

Ru/Al₂O₃ 催化剂上双酚 A 加氢反应动力学研究

李志诚, 钱俊峰, 孙中华, 吴中, 陈群*

(常州大学石油化工学院, 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要:采用等体积浸渍法制备了 Ru/Al₂O₃ 催化剂, 在间歇式反应釜中研究了双酚 A 的加氢反应动力学。根据 Langmuir-Hinshelwood 反应机理建立了双酚 A 加氢反应的动力学模型, 并确定第一步加氢是决定反应速率的控制步骤。结果表明, 通过计算得到双酚 A 与中间体 4-(2-(4-羟基环己基)丙-2-基)苯酚的两步加氢反应所需活化能分别为 66.46 kJ/mol 和 68.07 kJ/mol, 动力学模型与实验数据之间存在良好的相关性。

关键词:双酚 A; 氢化双酚 A; 催化加氢; 内外扩散; 动力学

中图分类号: O643.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)08-0196-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.036

Reaction kinetics of bisphenol A hydrogenation over Ru/Al₂O₃ catalyst

LI Zhi-cheng, QIAN Jun-feng, SUN Zhong-hua, WU Zhong, CHEN Qun*

(Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Ru/Al₂O₃ catalyst is prepared through using the equivalent volumetric impregnation method, and the kinetics of bisphenol A hydrogenation over the catalyst is studied in a batch reactor. The kinetic model for bisphenol A hydrogenation reaction is established based on the Langmuir-Hinshelwood reaction mechanism, and the first hydrogenation step is identified as the rate-determining step. It is verified that the activation energies required for the hydrogenation of bisphenol A and 4-(2-(4-hydroxycyclohexyl) prop-2-phenol, the intermediate, are determined to be 66.46 kJ·mol⁻¹ and 68.07 kJ·mol⁻¹, respectively. There is a strong correlation between the kinetic model and experimental data.

Key words: bisphenol A; hydrogenated bisphenol A; catalytic hydrogenation; internal and external diffusion; kinetics

双酚 A (BPA) 是生产聚碳酸酯、环氧树脂和导热涂料的关键原料^[1], 广泛应用于化工、食品和制药行业。然而, 长期暴露于含有内分泌干扰物 BPA 的塑料容器中对生殖系统、神经系统、免疫功能和后代发育造成危害^[2-9]。由于 BPA 型环氧树脂和聚碳酸酯含有苯环结构, 导致其耐候性和透光性较差, 限制了在户外、高透光等特定环境的应用^[10-11]。氢化双酚 A (HBPA) 是一种脂肪族二元醇, 通过对 BPA 分子中 2 个苯环进行双键饱和反应得到。氢化过程提升了绝缘性、热稳定性和耐老化性能, 且所得到的氢化产品对人体健康无不良影响^[12-14]。HBPA 是某些不饱和聚酯树脂和环氧树脂制备中至关重要的原料, 可用于合成热稳定剂、阻燃剂、增塑剂、抗氧化剂等精细化工产品, 并广泛应用于涂料、沥青以及发光二极管封装材料等领域^[15-17]。目前, 利用 HBPA 来提升环氧树脂性能已成为环氧树脂领域中备受关注且具有广阔发展潜力的重

要途径。

BPA 催化加氢制备 HBPA 的难点是 BPA 结构中存在 2 个羟基, 在催化加氢的过程中, 由于位阻效应, 苯环加氢难度很大, 通常需要在高温高压下才能进行, 更为困难的是 HBPA 三种同分异构体的含量不易控制。Terada 等^[18] 在 210~260°C 和 9.2 MPa 压力下, 利用 Raney 镍、Urushibara 镍 A 和 Urushibara 镍 B 催化剂研究了 BPA 氢化产物异构体的构型和优选构象。Su 等^[11] 以异丙醇为介质, 在 180°C 和 6.9 MPa 压力下, 采用一维镍钨催化剂实现了对 BPA 的完全转化, 并使产品中反/反式异构体比值超过 75%。随着氢气压力升高和反应温度降低, 反/反式异构体比值略有增加。Hillion 等^[19] 使用过渡金属均相催化剂, 在 210°C 和 3 MPa 氢气条件下进行 4 h 的加水乙醇处理后得到质量分数为 99% 的 HBPA 产品。Takehiro 等^[20] 研究了负载 Ni 催化剂对 BPA 选择性加氢, 并发现与单羟基苯环相比, 含

收稿日期: 2023-12-29; 修回日期: 2024-06-05

作者简介: 李志诚 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为催化加氢, lizhicheng20212021@163.com; 陈群 (1963-), 男, 本科, 研究员, 研究方向为聚合物离子交换催化材料的合成及其结构、性能与应用研究, 通讯联系人, 13906123032@126.com。

有 2 个羟基芳香环的加氢更具挑战性;而碱土金属修饰催化剂可以显著提高活性并实现更高选择性^[21]。

笔者采用 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂来研究 BPA 间歇加氢反应,并提出了 Langmuir-Hinshelwood 模型来描述其动力学行为^[22-24]。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

纳米氧化铝(γ 相,纯度 99%)、水合三氯化钌,上海麦克林生化科技有限公司生产;BPA(纯度大于 99.0%),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;异丙醇,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的合成与表征

称取 2.50 g 的 RuCl₃·3H₂O 溶解于 10.6 mL 的去离子水,在烧杯中称取 17.58 g 烘干后的纳米氧化铝载体,接着用等体积浸渍法将上述溶液均匀地喷洒到载体表面,搅拌 2 h 使其浸渍均匀,在真空干燥箱中进行烘干后,将样品经粉碎机加工成粉末,将粉末在 200℃ 下煅烧 5 h,100℃ 下还原 1 h,得到 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂。

利用 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析,以表征样品的晶体学信息。利用 Micromeritics ASAP 2460 孔径分析仪测量催化剂的表面积,并采用 BET 方法从吸附分支确定孔径分布和孔体积。利用日本 Hitachi Regulus 8100 型场发射扫描电镜检测催化剂的表面形貌。

1.3 BPA 的加氢过程

高压反应釜中加入 55 mL 异丙醇、10.79 g 双酚 A 和 0.32 g 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂,利用氢气对高压反应釜进行严密性检验,并排除其中空气,连续进行 3 次置换。在真空度为 0.2 MPa、搅拌转速 100 r/min 条件下加热,在达到所需的反应温度后,提高搅拌转速并通过调整压力控制阀使釜内压力达到反应压力,并持续注入适量的氢气以保持所需的反应氢压。

1.4 产品分析

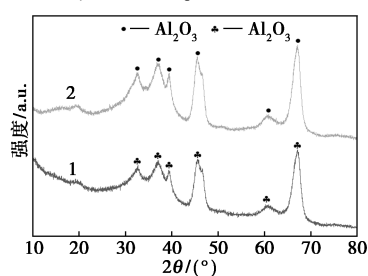
利用上海仪盟 Echrom GC A90 气相色谱仪分析产品的组成。分析方法采用面积归一法。分析条件:氢火焰离子检测器(FID);DB-1,30 m×0.32 mm×1 μ m 色谱柱;检测器温度为 250℃;柱温:初始 150℃,停留时间 2 min,以 5℃/min 的速率升至 270℃,停留时间 1 min,以 20℃/min 的速率升至 300℃,停留时间 8 min;载气为氮气,进样量为

1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

Al₂O₃ 载体和 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 2 θ 分别为 32.7、37.4、39.6、45.7、60.4° 和 67.2° 处观察到衍射峰,这些峰对应于 γ -Al₂O₃ 的特征峰,而未检测到 RuCl_x 的特征峰,表明活性组分高度分散于载体表面。BET 和 BJH 测试结果显示 Ru/Al₂O₃ 催化剂具有 156.52 m²/g 的比表面积、1.28 cm³/g 的孔容以及 26.72 nm 的平均孔径。



1—Al₂O₃ 载体;2—5% Ru/Al₂O₃ 催化剂

图 1 Al₂O₃ 载体和 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

5% Ru/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图如图 2 所示。

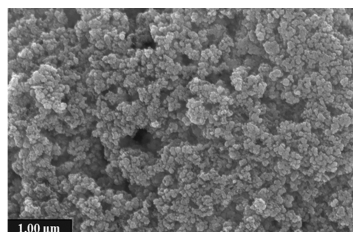
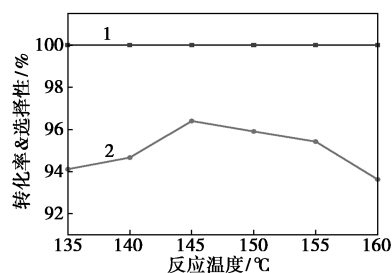


图 2 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图

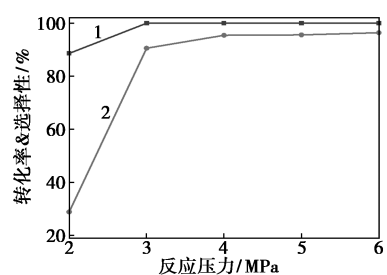
从图 2 中可以看出,5% Ru/Al₂O₃ 催化剂呈现规则球状颗粒且分布均匀。

2.2 催化加氢反应条件的优化

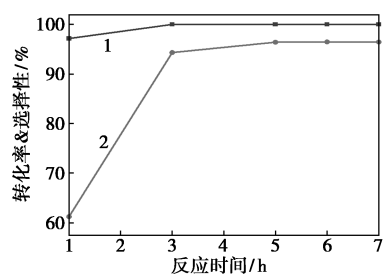
反应温度、反应压力、反应时间和催化剂质量分数对 5% Ru/Al₂O₃ 催化 BPA 加氢的影响如图 3 所示。



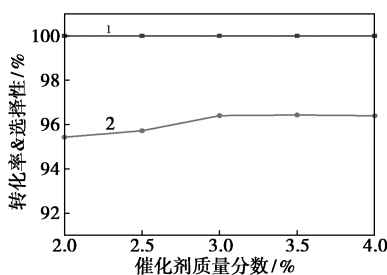
(a) 反应温度



(b) 反应压力



(c) 反应时间



(d) 催化剂用量

1—BPA 转化率;2—HBPA 选择性

图 3 反应温度、反应压力、反应时间和催化剂质量分数对 5% Ru/Al₂O₃ 催化 BPA 加氢的影响

注:异丙醇体积为 55 mL, BPA 质量为 10.79 g, 搅拌速率为 600 r/min。

从图 3(a)中可以看出,随着反应温度从 135℃ 升至 160℃,HBPA 的选择性呈现先增后降的趋势。较高温度有利于更多苯环达到所需活化能,但温度过高会导致 HBPA 脱羟基副产物生成,进而降低选择性。综合考虑,最佳反应温度为 145℃。从图 3(b)中可以看出,随着反应压力增加,BPA 转化率和 HBPA 选择性均提高,并最终趋于稳定。催化剂表面氢浓度及加氢反应过程受到反应釜内压力的影响,因此建议在 6 MPa 条件下进行实验。从图 3(c)中可以看出,在初期阶段 BPA 尚未完全转化,只有一个苯环被氢化;经过 5 h 的反应,所有苯环都被完全氢化;进一步延长反应时间后选择性基本保持不变。因此最佳反应时间为 5 h。从图 3(d)中可以看出,当催化剂质量分数从 2% 增加至 3% 时,HBPA 的选择性呈递增趋势;过低的用量对加氢反应效果不利,而超出一定范围则无法显著提高加氢效果。综合考

虑后确定最佳催化剂质量分数为 3%。

5% Ru/Al₂O₃ 催化剂的重复使用性如表 1 所示。从表 1 中可以看出,催化剂重复使用 5 次后,氢化双酚 A 选择性依旧保持在 95% 以上,表明该催化剂具有优异的稳定性。

表 1 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂加氢双酚 A 的重复使用实验

重复次数	BPA 转化率/%	HBPA 选择性/%
1	100	96.33
2	100	96.37
3	100	96.27
4	100	96.34
5	100	96.29

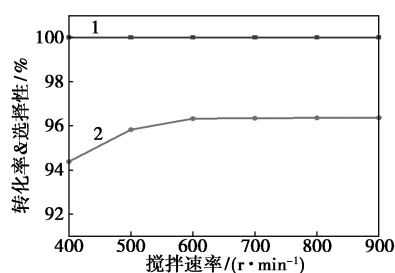
注:实验条件:异丙醇体积为 55 mL, BPA 质量为 10.79 g, 搅拌速率为 600 r/min, 反应温度为 145℃, 反应压力为 6 MPa, 反应时间为 5 h, 催化剂质量分数为 3%。

2.3 内外扩散影响的消除

非均相催化加氢是一个三相反应系统,其中包含外部和内部的传质过程,这些传质过程对反应速率产生影响^[25]。为了确定动力学参数,实验必须在无传质控制条件下进行^[26]。通过改变搅拌速率和催化剂粒度测试可消除传质限制,进而确定最小搅拌速率和最大粒径。

加氢实验所用的 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂的粒径约为 70 μm,无法进行催化剂粒度测试,所以采用 Mears 准则来验证现有粒径的催化剂中是否存在内部扩散的影响,当 $\Phi = r_{\text{obs}} L^2 / (D_e c_A^S) \leq 1/|n|$ 时,内扩散阻力影响可以忽略。双酚 A 催化加氢反应中,表观反应速率 r_{obs} 、催化剂粒径 L 、反应物在催化剂颗粒中有效扩散系数 D_e 和反应物在催化剂表面浓度 c_A^S 的数量级分别为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 、 10^{-3} 、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 、 10^{-1} ,改型 Thiele 模式 Φ 的数量级为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$,比 $1/|n|$ 小得多,因此,反应体系无内部传质的影响,属于动力学控制的反应体系。

由于 H₂ 在气相中具有高扩散率且在液体中溶解度较低,因此可以忽略 H₂ 的传质阻力。液相和液固传质阻力的程度取决于液相湍流水平,可通过调节搅拌速率来消除外扩散阻力。搅拌速率对加氢反应的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,当搅拌速率超过 600 r/min 时,BPA 的转化率和 HBPA 的选择性基本不变,说明在目前的动力学实验条件下不存在外扩散限制,因此,将搅拌速率设置为 600 r/min。



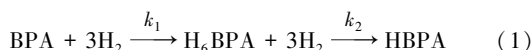
1—BPA 转化率; 2—HBPA 选择性

图 4 搅拌速率对加氢反应的影响

注: 异丙醇体积为 55 mL, BPA 质量为 10.79 g, 反应温度为 145℃, 反应压力为 6 MPa, 反应时间为 5 h, 催化剂质量分数为 3%。

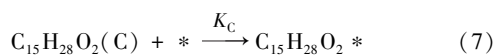
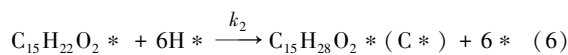
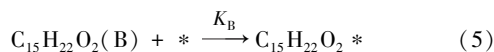
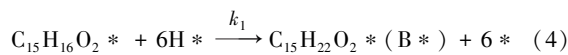
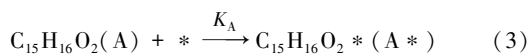
2.4 双酚 A 催化加氢反应动力学

采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型对 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂进行了 BPA 加氢反应的动力学研究。BPA 催化加氢是一个复杂的反应过程, 由于氢化反应通常为不可逆转的多步反应, 因此假设该过程符合以下所示的连续反应式:



其中: H₆BPA 代表 4-(2-(4-羟基环己基)丙-2-基)苯酚。

Langmuir-Hinshelwood 模型通常被用于全面地了解加氢反应的动力学行为, 并研究其反应机理。在本研究中, 基于以下假设考察了 BPA 的加氢动力学: ① H₂ 在催化剂表面离解可逆吸附, BPA、H₆BPA、HBPA 可逆吸附在催化剂表面; ② 有机物和 H₂ 的吸附位点都是等效的, 并且与覆盖范围无关; ③ 表面反应是决定速率的步骤。因此, 双酚 A 加氢的基本步骤可以用以下方程来描述。



在上述机理模型中, * 表示催化剂表面的吸附活性位, A*、B* 和 C* 表示吸附态的有机物, H* 表示解离吸附态的氢, K_A、K_B、K_C 和 K_{H₂} 分别为 BPA、H₆BPA、HBPA 和 H₂ 的吸附平衡常数, k₁ 和 k₂ 为 BPA 和 H₆BPA 的加氢步骤的速率常数。

由于有机物和 H₂ 在催化剂表面的吸附是准平衡的, 则:

$$K_{\text{A}}[\text{A}][*] = [\text{A} *] \quad (8)$$

$$K_{\text{H}_2}[\text{H}_2]^3[*]^6 = [\text{H} *]^6 \quad (9)$$

$$K_{\text{B}}[\text{B}][*] = [\text{B} *] \quad (10)$$

$$K_{\text{C}}[\text{C}][*] = [\text{C} *] \quad (11)$$

式中: [A]、[B] 和 [C] 表示液相中有机物的浓度; [H₂] 表示气相中 H₂ 的压力, 实际上, 液相中溶解的 H₂ 与气相的 H₂ 处于平衡状态, 因此可用气相中 H₂ 压力表示液相中溶解 H₂ 的浓度; [*] 表示催化剂表面吸附活性位的浓度; [A*]、[B*]、[C*] 和 [H*] 表示催化剂表面吸附态的有机物和 [H*] 的浓度。

忽略溶剂的吸附, 依据表面覆盖率之和为 1, 可得到如下表达式:

$$[\text{A} *] + [\text{B} *] + [\text{C} *] + [\text{H} *] + [*] = 1 \quad (12)$$

假设表面反应为速率控制步骤, 则上述机理模型中各反应路线的速率表达式为:

$$r_1 = k_1[\text{A} *][\text{H} *]^2 = (k_1 K_{\text{A}} K_{\text{H}_2} [\text{A}][\text{H}_2]^3) / (1 + K_{\text{A}}[\text{A}] + K_{\text{B}}[\text{B}] + K_{\text{C}}[\text{C}] + K_{\text{H}_2}^{1/6}[\text{H}_2]^{1/2})^7 \quad (13)$$

$$r_2 = k_2[\text{B} *][\text{H} *]^2 = (k_2 K_{\text{B}} K_{\text{H}_2} [\text{B}][\text{H}_2]^3) / (1 + K_{\text{A}}[\text{A}] + K_{\text{B}}[\text{B}] + K_{\text{C}}[\text{C}] + K_{\text{H}_2}^{1/6}[\text{H}_2]^{1/2})^7 \quad (14)$$

将速率表达式与各组分的质量平衡式结合:

$$r_{\text{A}} = -(1/\rho)(d[\text{A}]/dt) = r_1 \quad (15)$$

$$r_{\text{B}} = -(1/\rho)(d[\text{B}]/dt) = r_1 - r_2 \quad (16)$$

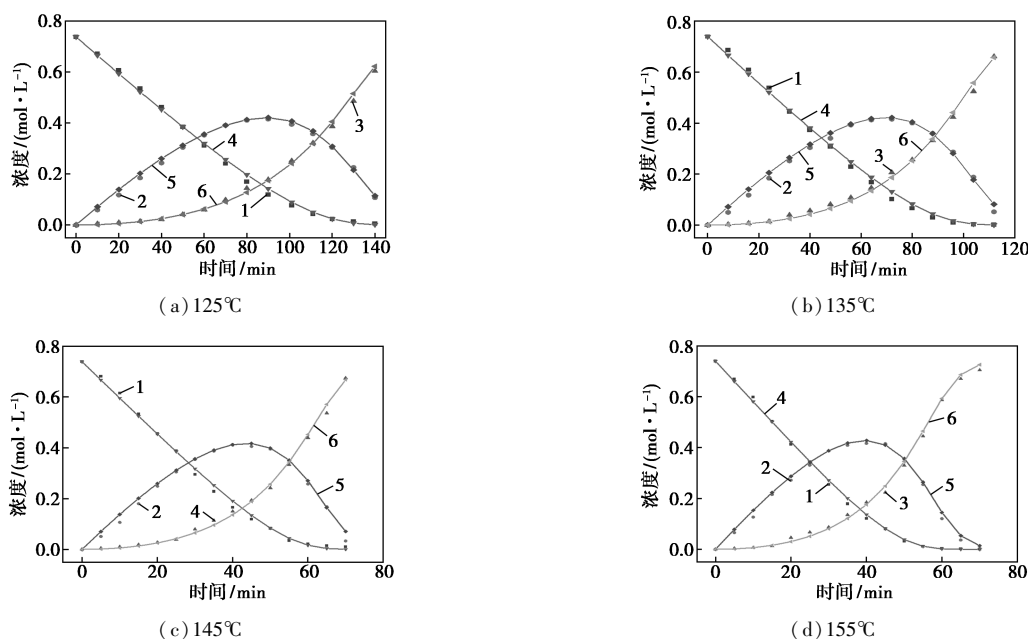
$$r_{\text{C}} = (1/\rho)(d[\text{C}]/dt) = r_2 \quad (17)$$

式中: ρ 为催化剂质量和液相体积的比率; r_A、r_B 和 r_C 分别为 BPA、H₆BPA 和 HBPA 的反应速率。

利用数据拟合软件 1stOpt 对不同温度下的实验数据进行优化, 使平方残差和 Q 最小, 从而得到模型参数的估计值。常微分方程算法为龙格-库塔-费尔博格法, 优化算法为通用全局优化算法。

在 125~155℃ 条件下, 得到了参数估计结果, 如图 5 所示。图中点表示实测值, 实线表示模型预测值。

从图 5 中可以看出, 模型的预测结果与实验测量值相符, 表现出良好的一致性。动力学模型计算参数包括吸附平衡常数、速率常数、残差平方和 (RSS) 以及方差和相关系数 (R²), 如表 2 所示。所得模型的拟合相关系数 R² 均超过 0.99, 表明所建立的动力学模型和参数估计结果具有高度可靠性, 并进一步验证了 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型在 BPA 加氢反应中的适用性。



1—BPA 实测值;2—H₆BPA 实测值;3—HBPA 实测值;4—BPA 预测值;5—H₆BPA 预测值;6—HBPA 预测值

图 5 不同温度下反应物与产物的浓度时间关系曲线的预测值与实测值对比

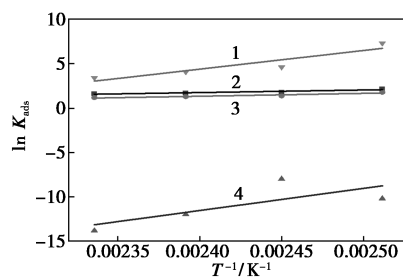
表 2 不同温度下吸附平衡常数 (K_A 、 K_B 、 K_C 和 K_{H_2}) 和反应速率常数 (k_1 和 k_2) 的估计值

$T/^\circ\text{C}$	$K_A/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$K_B/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$K_C/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	K_{H_2}/MPa^{-3}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	方差	RSS	R^2
125	8.71	5.97	3.75×10^{-5}	1511.74	164.36	82.76	0.014	0.008	0.998
135	5.94	3.98	3.43×10^{-4}	101.56	298.79	153.07	0.015	0.010	0.998
145	5.52	3.64	6.32×10^{-6}	59.27	512.11	276.11	0.015	0.009	0.995
155	5.10	3.30	1.01×10^{-6}	30.76	652.24	334.94	0.013	0.007	0.998

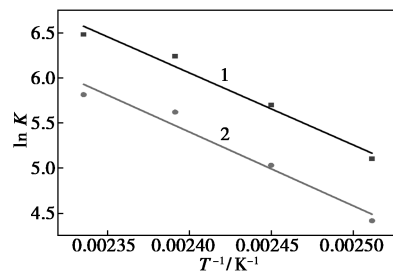
从表 2 中可以看出, BPA 的加氢速率常数高于 H₆BPA, 表明加氢反应的初始步骤对反应速率起决定性作用。在较低的反应温度下, 催化剂表面 H₂ 与有机物相比具有更高的吸附平衡常数, 表明有机物在催化剂表面上吸附能力较弱。随着反应体系温度升高, 无论是有机物还是 H₂ 在催化剂表面上的吸附平衡常数都减小了, 说明较高温度不利于物质在催化剂表面上的吸附。此外, 在提高反应体系温度时, BPA 和 H₆BPA 的加氢速率常数 k_1 和 k_2 均显著增加, 这与 Arrhenius 方程关于温度对反应速率影响的规律吻合。

吸附平衡常数 K 和速率常数 k 与温度的关系曲线如图 6 所示。

图 6(a) 展示了 BPA、H₆BPA、HBPA 和 H₂ 的吸附平衡常数 K 与温度之间的关系。通过对 $\ln K-T^{-1}$ 关系进行线性回归分析, 可以确定有机物和 H₂ 的吸附热, 所得结果如表 3 所示。此外, 图 6(b) 说明了 BPA 和 H₆BPA 的反应速率常数 k 与温度之间的



1—H₂; 2—BPA; 3—H₆BPA; 4—HBPA
(a) 吸附平衡常数 K 与温度的关系曲线



1—BPA; 2—H₆BPA
(b) 速率常数 k 与温度的关系曲线

图 6 吸附平衡常数 K 和速率常数 k 与温度的关系曲线

关系。利用 $\ln k - T^{-1}$ 关系的斜率和截距值,可以推导出 BPA 和 H₆BPA 加氢反应的活化能和指前因子数据,结果如表 4 所示。

表 3 BPA、H₆BPA、HBPA 和 H₂ 的吸附热数据

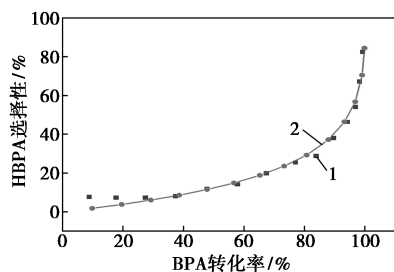
物质	BPA	H ₆ BPA	HBPA	H ₂
吸附热/(kJ·mol ⁻¹)	24.00± 7.21	26.68± 7.25	20.74± 12.59	174.59± 48.80

表 4 BPA 和 H₆BPA 加氢反应的活化能与指前因子

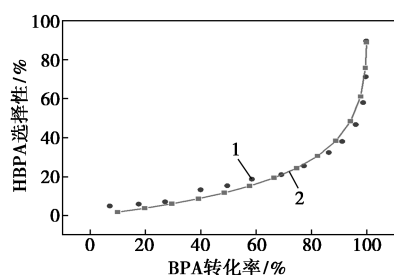
物质	E _a /(kJ·mol ⁻¹)	A/min ⁻¹
BPA	66.46±7.36	exp(25.24±2.14)
H ₆ BPA	68.07±9.21	exp(25.05±2.68)

从表 3 中可以看出, H₂ 吸附放热最大,而产物 HBPA 吸附放热相对较小,这一结果归因于不同物质在催化剂表面竞争性吸附性能的差异。由表 4 可知, BPA 加氢反应活化能小于 H₆BPA 加氢反应活化能,二者活化能相差大约 2 kJ/mol,升高温度能同时提高 2 种物质的加氢速率。

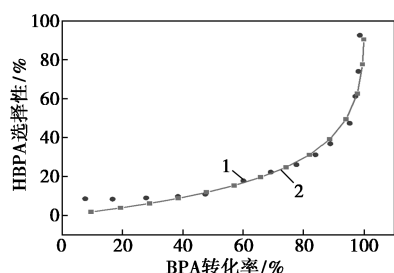
BPA 转化率和 HBPA 选择性的实际测量结果与模型预测结果之间的对比关系如图 7 所示。



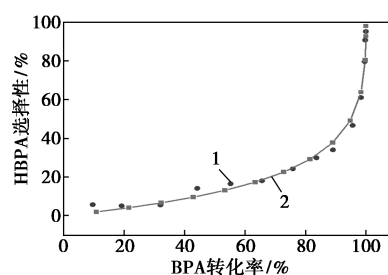
(a) 125°C



(b) 135°C



(c) 145°C



(d) 155°C

1—实验值;2—估计值

图 7 转化率-选择性关系

从图 7 中可以看出,建立的动力学模型成功地预测了 BPA 加氢过程中转化率-选择性相关关系,从而进一步证实建立的 BPA 催化加氢动力学模型是可靠的。

3 结论

采用等体积浸渍法制备了 5% Ru/Al₂O₃ 催化剂,并对其进行了 XRD、BET 和 SEM 表征。采用控制变量法优化了加氢工艺,得到最佳反应条件:反应温度为 145°C,反应压力为 6 MPa,反应时间为 5 h,催化剂质量分数为 3%。在优化条件下, BPA 的转化率达到 100%, HBPA 的选择性为 96.4%。催化剂经过 5 次重复利用后仍保持良好活性。通过 Mears 准则判断无内扩散影响,并通过增大搅拌转速消除外扩散影响。基于 Langmuir-Hinshelwood 反应机理建立了 BPA 催化加氢反应动力学模型,并计算出有机物和 H₂ 在催化剂表面的吸附热以及 BPA 和 H₆BPA 的活化能。该模型能够准确预测反应底物和产物随时间变化的浓度关系,并符合多相催化加氢体系。

参考文献

- [1] Mu X, Liu J, Yuan L, *et al.* The pigmentation interference of bisphenol f and bisphenol a [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266:115139.
- [2] Arce M M, Ortiz M C, Sanlloriente S. Hplc-dad and parafac for the determination of bisphenol-a and another four bisphenols migrating from bpa-free polycarbonate glasses [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 168:106413.
- [3] Guo J, Liu K, Yang J, *et al.* Prenatal exposure to bisphenol a and neonatal health outcomes: A systematic review [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 335:122295.
- [4] Kim J I, Lee Y A, Shin C H, *et al.* Association of bisphenol a, bisphenol f, and bisphenol s with adhd symptoms in children [J]. *Environment International*, 2022, 161:107093.
- [5] Liu J, Martin J W. Prolonged exposure to bisphenol a from single dermal contact events [J]. *Environmental Science & Technology*,

- 2017, 51(17):9940-9949.
- [6] Ma Y, Liu H, Wu J, *et al.* The adverse health effects of bisphenol a and related toxicity mechanisms [J]. *Environmental Research*, 2019, 176: 108575.
- [7] Rat P. Bisphenol a, bisphenol f, and bisphenol s; The bad and the ugly. Where is the good? [J]. *Life*, 2021, 11(4): 314.
- [8] Ullah A, Pirzada M, Jahan S, *et al.* Bisphenol a and its analogs bisphenol b, bisphenol f, and bisphenol s: Comparative in vitro and in vivo studies on the sperms and testicular tissues of rats [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 508-516.
- [9] Zhang L, Zhang J, Fan S, *et al.* A case-control study of urinary concentrations of bisphenol a, bisphenol f, and bisphenol s and the risk of papillary thyroid cancer [J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137162.
- [10] Su Y C, Wang C C, Chen C Y E. Preparing high ratio of trans/trans 2, 2-bis-(4-hydroxycyclohexyl) propane isomer by one-dimensional nickel-palladium catalyst [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical*, 2021, 129: 15-25.
- [11] He M, Urban M W, Bauer R S. Exudation processes in hydrogenated bisphenol-a-based epoxy coatings; Spectroscopic study [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49(2): 345-359.
- [12] Liao T C, Chuang J J, Chen C Y, *et al.* Hydrogenation method for preparing hydrogenated bisphenol-a having a higher trans/trans isomer ratio; US10611712 [P]. 2020-04-07.
- [13] Sun W, Zhang L, Liang Y, *et al.* Mechanically robust epoxy with electrical breakdown healing capability for power equipment insulation via dynamic networks [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 176: 105307.
- [14] Wei J, Ma S, Yue H, *et al.* Comparison of hydrogenated bisphenol a and bisphenol a epoxies; Curing behavior, thermal and mechanical properties, shape memory properties [J]. *Macromolecular Research*, 2018, 26(6): 529-538.
- [15] Wang X, Ma B, Chen S, *et al.* Properties of epoxy-resin binders and feasibility of their application in pavement mixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 295: 123531.
- [16] Lu W Y, Bhattacharjee S, Lai B X, *et al.* Hydrogenation of bisphenol a-type epoxy resin (be186) over vulcan xc72-supported rh and rh-pt catalysts in ethyl acetate-containing water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 16326-16337.
- [17] Morita Y, Sugino H. Non-catalytic anhydride curing of hydrogenated bisphenol-a glycidyl ether with 1,2,4-cyclohexanetricarboxylic anhydride and light emitting diode encapsulation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 100(2): 962-966.
- [18] Terada, Akira. The isomers of the hydrogenation products of bisphenol a. The separations and configurations of three isomers of 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl) propane and two of 2-(4-hydroxycyclohexyl)-2-(p-hydroxyphenyl) propane [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1966, 39(10): 2194-2201.
- [19] Gerard H, Christian L. Process for manufacturing dicyclohexanol propane by hydrogenation of diphenol propane; US4192960 [P]. 1980-03-11.
- [20] Kumar K V, Porkodi K, Rocha F. Langmuir-hinshelwood kinetics—A theoretical study [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(1): 82-84.
- [21] Korre S C, Klein M T, Quann R J. Polynuclear aromatic hydrocarbons hydrogenation. 1. Experimental reaction pathways and kinetics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(1): 101-117.
- [22] Schoenmaker-Stolk M C, Verwijs J W, Don J A, *et al.* The catalytic hydrogenation of benzene over supported metal catalysts; I. Gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium-on-silica [J]. *Applied Catalysis*, 1987, 29(1): 91-105.
- [23] Toppinen S, Salmi T, Rantakylä T K, *et al.* Liquid-phase hydrogenation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(6): 2101-2109.
- [24] Emig G. Heterogeneous reactions; Analysis, examples, and reactor design. Vol 1; Gas-solid and solid-solid reactions, vol. 2; Fluid-fluid-solid reactions [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1986, 58(8): 665-665.
- [25] He C, Li P, Cheng J, *et al.* A comprehensive study of deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate, and their mixtures over pd/zsm-5 catalyst; Mutual effects and kinetics [J]. 2010, 209(1): 365-376.
- [26] Mears D E. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1971, 10(4): 541-547. ■
-
- (上接第195页)
- [16] Xiao J, Pan Y, Zhang L, *et al.* High-Performance liquid chromatography determination and optimization of the extraction process for the total alkaloids from traditional herb *Stephania cepharantha* Hayata [J]. *Molecules*, 2019, 24(3): 388.
- [17] 费文玲, 秦兰, 陈庆庆, 等. 响应曲面法优化千金藤素环糊精微球制备工艺研究 [J]. *当代化工*, 2022, 51(8): 1845-1849.
- [18] Deng Y, Ju T, Xi J. Circulating polyphenols extraction system with high-voltage electrical discharge: Design and performance evaluation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15402-15410.
- [19] Deng Y, Ju T, Xi J. Optimization of continuous extraction of polyphenols from grape pomace by a pulsed electrical discharge system with a “needle-ring type” treatment chamber [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9342-9351.
- [20] Li Z, Fan Y, Xi J. Recent advances in high voltage electric discharge extraction of bioactive ingredients from plant materials [J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 246-260.
- [21] Qin D, Xiang B, Zhou X, *et al.* Microemulsion as solvent for naphthoquinones extraction from walnut (*Juglans mandshurica* Maxim) green husk using high voltage electrical discharge [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119983.
- [22] Boussetta N, Vorobiev E, Le L H, *et al.* Application of electrical treatments in alcoholic solvent for polyphenols extraction from grape seeds [J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2012, 46(1): 127-134. ■