

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/22 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016735.9

[43] 公开日 2006年10月25日

[11] 公开号 CN 1850583A

[22] 申请日 2006.3.31

[21] 申请号 200610016735.9

[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 7 页

[54] 发明名称

一种利用废旧塑料制备氢气的方法

[57] 摘要

本发明属于利用废旧塑料制备氢气领域，公开了一种以废旧塑料为原料，在含卤化合物与铁、钴、镍催化剂组合催化作用下，在惰性气氛中，于 500℃ - 950℃ 下催化裂解得到氢气的方法。该法所用原料为含氢丰富废旧塑料，不仅价格低廉，而且实现了废旧塑料的高附加值化学回收。该法操作简单，不需要从原料中分出聚氯乙烯，甚至采用聚氯乙烯作为催化组分，简化了聚合物分类处理的难度。该法得到的氢气产率高，易于分离。

1. 一种利用废旧塑料制备氢气的方法，其特征在于：将至少一种含卤化合物、至少一种含铁、钴、镍金属元素的成炭催化剂与至少一种包括废聚乙烯、废丙烯和废聚苯乙烯的废聚烯烃熔融共混制备废塑料共混物；

所述的废塑料共混物的配比为：含卤化合物的卤素占废塑料共混物的重量比为 0.01-20%，催化剂中起成炭作用的铁、钴、镍金属元素占废塑料共混物的重量比为 0.05-40%；

在惰性气氛下，把得到的废塑料共混物于 500℃-950℃下分解得到的气体经冷却、碱洗，即得到氢气。

2. 如权利要求 1 所述的一种利用废旧塑料制备氢气的方法，其特征在于：所述的含卤化合物有：聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化石蜡、溴化石蜡、十溴联苯醚、聚氟乙烯、氯化铝、氯化铁、氯化铜、氯化亚铜、氯化镍、氯化钴、氯化锌、聚合氯化铝、聚合氯化铝铁、氯化铵、溴化铵和碘化铵。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的一种利用废旧塑料制备氢气的方法，其特征在于：所述的成炭催化剂主要以铁、钴、镍为活性点的催化剂为：

(1) 以 0 价的铁、钴、镍为主要活性点的催化剂，包括纳米级的铁、钴、镍以及负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、分子筛、硅藻土、蒙脱土或碳纳米管上的铁、钴、镍催化剂；

(2) 铁、钴、镍的氧化物包括负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、分子筛、硅藻土、蒙脱土或碳纳米管上的铁、钴、镍的氧化物；

(3) 铁、钴、镍的氢氧化物、碱式碳酸盐、草酸盐或（和）甲酸盐包括这些化合物负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、分子筛、硅藻土、蒙脱土或碳纳米管上形成的负载型催化剂；或还可以是铁、钴、镍一种或任意两种或三种与铝元素形成的类水滑石。

一种利用废旧塑料制备氢气的方法

技术领域

本发明属于利用废旧塑料制备氢气领域，公开了一种利用废旧塑料制备氢气的方法。

技术背景：

近年来，随着塑料工业的迅猛发展，相应的塑料废弃物也逐年累积下来。由于塑料本身不能在自然条件下降解，因而逐年累积下来的废旧塑料已经形成了严重的环境污染，即所说的“白色污染”。同时，废旧塑料仍然蕴含着巨大的再生资源，“白色污染”的存在是有限地球资源的巨大浪费。因此，废旧塑料的回收利用，既是本世纪塑料工业持续发展的关键所在，又是解决生态环境污染的重要举措。

废塑料中聚乙烯占48%，聚丙烯占18%，聚苯乙烯占16%，聚氯乙烯占7%。废旧塑料的回收利用技术方法主要可归纳为三类，即再生回收法、焚烧回收能源法和化学裂解回收法。再生回收法得到的制品性能较差，产品附加值不高，另外这些回收材料的终结还是化学回收或焚烧；焚烧回收能源也是处理废塑料的常用方法，但废塑料燃烧不仅会产生大量的温室气体——二氧化碳，而且能产生环芳烃化合物、酸性物质、一氧化碳、重金属化合物等有害化合物，这些物质如直接进入大气会污染环境，并对人体健康造成危害；化学裂解回收法是将以清除杂质的废塑料置于无氧或低氧的密封容器中加热使其裂解为低分子化合物的方法，但该法对目前占废旧塑料48%的聚乙烯，

18%的聚丙烯，7%的聚氯乙烯的回收中不仅要考虑聚氯乙烯放出氯化氢的负面影响，而且该法得到的产品多用于燃料用汽油和柴油，终结也有二氧化碳放出。

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。废旧塑料主要由碳氢元素组成，其中氢元素量很高，中国申请专利(申请号 200510017038.0)公开了一种烯烃聚合物为原料，镍催化剂和质子型及铵交换的改性蒙脱土、分子筛助催化剂作用下，在惰性气氛中裂解制备氢气。但是该方法所用的质子型及铵交换的改性蒙脱土、分子筛，价格较高，另外该专利申请仅仅局限于聚烯烃。

发明内容：

本发明是一种利用废旧塑料制备氢气的方法。即一种以废旧塑料为原料，在含卤化合物与成炭催化剂组合催化作用下，在惰性气氛中，于 500℃-950℃下催化裂解得到氢气的方法。

其具体步骤和条件如下：

将含至少一种含卤化合物、至少一种含铁、钴、镍金属元素的成炭催化

剂与至少一种包括废聚乙烯、废丙烯和废聚苯乙烯的废聚烯烃熔融共混制备废塑料共混物。

在惰性气氛下，把得到的废塑料共混物于 500℃-950℃下分解得到的气体经冷却、碱洗，即得到氢气。

上述废塑料共混物的配比为：卤素占废塑料共混物的重量比为 0.01-20%，催化剂中起成炭作用的铁、钴、镍金属元素占废塑料共混物的重量比为 0.05-40%。

上述含卤化合物有：聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化石蜡、溴化石蜡、十溴联苯醚、聚氟乙烯、氯化铝、氯化铁、氯化铜、氯化亚铜、氯化镍、氯化钴、氯化锌、聚合氯化铝、聚合氯化铝铁、氯化铵、溴化铵和碘化铵。

上述的成炭催化剂主要以铁、钴、镍为活性点的催化剂为：

(1) 以 0 价的铁、钴、镍为主要活性点的催化剂，包括纳米级的铁、钴、镍以及负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、分子筛、硅藻土、蒙脱土或碳纳米管上的铁、钴、镍催化剂；

(2) 铁、钴、镍的氧化物包括负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、分子筛、硅藻土、蒙脱土或碳纳米管上的铁、钴、镍的氧化物；

(3) 铁、钴、镍的氢氧化物、碱式碳酸盐、草酸盐或（和）甲酸盐包括这些化合物负载在氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、分子筛、硅藻土、蒙脱土或碳纳米管上形成的负载型催化剂；或还可以是铁、钴、镍一种或任意两种或三种与铝元素形成的类水滑石。

本发明的优点：

本发明采用卤素与成炭催化剂的组合催化作用把废塑料高效地裂解为

氢气和碳材料，实现了废塑料的低成本地高效化学回收。更重要是本发明中采用废聚氯乙烯作为催化剂的一部分，无需将其分离出来就可直接裂解，氯元素主要以氯化氢的形式放出，易于分离。

具体实施方式：

以下实例中的气体体积均为常温常压下的体积。

实施例 1

将碘含量为84%重量比的碘化铵、废聚丙烯/聚乙烯复合物、黑色氧化镍按重量比24：66：10熔融共混，制备废塑料共混物；其中碘占废塑料共混物重量比为20%，镍占废塑料共混物重量比为6%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中500℃加热，分解气体经冷却、碱洗得氢气8.3升。

实施例2

将氯含量为70%重量比的氯化石蜡、废聚丙烯、废聚苯乙烯、纳米铁粉按重量比1：30：29:40熔融共混，制备废塑料共混物；其中氯占废塑料共混物重量比为0.7%，铁占废塑料共混物重量比为40%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中950℃加热，分解气体经冷却、碱洗得氢气5.6升。

实施例3

将含氟40%重量比的聚氟乙烯、废聚丙烯、含钴10%的蒙脱土负载氧化钴按重量比0.025：79.975：20熔融共混，制备废塑料共混物；其中氟占废塑料共混物重量比为0.01%，钴占废塑料共混物重量比为2%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中550℃加热，分解气体经冷

却、碱洗得氢气7.8升。

实施例4

将氯含量为40%重量比的氯化铝、废聚乙烯、含镍0.5%的分子筛负载甲酸镍按重量比1:98:1熔融共混,制备废塑料共混物;其中氯占废塑料共混物重量比为0.4%,镍占废塑料共混物重量比为0.05%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中650℃加热,分解气体经冷却、碱洗得氢气8.6升。

实施例5

将氯含量为30%重量比的氯化镍、废聚苯乙烯、含铁10%的硅藻土负载草酸铁按重量比1:98:1熔融共混,制备废塑料共混物;其中氯占废塑料共混物重量比为0.3%,铁占废塑料共混物重量比为1%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中750℃加热,分解气体经冷却、碱洗得氢气3.0升。

实施例6

将含氯40%重量比的氯化铜、含氯35%的氯化亚铜、废聚乙烯、含镍和钴均为10%的氧化铝-氧化硅负载0价镍钴按25:10:60:5重量比熔融混合,制备废塑料共混物;其中氯占废塑料共混物重量比为14%,铁占废塑料共混物重量比为0.5%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中800℃加热,分解气体经冷却、碱洗得氢气5.0升。

实施例7

将含溴83%重量比的十溴联苯醚、含氯40%的氯化铁、废聚丙烯、氢氧化

镍、碱式碳酸镍按10: 5: 83: 1: 1重量比熔融混合制备废塑料共混物；其中溴和氯共占废塑料共混物重量比为11%，镍占废塑料共混物重量比为1.2%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中900℃加热，分解气体经冷却、碱洗得氢气10.0升。

实施例8

将含溴80%重量比的溴化铵、含氯65%重量比的废聚偏二氯乙烯、废聚乙烯、乙酸钴按1: 1: 68: 30重量比熔融混合，制备废塑料共混物；其中溴和氯共占废塑料共混物重量比为1.45%，钴占废塑料共混物重量比为6%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中730℃加热，分解气体经冷却、碱洗得氢气8.0升。

实施例9

将含氯20%重量比的聚合氯化铝、含氯25%重量比的氯化钴、废聚丙烯、含镍1%重量比的碳纳米管负载镍按1: 1: 93: 5重量比熔融混合，制备废塑料共混物；其中氯占废塑料共混物重量比为0.4%，镍占废塑料共混物重量比为0.05%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中680℃加热，分解气体经冷却、碱洗得氢气7.0升。

实施例10

将含溴40%重量比的溴化石蜡、含氯50%重量比的氯化锌、废聚丙烯/聚乙烯复合物、氢氧化钴按1: 1: 93: 5重量比熔融混合，制备废塑料共混物；其中氯和溴占废塑料共混物重量比为0.9%，钴占废塑料共混物重量比为3%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中650℃加热，分解气体经冷

却、碱洗得氢气9.0升。

实施例11

将含氯65%重量比的氯化铵、含氯20%重量比的聚合氯化铝铁、废聚丙烯、含钴20%重量比和含镍25%重量比的镍钴铝类水滑石按1: 1: 93: 5重量比熔融混合，制备废塑料共混物；其中氯占废塑料共混物重量比为0.85%，钴和镍占废塑料共混物重量比为2.25%。

取上述共混物10克放于石英管的惰性气氛中750℃加热，分解气体经冷却、碱洗得氢气10.0升。