

# DMF 回收工艺中钯碳催化剂的应用性能研究

赵瑞红,付文杰,徐明明,柴彤

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

**摘要:**采用挤压成型法对钯碳粉末催化剂进行成型,研究了反应温度、反应时间、催化剂用量等因素对成型钯碳催化剂催化分解甲酸活性的影响。结果表明:氧化铝与钯碳粉末催化剂以质量比 1.5:1 的比例混合,加入适量的水玻璃,制得成型钯碳催化剂。在反应温度为 153℃,反应时间为 3 h,催化剂质量分数为 3% 的优化条件下,成型钯碳催化剂催化甲酸分解率为 79.55%。多次重复使用,成型钯碳催化剂催化活性良好,机械强度高,具有工业使用价值。

**关键词:** *N,N*-二甲基甲酰胺;钯碳催化剂;甲酸分解;成型

**中图分类号:** TQ138.23

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)09-0110-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.026

## Application of carbon palladium catalyst in recycling process of DMF

ZHAO Rui-hong, FU Wen-jie, XU Ming-ming, CHAI Tong

(Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Palladium-carbon catalyst is prepared by extrusion moulding method. The effects of reaction temperature, reaction time, the amount of catalyst and other factors on the formic acid decomposition by the resulting palladium-carbon catalyst are studied. The results show that the molded palladium-carbon catalyst with high mechanical strength and good catalytic activity can be achieved when the ratio of the alumina and palladium carbon catalyst is 1.5:1 and an appropriate amount of sodium silicate is added. The formic acid decomposition rate can reach 79.55% under the following conditions: 153℃ of reaction temperature, 3 hours of reaction time and 3 wt% of the obtained catalyst. After being reuses for several times, the palladium carbon catalyst still exhibits good catalytic activity and high mechanical strength, which is promising for industrial application.

**Key words:** *N,N*-dimethyl formamide; carbon palladium catalyst; formic acid; decomposition forming

工业生产会产生大量含有 DMF 的工业废水,每年仅制革行业排放的含 DMF 废水约 1 亿 t<sup>[1-3]</sup>。但是 DMF 具有生物毒性,人体长期接触或吸入会阻碍造血机能并造成肝脏障碍<sup>[4]</sup>,同时还对水和大气环境造成污染。为了消除工业废水对环境的影响,降低生产成本,必须对工业废水中的 DMF 进行回收并循环利用。在 DMF 回收过程中会产生甲酸,甲酸的产生一方面影响了 DMF 的质量和回收率,另一方面排放含甲酸的废水也会对环境造成一定的污染<sup>[5-7]</sup>。目前对甲酸的废水的处理研究包括氧化法<sup>[8]</sup>、催化分解法<sup>[9,10]</sup>、生化处理法、电解法<sup>[11]</sup>、光催化分解法<sup>[12-13]</sup>等,其中催化分解法具有设备简单、操作方便、节约能源等优点,因而获得广泛关注。钯碳催化剂分解甲酸的活性不但与活性金属 Pd 含量有关,而且与载体有关<sup>[14-16]</sup>,也与甲酸分解反应条件有密切的关系<sup>[17-18]</sup>。

笔者结合 DMF 的五塔回收工艺实际,对脱酸脱氨塔塔釜的甲酸进行分解。采用了工业中钯碳粉末

催化剂,研究了钯碳粉末催化剂的成型方法,探究了成型催化剂加入量、反应温度、反应时间等因素对甲酸分解率的影响,并对成型钯碳催化剂的重复使用性能进行了初步探讨。

## 1 实验

### 1.1 试剂和设备

DMF,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂生产;甲酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;水玻璃,工业级,广州穗欣化工有限公司生产;氧化铝,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;钯碳粉末催化剂,国药集团化学试剂有限公司生产。

998-I-B 型电子调温加热套,天津泰斯特仪器有限公司生产;DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;HZF-A500 型电子天平,福州华志科学仪器有限公司生产;CS501 型超级恒温水浴锅,上海锦屏仪器有限公司生产;

769YP-15A型粉末压片机,天津市科器高新技术公司生产;SHB-III型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司生产;SX2-5-12型箱式电阻炉,天津泰斯特仪器有限公司生产。

## 1.2 实验方法

钨碳粉末催化剂的成型:用水玻璃、氧化铝作黏结剂,取一定量钨碳粉末催化剂与氧化铝混合,加入适量水玻璃(模数为3.1~3.4),压片成型得到底面半径为5 mm,高为5~15 mm的成型催化剂,在室温下晾干,将晾干的催化剂在氮气氛围中于220℃焙烧2 h,制得成型钨碳催化剂。

甲酸催化分解反应实验:在电加热套中进行甲酸催化分解反应,以甲酸的分解率评价催化剂的催化活性。具体操作为:称取100 g含甲酸质量分数为4%的DMF-甲酸溶液(模拟脱酸脱氨塔釜液),放入三口瓶中,并加入一定量的成型钨碳催化剂,在电加热套中加热沸腾回流2 h,然后将溶液过滤,取一定量的滤液,通过酸碱滴定法,用氢氧化钠标准溶液滴定分析滤液中的甲酸浓度。

## 1.3 催化剂的表征

利用X-射线谱对照JCPDS卡片对所制备的催化剂进行物相分析,判定催化剂的组成、尺寸大小等。X-射线粉末衍射(XRD)是在日本理学D/max-rB X-射线检测仪上进行,管电压为40 kV,管电流为100 mA,CuK $\alpha$ 辐射,石墨单色滤波,扫描速度为6°/min,扫描范围为10°~80°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铝对成型钨碳催化剂的影响

为了考察Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加入量对成型钨碳催化剂机械强度及催化活性的影响,根据Pd/C与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不同质量配比,加入适宜量模数为3.1~3.4的水玻璃,制备不同的成型钨碳催化剂。恒定成型钨碳催化剂质量分数为2%,在反应温度为153℃下沸腾回流2 h,结果如表1所示。

由表1可知,在不加入催化剂时,甲酸分解率约为4.65%,表明在DMF回收过程中,不加入催化剂,甲酸分解的量很少,难以满足消除甲酸的目的;加入成型的氧化铝时,甲酸的分解率与不加催化剂时相近,说明氧化铝对甲酸没有催化分解作用;随着氧化铝加入量的增加,成型钨碳催化剂的机械强度逐渐增强,当Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Pd/C质量比大于1:1时,成型钨碳催化剂在反应过程中保持良好的强度,且随着氧化铝加入量的增加,甲酸的分解率不断降低,结

合实际考虑,选用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Pd/C质量比为1.5:1。

表1 氧化铝对成型钨碳催化剂的影响

序号	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 与Pd/C质量比	机械强度	甲酸分解率/%
1	空白		4.65
2	0:1	易散	99.69
3	1:0	易散	4.95
4	0.5:1	易散	78.50
5	1:1	坚硬	61.06
6	1.5:1	坚硬	59.54
7	2:1	坚硬	49.16
8	2.5:1	坚硬	47.16
9	3:1	坚硬	46.15

### 2.2 反应温度对甲酸催化分解反应的影响

在其他实验条件相同的情况下,考察反应温度对甲酸-DMF溶液中甲酸的催化反应的影响,结果如图1所示。

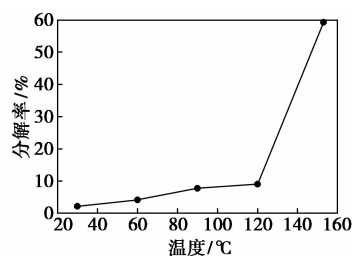


图1 反应温度对甲酸催化分解反应的影响

由图1可以看出,甲酸的分解率随着反应温度的增大而增大,当反应温度低于120℃时,甲酸分解率随反应温度的升高变化不大;当反应温度>120℃时,甲酸分解率急剧增加;当反应温度为153℃(沸腾回流),成型钨碳催化剂对甲酸的催化活性最好,甲酸分解率为59.54%,故最适宜反应温度为153℃。

### 2.3 反应时间对甲酸催化分解反应的影响

在反应温度为153℃,其他实验条件相同的情况下,考察反应时间对甲酸-DMF溶液中甲酸的催化反应的影响,结果如图2所示。

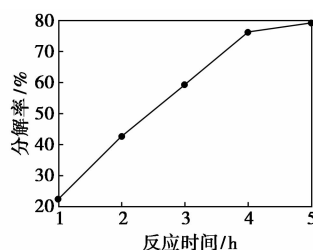


图2 反应时间对甲酸催化分解反应的影响

由图2可知,随着反应时间的延长,甲酸的分解

率逐渐增大,4 h 后速率开始减慢,反应时间的增加相应造成了能量消耗的增加与操作成本的增加。结合实际情况考虑,确定反应时间为 3 h,此时转化率为 59.27%,符合工业要求。

## 2.4 成型钨碳催化剂质量分数对甲酸分解反应的影响

在反应温度为 153℃,反应时间为 3 h 条件下,成型钨碳催化剂质量分数对甲酸-DMF 溶液中甲酸的催化反应的影响如图 3 所示。

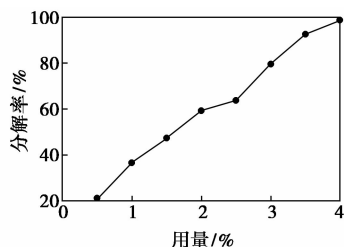


图 3 成型钨碳催化剂质量分数对甲酸的催化分解的影响

由图 3 可见,随着催化剂质量分数的增加,甲酸分解率逐渐增大,当成型钨碳催化剂质量分数为 4% 时,甲酸分解率为 98.66%,结合成本因素考虑,选择成型钨碳催化剂质量分数为 3% 时,甲酸分解率可达到 79.55%。

## 2.5 成型钨碳催化剂重复使用性能

在成型钨碳催化剂质量分数为 3%,反应温度为 153℃,反应时间为 3 h 条件下,成型钨碳催化剂重复使用次数对甲酸-DMF 溶液中甲酸的催化反应的影响如表 2 所示。

表 2 重复使用次数对甲酸的催化分解的影响

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
回收次数	1	2	3	4	5	6	7	8
甲酸分解率/%	78.40	76.62	79.00	80.48	75.04	76.55	76.27	78.69

由表 2 可以看出,成型钨碳催化剂经过 8 次重复使用后,甲酸分解率基本维持在 78% 左右,且成型钨碳催化剂仍保持较高的机械强度。说明成型钨碳催化剂重复使用性能良好。

## 2.6 催化剂的表征

反应前后成型钨碳催化剂 XRD 衍射图谱如图 5 所示。

由图 5 可以看出,反应前后 14、28、38°  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰以及 47、67° Pd 的衍射峰位置并没有发生改变,表明成型钨碳催化剂反应前后成分和结构没有发生变化。

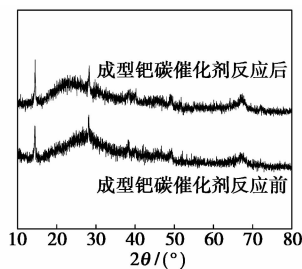


图 5 反应前后成型钨碳催化剂 XRD 衍射图谱

## 3 结论

钨碳催化剂的成型方法为:氧化铝与钨碳粉末催化剂以质量比 1.5:1 的比例混合,加入适量的模数为 3.1~3.4 的水玻璃,挤压成型,成型钨碳催化剂机械强度高,催化活性好。成型钨碳催化剂催化甲酸的优化条件为:催化剂质量分数为 3%,反应温度为 153℃(沸腾回流),反应时间为 3 h,此时对质量分数为 4% 的甲酸-DMF 溶液中甲酸的催化分解率为 79.55%。成型钨碳催化剂重复使用性研究表明:催化剂重复使用 8 次,对甲酸的催化分解率均维持在 78% 左右,催化剂重复性能良好。

## 参考文献

- [1] 应卫勇,房鼎业. 二甲基甲酰胺的生产[J]. 化工生产与技术, 1994(4):5-8.
- [2] 丁立,周荣琪,段占庭. 制药废液中回收乙腈与 DMF[J]. 精细化工,2000,17(3):140-142.
- [3] Liu Xingquan, Tang Yi, Dai Hansong, *et al.* Production and application of *N,N*-dimethyl formamide[J]. Chemical Technology, 2002, 10(1):46-49.
- [4] 李陆明,王明龙,孙晓楼,等. 二甲基甲酰胺作业工人肝肾损害和尿中甲基甲酰胺含量的关系[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2004,22(4):270-271.
- [5] 曲晶心,陈均志. 回收及处理合成革厂废水中 DMF 方法的研究进展[J]. 西部皮革(West Leather), 2009,31(21):34-38.
- [6] Zhao Shuyan. The green engineering of dimethylformamide recycling refining technology[J]. Chemical Process Design, 2008, 18(2):27-28.
- [7] 刘志国. DMF 废水资源化无害化处理研究[D]. 南京:南京工业大学,2005.
- [8] 方宗堂,王宏,葛伟,等. 多相催化湿式氧化法处理高浓度难降解有机废水的研究. 化工环保,2005,25(1):8-11.
- [9] Pisarev A, Miyasaka K, Tanabe T. Permeation of hydrogen through tantalum influence of surface effects[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003,317(2/3):195-203.
- [10] 张伟. 皮革废水回收 DMF 工艺中甲酸催化分解技术研究[D]. 河北:河北科技大学,2012.

