

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 12 月 8 日 (08.12.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/252244 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 3/02 (2006.01) *C08J 11/14* (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/098607
- (22) 国际申请日: 2021 年 6 月 7 日 (07.06.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110618861.6 2021年6月3日 (03.06.2021) CN
- (71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。
- (72) 发明人: 王树荣(WANG, Shu Rong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 苏红才(SU, Hong Cai); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 李天(LI, Tian); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 朱玲君(ZHU, Ling Jun); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 李允超

(LI, Yun Chao); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。

(74) 代理人: 杭州中利知识产权代理事务所(普通合伙)(HANGZHOU ZHONGLI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国浙江省杭州市拱墅区远洋国际中心 1 号楼 510 室-2, Zhejiang 310015 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING HYDROGEN-RICH SYNGAS BY DEGRADING POLYOLEFIN WASTE PLASTIC AT LOW TEMPERATURE

(54) 发明名称: 一种低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法

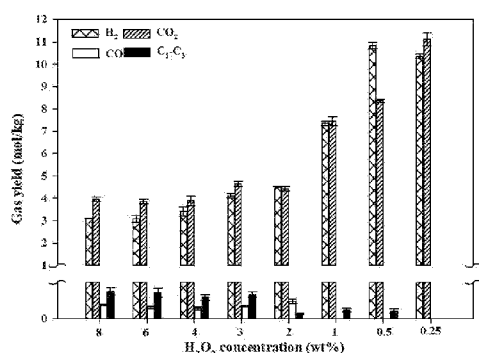


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for preparing a hydrogen-rich syngas by degrading polyolefin waste plastic at a low temperature, comprising: weighing 1 part by weight of polyolefin plastic and 3-80 parts by weight of hydrogen peroxide containing 0.25%-6% of H₂O₂; loading the weighed polyolefin plastic and hydrogen peroxide into a hydrothermal reactor to carry out an oxidation pretreatment reaction, wherein the reaction temperature is 150-230 °C, the reaction pressure is 0.5-2 MPa, and the reaction duration is 30-90 min, and after the reaction has finished, obtaining a liquid phase product and a gas phase product; loading a mesoporous carbon-supported metal-based catalyst to another hydrothermal reactor, and introducing the obtained liquid phase product into the hydrothermal reactor to carry out a reforming reaction, so as to obtain a hydrogen-rich syngas product. The hydrogen yield in the entire process is close to 11 mol/kg of plastic, and the hydrogen concentration in the hydrogen-rich syngas is close to 55%. By combining low-temperature oxidation pretreatment with a reforming process, the present invention solves the bottleneck problem in which it is difficult to convert polyolefin waste plastic into hydrogen at low temperatures (<250°C).



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法, 包括: 称取聚烯烃塑料1重量份, 含有0.25%-6% H_2O_2 的双氧水3-80重量份; 将称取的聚烯烃塑料和双氧水装填至水热反应器, 进行氧化预处理反应, 反应温度为150-230 $^{\circ}\text{C}$, 反应压力为0.5-2MPa, 反应时间30-90min, 反应结束后得到液相产物和气相产物; 在另一个水热反应器中装填介孔碳负载的金属基催化剂, 再将得到的液相产物通入水热反应器中, 进行重整反应, 得到富氢合成气产物。整个过程氢气产率接近11mol/kg塑料, 富氢合成气中氢气浓度接近55%。本发明通过联合低温氧化预处理和重整过程解决了在低温下(<250 $^{\circ}\text{C}$)聚烯烃废塑料难以转化为氢气的瓶颈问题。

一种低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法

【技术领域】

本发明涉及塑料降解的技术领域，特别是低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的技术领域。

【背景技术】

塑料作为主要的合成材料之一，在材料领域占据着重要的位置。我国是世界上第一大塑料生产国，每年产生巨大数量的塑料垃圾，一部分难以分解的塑料进入陆地自然环境以及海洋中，对生态环境造成巨大影响。目前比较典型的几种废旧塑料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料等。其中聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃塑料用途最广，且在废旧塑料总量中占比最大。另外，作为医用口罩的主要材质，在 COVID-19 期间，聚丙烯原材料以及其废弃物的产量急剧增长，而目前常用的处理生活塑料垃圾的主要方法是填埋、焚烧等，这两种处理方法在很大程度上会造成二次污染以及资源的浪费。因此，将塑料高效地转化为氢能等清洁能源成为热点。

液相重整是一种低温低压制氢技术，可以在 200–260℃，1.5–4MPa 的水热条件下，利用催化剂的催化作用将液态含氧有机物转化为氢气，而废旧聚烯烃塑料作为一种固废，且不含氧原子，不能直接进行液相重整制氢。

目前废旧塑料制备氢气的方法主要以高温热解气化（500–800℃）为主，同时也伴随焦炭和焦油等副产物的产生，较高的反应温度也造成较高成本的投入。另外已有研究（Waste management 2020, 102, 520–7, Energy 2020, 191, 116527）提出利用超临界水气化（ $T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1\text{ MPa}$ ）将塑料转化为氢气，由于超临界水气化的运行对设备的要求较高，所以在工业应用中存在一定的局限性，另外目前使用超临界水气化对聚乙烯和聚丙烯进行转化制氢得到的合成气中的氢气产率（2–5mol/kg 塑料）和氢气浓度并不高（10–40%）。

【发明内容】

本发明的目的就是解决现有技术中的问题，提出一种低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，采用氧化预处理与重整反应相结合的两步法，在第一阶段，使用稀 H_2O_2 溶液在低于 250℃ 的反应温度下对

聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃废塑料进行氧化预处理，在第二阶段，针对预处理得到的液相在高效碳基催化剂的催化下进行低温重整制氢，进而实现聚烯烃塑料在温和条件下的高效产氢。

为实现上述目的，本发明提出了一种低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，采用氧化预处理与重整反应相结合的两步法，包括如下步骤：

(1) 称取聚烯烃塑料 1 重量份，双氧水 3 重量份以上，所述双氧水含有 H_2O_2 的浓度为 0.25%–6%；

(2) 将称取的聚烯烃塑料和双氧水装填至水热反应器，进行氧化预处理反应，反应温度为 150–230 $^{\circ}C$ ，反应结束后得到液相产物和气相产物；

反应液中的 H_2O_2 完全分解，经检测，产物中不含 H_2O_2 ，所以不会有残留的 H_2O_2 对第二段的重整反应的催化剂产生负面作用；

(3) 在另一个水热反应器中装填介孔碳负载的金属基催化剂，再将步骤 (2) 得到的液相产物通入水热反应器中，进行重整反应，得到富氢合成气产物。步骤 (1)、步骤 (2) 为氧化预处理阶段，步骤 (3) 为重整反应阶段。

作为优选，所述步骤 (1) 中的双氧水中的 H_2O_2 的含量为 0.5–2%；

作为一种强氧化剂，高浓度的 H_2O_2 容易导致 C–C 键氧化裂解的恶劣条件， H_2O_2 浓度太低又会导致氧化不足，所以 0.25%–6% H_2O_2 的双氧水能够有效实现在低温条件下对聚烯烃塑料的预氧化，且 H_2O_2 的含量为 0.5–2% 时，第二段重整反应得到的氢气产率和浓度最佳。

作为优选，所述步骤 (1) 中的双氧水的重量份为 3–80 重量份；

作为优选，所述步骤 (1) 中双氧水的重量份为 5–10 份；

氧化预处理中残留的双氧水对第二段重整反应中的金属催化剂产生氧化等负面影响，在较高的 H_2O_2 –聚烯烃塑料的重量比下，重整反应工艺会产生更多的 CO_2 ，导致气体产物中 H_2 的摩尔分数降低，当双氧水的重量份为 5–10 份最佳。

作为优选，所述步骤 (2) 中反应压力为 0.5–2MPa，反应时间 30–90min。

作为优选，所述步骤 (2) 中反应温度为 190–200 $^{\circ}C$ ，反应压力为 1MPa，反应时间为 30–60min。

作为优选，所述步骤 (2) 中，反应温度为 200 $^{\circ}C$ ，反应时间为 60min；

温度过低时，聚烯烃塑料氧化反应减弱，温度过高时，有机物可能发生脱羧反应，即长链羧酸的热裂解，氧化时间过长，对聚烯烃塑料氧化反应和重整反应都不利。

作为优选，所述步骤（2）中得到的液相产物的主要成分是乙酸，气相产物是氧气和二氧化碳；

液相产物以乙酸为主，甲酸，丙酸等其他短链小分子酸含量很低，不会对重整反应的催化剂的活性造成不利影响。

作为优选，所述步骤（3）中重整反应的反应温度为 200–240℃，反应压力为 2–4MPa，反应时间为 120–180min。

作为优选，所述步骤（3）中的介孔碳负载的金属基催化剂为介孔碳负载的 Ru 单金属、介孔碳负载的 Ni 单金属、介孔碳负载 Pt 单金属和介孔碳负载 Ru–Ni 双金属中的一种或多种；

选用的介孔碳的比表面积为 1400–1500m²/g，可提供更多的活性位点。

作为优选，所述步骤（3）中的介孔碳负载的金属基催化剂为介孔碳负载的 Ru–Ni 双金属催化剂，Ru 和 Ni 的负载质量比为 4:1、1:1 或 1:4；

介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂对聚烯烃氧化预处理表现出最高的 H₂ 选择性，以及在介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂的催化下得到最高的氢气产率和氢气浓度，但考虑到 Ru 金属价格昂贵，且单金属催化剂在水热环境中稳定性不高，易失活，在保证负载金属总量不变的情况下添加非贵金属来取代部分活性金属 Ru 可以有效地降低催化剂的成本。并且本发明提供的介孔碳负载的 Ru–Ni 双金属催化剂实现了氢气产率成倍数的增加，且在制备过程中形成 RuNi 合金大大提高了催化剂的稳定性。

作为优选，所述聚烯烃塑料选自聚丙烯、低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的一种或多种。

作为优选，所述的介孔碳负载的金属基催化剂的制备步骤为：先将介孔碳筛分至 120–150 目；按照 5wt% 总金属负载量，将一定量的介孔碳和可溶性金属前驱物加入到去离子水中，在室温下均匀搅拌浸渍 12 小时后，在 80℃ 下继续搅拌至水分蒸干，将得到的样品在 105℃ 烘箱中干燥 12 小时；最后在 550℃ 下，10%H₂–90%Ar 中还原 4 个小时。

本发明采用氧化预处理与重整反应相结合的两步法，实现在低温条件下对聚烯烃进行降解，并高效制氢，两个阶段协同作用，产生如下有益效果：

(1) 本发明采用两步法制氢，一方面实现了低于 250℃ 的温度下利用聚烯烃废塑料高效产氢，氢气产率接近 11 mol/kg 塑料，降低了能耗和运行成本，另一方面实现了聚烯烃废塑料的高效降解，在处理聚烯烃塑料垃圾方面具有较高的利用价值；

(2) 在氧化预处理阶段， H_2O_2 作为一种强氧化剂，在浓度较高 (6-8%) 的情况下，原料会过度氧化，使 C-C 键发生氧化裂解，导致副产物二氧化碳产率较高，控制 H_2O_2 浓度为 0.25%-6%，二氧化碳产率在明显下降，可以有效地减弱预氧化阶段所产生的羧酸的过氧化，从而保证第二段制氢过程中有更多的羧酸参与反应，促进氢气生产；

(3) 控制双氧水和聚烯烃的重量份比为 5: 1-10:1，使氧化预处理阶段产生的产物不含双氧水，不会有残留的双氧水对第二段重整反应中的金属催化剂产生氧化等负面影响；

(4) 反应液中的低浓度双氧水在低温水热环境下，可以对聚烯烃塑料中的碳碳键进行选择性氧化断裂，形成醛类等小分子中间产物后被快速氧化成乙酸等有机酸从而实现在低温条件下对聚烯烃塑料的降解；

(5) 本发明在第一段的氧化预处理反应中，得到以乙酸为主的产物，甲酸，丙酸等其他短链小分子酸含量很低，乙酸的产率为 1.5-2mol/kg 塑料，乙酸的反应活性低于甲酸，不会对碳基催化剂的活性造成不利影响，有利于第二段的重整反应制氢的进行；

(6) 本发明选择的介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂实现了氢气产率成倍数的增加，且在制备过程中形成 RuNi 合金，大大提高了催化剂的稳定性；

(7) 与聚烯烃塑料超临界水气化制氢相比，本发明不仅大大降低了反应温度和压力，实现了聚烯烃温和水热条件下制氢，而且得到的氢气产率及氢气浓度也更高；

(8) 介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂对聚烯烃氧化预处理表现出最高的 H_2 选择性，以及在介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂的催化下得到最高的氢气产率和氢气浓度，但考虑到 Ru 金属价格昂贵，且单金属催化剂在水热环境中稳定性不高，易失活，在保证负载金属总量不变的情况下添加非贵金属来取代部分活性金属 Ru 可以有效地降低催化剂的成本。并且本发明提供的介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂实现了氢气产率成倍数的增加，且在制备过程中形成 RuNi 合金大大提高了催化剂的稳定性。

【附图说明】

图 1 是本发明 H_2O_2 的浓度与各产物产量的变化图；

图 2 是本发明 H_2O_2 的浓度与合成气产物中气体组成图；

图 3 是本发明 H_2O_2 的浓度与氢气选择性的关系图；

图 4 是本发明双氧水-聚烯烃质量比与合成气产率的关系图；

图 5 是本发明 H_2O_2 浓度与预氧化处理产生的二氧化碳关系图；

图 6 是本发明合成的新鲜催化剂的氮气吸附-脱附等温线；

图 7 是本发明合成的新鲜催化剂的孔径分布示意图；

图 8 是本发明合成的新鲜催化剂的 XRD 示意图；

图 9 是本发明的介孔碳负载催化剂的 TEM 图像和粒径分布图。

【具体实施方式】**实施例 1:**

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 6% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂的反应器。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂的制备方法为: 将介孔碳筛分至 120-150 目; 按照 5wt% 总金属负载量, 将一定量的介孔碳和氯化钌加入到去离子水中, 在室温下均匀搅拌浸渍 12 小时后, 在 80℃下继续搅拌至水分蒸干, 将得到的样品在 105℃烘箱中干燥 12 小时; 在 550℃下, 10% H_2 -90%Ar 中还原 4 个小时。

实施例 2:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 4% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2；催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 3：

步骤 1：用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水，制备 80ml 2% H_2O_2 双氧水，将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中，使得 H_2O_2 -塑料比为 10：1；反应条件为：反应温度 200℃，反应时间 60min，反应压力 0.5MPa；氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸，气相产物为二氧化碳和氧气；

步骤 2 同实施例 1 步骤 2；催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 4：

步骤 1：用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水，制备 80ml 1% H_2O_2 双氧水，将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中，使得 H_2O_2 -塑料比为 10：1；反应条件为：反应温度 200℃，反应时间 60min，反应压力 0.5MPa；氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸，气相产物为二氧化碳和氧气；

步骤 2 同实施例 1 步骤 2；催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 5：

步骤 1：用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水，制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水，将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中，使得 H_2O_2 -塑料比为 10：1；反应条件为：反应温度 200℃，反应时间 60min，反应压力 0.5MPa；氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸，气相产物为二氧化碳和氧气；

步骤 2 同实施例 1 步骤 2；催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 6：

步骤 1：用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水，制备 80ml 0.25% H_2O_2 双氧水，将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中，使得 H_2O_2 -塑料比为 10：1；反应条件为：反应温度 200℃，反应时间 60min，反应压力 0.5MPa；氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸，气相产物为二氧化碳和氧气；

步骤 2 同实施例 1 步骤 2；催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 7：

步骤 1：用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水，制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水，将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中，使得 H_2O_2 -塑料比为 3：1；反应条件为：反应温度 200℃，反应时

间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 8:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 5: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 9:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 20: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 10:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 40: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 11:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 80: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 12:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯

和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 180°C , 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 13:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 190°C , 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 14:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 210°C , 反应时间 60min, 反应压力 2MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 15:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ni 单金属催化剂的反应器。反应条件为: 反应温度 240°C , 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

介孔碳负载的 Ni 单金属催化剂的制备方法为: 将介孔碳筛分至 120-150 目; 按照 5wt% 总金属负载量, 将一定量的介孔碳和氯化镍六水合物加入到去离子水中, 在室温下均匀搅拌浸渍 12 小时后, 在 80°C 下继续搅拌至水分蒸干, 将得到的样品在 105°C 烘箱中干燥 12 小时; 在 550°C 下, 10% H_2 -90%Ar 中还原 4 个小时。

实施例 16:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Pt 单金属催化剂的反应器。反应条

件为：反应温度 240℃，反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

介孔碳负载的 Pt 单金属催化剂的制备方法为：将介孔碳筛分至 120-150 目；按照 5wt% 总金属负载量，将一定量的介孔碳和氯铂酸加入到去离子水中，在室温下均匀搅拌浸渍 12 小时后，在 80℃下继续搅拌至水分蒸干，将得到的样品在 105℃烘箱中干燥 12 小时；在 550℃下，10%H₂-90%Ar 中还原 4 个小时。

实施例 17:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2：将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器，所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂中 Ru 和 Ni 的负载质量比为 4:1。反应条件为：反应温度 240℃，反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的制备方法为：将介孔碳筛分至 120-150 目；按照 5wt% 总金属负载量，将一定量的介孔碳、氯化镍六水合物和氯化钌按比例加入到去离子水中，在室温下均匀搅拌浸渍 12 小时后，在 80℃下继续搅拌至水分蒸干，将得到的样品在 105℃烘箱中干燥 12 小时；在 550℃下，10%H₂-90%Ar 中还原 4 个小时。

实施例 18:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2：将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器，所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂中 Ru 和 Ni 的负载质量比为 1:1。反应条件为：反应温度 240℃，反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的制备方法为：将介孔碳筛分至 120-150 目；按照 5wt% 总金属负载量，将一定量的介孔碳、氯化镍六水合物和氯化钌按比例加入到去离子水中，在室温下均匀搅拌浸渍 12 小时后，在 80℃下继续搅拌至水分蒸干，将得到的样品在 105℃烘箱中干燥 12 小时；在 550℃下，10%H₂-90%Ar 中还原 4 个小时。

实施例 19:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器, 所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂中 Ru 和 Ni 的负载质量比为 1:4。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的制备方法为: 将介孔碳筛分至 120-150 目; 按照 5wt% 总金属负载量, 将一定量的介孔碳、氯化镍六水合物和氯化钌按比例加入到去离子水中, 在室温下均匀搅拌浸渍 12 小时后, 在 80℃下继续搅拌至水分蒸干, 将得到的样品在 105℃烘箱中干燥 12 小时; 在 550℃下, 10%H₂-90%Ar 中还原 4 个小时。

实施例 20:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器, 所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂为实施例 17 中使用后回收的介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

实施例 21:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器, 所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂为实施例 20 中使用后回收的介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

实施例 22:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器, 所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂为实施例 21 中使用后回收的介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

实施例 23:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂的反应器, 所述 Ru 单金属催化剂为实施例 5 回收的 Ru 单金属催化剂。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

实施例 24:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器, 所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂为实施例 23 中使用后回收的介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

实施例 25:

步骤 1 同实施例 1 步骤 1。

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器, 所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂为实施例 24 中使用后回收的介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂。反应条件为: 反应温度 240℃, 反应时间 120min, 反应压力 4 MPa。

实施例 26:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 高密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 17 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 17。

实施例 27:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 2% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 聚丙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 28:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 1% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 聚丙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 60min, 反应压力 0.5MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 29:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 高密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 30min, 反应压力 1MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2: 将第一段氧化预处理的液相产物通入装填介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂的反应器, 所述介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂中 Ru 和 Ni 的负载质量比为 4:1。反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 180min, 反应压力 2MPa。

催化剂制备方法同实施例 16。

实施例 30:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 高密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 200℃, 反应时间 90min, 反应压力 1MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 29 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 17。

实施例 31:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中, 使得 H_2O_2 -塑料比为 10: 1; 反应条件为: 反应温度 150℃, 反应时间 60min, 反应压力 2MPa; 氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸, 气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 32:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯

和制备的稀双氧水加载至水热反应器中,使得 H_2O_2 -塑料比为 10:1;反应条件为:反应温度 220°C ,反应时间 60min,反应压力 2MPa;氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸,气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

实施例 33:

步骤 1: 用去离子水稀释商用 30% H_2O_2 双氧水, 制备 80ml 0.5% H_2O_2 双氧水, 将 0.16g 低密度聚乙烯和制备的稀双氧水加载至水热反应器中,使得 H_2O_2 -塑料比为 10:1;反应条件为:反应温度 230°C ,反应时间 60min,反应压力 2MPa;氧化预处理得到的主要液相产物为乙酸,气相产物为二氧化碳和氧气;

步骤 2 同实施例 1 步骤 2; 催化剂制备方法同实施例 1。

将实施例 1-33 经过催化重整后得到的气相产物通过气相色谱进行测试,并计算得到相关指标,实验数据如表 1 所示:

表 1

实施例	预处理温度 (℃)	预处理时 间	H ₂ O ₂ 浓 度	H ₂ O ₂ -塑料比	重整温 度	重整催化剂	氢气产 率	氢气浓度 (%)
		(min)			(℃)		mol/kg 塑 料	
1	200	60	6	10:1	240	Ru/MEC	3.07	41.7
2	200	60	4	10:1	240	Ru/MEC	3.41	44.3
3	200	60	2	10:1	240	Ru/MEC	4.52	49.1
4	200	60	1	10:1	240	Ru/MEC	7.35	48.6
5	200	60	0.5	10:1	240	Ru/MEC	10.83	51.5
6	200	60	0.25	10:1	240	Ru/MEC	10.34	49.2
7	200	60	0.5	3:1	240	Ru/MEC	2.3	51.1
8	200	60	0.5	5:1	240	Ru/MEC	4.7	53.6
9	200	60	0.5	20:1	240	Ru/MEC	13.1	45.3
10	200	60	0.5	40:1	240	Ru/MEC	15.2	44.7
11	200	60	0.5	80:1	240	Ru/MEC	15.3	42.1
12	180	60	0.5	10:1	240	Ru/MEC	5.29	47.2
13	190	60	0.5	10:1	240	Ru/MEC	8.22	48.9
14	210	60	0.5	10:1	240	Ru/MEC	9.92	50.6
15	200	60	0.5	10:1	240	Ni/MEC	2.89	27.1
16	200	60	0.5	10:1	240	Pt/MEC	5.06	32.2
17	200	60	0.5	10:1	240	4Ru-1Ni/MEC	9.58	45.1
18	200	60	0.5	10:1	240	1Ru-1Ni/MEC	5.54	45
19	200	60	0.5	10:1	240	1Ru-4Ni/MEC	4.37	34

20	200	60	0.5	10:1	240	实施例 17 回收的 4Ru-1Ni/MEC	7.29	49.1
21	200	60	0.5	10:1	240	实施例 20 回收的 4Ru-1Ni/MEC	7.43	49.1
22	200	60	0.5	10:1	240	实施例 21 回收的 4Ru-1Ni/MEC	7.4	49.1
23	200	60	0.5	10:1	240	实施例 5 回收的 Ru/MEC	7.34	49.1
24	200	60	0.5	10:1	240	实施例 23 回收的 Ru/MEC	7.25	49.1
25	200	60	0.5	10:1	240	实施例 24 回收的 Ru/MEC	6.77	49.1
26	200	60	0.5	10:1	240	4Ru-1Ni/MEC	8.61	42.7
27	200	60	2	10:1	240	Ru/MEC	6.5	48
28	200	60	1	10:1	240	Ru/MEC	7.2	46
29	200	30	0.5	10:1	200	4Ru-1Ni/MEC	8.8	36.7
30	200	90	0.5	10:1	240	4Ru-1Ni/MEC	9.41	52.5
31	150	60	0.5	10:1	240	Ru/MEC	3.35	43.4
32	220	60	0.5	10:1	240	Ru/MEC	10.30	51.13
33	230	60	0.5	10:1	240	Ru/MEC	8.61	51.26

注：MEC 为介孔碳；Ru/MEC 为介孔碳负载的 Ru 单金属催化剂；Ni/MEC 为介孔碳负载的 Ni 单金属催化剂；Pt/MEC 为介孔碳负载的 Pt 单金属催化剂；4Ru-1Ni/MEC 为介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂，Ru 和 Ni 的负载质量比为 4:1；1Ru-1Ni/MEC 为介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂，Ru 和 Ni 的负载质量比为 1:1；1Ru-4Ni/MEC 为介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂，Ru 和 Ni 的负载质量比为 1:4；H₂O₂-塑料比即双氧水-聚烯烃的质量比。

由实施例 1-6 可得，第一段反应中双氧水中 H₂O₂ 的浓度为 0.25-1% 时，第二段过程得到的氢气产率和浓度较好，且 H₂O₂ 的浓度为 0.5% 时，制氢效果最佳；

根据实施例 1-6 研究 H₂O₂ 的浓度与各产物产量的变化关系，结果如图 1 所示，图中，横坐标表示 H₂O₂ 的浓度，单位为 wt%，纵坐标表示各产物的产量，单位为 mol/kg，图中 C₁-C₃ 表示 C₁-C₃ 烷烯烃，CO 表示一氧化碳，CO₂ 表示二氧化碳，H₂ 表示氢气；由图 1 可得，随着 H₂O₂ 浓度从 8% (H₂ 产量 3.05 mol/kg) 降低到 0.5% (H₂ 产量 10.83 mol/kg)，H₂ 产量呈现出明显的增加趋势。但是当 H₂O₂ 浓度进一步降低到 0.25% 时，H₂ 产量从 10.83 mol/kg 下降到 10.34 mol/kg，下降了 4.5%，这是由于 H₂O₂ 浓度较低导致氧化不足所致。当 H₂O₂ 浓度为 0.25% 时，CO₂ 产量为 3.65 mol/kg。这是因为在氧化预处理过程中 CO₂ 不仅是由羧酸的过氧化产生，而且是在 C-C 键的氧化裂解过程中直接形成的。氧化预处理过程产生的高浓度二氧化碳有可能用于进

一步的碳捕获、利用和存储。

根据实施例 1-6 研究 H_2O_2 的浓度与合成气产物中气体组分的组成关系，结果如图 2 所示，图中，横坐标表示各气体组分的摩尔分数，纵坐标表示 H_2O_2 的浓度，单位为 wt%，对于重整反应，产物合成气中 H_2 的摩尔分数大于 40%，在所有 H_2O_2 浓度下，当 H_2O_2 浓度为 0.5% 时达到最大值（51.52%）。

H_2O_2 作为一种强氧化剂，在浓度较高（6-8%）的情况下，原料会过度氧化，使 C-C 键发生氧化裂解，导致副产物二氧化碳产率较高，降低 H_2O_2 浓度，二氧化碳产率在明显下降，可以有效地减弱预氧化阶段所产生的羧酸的过氧化，从而保证第二段制氢过程中有更多的羧酸参与反应，促进氢气生产。

根据实施例 1-6 研究 H_2O_2 的浓度与氢气选择性的关系，结果如图 3 所示，图中，横坐标表示 H_2O_2 的浓度，单位为 wt%，纵坐标表示二氧化碳在合成气中的摩尔分数和氢气选择性；由图 3 可得，重整反应过程中，随着 H_2O_2 浓度的降低，碳向 CO_2 的转化增加。

根据实施例 5 和实施例 7-11 研究双氧水-聚烯烃比例对合成气产率的影响，结果如图 4 所示，图中，横坐标表示双氧水-聚烯烃的质量比，纵坐标表示合成气的产量以及合成气中氢气的摩尔分数和合成气中二氧化碳的摩尔分数。由图 4 可得，双氧水-聚烯烃的质量比为 10:1 时，第二段过程得到的合成气中氢气浓度和合成气产量最佳。

根据实施例 1-6 研究 H_2O_2 浓度对预氧化处理产生的二氧化碳的影响，结果如图 5 所示，图中，左边横坐标表示 H_2O_2 的浓度，单位为 wt%，右边横坐标表示双氧水-聚烯烃的质量比，纵坐标表示二氧化碳的产量，单位为 mol/kg。由图 5 可得，氧化预处理过程产生的 CO_2 量随着塑料量的减少而增加。这可能是由于在 C-C 键的裂解过程中，更多的 H_2O_2 促进了 CO_2 的生成，而不是过度氧化。然而，在较高的双氧水-聚烯烃质量比下，重整反应工艺产生更多的 CO_2 ，导致气体产物中 H_2 的摩尔分数降低。

综上，可以得出，第一段反应中双氧水中 H_2O_2 的浓度为 0.25-1% 时，第二段过程得到的氢气产率和浓度较好，且 H_2O_2 的浓度为 0.5% 时，制氢效果最佳。

根据实施例 5 和实施例 12-14 得出，第一段中预处理温度为 200℃ 时，第二段过程得到的合成气中氢气产率和浓度最高；

根据实施例 5 和实施例 15-19 得出，介孔碳负载的 Ru、Ni、Pt 单金属催化剂以及 Ru-Ni 双金属催化

剂对于本发明中第二段催化性能的优劣排序为 Ru/MEC>4Ru-1Ni/MEC>1Ru-1Ni/MEC>Pt/MEC>1Ru-4Ni/MEC>Ni/MEC，将实施例 5 和实施例 14-17 中的新鲜催化剂的孔隙结构进行表征，其结果如表 2 所示：

表 2

催化剂	比表面积 (m^2/g)	孔隙体积 (cm^3/g)	平均孔隙大小 (nm)
MEC	1321.95	1.71	5.17
Ru/MEC	1211.57	1.42	4.7
4Ru-1Ni/MEC	1301.93	1.67	5.12
1Ru-1Ni/MEC	1288.99	1.63	5.07
1Ru-4Ni/MEC	1206.17	1.54	5.09
Ni/MEC	1203.87	1.58	5.23

实施例 5 和实施例 15-19 中的合成的新鲜催化剂的氮气吸附-脱附等温线如图 6 所示，图 6 中横坐标表示相对压力 P/P^0 ， P^0 表示气体在吸附温度时的饱和蒸汽压， P 表示吸附平衡时气相的压力，纵坐标表示标准状态下测得的吸附量（单位： cm^3/g ）；新鲜催化剂的孔径分布如图 7 所示，图 7 中横坐标表示孔径（单位：nm），纵坐标表示孔容（ cm^3/g ）。由图 6 和图 7 可得，所有催化剂均为 IV 型等温线，孔径分布较窄，中心位于 5 nm 左右，这是由于这些催化剂具有发达的介孔结构，这些催化剂具有 1000-1400 m^2/g 的比表面积，与介孔碳相比，所有介孔碳负载的金属基催化剂的比表面积和孔容都更低，这是由于介孔碳孔隙中金属颗粒的引入，导致比表面积和空隙体积的减小；与 Ru/MEC 相比，4Ru-1Ni/MEC 的比表面积和孔容更高，而 1Ru-1Ni/MEC 和 1Ru-4Ni/MEC 的比表面积和孔容更低。这些结果表明，少量第二金属的加入改善了单金属催化剂的织构性能。

不同摩尔比例的 Ni/MEC、Ru/MEC 和双金属催化剂的 XRD 谱图如图 8 所示。对于 Ni/MEC，在 44.5° 和 51.5° 有较大的峰，分别对应 Ni(111)面和(200)面。Ru/MEC 和 Ru 基双金属催化剂的 XRD 谱图中分别在 38.5° 和 42.3° 处有两个弱峰，分别代表 Ru 物种的 100 和 002 晶面。Ru/MEC 和 Ru-Ni 双金属催化剂中金属 Ru 的弱衍射峰表明，Ru 纳米粒子体积小且高度分散在 MEC 表面[38, 45, 49, 50]，这与电镜扫描结果一致，

小的纳米颗粒可以提供更多的表面原子，从而提高其催化活性。

根据实施例 5、实施例 17 和实施例 20-25 得出，介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂在本发明的运行条件下表现出比 Ru 单金属更高的稳定性。

单金属和双金属碳负载催化剂的 TEM 图像和金属粒径分布如图 9 所示，图 9 中 a 为 Ni/MEC 的 TEM 和粒径分布图像, b 为 Ru/MEC 的 TEM 和粒径分布图像， c 为 4Ru-1Ni/MEC 的 TEM 和粒径分布图像， Ru-Ni 的平均粒径为 14.1 nm，大于单金属 Ru/MEC（平均粒径为 7.2 nm）。这种现象可能是由于 Ru 和 Ni 的协同作用。经观察，Ru 和 Ni 原子几乎在同一位置，整个成像区域内每个原子没有分离，表明形成了均匀的 Ru-Ni 合金结构。

进一步研究氧化预处理反应的操作参数对第一段氧化预处理和第二段重整反应性能的影响实验结果
如表 3:

表 3

氧化预处 理的时间 (min)	温度 (° C)	碳转化为 气体 (%, 预处理+ 重整)	H ₂ (%, 重整)	气体产量 (mol/kg)			H ₂ 选择 性 (%)	CO ₂ 产量 (mol/kg)	乙酸产量 (mol/kg)
				H ₂	CO ₂ - 重整	C ₂ -C ₃			
60	180	12.83	47.23	5.29	6.12	0.037	85.94	2.93	1.48
60	190	18.56	48.97	8.22	8.87	0.058	92.16	4.22	1.68
60	200	21.68	51.52	10.84	8.36	0.108	127.92	6.88	2.00
60	210	25.13	50.62	9.92	9.99	0.070	98.57	7.74	1.86
60	220	28.76	51.13	10.30	10.17	0.074	100.61	10.13	1.85
60	230	27.31	51.26	8.61	8.44	0.065	101.22	10.84	1.93
30	200	16.32	50.58	7.93	8.01	0.050	98.35	3.5	1.82
60	200	21.68	51.52	10.84	8.36	0.108	127.92	6.88	2.00
90	200	22.88	52.53	9.41	8.78	0.063	106.45	7.37	1.86
120	200	27.70	51.63	9.83	9.51	0.066	102.62	10.04	1.80

由表 3 得，在较低的水热温度下聚烯烃的氧化反应减弱，在 220℃以上的水热环境中，有机物可能发生脱羧反应，即长链羧酸的热裂解，预氧化反应时间过长会对重整反应产生不利影响。当氧化预处理的

时间为 60min，温度为 200℃时，乙酸产量最高，对后续的重整反应进行最有利。

新鲜双金属 4Ru-1Ni/MEC 催化剂与单金属 Ru 催化剂的制氢催化活性最相似，因此选择 4Ru-1Ni/MEC 和 Ru/MEC 催化剂进行稳定性测试和比较。每次使用后，催化剂被回收并在 105℃的烘箱中干燥一夜。与第一次运行相比，第二次运行的 H₂ 产率和 H₂ 摩尔分数明显下降，第三次和第四次运行变化平稳。催化剂性能的下降是由于积炭和活性金属烧结导致催化剂失活。

实施例 20-25 结果表明，4Ru-1Ni/MEC 和 Ru/MEC 催化剂在使用后比表面积都降低了，虽然两种催化剂的平均孔径在使用后有所减小，但催化剂的孔径分布仍较窄，中心位置在 5 nm 左右。此外，在介孔碳负载 Ru-Ni 双金属催化剂的 XRD 谱图中没有观察到 NiO 峰，这可能是由于金属 Ru 对 Ni 的氧化有抑制作用。与第二次运行相比，第三次和第四次运行的产氢量变化不大，但 H₂ 摩尔分数呈不断降低的趋势。介孔碳负载 Ru-Ni 双金属催化剂重整反应工艺的 H₂ 产率和 H₂ 摩尔分数均高于介孔碳负载 Ru 单金属催化剂。这说明由于两种金属之间的相互作用，Ru-Ni 双金属催化剂比单金属 Ru 催化剂具有更高的稳定性。

上述实施例是对本发明的说明，不是对本发明的限定，任何对本发明简单变换后的方案均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于，包括如下步骤：
 - (1) 称取聚烯烃塑料 1 重量份，双氧水 3 重量份以上，所述双氧水含有 H_2O_2 的浓度为 0.25%-6%；
 - (2) 将称取的聚烯烃塑料和双氧水装填至水热反应器，进行氧化预处理反应，反应温度为 150-230℃，反应结束后得到液相产物和气相产物；
 - (3) 在另一个水热反应器中装填介孔碳负载的金属基催化剂，再将步骤 (2) 得到的液相产物通入水热反应器中，进行重整反应，得到富氢合成气产物。
2. 如权利要求 1 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (1) 中的双氧水中的 H_2O_2 的含量为 0.5-2%。
3. 如权利要求 1 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (1) 中的双氧水的重量份为 3-80 重量份。
4. 如权利要求 3 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (1) 中双氧水的重量份为 5-10 份，步骤 (2) 中反应压力为 0.5-2MPa，反应时间 30-90min。
5. 如权利要求 4 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (2) 中，反应温度为 190-200℃，反应压力为 1MPa，反应时间为 30-60min。
6. 如权利要求 1 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (2) 中得到的液相产物的主要成分是乙酸，气相产物是氧气和二氧化碳。
7. 如权利要求 1 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (3) 中重整反应的反应温度为 200-240℃，反应压力为 2-4MPa，反应时间为 120-180min。
8. 如权利要求 1 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (3) 中的介孔碳负载的金属基催化剂为介孔碳负载的 Ru 单金属、介孔碳负载的 Ni 单金属、介孔碳负载 Pt 单金属和介孔碳负载 Ru-Ni 双金属中的一种或多种。
9. 如权利要求 8 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述步骤 (3) 中的介孔碳负载的金属基催化剂为介孔碳负载的 Ru-Ni 双金属催化剂，Ru 和 Ni 的负载质量比为 4:1、1:1 或 1:4。
10. 如权利要求 1 所述的低温降解聚烯烃废塑料制备富氢合成气的方法，其特征在于：所述聚烯烃塑料选自聚丙烯、低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的一种或多种。

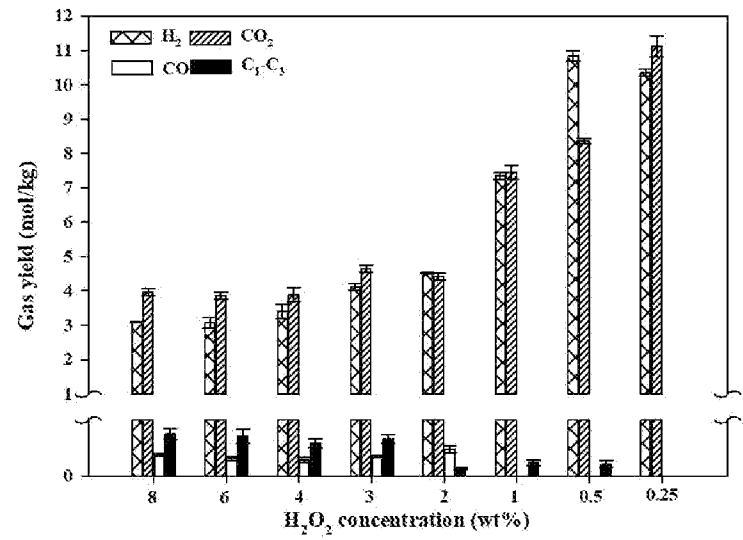


图 1

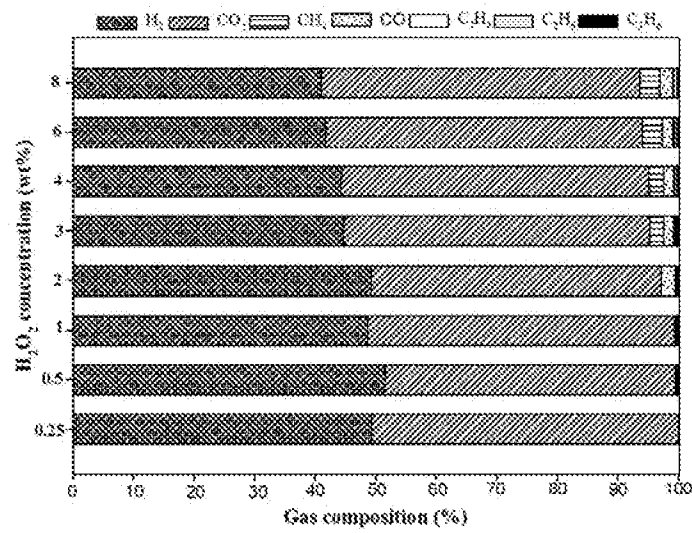


图 2

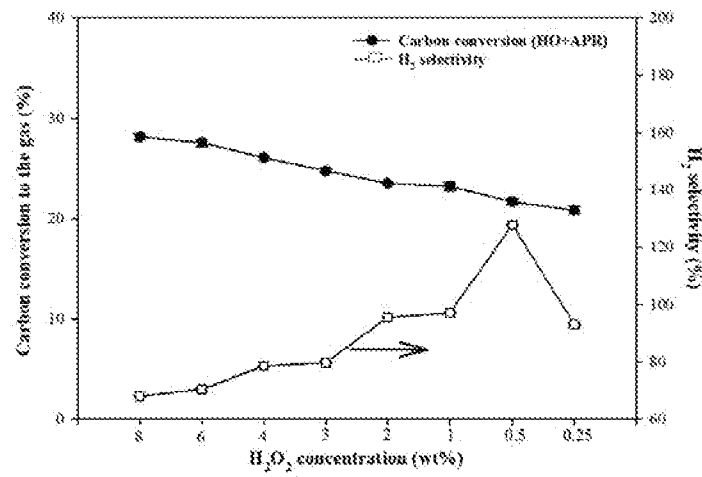


图 3

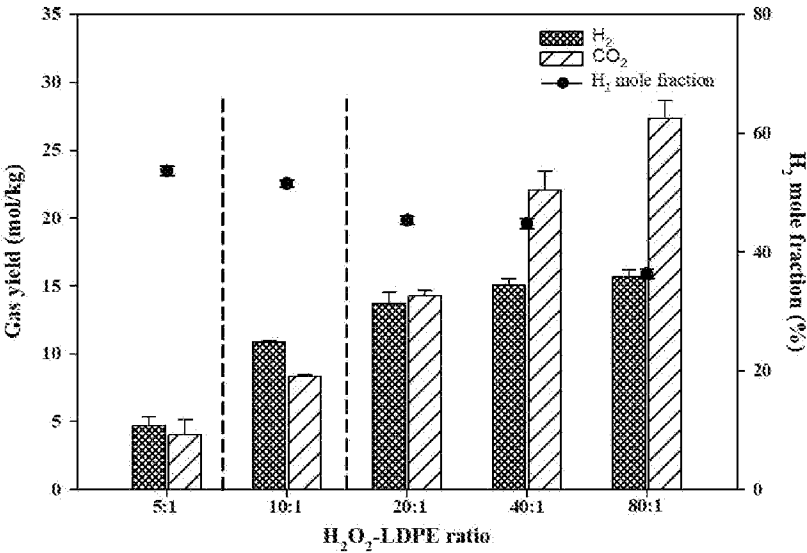


图 4

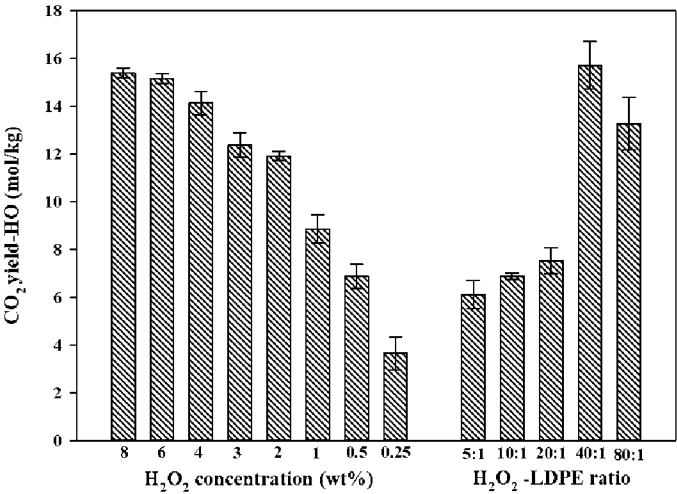


图 5

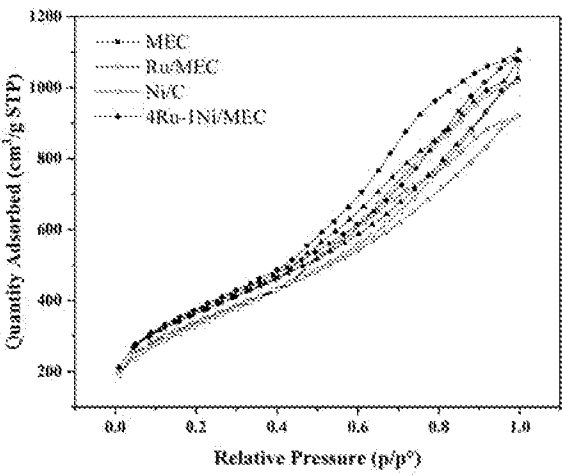


图 6

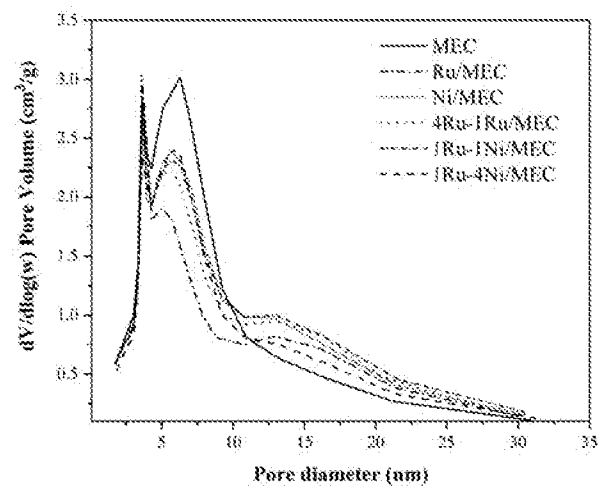


图 7

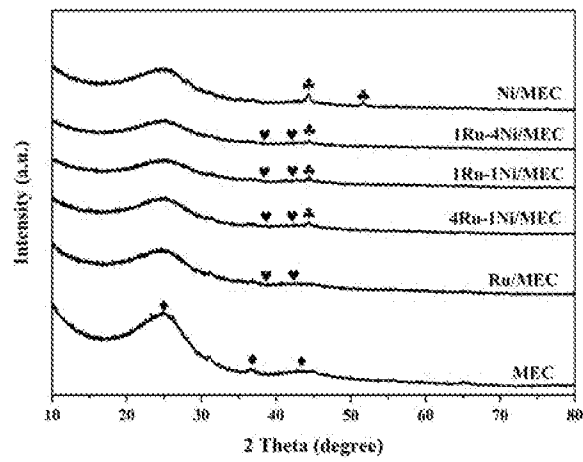


图 8

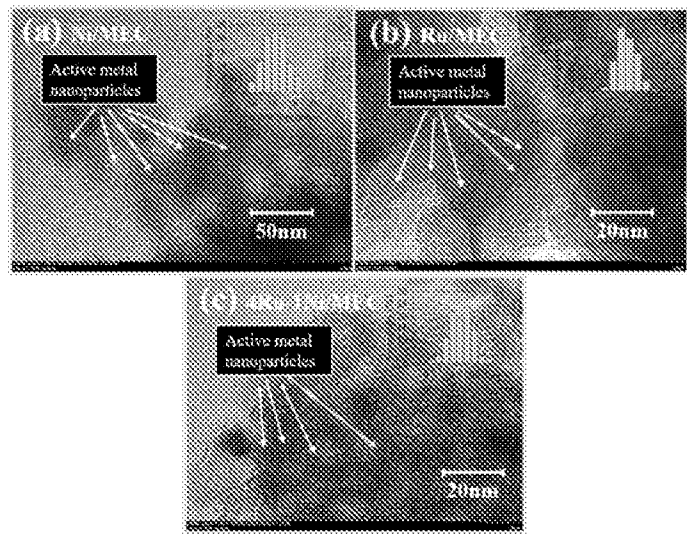


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/098607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 3/02(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i; C08J 11/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 3/- C08J 11/- C10G 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 废 2d 塑料, 降解, 聚烯烃, 聚丙烯, 聚乙烯, 水热, 双氧水, 过氧化氢, 氧化, 重整, 合成气, 氢; plastic? 2d waste?, degrad+, polyolefin?, polypropylene, polyethylene, hydrothermal, hydrogen peroxide, oxyful, oxydol, oxidat+, reform+, syngas, hydrogen; H2O2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109096535 A (ZUNYI NORMAL UNIVERSITY) 28 December 2018 (2018-12-28) entire document	1-10
A	CN 110819372 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF ENERGY CONVERSION, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 21 February 2020 (2020-02-21) entire document	1-10
A	CN 109054079 A (ZUNYI NORMAL UNIVERSITY) 21 December 2018 (2018-12-21) entire document	1-10
A	US 2020262997 A1 (YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW OF JERUSALEM LTD.) 20 August 2020 (2020-08-20) entire document	1-10
A	CN 106423199 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 February 2017 (2017-02-22) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2022

Date of mailing of the international search report

28 February 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/098607

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109096535	A	28 December 2018	None			
CN	110819372	A	21 February 2020	None			
CN	109054079	A	21 December 2018	None			
US	2020262997	A1	20 August 2020	CN	108463498	A	28 August 2018
				WO	2017118975	A1	13 July 2017
				US	10961368	B2	30 March 2021
				AU	2017204940	A1	23 August 2018
				EP	3400259	A1	14 November 2018
				EP	3400259	B1	20 October 2021
				DK	3400259	T3	24 January 2022
CN	106423199	A	22 February 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/098607

A. 主题的分类 C01B 3/02(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i; C08J 11/14(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B 3/- C08J 11/- C10G 1/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 废 2d 塑料, 降解, 聚烯烃, 聚丙烯, 聚乙烯, 水热, 双氧水, 过氧化氢, 氧化, 重整, 合成气, 氢; plastic? 2d waste?, degrad+, polyolefin?, polypropylene, polyethylene, hydrothermal, hydrogen peroxide, oxyful, oxydol, oxidat+, reform+, syngas, hydrogen; H2O2																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 109096535 A (遵义师范学院) 2018年12月28日 (2018 - 12 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110819372 A (中国科学院广州能源研究所) 2020年2月21日 (2020 - 02 - 21) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109054079 A (遵义师范学院) 2018年12月21日 (2018 - 12 - 21) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2020262997 A1 (YISSUM RES DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW OF JERUSALEM LTD) 2020年8月20日 (2020 - 08 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106423199 A (北京化工大学) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 109096535 A (遵义师范学院) 2018年12月28日 (2018 - 12 - 28) 全文	1-10	A	CN 110819372 A (中国科学院广州能源研究所) 2020年2月21日 (2020 - 02 - 21) 全文	1-10	A	CN 109054079 A (遵义师范学院) 2018年12月21日 (2018 - 12 - 21) 全文	1-10	A	US 2020262997 A1 (YISSUM RES DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW OF JERUSALEM LTD) 2020年8月20日 (2020 - 08 - 20) 全文	1-10	A	CN 106423199 A (北京化工大学) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 109096535 A (遵义师范学院) 2018年12月28日 (2018 - 12 - 28) 全文	1-10																		
A	CN 110819372 A (中国科学院广州能源研究所) 2020年2月21日 (2020 - 02 - 21) 全文	1-10																		
A	CN 109054079 A (遵义师范学院) 2018年12月21日 (2018 - 12 - 21) 全文	1-10																		
A	US 2020262997 A1 (YISSUM RES DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW OF JERUSALEM LTD) 2020年8月20日 (2020 - 08 - 20) 全文	1-10																		
A	CN 106423199 A (北京化工大学) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-10																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																		
2022年2月17日		2022年2月28日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																		
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		周荃 电话号码 62084698																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/098607

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109096535	A	2018年12月28日	无	
CN	110819372	A	2020年2月21日	无	
CN	109054079	A	2018年12月21日	无	
US	2020262997	A1	2020年8月20日	CN 108463498 A	2018年8月28日
				WO 2017118975 A1	2017年7月13日
				US 10961368 B2	2021年3月30日
				AU 2017204940 A1	2018年8月23日
				EP 3400259 A1	2018年11月14日
				EP 3400259 B1	2021年10月20日
				DK 3400259 T3	2022年1月24日
CN	106423199	A	2017年2月22日	无	