

多孔全氟磺酸树脂催化合成双酚 F

蒲 杨, 朱 晔, 吴 中, 孙中华, 钱俊峰*, 何明阳

(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以氧化铝作制孔剂制备多孔全氟磺酸树脂,用于催化合成双酚 F(BPF),用 IEC 值、IR、TG、NH₃-TPD、BET、SEM 对其进行表征,考察苯酚甲醛摩尔比、反应温度、反应时间、催化剂用量、催化剂重复使用对合成 BPF 的影响,并探究加水量对调控异构比例的影响。结果表明,在苯酚甲醛摩尔比为 15:1、反应温度为 80℃、反应时间为 3 h、催化剂用量为苯酚甲醛总质量的 3%、加水量为苯酚质量的 50% 时,BPF 的收率可达 90.08%,3 个异构组成比例为 4,4'-BPF:2,4'-BPF:2,2'-BPF=37:53:10。

关键词:双酚 F;催化;多孔全氟磺酸树脂;异构体

中图分类号:TQ241

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0172-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.029

Synthesis of bisphenol F catalyzed by porous perfluorosulfonic acid resin

PU Yang, ZHU Ye, WU Zhong, SUN Zhong-hua, QIAN Jun-feng*, HE Ming-yang

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Porous perfluorosulfonic acid resin is prepared by using alumina as the pore-forming agent, and applied to the catalytic synthesis of bisphenol F (BPF). Porous perfluorosulfonic acid resin is characterized by means of IEC value, IR, TG, NH₃-TPD, BET, and SEM. The influences of the molar ratio of phenol to formaldehyde, reaction temperature, reaction time, catalyst dosage, and the reuse of the catalyst on the synthesis of BPF are investigated. In addition, the influence of the adding amount of water on regulating the isomers ratio is explored. The yield of BPF can reach 90.08%, and the proportions of 4,4'-BPF, 2,4'-BPF and 2,2'-BPF in the products are 37:53:10 when the molar ratio of phenol to formaldehyde is 15:1, reaction temperature is 80℃, reaction time is 3 h, the dosage of catalyst is 3% of the total mass of phenol and formaldehyde, and the adding amount of water is 50% of the mass of phenol.

Key words: bisphenol F (BPF); catalysis; porous perfluorinated resin; isomer

二羟基二苯基甲烷(双酚 F, BPF)作为一种重要的化工中间体,一般由 4,4'-、2,4'-、2,2'-双酚 F 3 种异构体组成。相较于双酚 A 连接两个苯酚的异丙基结构,BPF 的亚甲基具有更大的旋转性^[1],使得以 BPF 为原料合成的 BPF 型环氧树脂比双酚 A 型环氧树脂具有较低的黏度,较好的耐热性能以及优异的力学性能^[2],成为大型风电叶片的基体树脂的优选^[3-7]。

国外工业生产 BPF 主要采用磷酸催化法,产率高,催化剂可回收,但存在产生较多废水、腐蚀设备等问题。近年来国内诸多研究者陆续开发了非均相催化剂,如 SO₄/ZrO₂^[8]、磷钨酸固载型催化剂^[9-12]、阳离子交换树脂^[13]、Al 改性 MCM-41^[14]等,这些文献主要关注了 4,4'-异构体的选择性。李艳云等^[15]指出反应体系中水的含量对产物选择性有影响,尤其是抑制 2-羟基苯醇苯酚和苯酚的进一步反应。谈瑛等^[16]制备了 Zr-SBA-15 催化合成高选择性邻位异构体双酚 F,2,2'-异构选择性高达 30.1%,但

在提高邻位异构体比例的同时,必然带来 4,4'-异构体比例的减少。BPF 的 3 种异构体的组成比例对 BPF 环氧树脂的物理机械化学性能有较大影响。众多研究发现 4,4'-异构体含量高可使环氧树脂力学性能更好^[1,17],而提高 2,2'-和 2,4'-异构体的含量,可使树脂具有更低黏度、更好的韧性以及成膜性^[18]。工业用高纯度 BPF 的品质要求中 4,4'-、2,4'-、2,2'-异构体的组成为 33:50:16^[19]。

本文制备了多孔全氟磺酸树脂催化剂催化苯酚甲醛合成 BPF,考察了反应条件对 BPF 收率及异构体选择性的影响,并探讨了该催化剂的重复使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇(色谱纯)、苯酚、甲醛溶液(质量分数 37.%)、纳米 Al₂O₃、盐酸、氯化钠、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;酚酞试剂;全氟化树

收稿日期:2025-02-25;修回日期:2025-09-15

作者简介:蒲杨(2000-),女,硕士生,研究方向为工业催化,puyangcczu@163.com;钱俊峰(1980-),男,博士,教授,研究方向为精细石油化工及清洁化生产工艺、工业催化及化工分离,通讯联系人,qianjunfeng@cczu.edu.cn。

脂溶液,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水。

IS50 红外光谱仪(美国 ThermoFisher 公司), STA6000 同步热分析仪(美国 PerkinElmer 公司), AutoChem III 型全自动化学吸附仪、ASAP 2460 孔径分析仪(美国 Micromeritics 公司), Hitachi Regulus 8100 型场发射扫描电镜(日本日立公司), Agilent 1260 Infinity II 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司), PMK224ZH/E 电子天平(奥豪斯仪器有限公司)。

1.2 催化剂的制备

将不同质量(10.0、15.0 g)全氟化树脂溶液(质量分数 20%)分批加入水饱和状态的 10.0 g Al_2O_3 中,搅拌 12 h 至均匀。将上述溶液倒至带有凹槽的玻璃板中,置于密闭干燥箱中,在 70℃ 干燥 4 h 后,升温至 140℃ 下干燥 8 h,用质量分数为 10% 的盐酸溶液超声条件下多次洗涤至 Al_2O_3 洗净。最后用去离子水洗至中性,120℃ 下干燥至恒重,获得多孔全氟磺酸树脂(多孔全氟磺酸树脂-500、多孔全氟磺酸树脂-333)。

1.3 催化剂表征

利用红外光谱(IR)分析样品的官能团。利用同步热分析仪进行热重分析(TG),测试样品热稳定性。利用置换滴定法测定样品的离子交换容量(IEC)^[20]。利用全自动吸附仪进行 NH_3 程序升温吸附-脱附(NH_3 -TPD),测试样品的表面酸性和数量。利用孔径分析仪,用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积,用 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法计算孔容孔径。利用场发射扫描电镜(SEM)对催化剂的表面形貌进行表征。

1.4 BPF 合成

称取一定量的苯酚溶液和催化剂置于四口烧瓶中,在设定的温度下搅拌混合均匀,再缓慢滴加一定量的甲醛水溶液,控制 80℃ 恒温,回流反应。每隔一段时间取 0.03 g 左右样品,进行分析。反应结束后静置冷却至室温,抽滤分离回收催化剂。

1.5 产品分析

取样溶于甲醇,采用高效液相色谱仪分析,流动相 $V(\text{甲醇})/V(\text{水})=53/47$,流速 0.5 mL/min,紫外检测器检测波长 270 nm,色谱柱 XDB-C18, 25 cm×4.6 mm,进样量为 5 μL ,样品最大检测时间为 75 min。BPF 的定量分析采用标准品对照,外标法。BPF 的收率($Y, \%$)和 4,4'-,2,4'-,2,2'-异构体选择性($S, \%$)通过式(1)和式(2)计算:

$$Y = (n_a/n_0) \times 100\% \quad (1)$$

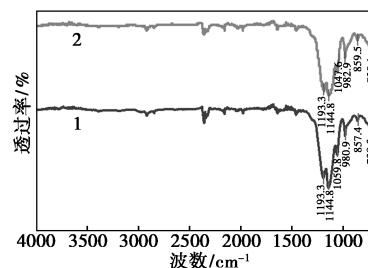
$$S = (n_x/n_a) \times 100\% \quad (2)$$

式中: n_a 为反应结束后所生成的 3 种异构体的总物质的量,mmol; n_0 为甲醛理论上完全转化后生成的 BPF 物质的量,mmol; n_x 为生成的某一种 BPF 异构体物质的量,mmol。

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

图 1 为全氟磺酸树脂和多孔全氟磺酸树脂的 IR 图,其中主要吸收峰在波数 1 140、1 193 cm^{-1} 左右,代表了 $-\text{CF}_2-$ 的特征吸收峰^[21-22]。波数为 1 050 cm^{-1} 左右的吸收峰为磺酸根($-\text{SO}_3-$)的伸缩振动吸收峰^[23-27],磺酸基团在酸催化反应中表现出优异的催化性能^[28],而苯酚甲醛缩合是典型的酸催化反应,磺酸根在催化苯酚甲醛合成 BPF 中起关键作用。而磺酸根的非对称伸缩振动吸收峰应该在 1 100~1 400 cm^{-1} 处,但被强烈的 $-\text{CF}_2-$ 的吸收峰覆盖^[21,23-24]。波数在 980 cm^{-1} 的吸收峰可能是侧链醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动结果^[23],也可能是 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{R})-\text{CF}_3$ 基团中 $\text{C}-\text{F}$ 的伸缩振动模式^[24]。波数在 858、738 cm^{-1} 有相对微弱的吸收峰,这是全氟磺酸树脂侧链 $\text{C}-\text{S}$ 键的伸缩振动吸收峰^[21]。红外分析表明所制备的催化剂本质依旧为全氟磺酸树脂。

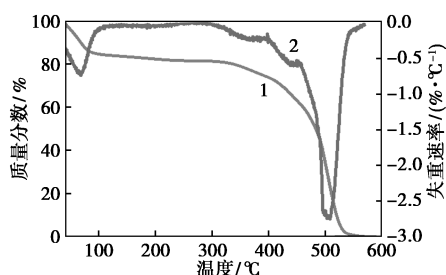


1—多孔全氟磺酸树脂;2—全氟磺酸树脂

图 1 不同全氟磺酸树脂的红外光谱图

图 2 为制备的多孔全氟磺酸树脂的 TG、DTG 曲线,热失重主要分为 4 个阶段:常温~100℃、100~275℃、275~400℃、400~550℃。常温~100℃,此过程催化剂有 15.45% 的热失重,主要是水分的脱除,可能是多孔全氟磺酸树脂在空气中易吸水;在 275~400℃,催化剂有 10.80% 的质量损失,主要是磺酸基团开始分解^[29-30],为多孔全氟磺酸树脂的第一个分解阶段;400~550℃,这一温度区间主要是聚合物碳链骨架的裂解过程^[31],催化剂的质量损失达到

73.75%。热重分析结果说明,该催化剂在催化反应温度区间热稳定性良好。



1—TG;2—DTG

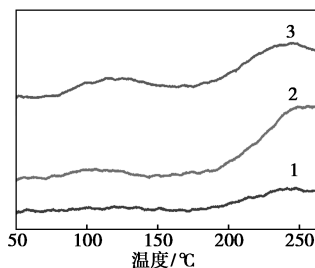
图 2 多孔全氟磺酸树脂的热失重分析图

采用置换滴定法滴定多孔全氟磺酸树脂的酸值,与无孔的全氟磺酸树脂相比,离子交换容量增加(表 1),孔的出现暴露了更多的催化活性中心,表现为 Al_2O_3 占比更多的多孔全氟磺酸树脂-500 具有更大的离子交换容量,有利于苯酚甲醛缩合反应的进行。

表 1 催化剂的离子交换容量

催化剂	离子交换容量/($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
全氟磺酸树脂	0.8584
多孔全氟磺酸树脂-333	0.9865
多孔全氟磺酸树脂-500	1.0129

用 NH_3 -TPD 测定催化剂酸强度,结果见图 3、表 2。催化剂在 113~119°C 出现弱酸性位吸收峰,232~236°C 出现中等酸性位点吸收峰。与图 2 相结合看,催化剂在 275°C 开始分解,无法判断催化剂在后续的吸收峰。从图 3 可以看出,多孔全氟磺酸树脂相比无孔的全氟磺酸树脂表现出更高的酸性,通过 Al_2O_3 造孔,具有更高的 NH_3 脱附温度峰面积,说明其酸性位点强度有所提高。多孔全氟磺酸树脂由于 Al_2O_3 的引入,形成了孔结构,使树脂表面原有的酸



1—全氟磺酸树脂;2—多孔全氟磺酸树脂-333;
3—多孔全氟磺酸树脂-500

图 3 不同全氟磺酸树脂的 NH_3 -TPD 图

表 2 催化剂的 NH_3 脱附量

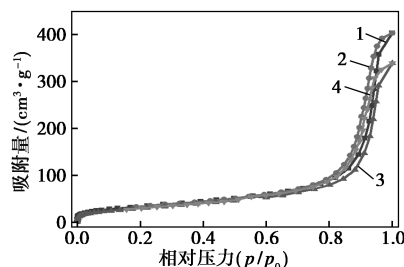
催化剂	NH_3 脱附量/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	
	116°C	234°C
全氟磺酸树脂	0.5898	0.8586
多孔全氟磺酸树脂-333	0.7510	0.8143
多孔全氟磺酸树脂-500	0.8862	0.8425

基团更加暴露,从而表现出更强的 NH_3 吸附,表现为 Al_2O_3 占比更多的多孔全氟磺酸树脂-500 具有更高的 NH_3 吸附量。催化剂酸量的不同也对催化剂的催化性能具有重要影响。

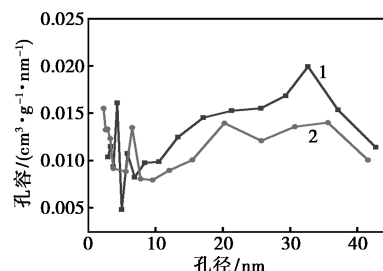
孔结构参数、 NH_3 吸附-脱附等温线和孔径分布见表 3、图 4。全氟磺酸树脂比表面积低于 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ ^[32],基本无孔结构, Al_2O_3 占比更多的多孔全氟磺酸树脂-500 具有更大的比表面积和孔径、孔径,暴露了更多的活性位点,增强其催化活性,影响

表 3 不同多孔全氟磺酸树脂的孔结构参数

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
多孔全氟磺酸树脂-333	92.24	0.53	22.76
多孔全氟磺酸树脂-500	107.66	0.63	23.20



1—吸附-多孔全氟磺酸树脂-500;2—脱附-多孔全氟磺酸树脂-500;3—吸附-多孔全氟磺酸树脂-333;
4—脱附-多孔全氟磺酸树脂-333
(a) 多孔全氟磺酸树脂的 NH_3 吸附-脱附等温线



1—多孔全氟磺酸树脂-500;2—多孔全氟磺酸树脂-333
(b) 多孔全氟磺酸树脂的孔径分布

图 4 多孔全氟磺酸树脂的 NH_3 吸附-脱附等温线和孔径分布

BPF 合成的收率,这与离子交换容量、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析结论一致。

利用 SEM 对不同全氟磺酸树脂的形貌进行表征,结果见图 5。全氟磺酸树脂基本无孔结构,多孔全氟磺酸树脂-500 相比多孔全氟磺酸树脂-333 具有更多的分布均一的孔结构,使其具有较大的比表面积,在反应中具有较高的催化活性,有利于苯酚甲醛缩合反应的进行。

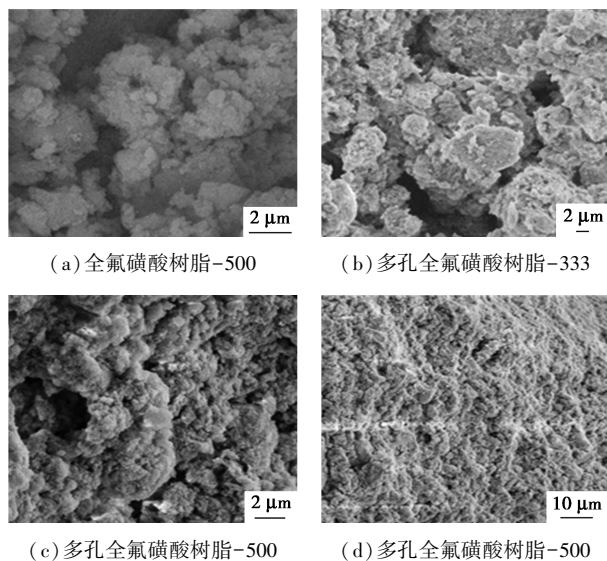


图 5 全氟磺酸树脂的 SEM 图

2.2 催化活性

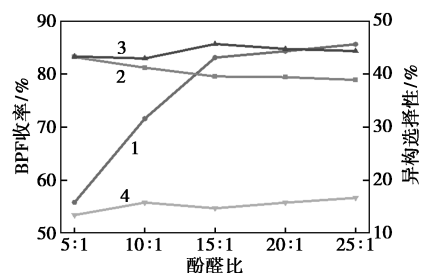
2.2.1 催化反应条件的影响

图 6(a) 所示的是酚醛摩尔比对合成 BPF 的影响。在反应温度 80°C 、反应时间为 3 h、催化剂用量为苯酚甲醛总质量的 3% 的条件下,当苯酚/甲醛摩尔比由 5:1 增加至 15:1 时,BPF 收率由 55.8% 增加至 83.1%,随着酚醛摩尔比继续增加至 25:1,收率从 83.1% 增加至 85.6%,收率增速放缓;4,4'-异构体的比例随着酚醛摩尔比的增加呈现下降趋势,2,2'-和 2,4'-异构体则略有上升。反应中若酚醛摩尔比太低,会进一步发生缩合反应,生成三酚、四酚、多酚等副产物,影响 BPF 的收率,增加后续产品分离提纯的难度;酚醛摩尔比太高,设备利用率低,苯酚回收量大,增加生产成本。

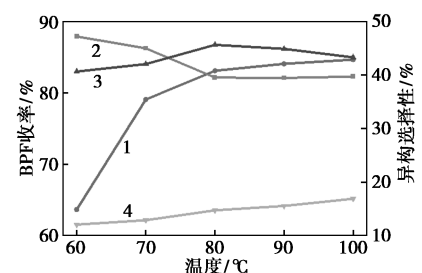
图 6(b) 是反应温度对合成 BPF 的影响。在酚醛摩尔比 15:1、反应时间为 3 h、催化剂用量为苯酚甲醛总质量的 3% 的条件下,当温度从 60°C 增加至 80°C ,BPF 收率从 63.6% 增加至 83.1%,4,4'-异构体的选择性呈现下降趋势,2,4'-和 2,2'-异构体选择性呈现上升趋势,这可能由动力学控制^[33]。当反应温度继续增加,收率从 83.1% 增加至 84.6%,

4,4'-异构体的选择性趋于平稳,2,2'-异构体选择性继续提升,而 2,4'-异构体则出现下降,温度的升高促进了 2,2'-异构体的生成,甚至可能促使 4,4'-、2,4'-异构体向 2,2'-异构体转变^[34]。

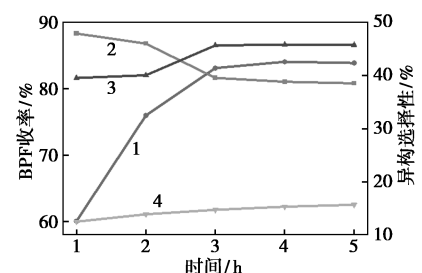
图 6(c) 是反应时长对合成 BPF 的影响。在酚醛摩尔比 15:1、反应温度为 80°C 、催化剂用量为苯酚甲醛总质量的 3% 的条件下,反应时间由 1 h 延长到 3 h 的过程中,BPF 收率呈现上升趋势,从 60.1% 增加至 83.1%,反应时间延长至 4 h,BPF 收率增加幅度不明显,而时间进一步延长至 5 h,BPF 收率呈



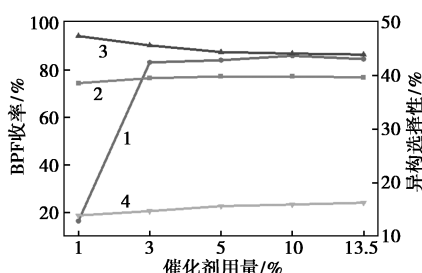
(a) 酚醛比的影响



(b) 反应温度的影响



(c) 反应时间的影响



(d) 催化剂用量的影响

1—BPF 收率;2—4,4'-BPF 选择性;3—2,4'-BPF 选择性;
4—2,2'-BPF 选择性

图 6 不同反应条件对催化合成 BPF 的影响

现下降趋势,原因可能是伴随着时间的延长,已生成的 BPF 和苯酚进一步发生反应,生成多聚物。反应时间 3 h 时,4,4'-异构体的选择性逐渐降低,2,4'-和 2,2'-异构体选择性则逐渐上升,3 h 后异构体的变化不明显。说明在反应早期,4,4'-异构体的生成速率较快,这可能是由于对位取代的 4,4'-异构体的空间位阻较小,中间体对羟基苯甲醇向产物的转化率远快于对邻羟基苯甲醇^[35],在反应初始阶段急速生成了 4,4'-异构体,但随着时间延长,邻羟基苯甲醇也完成了向产物的转化,表现为 2,4'-和 2,2'-异构体的选择性增大,4,4'-异构体选择性减小。

图 6(d) 是催化剂用量(催化剂质量与苯酚甲醛总质量之比)对合成 BPF 的影响。在酚醛摩尔比 15:1、反应温度为 80℃、反应时间为 3 h 的条件下,当催化剂用量从 1% 增加至 3%,BPF 收率显著增加,再增加催化剂用量,BPF 收率基本无变化,说明此时反应体系内催化活性位点数已接近饱和。由此可知,3% 的催化剂可足量提供反应体系所需的催化活性位点。

2.2.2 体系中水量对催化性能的影响

一般来说,极性溶剂对烷基化反应有促进作用,研究发现使用极性溶剂,可以改变生成的 BPF 的异构体比例,对收率也有很大影响。王琳^[19]发现使用一种或二种以上混合的极性非质子溶剂,可明显增大 4,4'-异构体的比例,也不同程度的影响着收率。考虑到通过溶剂的引入调节产品组成,会对后续工艺如产品的分离纯化等带来麻烦,增加能耗和生产成本,可以选择最普通的极性溶剂水,并且水与苯酚在温度大于 65℃ 时互溶。在酚醛比 15:1、反应温度为 80℃、反应时间为 3 h、催化剂用量为苯酚甲醛总质量的 3% 的条件下考察加水量(投入水的质量与苯酚质量之比)对催化性能的影响,结果见表 4。

表 4 不同加水量对合成 BPF 的影响

加水量/ %	反应 体系	收率/ %	异构体选择性/%		
			4,4'-BPF	2,4'-BPF	2,2'-BPF
0	不分层	83.13	39.57	45.67	14.76
12.5	不分层	84.84	39.37	48.03	12.60
25.0	不分层	88.49	38.47	50.08	11.45
50.0	水相	0.70	35.71	58.59	5.70
	油相	90.08	36.66	53.03	10.31
100.0	水相	1.12	36.53	58.17	5.30
	油相	90.10	36.57	53.25	10.18

从表 4 可知,随着加水量从 0% 到 50%,BPF 收率从 83.13% 增加至 90.08%,4,4'-异构体选择性从 39.57% 降至 36.66%,2,4'-异构体选择性从 45.67% 增加至 53.03%,2,2'-异构体选择性从 14.76% 降至 10.31%。当加水量继续增加至 100%,BPF 收率和异构选择性无明显变化。水的加入使 BPF 收率提高,可能归因于 BPF 异构体的羟基与水产生了氢键^[36],并且稀释了整个反应体系的浓度,使得各异构体的分散程度增加,有利于邻位异构体的产生,同时减少了缩聚的可能性。当加水量为 50% 和 100% 时,反应体系分层,3 个异构体在水中的溶解性是 2,4'-异构体>4,4'-异构体>2,2'-异构体,可能水的加入使得生成的 2,4'-异构体与水之间的相互作用力大于与苯酚的作用力,降低了苯酚和甲醛周围的 2,4'-异构体浓度,使得反应向生成 2,4'-异构体的方向进行,增大了 2,4'-异构体的选择性,降低了 2,2'-异构体的选择性。

2.2.3 催化剂的重复性使用

为了考察多孔全氟磺酸树脂在苯酚甲醛烷基化反应中的重复使用性,每次反应完,用水洗涤抽滤使用过的催化剂,置于 100℃ 的干燥箱中烘干。多孔全氟磺酸树脂的重复使用结果如表 5 所示。

表 5 多孔全氟磺酸树脂的重复利用性

催化剂 使用次数	收率/ %	异构体选择性/%		
		4,4'-BPF	2,4'-BPF	2,2'-BPF
1	90.08	36.66	53.03	10.31
2	90.03	36.47	52.82	10.71
3	90.90	36.55	52.75	10.70
4	90.93	36.88	52.37	10.75
5	91.08	36.43	52.83	10.74
6	90.13	36.57	52.67	10.76
7	90.84	36.37	53.03	10.60

从表 5 可知,多孔全氟磺酸树脂在酚醛比为 15:1、反应温度为 80℃、反应时间为 3 h、催化剂用量为苯酚甲醛总质量的 3%、加水量为苯酚质量的 50% 的条件下经过重复使用 7 次后,仍保持较高活性,BPF 收率基本维持在 90% 以上,表明催化剂具有较高的稳定性。

2.3 与其他催化剂比较

在各自最优条件下,对各催化剂的活性进行考察,比较 BPF 收率和 3 个异构体的选择性,结果见表 6。磷酸是工业化主流催化剂,催化合成的 BPF

收率为 90%, 4,4'-异构体选择性高达 55%; 有机酸草酸催化合成 BPF 收率也在 80.42%, 但存在着腐蚀设备、分离提纯困难、污染环境等传统问题; 非均相催化剂 SO_4/ZrO_2 ^[8] 和 PTA/BNT^[10] 催化合成 BPF, 收率高, 2,4'-异构体选择性低于 50%, 但 2,2'-异构体选择性都高于 15%, 在合成环氧树脂时不利于后续未反应的环氧基团与固化剂反应形成完备的网络结构^[17]。

表 6 不同催化剂催化合成 BPF 的效果

催化剂	收率/ %	异构体选择性/%		
		4,4'-BPF	2,4'-BPF	2,2'-BPF
多孔全氟磺酸树脂-500	90.08	36.66	53.03	10.31
多孔全氟磺酸树脂-333	88.32	36.50	53.13	10.38
磷酸 ^[37]	90.00	55.00	37.00	8.00
草酸	80.42	35.35	48.77	15.89
SO_4/ZrO_2 ^[8]	95.20	32.20	48.60	19.40
PTA/BNT ^[10]	95.00	31.00	47.00	22.00
全氟磺酸树脂	86.92	42.17	46.25	11.58

添加制孔剂制备多孔全氟磺酸树脂催化剂, 与无孔全氟磺酸树脂相比, 酸性位点的增加提高了原料的转化率, 从而提升了产品收率, 但孔的存在可能也会使反应过程中产生的中间体在孔中停留, 影响反应初始阶段 4,4'-异构体的生成, 使 4,4'-异构体的比例略有降低。相较于多孔全氟磺酸树脂-333, 多孔全氟磺酸树脂-500 具有更多的孔道、更大的比表面积和更多的酸性位点, 表现出更好的催化活性, 这与 NH_3 -TPD、孔结构分析结论一致。

3 结论

以 Al_2O_3 作制孔剂制备多孔全氟磺酸树脂, 并进行表征, 结果表明所制备的催化剂本质仍为全氟磺酸树脂, 但具有了介孔结构, 暴露了更多的催化活性中心, 进一步研究了其对以苯酚甲醛为原料合成 BPF 的催化作用。溶剂水的使用可提高产品的收率, 并降低 2,2'-异构体比例。在酚醛比为 15:1、反应温度为 80℃、反应时间为 3 h、催化剂用量为苯酚甲醛总质量的 3%、加水量为苯酚质量的 50% 的条件下, 可使 BPF 的收率达到 90.08%, 3 个异构组成比例为 4,4'-BPF:2,4'-BPF:2,2'-BPF=37:53:10。另外经过 7 次循环, 多孔全氟磺酸树脂的催化活性依旧可以很好地保持。多孔全氟磺酸树脂催化剂稳定性好, 是一种极具潜力的非均相催化剂, 可用于催

化苯酚甲醛合成 BPF, 为大型风电叶片基体树脂提供性能更好的原材料。

参考文献

- [1] 楼豪夫, 屈增禄, 李明, 等. 双酚 F 环氧树脂的合成[J]. 塑料工业, 1982, (5): 17-20.
- [2] 王雄伟. 双酚 F 环氧树脂工业化势在必行[J]. 中国石油和化工, 2004, (5): 59.
- [3] Wood D. Grand challenges in wind energy research[J]. Frontiers in Energy Research, 2020, 8: 624646.
- [4] Yeston J.A. multifaceted future for wind power[J]. Science, 2019, 366(6464): 440-442.
- [5] 秦海岩. 我国海上风电发展回顾与展望[J]. 海洋经济, 2022, 12(2): 50-58.
- [6] 王涛. 风力发电技术在新能源发电中的应用探析[J]. 电力设备管理, 2024, (18): 143-145.
- [7] 谈瑛, 廖红光, 罗晴. Al-SBA-15 催化合成双酚 F 的研究[J]. 广东化工, 2022, 49(21): 7-10, 37.
- [8] 吴献章. 两种介孔固体酸的制备及催化合成双酚 F 的性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [9] 牛晓珍. 凹凸棒土负载磷酸催化合成双酚 F 的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [10] 刘冉. 固载杂多酸催化剂的制备及其催化合成双酚 F 的性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [11] 陈梦旭, 徐文婧, 梁奇, 等. 磷酸改性短孔道 HPW/Zr-SBA-15 催化合成双酚 F[J]. 广东化工, 2019, 46(9): 33-36, 57.
- [12] 严家其, 谈瑛, 李勇飞, 等. 金属有机框架 MIL-100(Cr) 和 MIL-101(Cr) 负载磷酸催化合成双酚 F[J]. 化工学报, 2015, 66(2): 576-583.
- [13] 陈桂, 王庆, 李勇飞, 等. 改性阳离子交换树脂的制备、表征及催化合成双酚 F[J]. 离子交换与吸附, 2014, 30(5): 397-405.
- [14] 谢铭宇, 李若飞, 贾雪, 等. 嫁接 Al 改性 MCM-41 介孔分子筛催化合成双酚 F[J]. 应用化学, 2014, 31(2): 153-158.
- [15] 李艳云, 尹振晏, 卢金海. 双酚 F 的合成[J]. 石油化工高等学校学报, 2006, 19(3): 33-36.
- [16] 谈瑛, 李勇飞, 魏元峰, 等. Zr-SBA-15 催化苯酚甲醛高选择性合成邻位异构体双酚 F[J]. 化工学报, 2016, 67(5): 1900-1906.
- [17] 陈立新, 曹魏, 宋家乐, 等. 双酚 F 中同分异构体的比例对合成环氧化物性能的影响[J]. 材料工程, 2007, (S1): 184-187.
- [18] 刘跃进, 谈瑛, 李勇飞, 等. 一种高邻位异构体含量的双酚 F 的制备方法: CN 104130109B[P]. 2014-11-05.
- [19] 王琳. 合成双酚 F 的工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [20] 郎万中, 许振良, 石卫, 等. 氯碱用全氟离子交换膜 (PFEM) 污染与再生的研究[J]. 化学世界, 2006, (2): 65-68, 121.
- [21] Gruger A, Régis A, Schmatko T, et al. Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration: An IR and Raman study[J]. Vibrational Spectroscopy, 2001, 26(2): 215-225.

(下转第 183 页)

- degradation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2025, 13(2): 115725.
- [8] Zhu H Y, Yao J J, Zhang Z, *et al.* Sulfidised nanoscale zerovalent iron-modified pitaya peel-derived carbon for enrofloxacin degradation and swine wastewater treatment: Combination of electro-Fenton and bio-electro-Fenton process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128767.
- [9] Bai K Y, Hao J S, Yang Y X, *et al.* The effect of hydrothermal temperature on the properties of SBA-15 materials[J]. *Heliyon*, 2020, 6(8): e04645.
- [10] Xin S, Ma B, Liu G, *et al.* Enhanced heterogeneous photo-Fenton-like degradation of tetracycline over CuFeO₂/biochar catalyst through accelerating electron transfer under visible light[J]. *J Environ Manage*, 2021, 285: 112093.
- [11] Sun J W, Xia W W, Zheng Q, *et al.* Increased active sites on irregular morphological α -Fe₂O₃ nanorods for enhanced photoelectrochemical performance[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(21): 12339–12345.
- [12] Li Y C, Yan S R, Yang W M, *et al.* Effect of calcination temperature on structure and properties of Sn-Nb₂O₅/ α -Al₂O₃ catalyst for ethylene oxide hydration[J]. *Catal Lett*, 2008, 124(1): 85–90.
- [13] Chen L W, Ding D H, Liu C, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe₂O₄-GO composite coupled with peroxymonosulfate: A comparative study and mechanistic consideration[J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 273–284.
- [14] Cao P K, Quan X, Zhao K, *et al.* Selective electrochemical H₂O₂ generation and activation on a bifunctional catalyst for heterogeneous electro-Fenton catalysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121102.
- [15] Zhao H Y, Qian L, Guan X H, *et al.* Continuous bulk FeCuC aerogel with ultradispersed metal nanoparticles: An efficient 3D heterogeneous electro-Fenton cathode over a wide range of pH 3–9[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 5225–5233.
- [16] Lu Y, Qin X, Wang K X, *et al.* Accelerated Fe(II) regeneration on Fe-doped oxidized carbon nanotube enabling highly-efficient electro-Fenton process for pollutants removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124196.
- [17] Liu M Y, Feng Z Y, Luan X M, *et al.* Accelerated Fe²⁺ regeneration in an effective electro-Fenton process by boosting internal electron transfer to a nitrogen-conjugated Fe(III) complex[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(9): 6042–6051.
- [18] Li X F, Shen C S, Ma J Q, *et al.* The strong promoting effects of thin layer Al₂O₃ on FeCu Fenton-like components: Enhanced electron transfer[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 821: 153151.
- [19] Gao X Y, Zhang C Y, Wang Y Q, *et al.* Treatment of membrane concentrated landfill leachate by a heterogeneous electro-Fenton process with an iron-loaded needle coke cathode[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(5): 108287.
- [20] Zheng Y, Du X D, Song G, *et al.* Degradation of carbamazepine over MOFs derived FeMn@C bimetallic heterogeneous electro-Fenton catalyst[J]. *Chemosphere*, 2023, 312(2): 137353.
- [21] Gao P, Song Y, Hao M J, *et al.* An effective and magnetic Fe₂O₃-ZrO₂ catalyst for phenol degradation under neutral pH in the heterogeneous Fenton-like reaction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201: 238–243. ■
-
- (上接第 177 页)
- [22] 黎涛. 功能化聚合物复合结构在锂离子电池中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [23] Heitner-Wirguin C. Infra-red spectra of perfluorinated cation-exchanged membranes[J]. *Polymer*, 1979, 20(3): 371–374.
- [24] Liang Z, Chen W, Liu J, *et al.* FT-IR study of the microstructure of Nafion[®] membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 233(1): 39–44.
- [25] Ludvigsson M, Lindgren J, Tegenfeldt J. FT-IR study of water in cast Nafion films[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(14): 2267–2271.
- [26] Falk M. An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1980, 58(14): 1495–1501.
- [27] 牛立博, 薛宇恋, 张倩, 等. 全氟磺酸树脂改性 ZSM-5 催化剂用于环己烯水合研究[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2025, 45(1): 60–69.
- [28] 谈瑛, 廖红光, 罗晴. 磺酸功能化 SBA-15 催化合成双酚 F 的研究[J]. *山东化工*, 2022, 51(22): 62–65.
- [29] 李发达. 磺酸树脂催化单宁酸水解及醇解反应研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2017.
- [30] 商吉庆. 磺酸树脂催化制备聚甲氧基甲缩醛的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [31] 冯超. 增强型复合质子交换膜的制备与性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
- [32] 窦有伟. Aquivion 全氟磺酸树脂有机-无机复合固体酸催化剂的制备、表征和应用[D]. 昆明: 云南大学, 2018.
- [33] Wu X, Liu Y, Liu R, *et al.* Hydroxyalkylation of phenol to bisphenol F over heteropolyacid catalysts: The effect of catalyst acid strength on isomer distribution and kinetics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 481: 75–81.
- [34] Garade A C, Kshirsagar V S, Rode C V. Selective hydroxyalkylation of phenol to bisphenol F over dodecatungstophosphoric acid (DTP) impregnated on fumed silica[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 354(1): 176–182.
- [35] Zhao Y, Zhang X, Chen Y, *et al.* Application of in situ ATR-IR spectroscopy for the synthesis of bisphenol F: Optimization, mechanistic and kinetics studies[J]. 2023, 15(22): 2736–2744.
- [36] Wang H, Zhao Y P, Zhu Y J, *et al.* Spectral properties of bisphenol F based on quantum chemical calculations[J]. *Vacuum*, 2016, 128: 198–204.
- [37] 任蕊, 皇甫慧君, 杨金明, 等. 双酚 F 的合成方法及其应用研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(4): 780–784. ■