

# 聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热转化制氢联产对苯二甲酸

苏红才, 王树荣\*

浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室, 杭州 310027

\* 联系人, E-mail: [srwang@zju.edu.cn](mailto:srwang@zju.edu.cn)

2024-08-31 收稿, 2024-10-31 修回, 2024-11-22 接受, 2024-11-29 网络版发表

国家自然科学基金联合基金重点项目(U23A20641)和国家资助博士后研究人员计划(GZB20240645)资助

**摘要** 废塑料种类复杂、结构稳定且主要以混合物形式存在. 不同种类废塑料之间的不相容性和物理化学特性差异给混合废塑料的有效处置和回收带来极大的困难. 传统的废塑料高温热化学转化工艺耗能较大, 并且涉及复杂的化学反应, 易导致大量副产物的生成. 因此, 本研究提出了聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热氧化解聚耦合催化重整制氢联产高品质化学品的新反应体系. 研究发现, 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚氯乙烯(PVC)等典型废塑料混合物在该反应体系中首先被高效解聚为小分子有机物, 随后通过催化重整转化为富氢合成气. 当(PET-PE-PP):PVC质量混合比为8:1时, 得到了41.01 mol/kg<sub>废塑料</sub>的氢气产率. 另外, 结果表明掺混PVC废塑料会通过氧化反应引入含Cl强酸性有机物, 并与Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂载体和活性金属发生相互作用, 改变了催化剂的结构特性, 从而降低混合废塑料整体转化过程的氢气产率. 最后, 成功将该工艺用于真实混合废塑料转化并验证了水相介质的循环特性, 在废塑料低温水热转化半连续实验平台上验证了混合废塑料低温水热半连续制氢的可行性.

**关键词** 混合废塑料, 水热氧化解聚, 催化重整, 制氢, 对苯二甲酸

氢气作为一种清洁能源, 对我国工业发展具有重要意义<sup>[1,2]</sup>. 目前, 我国主要以传统化石资源作为原料进行制氢. 在碳中和背景下, 降低化石能源的消费量, 寻找可代替化石原料的氢源, 并开发新型制氢技术, 是我国加快氢能发展和能源结构转型的必然趋势.

在典型的生活和工业有机固废中, 废塑料主要以不同种类塑料混合物的形式存在. 废塑料的碳含量约为35%~85%, 氢含量约为4%~15%, 且全球废塑料的年均产量超过 $3 \times 10^8$ 吨<sup>[3~6]</sup>, 因此废塑料具有转化为氢气的巨大潜力. 废塑料热化学制氢工艺可在高温反应体系中实现废塑料向富氢合成气的高效转化, 因此被广泛研究. Nabgan等人<sup>[7]</sup>在500~800℃温度条件下开展了

PET废塑料气相重整制氢实验, 发现在反应过程中涉及较为复杂的热化学反应, 导致了复杂组分焦油的产生. Yao等人<sup>[8]</sup>以典型聚烯烃废塑料作为原料开展了500℃热解耦合800℃重整的制氢实验研究, 实现了PP、PE和聚苯乙烯(PS)废塑料的高效制氢. 然而, 由于热解、气化等传统的高温热化学制氢工艺会导致大量的能量输入, 副产物多, 对催化体系和转化过程会造成一定的负面影响<sup>[9,10]</sup>.

液相重整过程可以在低温水热环境下实现有机物向氢气的定向转化<sup>[11]</sup>. 但混合废塑料中各组元间的不相容性以及物化特性导致其难以在液相重整过程中被直接转化. 因此, 本研究采用原料适用性强的水热氧化

**引用格式:** 苏红才, 王树荣. 聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热转化制氢联产对苯二甲酸. 科学通报, 2025, 70: 2892–2903

Su H, Wang S. Hydrogen and terephthalic acid production from polyester-polyolefin mixed waste plastics by low-temperature hydrothermal conversion process (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2892–2903, doi: [10.1360/TB-2024-0924](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0924)

工艺对混合废塑料进行解聚,生成水溶性小分子有机物,同时对PET废塑料中的对苯二甲酸(TPA)单体进行回收.作为聚酯塑料合成的主要原料,TPA可重新用于生产PET塑料制品,也可用于生产对苯二甲酸二辛酯等增塑剂.在0.8 MPa氧气/7.2 MPa氮气的混合氛围下,Sullivan等人<sup>[12]</sup>采用*N*-羟基邻苯二胺作为引发剂和助催化剂,对废塑料进行水热氧化解聚.研究发现,在160~210℃温度范围内混合废塑料在引发剂和Co/Mn均相催化剂的作用下,发生氧化降解,生成小分子酸混合物.然而,对于液相重整过程,均相催化剂和引发剂的存在会对重整催化剂的性能以及反应过程造成不利影响.因此,无均相添加剂的水热氧化解聚体系需要被进一步研究.另外,对于高效的液相重整制氢过程,要求液相重整催化剂对C—C键裂解具有良好催化性能.而Ru、Pt等铂族金属具有较强的断C—C键的能力和较高的稳定性.另外,NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等尖晶石复合氧化物因其比表面积大、氧空位丰富,以及热稳定性强等优势,在催化液相重整过程中被常用作催化剂载体<sup>[13-16]</sup>.金属基助剂的添加可以有效改善催化特性和稳定性.ZnO被证明是一种可有效改善催化性能和稳定性的金属基助剂.ZnO的添加可为液相重整反应创造更多的H<sub>2</sub>O活化位点,且提高载体表面活性金属的分散度<sup>[17,18]</sup>.基于前期研究结果<sup>[19]</sup>,本研究使用Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂对废塑料氧化液相产物进行催化重整制氢.

在真实的混合废塑料中,PVC是常见的含Cl塑料组分.Hao等人<sup>[20]</sup>研究发现,在含PVC混合废塑料热解油加氢提质过程中,氯化物的生成导致Ni基催化剂的比表面积和孔容的降低,从而造成催化剂失活.Chen等人<sup>[21]</sup>研究了混合废塑料中PVC的存在对塑料-生物质

共转化的影响,证实了HCl的生成可作为酸性催化剂原位促进生物质的降解.

如图1所示,本研究针对聚酯-聚烯烃混合废塑料的处置难题提出了“纯氧低温水热氧化解聚耦合催化重整制氢联产高品质化学品”的工艺路线.证实了该工艺在典型单一废塑料以及PET-PE-PP混合废塑料低温水热转化中的可行性,并进行了关键参数优化.随后结合对催化剂形貌、电子结构特性以及酸性位点等表征,进一步研究了混合废塑料中PVC的掺杂对产物特性以及重整催化剂性能的影响机制.

## 1 实验

### 1.1 材料

PE、PP、PET和PVC塑料颗粒购自上海麦克林生化科技有限公司,无水氯化钨和六水硝酸锌购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,六水硝酸镍和九水硝酸铝购自国药集团化学试剂有限公司,氧气(99.999%)购自杭州今工物资有限公司.催化剂和材料表征方法见补充材料.

### 1.2 水热转化

在E150高压反应釜中进行聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热转化实验.在水热氧化解聚单元,将0.15 g破碎后的废塑料和30 mL去离子水进行混合,并加入到高压反应釜内.使用纯氧对反应器进行空气排空处理后,保持反应器内部压力为3.5 MPa,并将反应器以8℃/min的升温速率加热至设定温度(170~210℃).在300 r/min的搅拌中反应3 h后,使用水冷-风冷结合的方

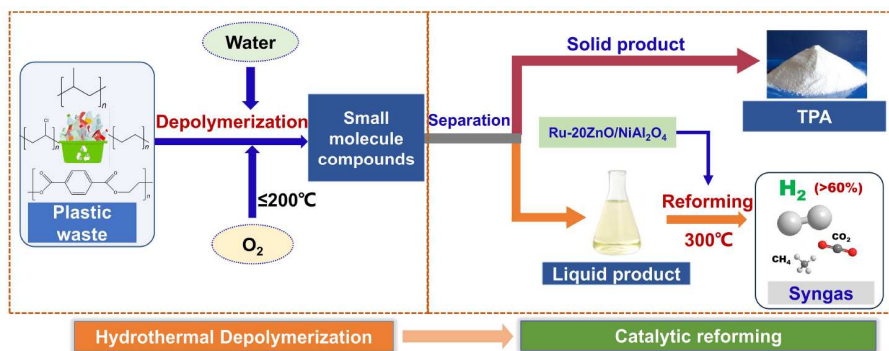


图1 (网络版彩色)聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热氧化解聚耦合催化重整制氢联产TPA研究思路

Figure 1 (Color online) Scheme of low temperature hydrothermal polymerization coupled catalytic reforming of mixed waste plastics to produce hydrogen and TPA

式对反应器进行快速冷却至室温。将液/固相产物取出后并分离,将液相产物和0.1 g Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂(催化剂制备方法详见补充材料)重新加入到水热反应器中,最后将反应器加热至重整反应温度(300℃)。在300 r/min的搅拌中反应3 h后,采取相同的方式进行冷却和收集气体产物,最后使用气相色谱仪(Agilent Technologies 7890A)对气相产物进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚烯烃/聚酯混合废塑料低温水热催化制氢

本研究基于混合废塑料中聚烯烃和聚酯的典型组分,选取PE、PP、PVC、PET为原料,开展了纯氧体系下混合废塑料低温水热转化实验研究。为明晰不同种类废塑料的转化特性,首先针对单一废塑料组分进行低温水热转化验证。单一PP废塑料的低温水热制氢特性在前期研究中已被证实<sup>[19]</sup>,本研究主要对PE、PET、PVC单一废塑料的低温水热制氢过程进行验证。如图S1所示,所有被测试的单一废塑料水热转化过程得到的末端气相产物主要包含氢气、二氧化碳、甲烷和少量的C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烷/烯烃。其中,PE废塑料转化过程得到的氢气产率为46.56 mol/kg<sub>废塑料</sub>,略高于前期研究中得到的PP废塑料氢气产率。而PVC和PET废塑料水热转化过程末端氢气产率分别为10.58和18.27 mol/kg<sub>废塑料</sub>。C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>有机物与H<sub>2</sub>O之间的重整反应是氢气生成的关键反应之一。因此,反应物中的C/H元素含量与氢气产率具有直接关系。而与PP和PE废塑料相比,PVC和PET废塑料中的H元素含量较低,分别为4.8%和4.2%,这可能是造成氢气产率和二氧化碳产率较低的主要因素之一<sup>[22,23]</sup>。另外,如图2(b)所示,在所有被测试的单一废塑料水热转化末端气相产物中,甲烷摩尔分数均低于15%。这一结果与催化剂中ZnO的掺杂对原位甲烷化过程的抑制作用有关<sup>[24]</sup>。如图2(a)所示,混合废塑料水热氧化液相产物中主要含有乙酸、丙酮以及其他小分子化合物,是液相重整过程的主要反应物。另外,如图2(c)所示,经过纯氧体系下水热氧化过程后,PE、PP、PVC聚烯烃废塑料的氧化产物中未观察到固体产生,而PET聚酯废塑料的氧化产物中观察到固体产生。PET由乙二醇和TPA缩聚而成,水热氧化过程中生成了TPA固体。如图2(g)所示,本研究根据水热氧化产物的测试分析结果和相关文献,推测了纯氧体系下混合废塑料水热氧化解聚反应机理:(i)塑料分子首先发生主链上C-H键

的H原子转移,生成烷基自由基;(ii)氧气分子与被捕获的烷基自由基发生反应生成氧化中间体;(iii)随后,生成的氧化中间体发生O-O键均裂,并在分子主链上形成烷氧基自由基,并发生C-C键断裂,形成含氧小分子<sup>[12,25]</sup>。在液相重整阶段,在催化剂的参与下,氧化阶段生成的含氧小分子化合物通过C-C键断裂或脱氢反应生成二氧化碳、氢气和一氧化碳等气态产物,随后一氧化碳和H<sub>2</sub>O通过水煤气变换反应进一步生成氢气和二氧化碳<sup>[26,27]</sup>。基于气相产物分析结果,产物中含有少量的烷烃,这可能是通过甲烷化和费托等副反应生成的<sup>[28]</sup>。随后,开展不同质量混合比混合废塑料低温水热转化实验研究。对不同质量混合比下(1:1:1、1:2:1、1:1:2、2:1:1)的PET、PE和PP混合废塑料展开水热转化实验。如图2(d)和S2所示,在被测试的质量混合比下,气体产率和摩尔分数变化显著。当PET-PE-PP比例为1:1:1时,氢气产率和氢气摩尔分数分别为43.6 mol/kg<sub>废塑料</sub>和63.3%。

### 2.2 氧化解聚温度的影响

在保持催化重整条件不变的情况下,进一步研究了水热氧化温度对混合废塑料制氢特性影响。如图2(f)所示,以质量混合比为1:1:1的PET-PE-PP作为原料,在170~210℃的水热氧化温度下,水热氧化产物中均含有TPA固体。进行固液分离后,对不同水热氧化温度条件下得到的TPA固体进行了FTIR表征,并与TPA标准物进行了对比分析。如图2(e)所示,与TPA标准物相比,在170℃得到的TPA固体FTIR图谱中的2850~2966 cm<sup>-1</sup>范围内出现了杂质峰。另外,相对于180~210℃温度条件,在170℃得到的液相产物呈现淡黄色。这一结果说明在该温度下,混合废塑料中的PET废塑料没有被完全解聚,仍有低聚物或者解聚中间体残留在液相/固相产物中。而在180~210℃的水热氧化温度下得到的TPA固体表现出更高的纯度。随后在300℃的重整温度条件下,对得到的水热氧化液相产物进行催化重整制氢。如图S3所示,随着氧化温度从170℃升高至210℃,氢气产率呈现先增加后降低的变化趋势,这可能是由于过高的氧化温度导致反应过程中小分子有机物的过度氧化。

### 2.3 PVC掺杂对混合废塑料低温水热转化过程及催化体系的影响

PVC作为典型的含氯聚烯烃废塑料,在真实混合废塑料中广泛存在。本文以PET-PE-PP-PVC混合废塑

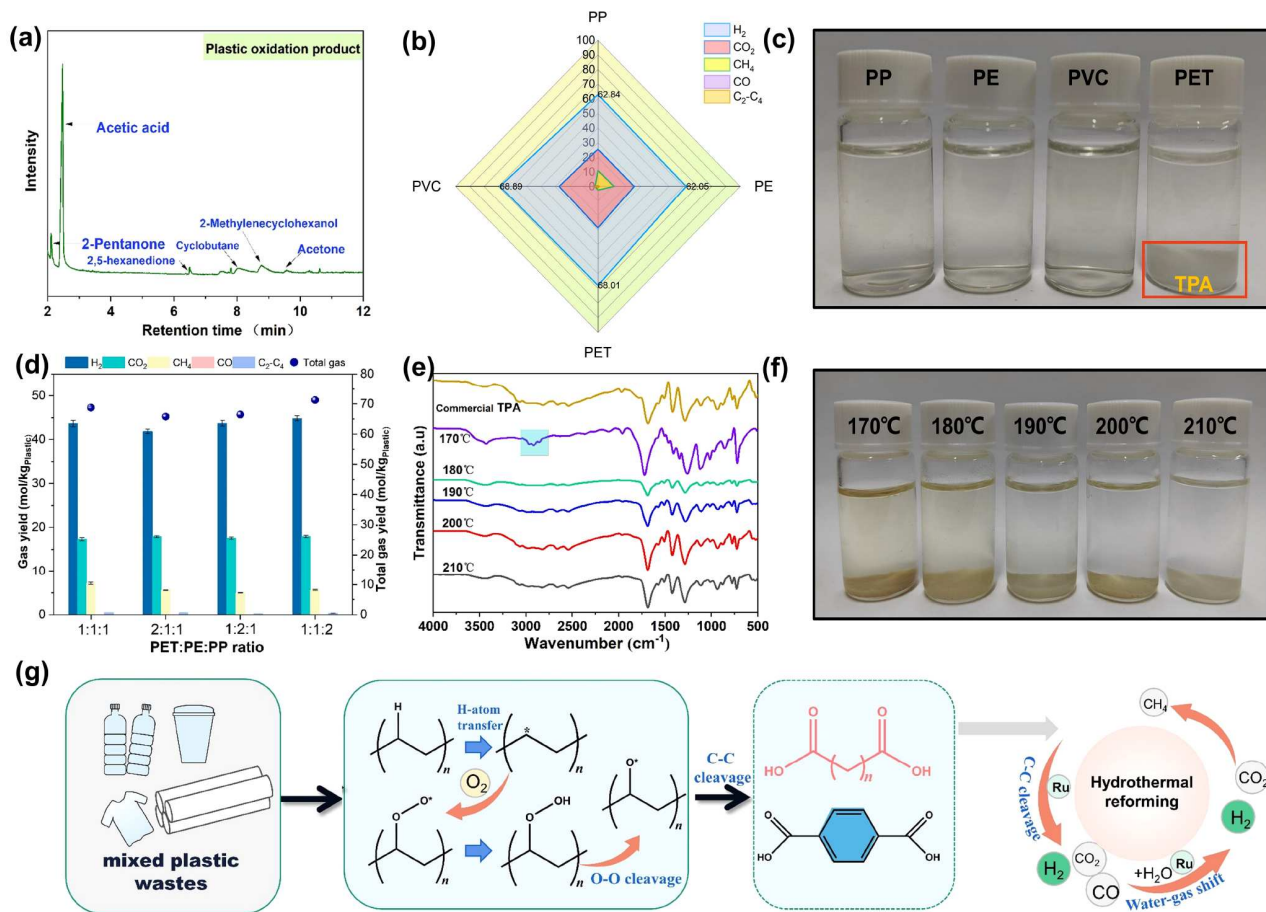


**图 2** (网络版彩色) 聚烯烃/聚酯混合废塑料低温水热转化机理及产物特性分析. (a) 纯氧体系下PET-PP-PE-PVC混合废塑料水热氧化液相产物GC/MS图谱; (b) 单一废塑料低温水热转化气体浓度(氧化条件: 190℃, 3.5 MPa O<sub>2</sub>, 3 h; 催化重整条件: 300℃, 3 h); (c) 单一废塑料水热氧化解聚液/固产物照片; (d) PET-PE-PP混合废塑料低温水热转化气体产率(氧化条件: 190℃, 3 h; 催化重整条件: 300℃, 3 h); 不同氧化温度下水热氧化解聚固相产物FTIR图谱(e)以及液/固产物照片(f); (g) 混合废塑料低温水热解聚耦合催化重整制氢联产TPA反应机理

**Figure 2** (Color online) Hydrothermal conversion mechanism and product characteristics of polyolefin/polyester mixed waste plastics at low temperature. (a) GC/MS spectra of liquid phase product of hydrothermal oxidation of PET-PP-PE-PVC mixed waste plastics in pure oxygen system. (b) Gas molar fraction from low temperature hydrothermal conversion of single waste plastics. (c) Photos of hydrothermal/solid products of single waste plastics. Low-temperature hydrothermal conversion of PET-PE-PP mixed waste plastics (d) gas yield and (e) FTIR spectrum of solid phase products. (f) Photos of hydrothermal/solid products of mixed waste plastics. (g) Reaction mechanism of mixed waste plastics hydrothermal conversion

料为研究对象, 进一步开展了不同(PET-PE-PP):PVC质量混合比下混合废塑料水热转化实验研究. 当(PET-PE-PP):PVC质量混合比为10:1时, 得到了42.6 mol/kg<sub>废塑料</sub>的氢气产率(图3(a)). 这一结果说明, 混合废塑料中少量PVC的存在对水热转化末端产物影响不大. 然而, 随着PVC掺杂量的增加, 氢气和二氧化碳产率呈现降低趋势, 而一氧化碳产率增加. 当(PET-PE-PP):PVC质量混合比为8:1时, 得到了41.01 mol/kg<sub>废塑料</sub>的氢气产率. 这说明PVC掺杂量的增加对水热转化过程和催化剂性能造成了破坏, 削弱了催化剂对水煤气变换反应的催化作用.

为了揭示混合废塑料中PVC的掺杂对重整催化体系的影响, 本研究进一步对新鲜催化剂以及使用后催化剂进行了表征分析. 在所有被表征的催化剂XRD图谱中, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相对应的衍射峰在37.2°、45.1°、59.8°和65.6°位置被观察到(图3(c)). 当(PET-PE-PP):PVC比例为6:1时, 使用后催化剂的XRD图谱中的28.1°位置观察到与ClO<sub>2</sub>Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>相对应的衍射峰, 且随着PVC掺杂量的增加越明显. 而与新鲜催化剂相比, 当(PET-PE-PP):PVC比例为10:1和8:1时, 使用后催化剂的XRD图谱变化不大, 说明低PVC掺杂量对催化剂晶相结构没有显著影响. 另外, 在单一 PVC水热转化过程中得到的

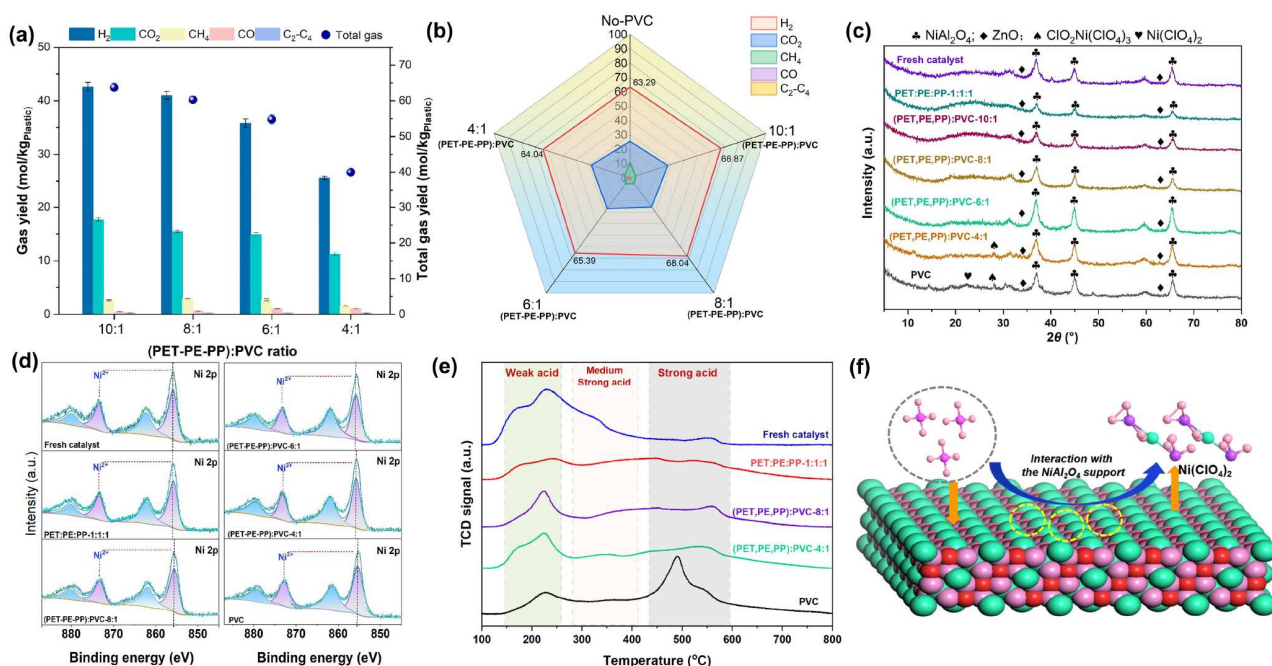


**图 3** (网络版彩色)PET-PE-PP与PVC比例对混合废塑料低温水热转化的影响. (a) 气体产率; (b) 气体摩尔分数(氧化条件: 200℃, 3 h; 催化重整条件: 300℃, 3 h); (c) 新鲜Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂和以不同废塑料为反应原料得到的使用后催化剂的XRD、NH<sub>3</sub>-TPD(d)以及XPS(e)图谱; (f) PVC的掺杂对催化重整阶段反应体系的影响机制

**Figure 3** (Color online) Effect of the ratio of PET-PE-PP to PVC on low temperature hydrothermal conversion of mixed waste plastics. (a) Gas yield. (b) Has molar fraction. Oxidation conditions: 200℃, 3 h; catalytic reforming conditions: 300℃, 3 h. XRD (c), NH<sub>3</sub>-TPD (d), and XPS patterns (e) of fresh and spent Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts. (f) The influence mechanism of PVC doping on the catalytic system

使用后催化剂XRD图谱中, Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>相对应的衍射峰在21.8°位置被观察. 这一结果说明, PVC中的Cl元素与NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>载体之间发生相互作用.

新鲜催化剂和使用后催化剂的XPS图谱如图3(d)所示, 与新鲜催化剂中Ni<sup>2+</sup>物种的2p轨道结合能相比, 在无PVC掺混时, 使用后催化剂的Ni<sup>2+</sup>物种峰未发生明显偏移. 当(PET-PE-PP):PVC比例为8:1时, 使用后催化剂的Ni<sup>2+</sup>物种峰向低结合能方向偏移了0.2 eV. 相比之下, 源自单一PVC塑料转化过程的催化剂, 其Ni<sup>2+</sup>物种峰向低结合能方向偏移了0.5 eV. 随着PVC掺杂量的增加, Ni<sup>2+</sup>物种峰向低结合能方向的偏移逐渐明显. 另外, 如图S4所示, 与无PVC掺混时得到的使用后催化剂相比, PVC的掺混量的增加导致了催化剂中Ru<sup>0</sup>的3p轨道峰位置向高结合能方向发生偏移, 这表明NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>载体结构和活性金属组分均与PVC中Cl元素发生相互作用, 从而影响了催化剂的活性<sup>[29]</sup>.

使用NH<sub>3</sub>-TPD对催化剂的酸性特性进行了分析. 如图3(e)所示, 在NH<sub>3</sub>-TPD图谱中, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的酸性位点的NH<sub>3</sub>脱附峰在200℃附近的位置被观察到<sup>[30]</sup>. 如表S1

所示, 新鲜Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂的中强和强酸位点强度分别为0.295和0.049 mmol/g. 而随着PVC在混合废塑料中的掺杂量增加, 使用后催化剂表面强酸酸度和总酸度逐渐增大, 而NH<sub>3</sub>-TPD图谱中200℃附近的峰面积明显减少, 这是由于Cl元素与载体之间相互作用导致的. 当单一PVC废塑料作为反应物时, 使用后催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD图谱中一个最宽的脱附峰在450~600℃范围内被观察到, 说明在这一使用后催化剂表面上的酸性位点主要以强酸为主.

随后, 使用扫描电子显微镜(SEM)和能量分散谱仪(EDS)表征手段对新鲜催化剂和使用后催化剂的形貌结构及表面元素分布进行分析. 如图4所示, 与新鲜催化剂和无PVC添加时得到的使用后催化剂相比, 在混合废塑料中掺杂PVC导致使用后催化剂表面出现更多的颗粒堆叠, 并存在更大的孔隙结构. 随着PVC掺杂量的增大, 催化剂表面的块状大颗粒增多, 尤其是当(PET-PE-PP):PVC比例为4:1, 其使用后的催化剂表面已呈现大量大颗粒堆叠形貌. 从EDS测试结果可以看出, 在有PVC添加时得到的使用后催化剂表面检测到

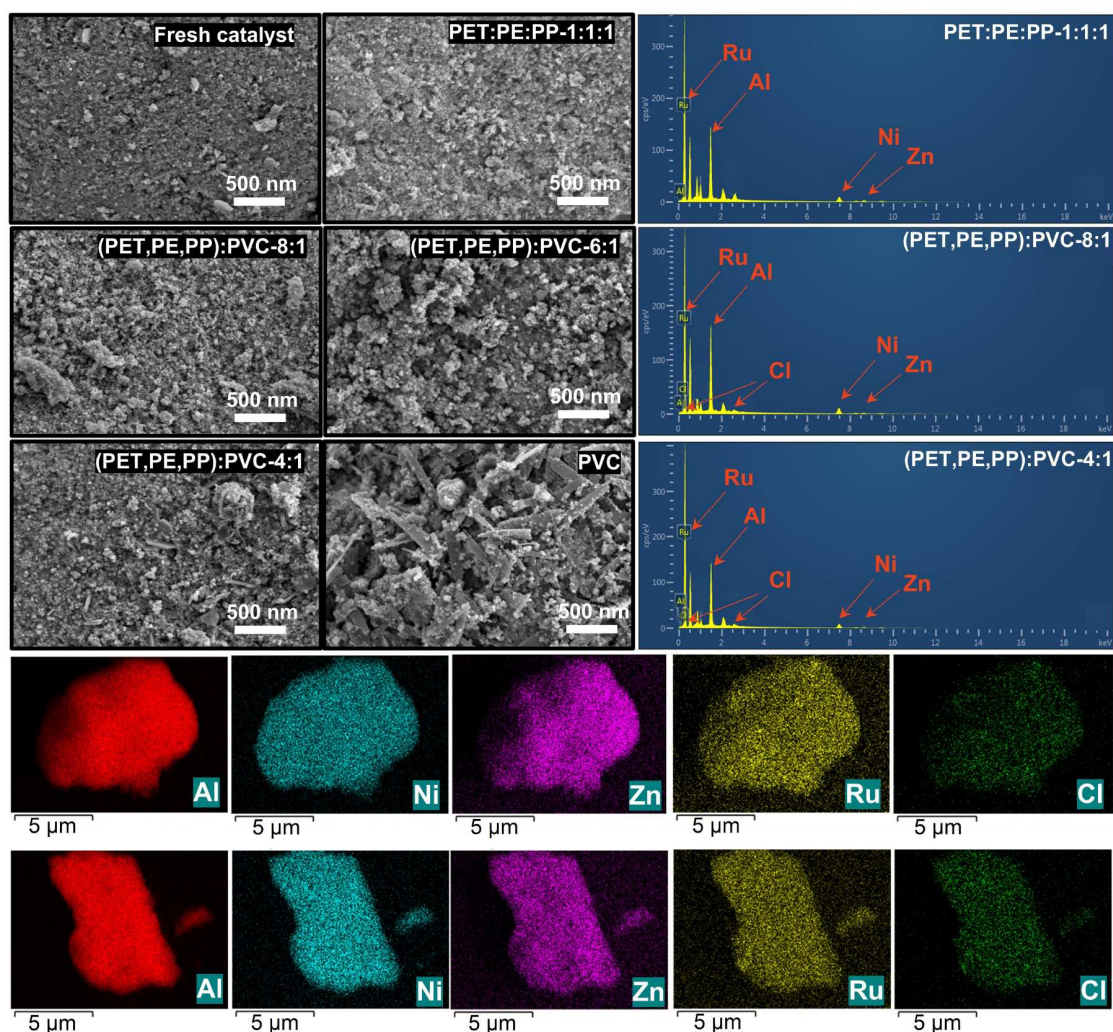


图4 (网络版彩色)新鲜Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂和使用后催化剂的SEM-EDS表征

Figure 4 (Color online) SEM-EDS characterization of fresh and spent Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts

Cl元素的存在,证明催化剂被破坏主要由PVC废塑料中Cl元素导致的。由于PVC的存在, PET-PE-PP-PVC混合废塑料预氧化液相产物中的含Cl化合物在催化剂表面形成强酸性位点,与NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>载体和活性金属组分发生相互作用,形成ClO<sub>2</sub>Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等物质,对Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂结构造成破坏,导致催化剂催化制氢性能的下降(图3(f))。

## 2.4 真实废塑料转化普适性及水相介质循环特性评估

由于生产工艺和用途上的差异,真实废塑料中含有多种添加剂,可能会对废塑料的转化过程造成影响<sup>[31]</sup>。为了进一步验证混合废塑料低温水热转化工艺

对于处理真实混合废塑料的适用性,本研究以8:1的(PET-PE-PP):PVC质量混合比,选取餐盒、饮料瓶、食品包装袋、水管作为典型的真实混合废塑料组分进行低温水热转化实验(氧化条件: 200℃, 3 h; 催化重整条件: 300℃, 3 h)。如图5(a)所示,与混合废塑料模化物相比,真实混合废塑料低温水热转化过程得到的氢气产率更低,而甲烷产率显著提高,这可能是由真实废塑料中含有的多种添加剂导致的。通过FTIR表征对产自真实混合废塑料转化过程的TPA固体纯度进行了评估。如图5(b)所示,与TPA标准物相比,真实混合废塑料转化过程产生的TPA固体的FTIR图谱中的3103和1136 cm<sup>-1</sup>处分别观察到杂质峰的存在。在后续的固体产物纯化阶段,可通过NaOH碱化联合稀盐酸酸化的方

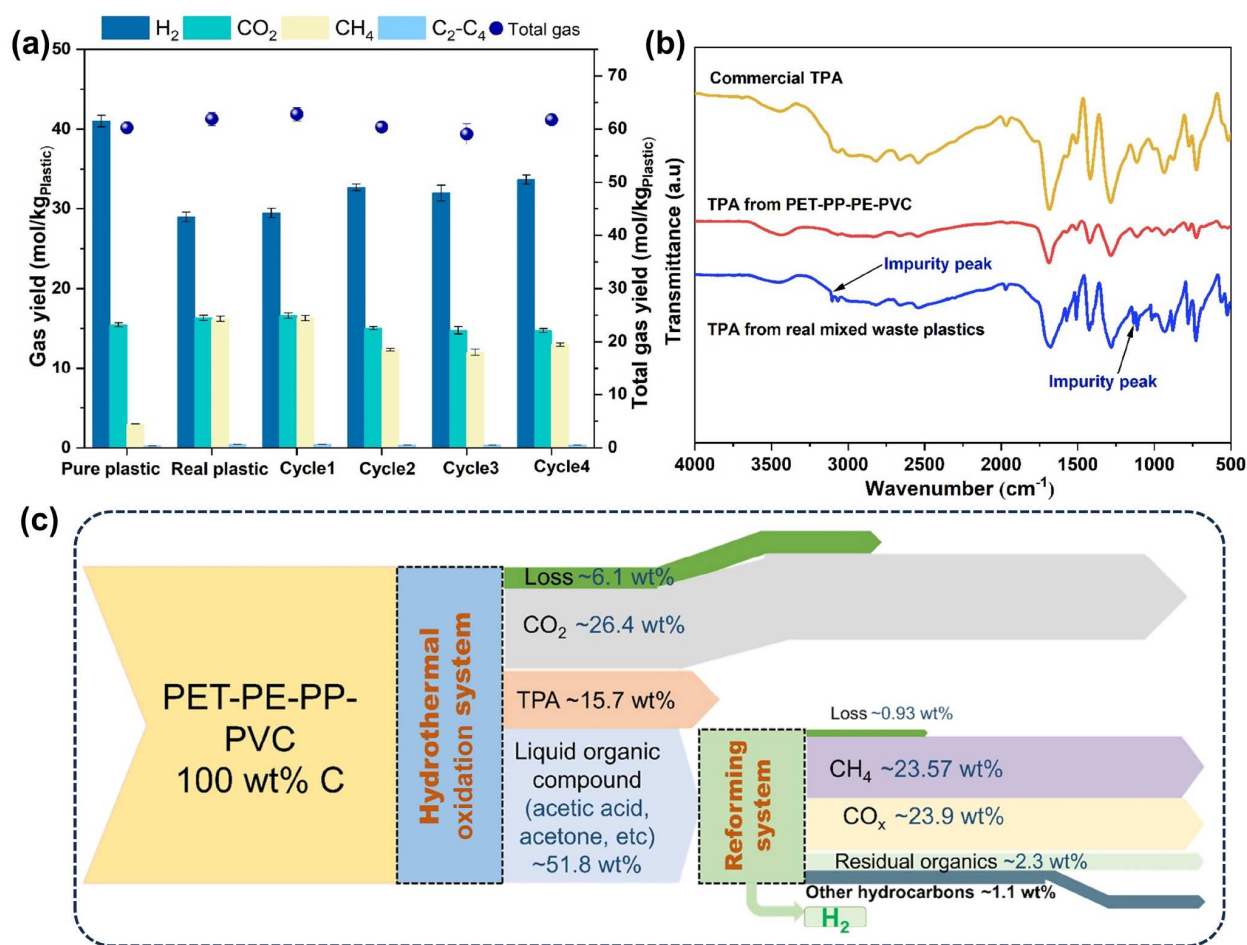


图 5 (网络版彩色)真实废塑料转化普适性评估。(a) 真实废塑料转化气体产率和水相介质循环; (b) 混合废塑料转化过程产生的TPA固体FTIR图谱; (c) 混合废塑料低温水热转化工艺碳流桑基图

Figure 5 (Color online) Evaluation of the universality of real waste plastics conversion. (a) Gas yield from the conversion of real waste plastics and the cycle of liquid phase products. (b) FTIR spectrum of solid TPA produced during the conversion process of mixed waste plastics. (c) Carbon flow Sankey diagram for the low-temperature hydrothermal conversion process of mixed waste plastics

式对TPA固体进行提纯。由于本研究采用水作为溶剂, 将水相介质进行有效循环利用可显著提升该工艺的可持续性和经济性。水相介质循环特性实验结果表明, 液相产物的4次循环过程, 氢气产率保持在27~33 mol/kg<sub>废塑料</sub>的范围内。随着循环次数的增加, 氢气产率略有提高, 这可能是由于残留物在循环过程被进一步降解, 中间产物发生脱氢反应导致的。这一结果证实了本工艺液相产物具有良好的循环特性, 残留物对溶剂循环特性影响不明显。另外, 基于混合废塑料低温水热转化实验结果以及液相产物总碳检测, 对反应过程碳平衡进行了分析。混合废塑料低温水热转化过程碳流如图5(c)所示, 通过低温水热转化过程, 混合废塑料中的碳元素主要流向TPA、CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>产物中。

## 2.5 混合废塑料低温水热转化半连续验证

本研究以质量混合比为8:1的(PET-PE-PP):PVC混合废塑料(PET-PE-PP比例为1:1:1)作为原料, 在实验搭建的废塑料水热转化半连续实验平台上开展半连续运行验证, 实验平台如图6(a), (b)所示。首先在间歇性反应釜内进行水热转化, 得到液相产物。随后液相产物经过物料泵进入固定床重整反应器中进行连续性催化重整制氢, 并使用Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>作为催化剂。如图6(c)所示, 在催化重整阶段, 氧化液相产物的质量空速(WHSV)对末端氢气产率影响显著, 气体产率随WHSV的增加而降低。提高WHSV会直接造成单位时间内反应物增加, 导致反应物与催化剂的接触不充分, 导致氢气产率下降。最后, 为了进一步验证该半连续水热转化

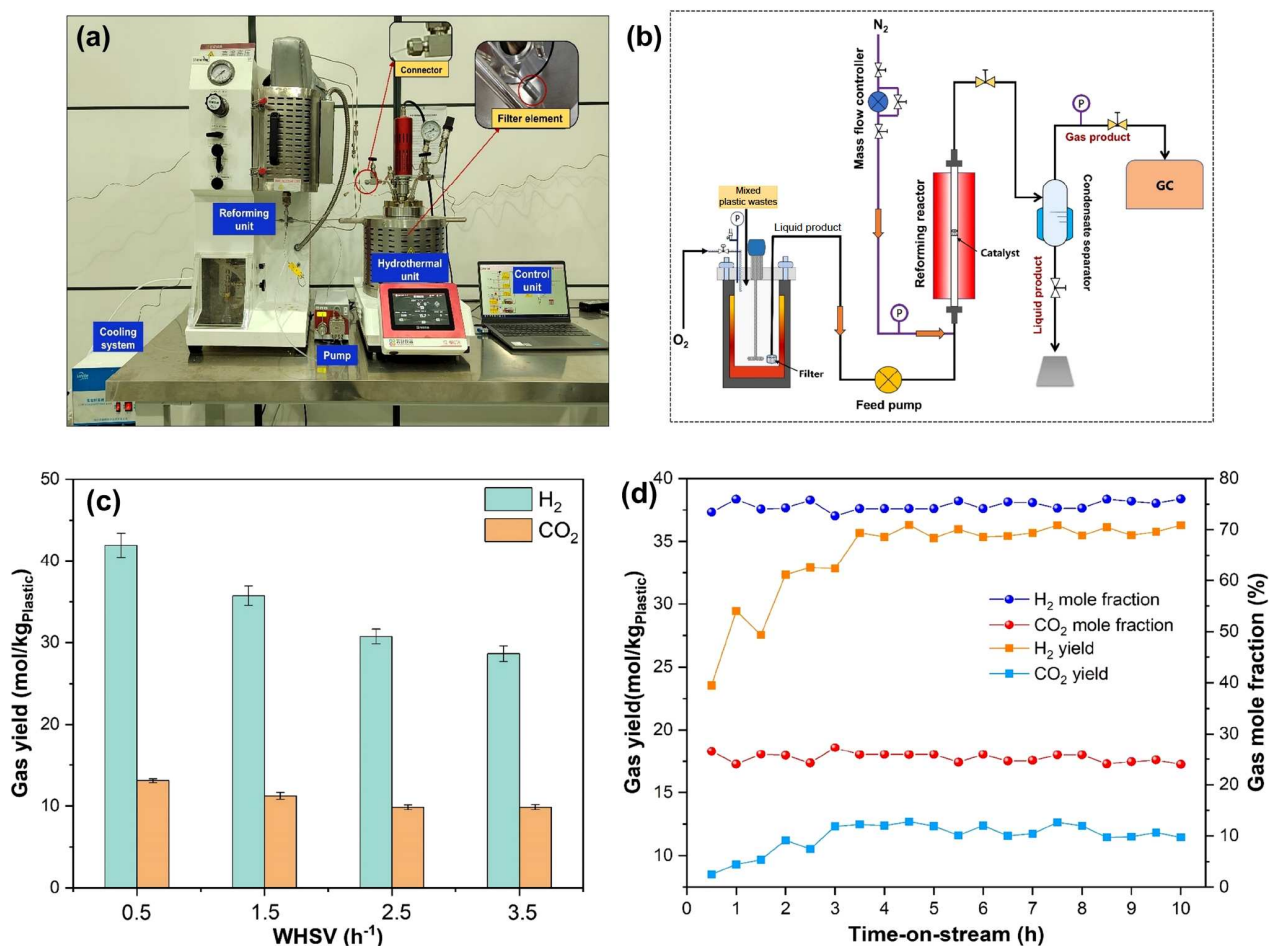


图 6 (网络版彩色)混合废塑料低温水热半连续制氢. (a) 实验平台实物图; (b) 实验平台示意图; (c) WHSV对混合废塑料预氧化液相产物连续催化重整过程的影响; (d) 混合废塑料氧化液相连续性催化重整过程稳定性评价

Figure 6 (Color online) Low temperature hydrothermal semi-continuous hydrogen production from mixed waste plastics. (a) Physical drawings of the experimental platform. (b) Schematic diagram of the experimental platform. (c) The effect of WHSV on the continuous catalytic reforming process. (d) Stability evaluation of continuous catalytic reforming process

系统的稳定性, 在反应温度为300℃, WHSV=1.5 h<sup>-1</sup>的条件下, 进行了反应时间为10 h的稳定性测试. 如图6(d)所示, 在反应3 h后, 气体产率和摩尔分数均保持在相对稳定的水平, 波动频率小于10%. 这些结果证实了聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热半连续制氢具有可行性.

本研究进一步构建了聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热转化制氢联产TPA整体工艺系统, 如图7所示, 该系统主要由混合废塑料预处理单元、水热氧化单元、水热重整单元、产物分离纯化单元组成: (1) 在预处理单元将收集的混合废塑料粉碎成小颗粒; (2) 采用纯氧作为氧化剂, 在水热氧化单元混合废塑料氧化解聚为小分子含氧物, 随后经过固液分离后得到TPA固体和小

分子酸混合液; (3) 在水热重整单元采用Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>作为催化剂对小分子酸混合液进行重整, 制得富氢合成气; (4) 在产物分离纯化单元对得到的富氢合成气进行分离纯化. 与高温热解-重整和气化等传统废塑料高温热转化工艺相比<sup>[10,32,33]</sup>, 本研究提出的聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热转化制氢联产TPA整体工艺显著降低了反应温度, 提升了反应过程温和性且提高了目标产物的选择性, 在一定程度上避免了焦油、焦炭等副产物的产生, 为混合废塑料的高值化利用提供了一条新路径.

### 3 结论

为实现聚酯-聚烯烃混合废塑料温和高效制氢,

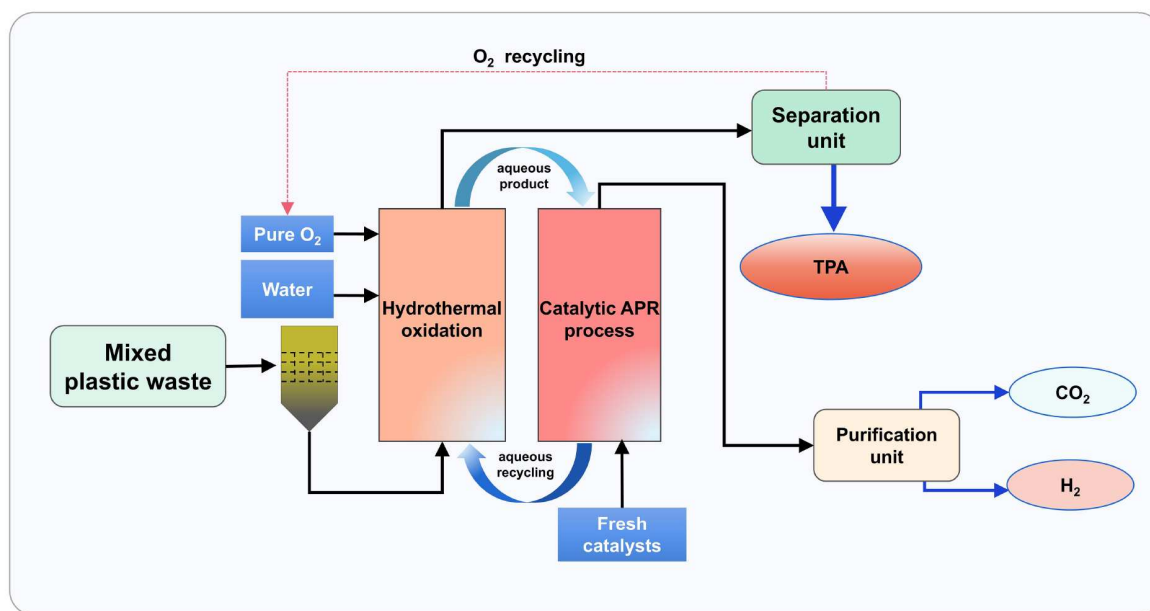


图 7 (网络版彩色) 聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热转化制氢联产TPA整体工艺系统

Figure 7 (Color online) An integrated concept system for low temperature hydrothermal conversion of polyester- polyolefin mixed waste plastics

本研究提出了“低温水热氧化解聚耦合催化重整制氢联产TPA工艺”。结果表明此工艺对PET、PE和PVC单一塑料及其混合物转化均具有适用性，且联产的TPA固体具有较高的纯度。混合废塑料中PVC废塑料的掺混会通过氧化反应引入含Cl强酸性有机物，并与载体发生相互作用，改变了催化剂的结构特性，

从而降低混合废塑料整体转化过程的氢气产率，少量PVC掺混对混合废塑料水热转化过程影响不明显。最后，成功将该工艺用于真实混合废塑料转化并验证了水相介质的循环特性，在废塑料低温水热转化半连续实验平台上证实了混合废塑料低温水热半连续制氢的可行性。

## 参考文献

- 1 Zou C, Li J M, Zhang Q. Industrial status, technological progress, challenges and prospects of hydrogen energy (in Chinese). *Nat Gas Ind*, 2022, 42: 1–20 [邹才能, 李建明, 张茜, 等. 氢能工业现状、技术进展、挑战及前景. *天然气工业*, 2022, 42: 1–20]
- 2 Genovese M, Schlüter A, Scionti E, et al. Power-to-hydrogen and hydrogen-to-X energy systems for the industry of the future in Europe. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 16545–16568
- 3 Xu F, Wang B, Yang D, et al. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Convers Manage*, 2018, 171: 1106–1115
- 4 Bergmann M, Almroth B C, Brander S M, et al. A global plastic treaty must cap production. *Science*, 2022, 376: 469–470
- 5 Wang L, Wang Y, Cheng Y, et al. Hydrogen-treated mesoporous  $\text{WO}_3$  as a reducing agent of  $\text{CO}_2$  to fuels ( $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) with enhanced photothermal catalytic performance. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5314–5322
- 6 Wang W, Xu D, Cheng B, et al. Hybrid carbon@ $\text{TiO}_2$  hollow spheres with enhanced photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction activity. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5020–5029
- 7 Nabgan W, Nabgan B, Tuan Abdullah T A, et al. Exploration of reaction mechanisms on the plastic waste polyethylene terephthalate (PET) dissolved in phenol steam reforming reaction to produce hydrogen and valuable liquid fuels. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2020, 150: 104860
- 8 Yao D, Yang H, Chen H, et al. Co-precipitation, impregnation and so-gel preparation of Ni catalysts for pyrolysis-catalytic steam reforming of waste plastics. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 239: 565–577
- 9 Wu C, Williams P T. Pyrolysis-gasification of post-consumer municipal solid plastic waste for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 949–957

- 10 Li S, Cañete Vela I, Järvinen M, et al. Polyethylene terephthalate (PET) recycling via steam gasification – The effect of operating conditions on gas and tar composition. *Waste Manage*, 2021, 130: 117–126
- 11 Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 2002, 418: 964–967
- 12 Sullivan K P, Werner A Z, Ramirez K J, et al. Mixed plastics waste valorization through tandem chemical oxidation and biological funneling. *Science*, 2022, 378: 207–211
- 13 Fang X, Zhang R, Wang Y, et al. Plasma assisted preparation of highly active  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  catalysts for propane steam reforming. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46: 24931–24941
- 14 Landa L, Valecillos J, Remiro A, et al. Comparison of the  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  derived catalyst deactivation in the steam reforming and sorption enhanced steam reforming of raw bio-oil in packed and fluidized-bed reactors. *Chem Eng J*, 2023, 458: 141494
- 15 Morales-Marín A, Ayastuy J L, Iriarte-Velasco U, et al. Biohydrogen production by glycerol aqueous-phase reforming: Effect of promoters (Ce or Mg) in the  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel-derived catalysts. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 106433
- 16 García-Gómez N, Valecillos J, Remiro A, et al. Effect of reaction conditions on the deactivation by coke of a  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel derived catalyst in the steam reforming of bio-oil. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 297: 120445
- 17 Cai F, Ibrahim J J, Fu Y, et al. Low-temperature hydrogen production from methanol steam reforming on Zn-modified Pt/MoC catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 264: 118500
- 18 Davidson S D, Sun J, Hong Y, et al. The effect of ZnO addition on Co/C catalyst for vapor and aqueous phase reforming of ethanol. *Catal Today*, 2014, 233: 38–45
- 19 Su H, Xu D, Li T, et al. Low-temperature upcycling of polypropylene waste into  $\text{H}_2$  fuel via a novel tandem hydrothermal process. *ChemSusChem*, 2024, 17: e202301299
- 20 Hao Q, Yang Z, Wu B, et al. Study on the deactivation of Ni-based catalyst in the hydrotreating process of waste plastic pyrolysis oil. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2022, 168: 105789
- 21 Chen X, Bai X. A single-step upcycling of PVC-containing municipal solid waste compositions for greener chemicals and clean solids as fuel or oil absorbent. *J Energy Institute*, 2023, 111: 101405
- 22 Mishra R, Shu C M, Gollakota A R K, et al. Unveiling the potential of pyrolysis-gasification for hydrogen-rich syngas production from biomass and plastic waste. *Energy Convers Manage*, 2024, 321: 118997
- 23 Babatabar M A, Manouchehri M, Abbasi H, et al. Supercritical water Co-gasification of biomass and plastic wastes for hydrogen-rich gas production using Ni-Cu/AC-CaO catalyst. *J Energy Institute*, 2023, 108: 101251
- 24 Lei Y, Lee S, Low K B, et al. Combining electronic and geometric effects of ZnO-promoted Pt nanocatalysts for aqueous phase reforming of 1-propanol. *ACS Catal*, 2016, 6: 3457–3460
- 25 Partenheimer W. Valuable oxygenates by aerobic oxidation of polymers using metal/bromide homogeneous catalysts. *Catal Today*, 2003, 81: 117–135
- 26 Davda R R, Shabaker J W, Huber G W, et al. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 56: 171–186
- 27 Zeng Y, Wang Z, Lin W, et al. Hydrodeoxygenation of phenol over Pd catalysts by *in-situ* generated hydrogen from aqueous reforming of formic acid. *Catal Commun*, 2016, 82: 46–49
- 28 Hantoko D, Su H, Yan M, et al. Thermodynamic study on the integrated supercritical water gasification with reforming process for hydrogen production: Effects of operating parameters. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 17620–17632
- 29 Zhou F, Xin Q, Fu Y, et al. Efficient catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds over  $\text{RuO}_2\text{-WO}_x/\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$  catalysts: Insight into the Cl poisoning mechanism of acid sites. *Chem Eng J*, 2023, 464: 142471
- 30 Zhang X, Wu J, Li T, et al. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics to cycloalkanes over highly stable  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel-supported bifunctional catalysts. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132181
- 31 Sun B, Zhang J, Wang M, et al. Valorization of waste biodegradable polyester for methyl methacrylate production. *Nat Sustain*, 2023, 6: 712–719
- 32 Yao D, Wang C H. Pyrolysis and in-line catalytic decomposition of polypropylene to carbon nanomaterials and hydrogen over Fe- and Ni-based catalysts. *Appl Energy*, 2020, 265: 114819
- 33 Wang S, zhang Y, Shan R, et al. High-yield  $\text{H}_2$  production from polypropylene through pyrolysis-catalytic reforming over activated carbon based nickel catalyst. *J Cleaner Production*, 2022, 352: 131566

## 补充材料

- 表S1 新鲜和使用后 Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂的酸度  
图S1 纯氧体系下单一废塑料水热氧化耦合催化重整转化  
图S2 PET-PE-PP混合废塑料低温水热转化气体摩尔分数  
图S3 水热氧化温度对PET-PE-PP混合废塑料低温水热转化气体产率的影响  
图S4 以不同废塑料为反应原料得到的使用后催化剂的XPS图谱

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “聚酯-聚烯烃混合废塑料低温水热转化制氢联产对苯二甲酸”

# Hydrogen and terephthalic acid production from polyester-polyolefin mixed waste plastics by low-temperature hydrothermal conversion process

Hongcai Su & Shurong Wang<sup>\*</sup>

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

<sup>\*</sup> Corresponding author, E-mail: [srwang@zju.edu.cn](mailto:srwang@zju.edu.cn)

Hydrogen, as a clean energy with high energy density and zero carbon emissions, is considered an ideal alternative to fossil fuels, and it has an extremely high potential application value in industries, such as transportation, manufacturing, and chemical industries. The carbon content in waste plastics is ~35%–85%, and the hydrogen content is ~4%–15%; therefore, waste plastics have great potential for conversion into hydrogen. However, in domestic waste and other industrial organic solid waste, waste plastics mainly exist in the form of various plastic mixtures. Therefore, the development of advanced technologies that can achieve the direct and efficient conversion of mixed waste plastics is important to solve the problem of organic solid waste treatment in actual industrial applications.

The thermochemical process can enable the efficient conversion of waste plastics to hydrogen-rich syngas in high-temperature reaction systems. However, because this traditional process used for hydrogen production generally involves high-temperature and harsh reaction conditions, it inevitably requires a large amount of energy input; additionally, the reaction involved in the conversion process is complex and easily yields a large number of byproducts, which will have a serious impact on the catalytic system and reaction equipment.

Meanwhile, the aqueous-phase reforming process enables hydrogen production from organic matter under mild conditions in a low-temperature hydrothermal environment. However, due to the difference and incompatibility of the physical and chemical properties of each component in mixed waste plastics, it is difficult to directly decompose and transform them via the liquid-phase reforming process. To address this problem, this study considered the depolymerization of mixed waste plastics into small molecular organic compounds suitable for the liquid-phase reforming process via a universal pretreatment process.

In this study, a hydrothermal depolymerization coupled with aqueous-phase reforming reaction system to produce hydrogen and terephthalic acid from polyester–polyolefin mixed waste plastics was developed. Typical single waste plastics, such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), and polyvinyl chloride (PVC), were first efficiently depolymerized into small molecular organic acids in this reaction system, which were then converted into hydrogen-rich syngas. The mixture ratio of waste plastics has a significant effect on the gas yield and concentration of the PET-PE-PP mixed waste plastics employed in the conversion process. The effect of PVC on the Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst was further investigated. The results show that Cl-containing compounds in the liquid-phase products of PET-PE-PP-PVC oxidation form strong acidic sites on the catalyst surface, interacting with the NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> support and active metal components and thus forming ClO<sub>2</sub>Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. As a result, the structure of the Ru-20ZnO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst is damaged, and its catalytic performance for hydrogen production is decreased. Finally, the feasibility of low-temperature hydrothermal semi-continuous hydrogen production from mixed waste plastics was verified using a semi-continuous experimental platform. The proposed mixed waste plastics treatment technology avoids the formation of byproducts, such as tar and coke, to a certain extent and thus provides a new path for the high-value utilization of mixed waste plastics.

**mixed waste plastics, hydrothermal oxidative polymerization, catalytic reforming, hydrogen production, terephthalic acid**

doi: [10.1360/TB-2024-0924](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0924)