



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103801297 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201210463923. 1

(22) 申请日 2012. 11. 12

(71) 申请人 浙江钛合仪器有限公司

地址 310000 浙江省杭州市拱墅区苑中路
14号1号1幢105室

(72) 发明人 倪宇杰 黄建国

(51) Int. Cl.

B01J 23/755(2006. 01)

A62D 3/40(2007. 01)

C01B 13/02(2006. 01)

C01D 3/04(2006. 01)

A62D 101/49(2007. 01)

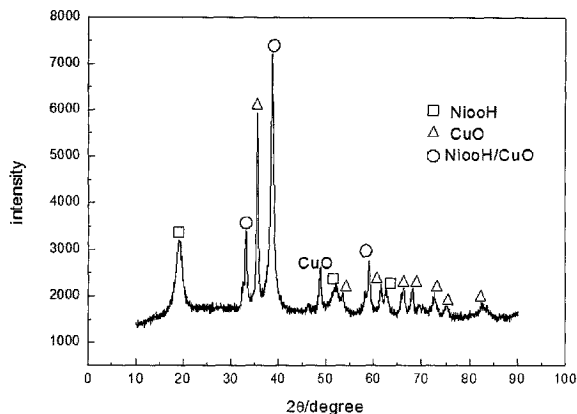
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种铜镍复合氧化物催化剂的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,包括如下步骤:1)将镍盐、铜盐与强碱按1:1:4.5的投料摩尔比混合后溶于水中制成混合水溶液;2)将混合水溶液在室温下搅拌6~10小时后得到前驱体溶液;3)将前驱体溶液升温至120℃~140℃条件下反应8~16小时获得反应液;4)反应结束后,将反应液自然冷却至室温;5)将反应液进行过滤获得过滤物;6)将过滤物清洗、干燥,得到铜镍复合氧化物催化剂。本发明制备的铜镍复合氧化物催化剂催化性能得到了大的提升,克服了单一结构催化活性弱的特点,同时所用原料价格低廉,生产制备工艺简单,具有成本低的优点;铜镍复合氧化物催化剂对次氯酸钠的催化分解性能优异,分解效率高、速度快,可将次氯酸钠分解为无害的氯化钠和氧气。



1. 一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:1) 将镍盐、铜盐与强碱按 1 : 1 : 4.5 的投料摩尔比混合后溶于水中制成混合水溶液;2) 将混合水溶液在室温下搅拌 6 ~ 10 小时后得到前驱体溶液;3) 将前驱体溶液升温至 120°C ~ 140°C 条件下反应 8 ~ 16 小时获得反应液;4) 反应结束后,将反应液自然冷却至室温;5) 将反应液进行过滤获得过滤物;6) 将过滤物清洗、干燥,得到铜镍复合氧化物催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 1) 中所述的镍盐为硝酸镍。

3. 根据权利要求 1 所述的一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 1) 中所述的铜盐为硝酸铜。

4. 根据权利要求 1 所述的一种铜镍与氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 1) 中所述的强碱为氢氧化钠。

5. 根据权利要求 1 所述的一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 2) 中所述的室温为 20°C ~ 25°C。

6. 根据权利要求 1 所述的一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 6) 中过滤物清洗采用水冲洗。

7. 根据权利要求 1 所述的一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,其特征在于,步骤 6) 中过滤物干燥温度为 100°C,干燥时间为 8 小时。

8. 根据权利要求 1 步骤所制得的铜镍复合氧化物催化剂的用途为:质量浓度为 4 ~ 10% 的次氯酸钠水溶液在所述的铜镍复合氧化物催化剂的催化作用下,在 50°C ~ 75°C 条件下反应 5 ~ 15 分钟使次氯酸钠分解为氯化钠和氧气;所述的铜镍复合氧化物催化剂的用量是待分解次氯酸钠溶液质量的 0.25 ~ 1.5%。

一种铜镍复合氧化物催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学催化剂,尤其是涉及一种铜镍复合氧化物催化剂的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 次氯酸钠 (NaClO) 是一种用途广泛的工业原料,由于其在酸性、弱碱性溶液中均具有较强的氧化性,常用作消毒剂、漂白剂;次氯酸钠溶液用于处理废水,可达到氧化分解污染物、漂白、杀菌消毒、脱臭的目的,但在处理过程中,常常由于次氯酸钠是不稳定的化合物,在温度较高或日光照射下容易发生光分解反应,易生成 NaClO_3 、 NaCl 、 HCl 等,大大降低了次氯酸钠强氧化性的利用率,同时在分解过程中产生的 HCl 气体对环境造成了很大的危害,如果使次氯酸钠分解时生成对环境友好的氧气又增强了其氧化性能,这将使这一问题得到良好的解决。

[0003] 次氯酸钠也是氯碱厂、冶金行业的有害副产物,需要进行无毒化处理。氯碱和冶金行业生产中尾气气体中含有大量的氯气,氯气作为有毒物质,需要在排放前进行必要的处理,目前常用的方法是用氢氧化钠溶液中和废气中的氯,中和的产物是次氯酸钠。然而生成的次氯酸钠往往因为浓度低、杂质含量高达不到回收利用的价值,所以生产中都将废液直接排放。次氯酸钠由于其不稳定性会生成对环境有毒有害的物质,同时过量的次氯酸钠在水溶液中会产生致癌物三氯甲烷,所以将其进行分解处理是工业生产的必须要求。次氯酸钠可发生的分解方式一般行遇酸分解、热分解、光分解和金属催化分解。而次氯酸钠遇酸会重新快速分解生成氯气。热分解和光分解分解速度慢,不能满足工业生产的需求,同时会产生对环境有害的 NaClO_3 。而催化分解可以使次氯酸钠分解为对环境友好的氯化钠和氧气,所以选择催化分解是处理次氯酸钠问题的最佳途径。金属氧化物对次氯酸钠有较好的催化效果,金属氧化物 (MeO) 的催化分解反应如下:



[0006] 贵金属催化剂虽然活性较高,但价格昂贵,成本高,难以在实际生产中应用。锰、铜、镍等金属的氧化物对次氯酸钠有加速分解的作用,是作为催化剂的理想选择。镍离子和铜离子与次氯酸钠会形成较好的络体,可以实现对次氯酸钠的催化分解。但是单独的铜和镍的氧化物对次氯酸钠的分解需要较高的温度,并且速度慢,效率低,限制了其应用。次氯酸钠的分解反应为一级动力反应,降低温度和浓度都能使 NaClO 的分解反应速度减慢。而实际生产中一般产生的是低温和低浓度的次氯酸钠,这要求催化剂具有低温、低浓度条件下实现快速分解特点。铜和镍的复合氧化物催化剂可以满足这一要求,并实现次氯酸钠的快速、高效分解。

[0007] 基于此,本发明提出了一种铜和镍的复合氧化物催化剂,这种催化剂具有优良的催化性能,可以在低温下使次氯酸钠达到快速、高效分解的效果。

发明内容

[0008] 本发明是为了降低和消除工业有害物质次氯酸钠对环境的危害,提供一种铜和镍的复合氧化物催化剂,这种催化剂可以使低浓度次氯酸钠在低温条件下快速高效的分解为氯化钠和氧气,达到环境保护的目的。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:一种铜镍氧化物催化剂的制备方法,包括如下步骤:1) 将镍盐、铜盐与强碱按 1 : 1 : 4.5 的投料摩尔比混合后溶于水中制成混合水溶液;2) 将混合水溶液在室温下搅拌 6 ~ 10 小时后得到前驱体溶液;3) 将前驱体溶液升温至 120°C ~ 140°C 条件下反应 8 ~ 16 小时获得反应液;4) 反应结束后,将反应液自然冷却至室温;5) 将反应液进行过滤获得过滤物;6) 将过滤物清洗、干燥,得到铜镍复合氧化物催化剂。

[0010] 作为优选,步骤 1) 中所述的镍盐为硝酸镍。

[0011] 作为优选,步骤 1) 中所述的铜盐为硝酸铜。

[0012] 作为优选,步骤 1) 中所述的强碱为氢氧化钠。

[0013] 作为优选,步骤 2) 中所述的室温为 20°C ~ 25°C。

[0014] 作为优选,步骤 6) 中过滤物清洗采用水冲洗。

[0015] 作为优选,步骤 6) 中过滤物干燥温度为 100°C,干燥时间为 8 小时。

[0016] 根据以上步骤所制得的铜镍复合氧化物催化剂的用途为:质量浓度为 4 ~ 10% 的次氯酸钠水溶液在所述的铜镍复合氧化物催化剂的催化作用下,在 50°C ~ 75°C 条件下反应 5 ~ 15 分钟使次氯酸钠分解为氯化钠和氧气;所述的铜镍复合氧化物催化剂的用量是待分解次氯酸钠溶液质量的 0.25 ~ 1.5%。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于(1) 本发明制备了铜镍复合氧化物催化剂,铜镍复合结构使催化性能得到了大的提升,克服了单一结构催化活性弱的特点,同时所用原料价格低廉,生产制备工艺简单,具有成本低的优点;(2) 本发明所述的铜镍复合氧化物催化剂对次氯酸钠的催化分解性能优异,分解效率高、速度快,将次氯酸钠分解为无害的氯化钠和氧气;可以使质量含量为 8% 的次氯酸钠溶液在 60°C 条件下,10 分钟内分解率达到 99% 以上,充分满足工业生产中处理次氯酸钠分解的需要。

附图说明

[0018] 图 1 是制备次氯酸钠分解铜镍复合催化剂的一种 X 射线衍射图谱 (XRD)。

[0019] 图 2 是不同温度下次氯酸钠分解率达到 99% 对应的时间关系图。

[0020] 图 3 是不同催化剂用量下次氯酸钠分解率达到 99% 对应的时间关系图。

具体实施方式

[0021] 下面以具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明,但本发明保护范围不限于此:

[0022] 实施例 1:

[0023] (1) 称取 2.91g (0.01mol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.42g (0.01mol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用 100ml 去离子水溶解,称取 1.8g (0.045mol) NaOH 用 100ml 去离子水溶解,将 NaOH 溶液加入到 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液中,室温下搅拌 8 小时,得到前驱体溶液。

[0024] (2) 将步骤(1)前驱体溶液加入到 250ml 水热反应釜中,在 130℃下水热反应 10 小时,升温速率为 10℃/min。

[0025] (3) 步骤(2)的反应完成后,待反应液自然冷后,将反应液过滤,产物用水清洗,清洗后将所得产物在干燥箱中 100℃条件下干燥 8 小时,得到黑色产物铜镍复合氧化物催化剂。

[0026] 实施例 2:

[0027] (1) 称取 2.91g(0.01mol)Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 2.42g(0.01mol)Cu(NO₃)₂·3H₂O 用 100ml 去离子水溶解,称取 1.8g(0.045mol)NaOH 用 100ml 去离子水溶解,将 NaOH 溶液加入到 Ni(NO₃)₃ 与 Cu(NO₃)₂ 的混合溶液中,室温下搅拌 8 小时,得到前驱体溶液。

[0028] (2) 将步骤(1)前驱体溶液加入到 250ml 水热反应釜中,在 120℃下水热反应 10 小时,升温速率为 10℃/min。

[0029] (3) 步骤(2)的反应完成后,待反应液自然冷后,将反应液过滤,产物用水清洗,清洗后将所得产物在干燥箱中 100℃条件下干燥 8 小时,得到黑色产物铜镍复合氧化物催化剂。

[0030] 实施例 3:

[0031] (1) 称取 2.91g(0.01mol)Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 2.42g(0.01mol)Cu(NO₃)₂·3H₂O 用 100ml 去离子水溶解,称取 1.8g(0.045mol)NaOH 用 100ml 去离子水溶解,将 NaOH 溶液加入到 Ni(NO₃)₃ 与 Cu(NO₃)₂ 的混合溶液中,室温下搅拌 8 小时,得到前驱体溶液。

[0032] (2) 将步骤(1)前驱体溶液加入到 250ml 水热反应釜中,在 140℃下水热反应 10 小时,升温速率为 10℃/min。

[0033] (3) 步骤(2)的反应完成后,待反应液自然冷后,将反应液过滤,产物用水清洗,清洗后将所得产物在干燥箱中 100℃条件下干燥 8 小时,得到黑色产物铜镍复合氧化物催化剂。

[0034] 实施例 4:

[0035] (1) 配置质量浓度为 8%次氯酸钠溶液 2000ml,量取 300ml 的 8%次氯酸钠溶液 6 份,将其分别放入 500ml 的烧杯中并置于恒温水浴中加热到温度为 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃;分别称取 1.5g 实施例 1 制得的铜镍复合氧化物催化剂加入到每个烧杯中,搅拌条件下反应至没有气泡生成时停止,记录下每个温度下的反应时间。

[0036] (2) 根据 GB 19106-2003 的方法分别测定反应后溶液中次氯酸钠的含量,计算分解率,所有反应液中次氯酸钠分解率都在 99%以上,催化分解温度与对应的分解时间关系如图 2 所示,结果表明在 50℃~75℃的催化温度范围内,铜镍复合氧化物催化剂对次氯酸钠的催化分解效率随着温度的升高而增大;对于浓度为 8%次氯酸钠溶液,在 50℃催化温度下,用待分解溶液 0.75%质量的铜镍复合氧化物催化剂,25 分钟时间可以使次氯酸钠的分解率达到 99%;在 70℃以上催化温度下,用待分解溶液 0.75%质量的铜镍复合氧化物催化剂,5 分钟时间可以使次氯酸钠的分解率达到 99%。

[0037] 实施例 5:

[0038] (1) 配置质量浓度为 8%次氯酸钠溶液 2000ml,量取 300ml 的 8%次氯酸钠溶液 6 份,将其分别放入 500ml 的烧杯中并置于恒温水浴中加热到温度为 70℃;分别称取 0.25g、0.5g、0.75g、1.0g、1.25g、1.5g 实施例 1 制得的铜镍复合氧化物催化剂加入到每个烧杯中,

搅拌条件下反应至没有气泡生成时停止,记录下每个催化剂用量下的反应时间。

[0039] (2) 根据 GB 19106-2003 的方法分别测定反应后溶液中次氯酸钠的含量,计算分解率,所有反应液中次氯酸钠分解率都在 99% 以上,催化剂的用量与所用时间的关系如图 3 所示,结果表明铜镍复合氧化物催化剂对次氯酸钠的催化分解效率随着用量的增加而增大;对于浓度为 8% 次氯酸钠溶液,在 70℃ 催化温度下,用待分解溶液 0.75% 质量的铜镍复合氧化物催化剂,5 分钟时间可以使次氯酸钠的分解率达到 99%;催化剂用量在大于 0.75% 时,分解速率增加有限,并趋近于平稳,考虑到实际应用需要和成本,以 0.75% 的催化剂用量为佳。

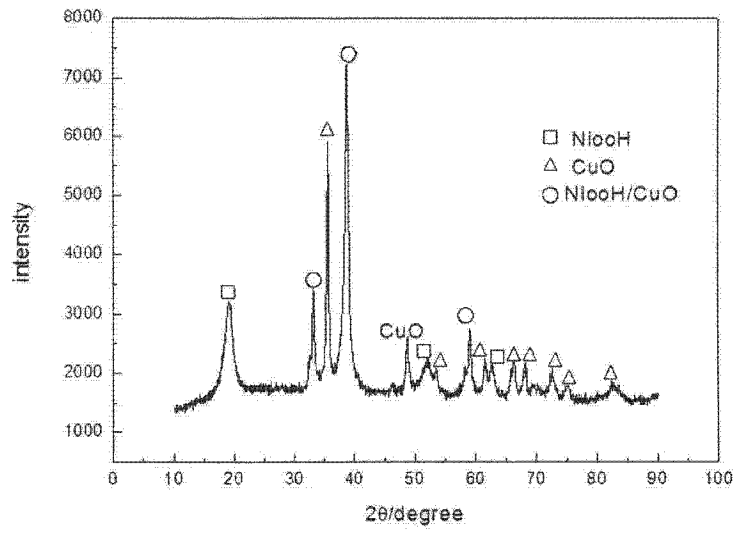


图 1

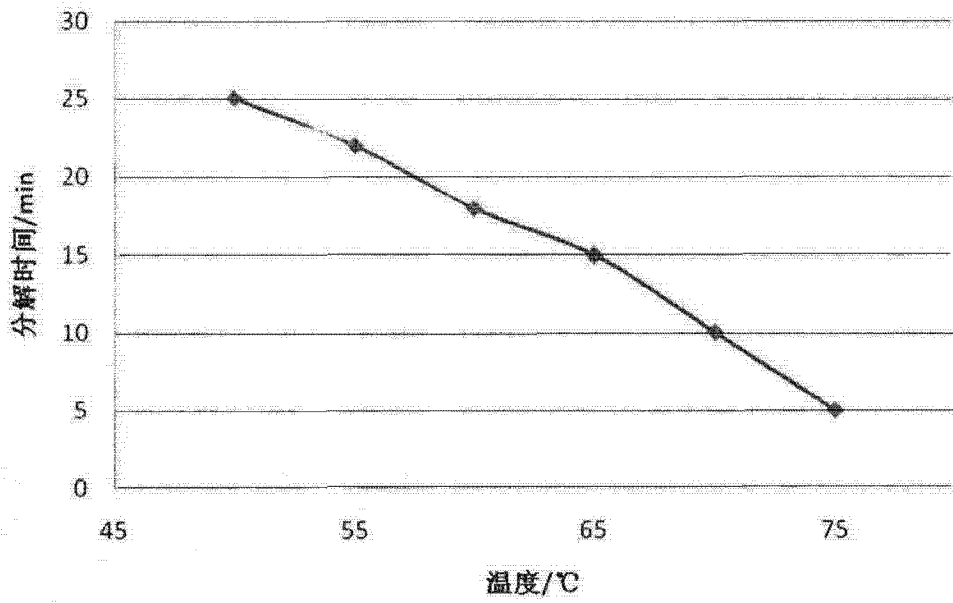


图 2

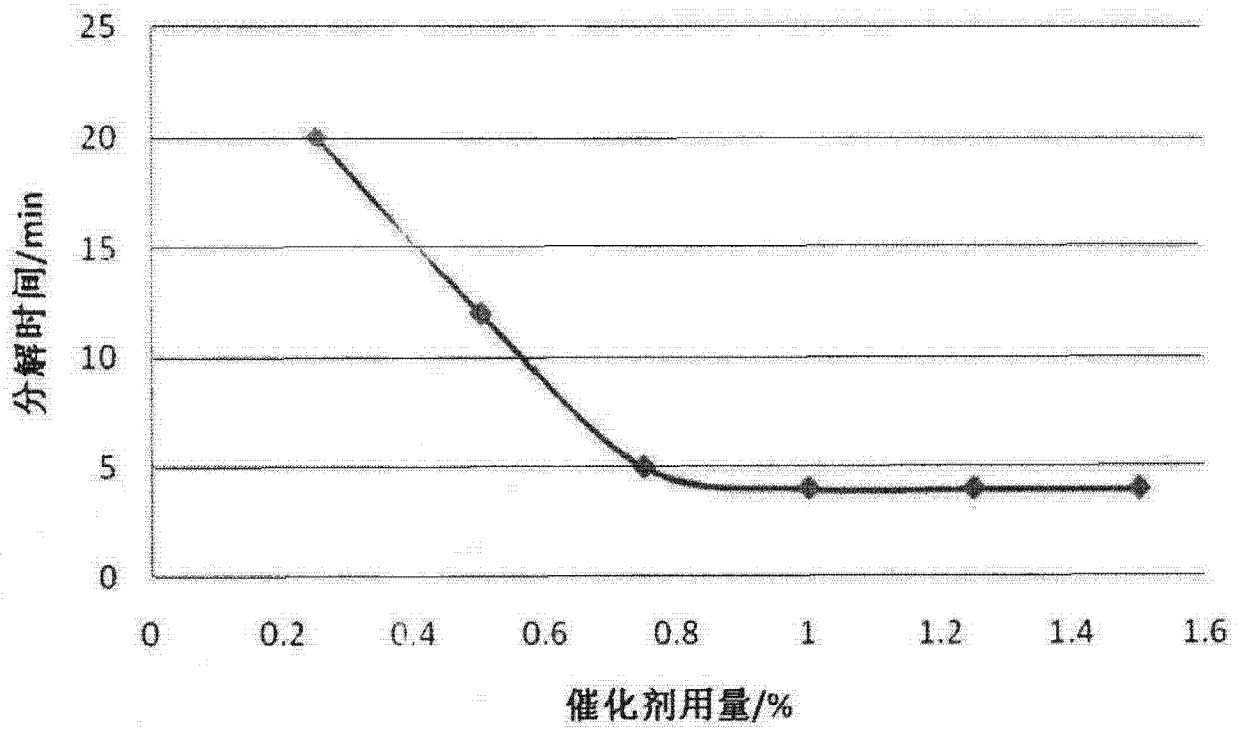


图 3