

活性炭负载磷钨酸催化聚酰胺 6 水解反应的研究

李桃桃, 刘畅, 陶磊, 肖茹*

(东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:以活性炭为载体, 磷钨酸(HPW)为活性组分, 通过浸渍法制备活性炭负载磷钨酸(HPW/C)催化剂, 研究其对聚酰胺 6(PA6)水解反应的影响。通过 FT-IR、XRD、BET、GCMS 和 UV 等对催化剂和水解产物进行表征分析。结果表明, 当 HPW 负载量小于 55% 时, 能均匀分散在活性炭的表面和孔隙; 固相剩余物为未完全分解的 PA6; 液相产物的主要成分为己内酰胺(CPL); HPW/C 催化 PA6 水解的优化条件为: HPW 负载量为 45%、催化剂质量分数为 10%、反应温度为 260°C、反应时间为 1 h, 此时, PA6 降解率和 CPL 产率可分别达 83% 与 56%。

关键词:聚酰胺 6; 水解反应; 活性炭负载磷钨酸; 己内酰胺

中图分类号: TQ323.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)06-0111-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.023

Study on hydrolysis of polyamide 6 over activated carbon supported phosphotungstic acid

LI Tao-tao, LIU Chang, TAO Lei, XIAO Ru*

(College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: HPW/C, an activated carbon supported phosphotungstic acid catalyst, is prepared by impregnation method with activated carbon as support and phosphotungstic acid (HPW) as active component. Its effects on the hydrolysis reaction of polyamide 6 (PA6) are also studied. The catalyst and hydrolysis products are characterized by test methods like FT-IR, XRD, BET, GCMS and UV. It is shown that HPW disperses highly on the surface and in the pores of activated carbon when the loading amount of HPW is lower than 55%; the solid phase residue contains incompletely decomposed PA6 and the main component of the liquid phase product is ϵ -caprolactam (CPL). The optimum conditions of hydrolysis reaction are proved as follows: the loading amount of HPW is 45%, the dosage of the catalyst is 10%, the reaction temperature and time are 260°C and 1 hour, respectively. Under optimum conditions, PA6 degradation rate and CPL yield can reach 83% and 56% respectively.

Key words: polyamide 6; hydrolysis reaction; activated carbon supported phosphotungstic acid; caprolactam

在化学回收处理聚酰胺 6(PA6)的方法中, 水解是相对绿色环保的一种方法, 但是水解反应所需的条件较为苛刻^[1], Goto 等^[2]研究发现 PA6 在 300°C 反应 1 h, 己内酰胺(CPL)最高产率为 85%; 詹世平等^[3]研究发现 PA6 在 370°C、25 MPa 水解 60 min, 得到 CPL 最大收率为 96%。通常加入酸性催化剂可缓和 PA6 水解的反应条件, 但硫酸、磷酸等常见无机液体酸不仅对设备腐蚀性较高, 后处理也较麻烦^[4-5]。磷钨酸(HPW)作为新型酸催化剂, 具有典型的 keggin 结构^[6], 在水溶液中能分离质子, 呈现很强的酸性^[7-8]。陈晋阳等^[9-10]研究发现, HPW 可显著提高 PA6 的水解效率, 但 HPW 存在比

表面积较低($<10 \text{ m}^2/\text{g}$)^[11]、高温容易结块变黑等不足, 直接影响催化水解效率, 而且不易回收。活性炭作为一种常见而又廉价的催化剂载体, 具有稳定性好、表面积大、孔隙丰富以及物理和化学双重吸附能力, 而且其表面有大量含氧基团易与其他组分结合^[12], 分离操作简单, 能够循环使用^[13]。

因此, 笔者以大比表面积的活性炭为载体制备活性炭负载磷钨酸(HPW/C)催化剂, 研究其对 PA6 水解反应的催化性能, 考察反应过程中 HPW 负载量、催化剂质量分数、反应温度和反应时间对降解率和 CPL 产率的影响以及 HPW/C 催化剂的重复使用性。

收稿日期: 2018-10-11; 修回日期: 2019-04-03

基金项目: 国家重点研发计划课题(2017YFB0309003)

作者简介: 李桃桃(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为聚酰胺 6 的水解, 919228171@qq.com; 肖茹(1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向为聚酰胺的功能化改性, 通讯联系人, xiaoru@dhu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

PA6 切片, MD2800 型, 广东新会美达锦纶股份有限公司生产; 磷钨酸 (HPW)、己内酰胺 (CPL), 化学纯, 上海麦克林生化科技有限公司生产; 活性炭, 福建鑫森炭业股份有限公司生产。

100 mL 小型反应釜, 天津研途实验仪器有限公司生产; D/max-2550 PCX 射线多晶衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司生产; Nicolet 8700 傅里叶红外光谱 (FT-IR), 美国热电公司生产; NT1LX-1 比表面及孔径分析仪 (BET), 美国康塔仪器公司生产; Prodigy 型电感耦合等离子体原子发射仪 (ICP), 美国 Leeman 公司生产; UV3600 紫外-可见近红外分光光度计 (UV-Vis), 日本岛津公司生产; QP2010Ultra 气相色谱质谱联用仪 (GCMS), 日本岛津公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

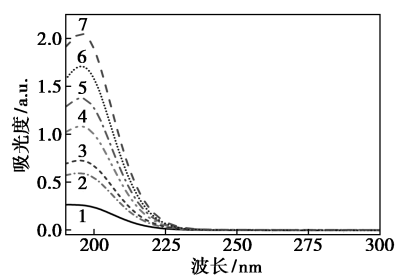
采用浸渍法制备活性炭负载磷钨酸 (HPW/C)^[14]。将 HPW 溶解在去离子水中, 再加入活性炭, 于 50℃ 磁力搅拌 6 h, 真空烘箱中 105℃ 烘干, 调节 HPW 和活性炭的质量比得到不同负载量的催化剂, 根据质量分数分别命名为 35% HPW/C、45% HPW/C、55% HPW/C。

1.2.2 水解反应

PA6 切片与水的质量比为 1:10, HPW/C 催化剂按照一定比例加入釜中, 在 N₂ 氛围中反应。反应结束后, 待温度降到 100℃ 以下时, 倒出全部反应物, 趁热过滤催化剂, 干燥后可直接用于下一次的循环水解反应中。液体彻底冷却后, 再次过滤, 得到固相剩余物和液相产物, 对固相剩余物进行烘干称量, 液相产物分析成分、检测浓度。PA6 在 260℃、无催化水解反应 1 h 命名为 260℃-0%-1 h, HPW/C 催化剂质量分数为 10% 时, 命名为 260℃-10%-1 h。

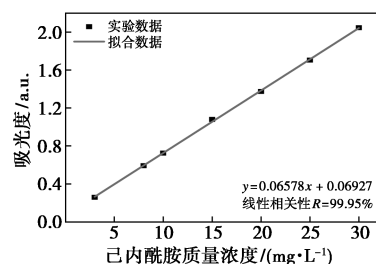
1.3 己内酰胺标准曲线拟合

CPL 在紫外光区域有吸收峰, 且质量浓度范围在 30 mg/L 以内时, 紫外分光光度计有较高的测量准确度。CPL 紫外区域全波长图和线性拟合曲线如图 1 所示, 由图 1 可以看出, 吸收峰的最高值在波长 195 nm 左右, 故选取 195 nm 处不同 CPL 质量浓度的吸光度值进行线性拟合, 得到 CPL 的拟合方程为 $y = 0.06578x + 0.06927$, 其线性相关性为 99.95%。



1—3 mg/L; 2—8 mg/L; 3—10 mg/L; 4—15 mg/L; 5—20 mg/L; 6—25 mg/L; 7—30 mg/L

(a) 全波长图



(b) 线性拟合曲线

图 1 CPL 的紫外区域全波长图和线性拟合曲线

1.4 水解评价参数

PA6 水解反应主要有 2 种产物: 固相剩余物和液相产物, 对应其水解效果可用降解率和 CPL 产率来评价, 其中, 降解率 (R_d) 为降解的 PA6 质量与初始加入 PA6 质量的比值:

$$R_d = [(m_{初} - m_{剩}) / m_{初}] \times 100\% \quad (1)$$

其中: $m_{初}$ 为反应前 PA6 切片的初始质量; $m_{剩}$ 为反应结束后的固体剩余质量。

CPL 产率 (Y_{CPL}) 是水解反应所获得 CPL 物质的量与理论物质的量的比值:

$$Y_{CPL} = (n_{CPL} / n_{初}) \times 100\% \quad (2)$$

其中: n_{CPL} 为液相产物中测得的 CPL 物质的量; $n_{初}$ 为加入的 PA6 切片与水的理论物质的量。

2 结果与讨论

2.1 HPW/C 催化剂的表征

活性炭和 HPW/C 催化剂的 X 射线衍射图、红外光谱图、氮气吸附-脱附曲线和孔容分布曲线如图 2 所示。由 BET 测试可得样品的比表面积和孔容, 由 ICP 测试可得到磷元素的质量分数, 结果如表 1 所示。

由图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, 当催化剂中 HPW 负载量为 35% 和 55% 时, XRD 图中几乎没有 HPW 的吸收峰, FT-IR 图中均为活性炭的峰, 说明当负载量低于 55% 时, HPW 在活性炭的表面没有呈堆积状态。由图 2(c)、图 2(d) 和表 1 可以看出, 活

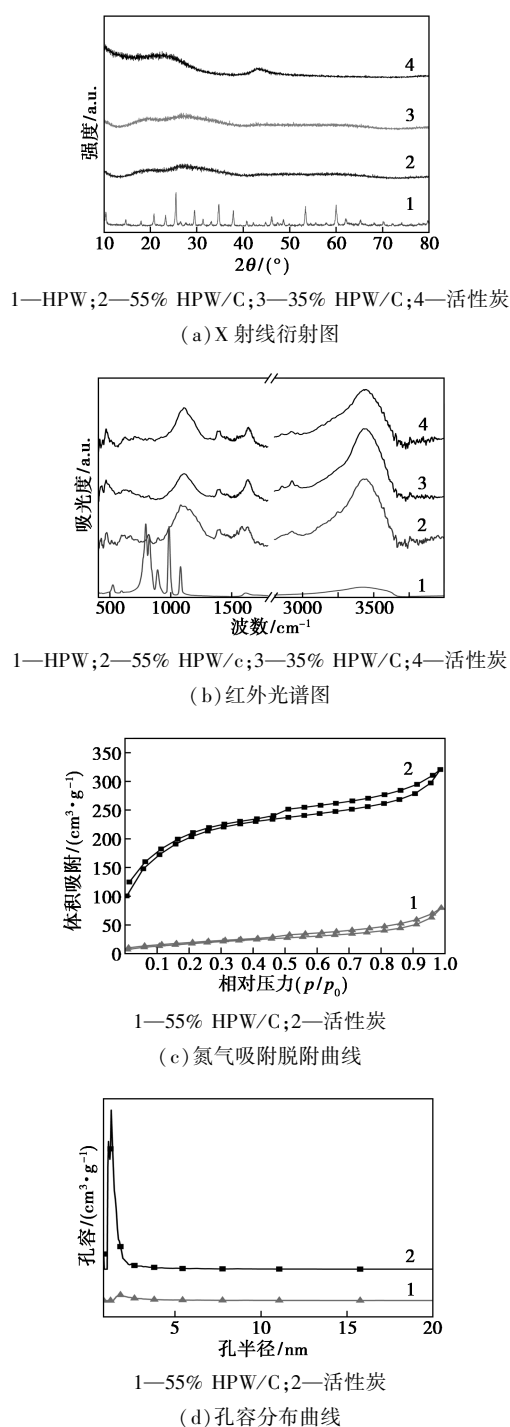


图2 HPW/C 催化剂结构的表征

表1 HPW/C 催化剂的结构性质和磷元素质量分数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	磷元素质量分数/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
活性炭	642.38	0.4731	0.05
55% HPW/C	80.70	0.1174	2.75

性炭负载 55% 的 HPW 后,其比表面积和孔容大幅下降且磷元素的质量分数升高,说明 HPW 不仅进

入了活性炭的孔隙,而且均匀地分散在活性炭表面。综合推断当负载量低于 55% 时,HPW 分散在活性炭的孔隙和表面,且没有呈现堆积状态。

2.2 PA6 水解产物分析

2.2.1 固相剩余物分析

PA6 水解前后固相剩余物的红外光谱图如图 3 所示。

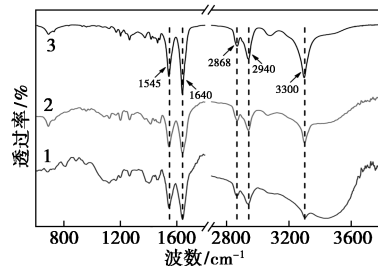


图3 PA6 水解前后固相剩余物的红外光谱图

由图 3 可以看出,水解后固相剩余物与 PA6 切片的 5 个主要峰位置一致^[15],其中 1545 cm^{-1} 为酰胺键的 N—H 弯曲振动峰和 C—N 的伸缩振动峰, 1640 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动峰, 2868 cm^{-1} 为 C—H 对称的伸缩振动峰, 2940 cm^{-1} 为 C—H 反对称的伸缩振动峰, 3300 cm^{-1} 为酰胺键 N—H 伸缩振动峰,由此推断水解后的固相剩余物为未完全分解的 PA6。此外,水解后固相剩余物的 C—H 和 N—H 峰强有一定的减弱,而烷烃的 C—H 峰强变化不大,说明水解反应使 PA6 的酰胺键发生大量断裂。另外, $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现了明显且较宽的吸收峰,说明该波数区域的吸收峰对氢键比较敏感,较宽的吸收峰属无氢键键合的自由 N—H 伸缩振动峰^[16],表明固相剩余物的氢键数目水解后下降。

2.2.2 液相产物分析

PA6 在 280°C 、45% HPW/C 催化水解 1 h 后的液相产物的气相色谱和质谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,液相产物的气相图中只有 1 个峰,通过质谱分析发现,其主要产物是己内酰胺(CPL)。

2.3 反应条件对 PA6 水解反应的影响

水解反应中可控的反应条件有 HPW 负载量、催化剂质量分数、反应温度和反应时间,采用控制变量法分别考察这 4 个反应条件对 PA6 水解反应的影响。

2.3.1 HPW 负载量的影响

在催化剂质量分数为 10%、反应温度为 260°C

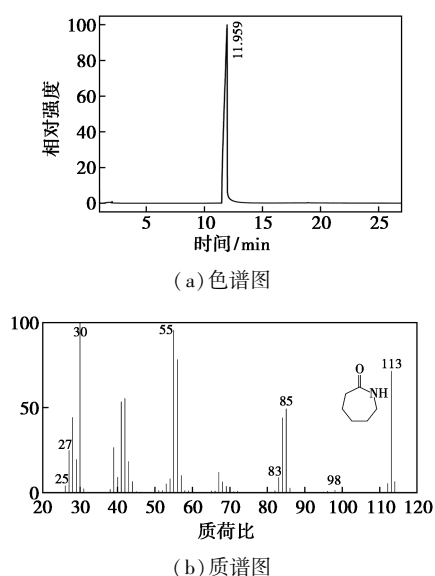


图 4 液相产物的气相色谱图与主要产物的质谱图和反应时间为 1 h 条件下,考察 HPW 负载量对 PA6 水解反应的影响,结果如表 2 所示。

表 2 HPW 负载量对 PA6 水解反应的影响

HPW 负载量/%	15	25	35	45	55	65
降解率/%	74	77	78	83	86	87
CPL 产率/%	42	47	50	56	57	59

由表 2 可以看出,随着 HPW 负载量的增加,PA6 降解率和 CPL 产率呈逐渐上升的趋势,当 HPW 负载量为 45% 时,PA6 降解率和 CPL 产率分别达到 83% 和 56%;负载量增加到 55% 时,CPL 产率增量较少,此时水解体系中催化活性的主要控制因素为催化剂的比表面积,增加 HPW 的负载量会减少其比表面积和孔容,同时降低催化反应的接触面积,降低催化活性;继续增加 HPW 负载量至 65% 时,CPL 产率继续上升是因为堆积在活性炭表面过量的 HPW 容易在反应中脱落游离到水中,从而提高催化活性。综合考虑,HPW 负载量应选择在 45%~50% 之间,这样既保证催化活性,又可减少活性炭上 HPW 的脱落。

2.3.2 催化剂质量分数的影响

在 HPW 负载量为 45%、反应温度为 260℃ 和反应时间为 1 h 的条件下,催化剂质量分数对 PA6 水解反应的影响如表 3 所示。

表 3 催化剂质量分数对 PA6 水解反应的影响

催化剂质量分数/%	5	10	15	20
降解率/%	71	83	89	90
CPL 产率/%	51	56	58	60

由表 3 可以看出,当催化剂质量分数由 5% 增加到 10% 时,降解率和 CPL 产率增幅分别为 12% 和 5%;催化剂质量分数继续增加到 15% 和 20% 时,提高效果并不明显。这是因为当催化剂质量分数小于 10% 时,增加催化剂质量分数可使其更充分的与 PA6 接触,提高反应效率;当催化剂质量分数为 10% 时,PA6 与催化剂质量分数达到平衡,此时继续增加催化剂质量分数,降解率和 CPL 产率会维持在一个较高水平,但并不能显著提升其水解效率。因此,从催化效率和节约成本的双重考虑,催化剂最佳质量分数为 10%。

2.3.3 反应温度的影响

在 HPW 负载量为 45%、催化剂质量分数为 10%、反应时间为 1 h 的条件下,反应温度对 PA6 水解反应的影响如表 4 所示。

表 4 反应温度对 PA6 水解反应的影响

反应温度/℃	250	260	270	280
降解率/%	59	83	96	99
CPL 产率/%	38	56	70	80

由表 4 可以看出,随着反应温度的升高,PA6 降解率和 CPL 产率越来越高,说明高温既可以加速分子链运动,也可以加速低聚物的进一步的断链,形成目标产物 CPL。当反应温度从 250℃ 增加到 260℃,降解率和 CPL 产率分别提高将近 24% 和 18%;再升温至 270℃,分别提高 13% 和 14%;升温到 280℃ 时,降解率和 CPL 产率仅提高 1% 和 10%。因此,控制反应温度为 260℃ 能更好地体现其他反应条件对水解的影响。

2.3.4 反应时间的影响

在 HPW 负载量为 45%、催化剂质量分数为 10%、反应温度为 260℃ 的条件下,反应时间对 PA6 水解反应的影响如表 5 所示。

表 5 反应时间对 PA6 水解反应的影响

反应时间/min	40	60	80	100	120
降解率/%	75	83	90	95	96
CPL 产率/%	42	56	60	70	77

由表 5 可以看出,反应时间从 40 min 延长到 120 min,PA6 降解率和 CPL 产率分别增加 20% 和 35% 左右,说明反应时间越长,降解率和 CPL 产率越高,水解的程度越完全。时间对水解反应的影响与温度类似,这是由于温度越高和反应时间越长,

PA6分子链活性越高,水中的 H^+ 能更充分地与酰胺键反应,使其发生断裂生成低聚物,并进一步促使低聚物断链,形成目标产物CPL。因此,分析PA6降解率和CPL产率的增速可以发现,反应时间为1h时其增速最快。

2.4 HPW/C 催化剂重复使用性

HPW/C作为非均相催化剂,重复使用能力也是对其评价的一个重要指标^[17]。HPW负载量为45%、催化剂质量分数为10%、反应温度为270℃和反应时间为1h的条件下,HPW/C催化剂重复使用后PA6降解率如表6所示。

表6 HPW/C作为PA6水解反应催化剂的重复使用性

循环次数	初次	1	2	3	4
降解率/%	96	94	90	86	80

从表6中可以看出,初次使用的催化剂降解率可以达到96%,循环使用2次后,虽然有小幅下降,降解率仍能达到90%,循环使用4次后,降解率维持在80%,仅略高于无催化水解的降解率。HPW/C催化能力的下降,主要的原因是催化剂HPW/C在高温水热体系中稳定性不够;负载在活性炭表面的HPW在水解时,有一定的流失;催化剂在循环使用中,负载的HPW逐渐消耗殆尽,导致水解时体系中的 H^+ 不足,不能使PA6的酰胺键更多的断裂。HPW/C循环使用实验说明,该催化剂具有一定的重复使用性,但随循环使用次数增加,催化效果递减。

3 结论

PA6水解体系中加入HPW/C可显著提高其降解率和CPL产率;当HPW负载量小于55%时,能高度分散在活性炭的表面和孔隙;PA6的水解产物主要有固相剩余物和液相产物2种,固相剩余物为未完全分解的PA6,液相产物的主要成分为己内酰胺。水解反应的影响因素中,温度对水解的影响最显著,其中PA6降解率和CPL产率增速最快的温度和时间分别为260℃和1h,最佳的HPW负载量为45%,催化剂质量分数为10%。HPW/C具有一定重复使用性,但催化效果随使用次数递减。

参考文献

[1] Wang W, Meng L, Huang Y. Hydrolytic degradation of monomer casting nylon in subcritical water[J]. *Polymer Degradation & Sta-*

bility, 2014, 110:312-317.

- [2] Iwaya T, Sasaki M, Goto M. Kinetic analysis for hydrothermal depolymerization of nylon 6[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91(9):1989-1995.
- [3] 詹世平,何友宝,王晓宁,等.亚超临界水技术在废旧尼龙6解聚中的应用[J]. *环境污染与防治*, 2008, 30(1):68-71.
- [4] Hocker S, Rhudy A K, Ginsburg G, et al. Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids[J]. *Polymer*, 2014, 55(20):5057-5064.
- [5] Shukla S R, Harad A M, Mahato D. Depolymerization of nylon 6 waste fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 100(1):186-190.
- [6] 于荟.负载型杂多酸催化剂的研究进展[J]. *广州化工*, 2010, 38(10):52-54.
- [7] 李谦定,张亮,徐海升.负载型磷钨钼杂多酸催化剂研究进展[J]. *石化技术与应用*, 2011, 29(2):179-185.
- [8] Chen J, Li Z, Jin L, et al. Catalytic hydrothermal depolymerization of nylon 6[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010, 12(4):321-325.
- [9] 金鹿江,陈晋阳,刘桂洋,等.尼龙6的催化水热解聚工艺与动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(5):65-68.
- [10] 陈晋阳,金鹿江,褚燕萍,等.杂多酸催化废尼龙6水解再资源化的研究[J]. *现代化工*, 2007, (s2):243-244.
- [11] Bajuk-Bogdanović D, Popa A, Uskoković-Marković S, et al. Vibrational study of interaction between 12-tungstophosphoric acid and microporous/mesoporous supports[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2017, 92:151-161.
- [12] Nakamura E. ChemInform Abstract: New acyl anion equivalent. a short route to the enol lactam intermediate in cytochalasin synthesis[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1981, 12(23):663-666.
- [13] 张太顺.活性炭负载磷钨酸催化蒎烯与苯乙烯阳离子共聚合研究[D].南宁:广西民族大学,2012.
- [14] Almohalla M, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, 7(9):1892-1901.
- [15] Vasanthan N, Salem D R. FT-IR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2015, 39(5):536-547.
- [16] Eren E, Guney M, Eren B, et al. Performance of layered birnessite-type manganese oxide in the thermal-catalytic degradation of polyamide 6[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2013, (132):370-378.
- [17] Wang W, Meng L, Yu J, et al. Enhanced hydrothermal conversion of caprolactam from waste monomer casting polyamide over H-Beta zeolite and its mechanism[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, (125):218-226. ■