, 反应条件温和能耗低, 无污染, 特点, 肉桂酸对于苯乙烯的收率大于 97%, 产品质量符合美国 FCC 标准, 产品成本较传统工艺降低近 40%, 产品具有市场竞争力。

据 1999 年统计资料表明, 到本世纪末, 我国仅用来合成 L - 苯丙氨酸的肉桂酸, 年需求量达 4 kt 左右。而现阶段, 我国年生产能力不足 100 t, 而且由于传统工艺合成方法落后、成本高、没有市场竞争力。目前, 虽然肉桂酸市场价格高达每吨 6.5 万元, 也常有价无货, 有时无法满足外商的需求。

建一个年产 100 t 肉桂酸的工厂, 项目总投资需 363 万元, 其中设备投资 200 万元。工厂建成投产后, 年产值 650 万元, 利税 295.8 万元。作为合成 L - 苯丙氨酸的前体物质肉桂酸, L - 苯丙氨酸工厂需求量大, 若具有苯乙烯、四氯化碳原料、公用工程和化工生产技术优势的厂家生产开发肉桂酸产品, 项目总投资可大大减少, 且资金周转快, 市场前景广阔。

(薛福连 沈阳市辽中县化工总厂, 邮编 110200)

### 肉桂酸的开发与市场前景

肉桂酸是重要的有机合成工业中间体, 广泛用于医药、

## Vanadium – Containing Catalysts in Ammoxidation and Oxidation of Substituted Methyl Aromatics

Lu Hanfeng, Chen Yinfei, Ge Zhonghua

(Chemistry Engineering Institute, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Three kinds of V – containing catalysts: pure VXOY catalysts, complex catalysts and supported catalysts are introduced. Their structure and catalyst properties are discussed. Common feature and differences in mechanism of oxidation and ammoxidation are analyzed.

**Keywords:** vanadium – containing catalysts, oxidation, ammoxidation, substituted methyl aromatics, aldehyde, nitriles

## Controlled Method of MI in Production of PS

Wang Wenqing, Zhu Yuzhong, Cao Huijun, Qiao Xiuying

(Qilu Petrochemical Corp. Ltd., Zibo, Shandong, 255411)

**Abstract:** Taking Qilu 40kt/a PS plant as an example, the controlled method of MI has been studied and discussed in the production of GPPS. In the meantime, relevant relations of quantity and quality have been summarized, offering feasible methods to adjust and control MI in the production as well as the development of new products.

**Keywords:** polystyrene, production, MI, product

## Standard of Design and Calculation for the Application of PVC – U Tubes System in Chemical Engineering

Cao Yang

(Xuzhou Design and Research Institute for Chemical Industry Jiangsu Northern Chlor – Alkali Group Co., Ltd. 221007)

**Abstract:** In this article the advantage of PVC – U tubes applied in chemical engineering has been introduced. The article also has pointed out the necessity for design and calculation of PVC – U tubes system. It has mainly described the influence of internal and external conditions such as medium, flow requirement, system operating pressure, operating temperature and environmental temperature to the system's design and calculation. Finally standards and attentions in design and calculation have been offered.

**Keywords:** PVC – U tube, tube system, design and calculation

## The Grains Vertical Movement Analysis of Producing Big Grain Urea Through Spray Granulation Process

He Hua, Ding Wenjie, Zhou Xiaoyie

(Mechanical Department, Ningxia University) (Yinchuan Fertilizer Plant)

**Abstract:** This paper mainly analyzes the vertical movement equation of urea grains and discusses the feasibility of producing big grain urea by using present urea granulators.

**Keywords:** big grain, stokes section, Allen section, Newton section

## Research on Quick Anti – Permeating Copper – Plating with Pyrophosphate

He Mier, Ma Fangquan

(Department of Chemistry, Kunming Teachers College

(Wuhan Automotive Polytechnic University)

**Abstract:** The newly developed technology of anti – permeating copper – plating with pyrophosphate has decreased the time of copper – plating from 1 – 2 hours to 15 – 20 minutes. This technology could densify the plating and decrease its hole rate.

**Keywords:** pyrophosphate, py additive, quick anti permeation, plating

## Study on the Technology of United Production of POCl<sub>3</sub> and SOCl<sub>2</sub>

Liu Fang, Shan Xiaojun, Fan Dahe, Cao Shuhong

(Yancheng Institute of Technology Jiangsu Yancheng 224003)

**Abstract:** By making use of intermittent process, POCl<sub>3</sub> and SOCl<sub>2</sub> were unitedly produced with POCl<sub>3</sub> and SOCl<sub>2</sub> as raw materials, with one – step conversion method. The reaction was finished in 7 – 8 hours by dripping POCl<sub>3</sub> into SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 45 – 65°C and maintaining the above temperature for 30 minutes, the fineness of POCl<sub>3</sub> and SOCl<sub>2</sub> can respectively reach 98.5% and 99.0%, and their direct production ratio all get to above 98%.

**Keywords:** POCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>, united production

## Determination of 4,4' – Bis(Chloromethyl) – Biphenyl and 4 – Chloromethyl – Biphenyl by High Performance Liquid Chromatography

Wu Qingsheng, Jiang Dongwen, Fu Yanping

(Technology Center Under Juhua Group, Quzhou Zhejiang 324004)

**Abstract:** A high performance liquid chromatography method has been developed determination of 4,4' – Bis(chloromethyl) Biphenyl by Biphenyl. The present assay utilizes a Shim – Pack C8 column and ultraviolet detection at 275nm. M – dichloro benzene is used as an internal standard in the procedure. The mobile phase consists of methanol water (75:25, v/v). The coefficient of variation is 0.13% for 4,4' – Bis(chloromethyl) – Biphenyl and 1.23% for 4 – Bis(chloromethyl) – Biphenyl is linear (r = 1.000) over 0.05 – 1.22μg range.

**Keywords:** high performance, liquid chromatography(HPLC), 4,4' – Bis(chloromethyl) – Biphenyl(4,4' – BCMBP, 4 – chloromethyl – Biphenyl(4 – CMBP), m – dichloro, Biphenyl