

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 3/26 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017038.0

[43] 公开日 2006年4月19日

[11] 公开号 CN 1760114A

[22] 申请日 2005.8.10

[21] 申请号 200510017038.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 唐 涛 姜治伟 宋荣君

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

聚烯烃催化裂解制备氢气和碳纳米管

[57] 摘要

本发明属于公开了一种以聚烯烃为原料制备氢气和碳纳米管的技术领域。其特征在于聚烯烃、镍催化剂和助催化剂按一定配比在密炼机或挤出机中熔融混合，通过将上述混合材料在 600 - 950℃ 的惰性气氛下裂解方法来制备氢气和碳纳米管。本发明中采用的原料是聚烯烃或回收聚烯烃，价格低廉，来源丰富，采用的镍催化剂和助催化剂易得，所使用的混合设备是聚合物材料的普通加工设备，裂解装置简单，常压操作，氢气产量大，含量高；得到的碳纳米管材料附加值大，应用广泛。本发明利用废旧聚烯烃塑料制备氢气和碳纳米管方法，不仅解决了“白色污染”和温室气体排放，而且也为燃料电池提供了廉价、储运安全方便的氢源。

1、一种聚烯烃催化裂解得到氢气和碳纳米管方法，其主要步骤为：

a) 聚烯烃、镍催化剂和助催化剂混合物的制备

按重量组成比，将 50—95%聚烯烃、0.5—45%镍催化剂和 4.5—40%助催化剂在熔融状态下混合得到聚烯烃混合物；

b) 氢气和碳纳米管的制备

将步骤 a) 制备的聚烯烃、镍催化剂和助催化剂混合物置于惰性气氛的密闭容器中，容器加热至 600—950℃，收集气体，聚合物分解完全后，冷却至室温，得到碳纳米管粗产品。

2、根据权利要求 1 所说的一种聚烯烃催化裂解得到氢气和碳纳米管方法，其特征在于：所述的聚烯烃，包括聚丙烯、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、聚乙烯、聚苯乙烯以及它们（包括它们的废旧回收材料）任意比组成的混合物。

3、根据权利要求 1 或 2 所说的一种聚烯烃催化裂解得到氢气和碳纳米管方法，其特征在于：所述的镍催化剂包括镍、氧化镍、氧化亚镍、氢氧化镍、碳酸镍，以及负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、活性炭上的镍和氧化镍，还包括它们任意比组成的混合物，其中镍含量在 10%—70%，粒径在 30 纳米—50 微米。

4、根据 1-3 任意一个权利要求所说的一种聚烯烃催化裂解得到氢气和碳纳米管方法，其特征在于：所述的助催化剂包括质子型或铵交换的蒙脱土、分子筛，还包括它们任意比组成的混合物，粒径在 10—50 微米。

5、根据 1-4 任意一个所说的权利要求一种聚烯烃催化裂解得到氢气和碳纳米管方法，其特征在于：所述的熔融状态下混合是由密炼机或挤出机在聚合物的熔融温度下混合实现。

聚烯烃催化裂解制备氢气和碳纳米管

技术领域

本发明属于聚烯烃催化裂解制备氢气和碳纳米管的技术领域，具体地讲，本发明涉及利用聚烯烃在镍催化剂和助催化剂的催化作用下，通过惰性气氛下高温分解制备氢气和碳纳米管的方法。

技术背景

近年来随着能源消耗的增加和能源供应的危机日益加重，石油价格不断攀升。与能源供应危机相伴而行的是全球环境的日益恶化，人类通过燃烧化石燃料，已经把数十亿吨的有毒污染物倾倒在大气层中。矿物燃料燃烧时排放的二氧化硫、一氧化碳、二氧化碳、烟尘、四苯并芘、氮氧化物、放射性飘尘等大量的有害物质导致大气污染、酸雨和温室效应的加剧。近年来，随着我国机动车保有量的迅速增长，使得汽车尾气成为大中城市主要的大气污染源。石油的延伸产品塑料，其制品日益广泛应用给人民生活带来极大方便的同时，也带来了意想不到的“白色污染”。

氢是一种理想的二次能源，具备能量密度高、无污染的特点，随着以燃料电池为代表的各种氢能利用技术的迅猛发展，未来的需求量将大幅上升。目前商业化的天然气，甲醇，汽油等化石燃料水蒸气重整制氢，不可避免地要产生温室气体二氧化碳。等离子体法是目前出现的把烃类直接转化为碳和氢的最有效的方法，但是使用温度高，耗能大，技术比较复杂。加利福尼亚大学(中国专利号:00816840.7)采用两段工艺，先使含碳物质与氢气反应得到燃料气，再与水和氧化钙反应得到氢气和碳酸钙，碳酸钙煅烧回收氧化钙，从而实现氢气与二氧化碳的分离，但该装置和工艺都较为复杂，且没有减少二氧化碳的产生。

碳纳米管的特点是其直径通常为几个埃到几十纳米，长径比为几十到几千。由于碳纳米管具有优异的物理机械性能和导电性能，已被广泛应用。近几年，人们采用碳纳米管改性聚合物的研究越来越多，而所使用的碳纳米管并不要求其结构非常完善，但需求量大，这就要求制备成本低而产量

大的碳纳米管合成技术。与此同时，碳纳米管材料也逐渐引起人们的重视，这类材料在催化、分离以及与聚合物复合具有潜在的应用前景。（中国申请专利 200410011337.9 申请日：2004.12.10）采用聚烯烃与催化剂混合物燃烧法制备碳纳米管，没有能有效利用反应过程中产生的高含量的氢气。

发明内容

本发明的目的是提供一种聚烯烃催化裂解制备碳纳米管和氢气的方法。

本发明采用烯烃聚合物为原料，镍催化剂和助催化剂作用下，在惰性气氛中裂解制备氢气和碳纳米管，使由碳氢元素组成的具有很大热值的废旧聚烯烃材料，在温和的条件下，转变成高附加值的碳材料和清洁的氢源，为废旧塑料的高效利用提供了极为有效的方法。

本发明将聚烯烃、镍催化剂和助催化剂混合，所得混合材料通过热催化裂解的方法来制备氢气和碳纳米管。其基本步骤和工艺条件为：

a) 聚烯烃—镍催化剂—助催化剂混合物的制备

按重量组成比，将 50—95%聚烯烃、0.5—45%镍催化剂、4.5—40%助催化剂加入密炼机中，熔融混合制得聚烯烃混合物；或者先将聚烯烃从挤出机主加料口加入，熔融后再从第 2 加料口将镍催化剂与助催化剂混合物加入，熔融混合制得聚烯烃混合物。

所用的聚烯烃可以是聚丙烯、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、聚乙烯、聚苯乙烯，还包括它们（包括它们的废旧回收材料）任意比组成的混合物。

所用的镍催化剂包括镍、氧化镍、氧化亚镍、氢氧化镍、碳酸镍，以及负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、活性炭上的镍和氧化镍，其中镍含量在 10%—70%，粒径在 30 纳米—50 微米。

所用的助催化剂包括质子型及铵交换的改性蒙脱土、分子筛，粒径在 10—50 微米，还包括它们任意比组成的混合物。

b) 氢气和碳纳米管的制备

将步骤 a) 制备的聚烯烃混合物置于惰性气氛的密闭容器中，例如石英管中，加热至温度为 600—950℃，收集气体，聚合物分解完全后，冷却至室温，得到碳纳米管粗产品。

本发明的优点

本发明利用废旧聚烯烃塑料制备氢气和碳纳米管方法，使聚烯烃材料直接转化为高附加值的碳纳米管的同时，得到大量的氢气，克服了现有废旧高分子裂解技术中二氧化碳作为最终转化物中大量排放，使得白色污染变为温室效应的缺点。

本发明所得到的氢气产量大，含量高，完全可用作大型燃料电池发电厂的氢源。其制备原料易得，成型、运输和储存方便，且排出物为高附加值的碳纳米管和富氢气体，是极具有前途的车载燃料电池的固体氢源。

具体实施方式

实施例 1

按重量比将 45%聚丙烯、50%回收聚乙烯、0.5%粒径为 30 微米含镍 70%的氧化硅负载镍、4.5%粒径为 50 微米的质子型蒙脱土同时加入密炼机中熔融混合得到聚烯烃混合物；

取上述混合物 3 克放于石英管的惰性气氛中 950℃加热，收集分解气体 3000ml，其中含氢气 2500ml。石英管冷却至室温，得黑色碳纳米管粗产品 2.0 克。

实施例 2

按重量比将 50%聚乙烯、25%粒径为 100 纳米氧化镍、20%粒径为 40 微米碳酸镍、2.5%粒径为 10 微米的质子型分子筛和 2.5%粒径为 30 微米的铵改性蒙脱土同时加入密炼机中熔融混合得到聚烯烃混合物；

取上述混合物 3 克放于石英管的惰性气氛中 800℃加热，收集分解气体 2000ml，其中含氢气 1400ml。石英管冷却至室温，得黑色碳纳米管粗产品 1.8 克。

实施例 3

按重量比，20%二元乙丙橡胶、30%回收聚丙烯、5%粒径为 30 纳米氢氧化镍、5%粒径为 40 微米含镍 60%的氧化硅-氧化铝负载镍、25%粒径为 20 微米的铵改性蒙脱土、15%粒径为 50 微米质子型分子筛，先将二元乙丙橡胶、回收聚丙烯从挤出机主加料口加入，熔融后再从第 2 加料口将镍催化剂与助催化剂混合物加入，熔融混合制得聚烯烃混合物；

取上述混合物 3 克放于石英管的惰性气氛中 700℃加热，收集分解气体 2300ml，其中含氢气 2000ml。石英管冷却至室温，得黑色碳纳米管粗产品 2.1 克。

实施例 4

按重量比将 50%回收聚丙烯、30%三元乙丙橡胶、5%粒径为 50 微米的镍、5%粒径为 30 微米含镍 10%的活性炭负载镍、10%粒径为 30 微米的铵改性分子筛同时加入密炼机熔融混合得到聚烯烃混合物；

取上述混合物 3 克放于石英管的惰性气氛中 600℃加热，收集分解气体 2500ml，其中含氢气 2100ml。石英管冷却至室温，得黑色碳纳米管粗产品 2.0 克。

实施例 5

按重量比将 60%聚苯乙烯、5%粒径为 40 纳米氧化亚镍、20%粒径为 40 微米含镍 50%的氧化铝负载氧化镍、15%粒径为 10 微米的质子型分子筛同时加入密炼机中熔融混合得到聚苯乙烯混合物；

取上述混合物 3 克放于石英管的惰性气氛中 900℃加热，收集分解气体 2000ml，其中含氢气 1000ml。石英管冷却至室温，得黑色碳纳米管粗产品 1.9 克。