



移动扫码阅读

杨建志, 陈海涛, 祝星, 等. 有机固废热解气化催化剂研究进展 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(3): 113-123.

YANG Jianzhi, CHEN Haitao, ZHU Xing, et al. Research Progress on Catalysts for Pyrolysis and Gasification of Organic Solid Waste [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(3): 113-123.

有机固废热解气化催化剂研究进展

杨建志, 陈海涛, 祝星, 林敏*

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 有机固废热解气化制备高附加值燃料产品是实现废弃物“变废为宝”的资源高效利用, 助力实现“双碳”目标的有效途径。该技术兼具环保、能源利用率高和废弃物减量化效果显著等优势。在此过程中, 催化剂发挥了关键作用, 深入研究其性能与作用机理, 对于推动热解气化技术的发展至关重要。研究表明, 热解气化中使用的催化剂种类繁多, 其作用机理主要包括: 通过降低反应活化能, 促进有机分子中化学键的断裂, 从而加速有机分子结构的分解, 使反应在相对温和的条件下高效进行; 优化反应路径, 定向提高产物选择性与转化率; 通过调控催化微观结构增加活性位点, 提升催化性能的途径。这些作用显著提高了可燃性气体(H_2 、 CO 、 CH_4 等)与燃料的产率及选择性。同时, 催化剂的使用有效减少了焦油的生成, 避免了设备堵塞和环境污染。最后, 总结并展望了新型技术与热解气化催化转化技术的结合与发展, 实现技术的创新融合、多重利用以及智能优化, 旨在进一步提高该技术的资源转化效率与环保效益。

关键词: 有机固废回收; 热解气化; 催化转化; 催化剂设计; 资源化处理

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)03-0113-11

Research Progress on Catalysts for Pyrolysis and Gasification of Organic Solid Waste

YANG Jianzhi, CHEN Haitao, ZHU Xing, LIN Min*

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The production of high-value-added fuel products through the pyrolysis gasification of organic solid waste facilitates the transformation of waste into valuable resources and promotes efficient resource recycling. This technology provides a viable approach to environmental pollution control and contributes to the achievement of the "dual-carbon" goals of carbon peaking and carbon neutrality. The pyrolysis gasification process is both environmentally sustainable and highly energy-efficient. It significantly reduces waste volume, positioning it as a critical technology in contemporary organic solid waste management. Catalysts play a crucial role in this process, and understanding their performance and underlying mechanisms is essential for advancing pyrolysis gasification technology. Current research identifies several catalysts employed in pyrolysis gasification, including carbonates, metal oxides, monometallic catalysts, monatomic catalysts, biochar, and molecular sieves. The incorporation

收稿日期: 2024-12-30

修回日期: 2025-03-14

接受日期: 2025-03-16

DOI: 10.20078/j.eep.20250402

基金项目: 云南省重大科技资助项目(202202AG050017)

第一作者: 杨建志(1997—), 男, 云南禄丰人, 博士研究生, 主要研究方向为二氧化碳资源化利用、有机固废催化转化与资源化利用。

E-mail: jzykust@163.com

*通讯作者: 林敏(1993—), 男, 贵州天柱人, 特聘教授, 主要研究方向为二氧化碳资源化利用、生物质催化转化等方向。

E-mail: kustlm@qq.com

of catalysts effectively modulates the activation energy of the reaction and alters its microenvironment, such as acid/base sites and electron coordination, thereby enhancing product conversion and selectivity. Their mechanisms of action primarily involve: (1) reducing the activation energy required for chemical bond cleavage in organic molecules, thus accelerating the decomposition of the organic molecular structure under relatively mild conditions; (2) optimizing the reaction pathway to improve product selectivity and conversion; and (3) modulating the catalytic microstructure to increase active sites and enhance catalytic performance. These mechanisms collectively enhance the catalytic efficiency of pyrolysis gasification, leading to higher yields of combustible gases (e.g., H_2 , CO , and CH_4) and liquid fuels, thereby optimizing the utilization of organic solid waste resources. Simultaneously, tar formation can be effectively reduced, thereby preventing equipment clogging and environmental pollution. Extensive research and experimental validation demonstrate the efficacy of catalysts in optimizing reaction conditions, refining reaction pathways, minimizing byproducts, and enhancing energy conversion. This provides a theoretical basis and practical guidance for optimizing pyrolysis gasification technology. Furthermore, given the large volume, compositional complexity, varied reaction pathways, and dispersed nature of organic solid waste, integrating machine learning with pyrolysis gasification can facilitate rapid waste characterization, precise catalytic optimization, and significant improvements in resource utilization. This synergy enhances process adaptability and resource efficiency while addressing the challenges of variable feedstocks. Finally, this study summarizes and envisions the integration of new technologies with pyrolysis gasification catalytic conversion, which is anticipated to enable innovative integration, multifaceted utilization, and intelligent optimization, further improving resource conversion efficiency and environmental benefits.

Keywords: Organic solid wastes recycle; Pyrolysis gasification; Catalytic conversion; Catalyst design; Resource utilization treatment

0 引言

随着人口的迅猛增长以及工业化进程的加速推进,不可避免地产生了大量的固体废弃物。据统计,到 2030 年我国的固体废弃物将达到 48 亿 $t^{[1]}$, 远超生态环境承载能力,给环境治理带来巨大挑战。因此,将有机固废进行资源化处理,实现“变废为宝”,将有助于解决资源短缺以及环境污染等系列问题^[2]。研究表明,在固体废弃物中,有机固体废物占比高达 44%^[3],涵盖城市有机固体废物^[4-5](餐厨垃圾、城市污泥)、农业固体废物^[6](农作物秸秆、畜牧污废)以及工业有机固体废物^[7]等多个领域,具有储量大、来源广的显著特点。

目前,固体废弃物处理的主流方式包括填埋、堆肥以及热处理^[8]。填埋与堆肥处理存在能源回收效率低、可能引发二次污染等问题。热处理方式以焚烧、水热以及热解气化方法为主,相比之下,热解气化在无氧或缺氧条件下进行,可以有效避免焚烧过程中产生有毒气体,并且具有能源回收率高、节能减排效果显著以及产品附加值高等

潜力,是有机固体废弃物制备燃料的优选方案之一。然而,由于有机固体废弃物隶属多介质、多组分的复杂体系,热解气化过程中易产生焦油等副产物,经过蒸汽重整、蒸汽脱烷基化、热裂解、裂解和干重整等反应路径分解,生成 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 等气体,影响主反应的进程^[9]。若焦油等副产物不及时清理,极易造成工艺管路堵塞、气氛热值下降以及催化剂失活等问题。

在热解气化过程中,选用合适的催化剂不仅能有效提高产物的回收利用率,还能降低焦油含量,对提高产物的选择性以及转化率至关重要。催化剂的正确使用有助于提高热解气化产率,并将有机固废转化为气体或液体燃料(H_2 、 CH_4 、 CO 及生物油等可燃性物质)以及高附加值化学品^[10]。传统的热解气化催化剂主要有碳酸盐($CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、白云石($CaMg(CO_3)_2$))以及金属氧化物(CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3),因其来源广、耐高温等特性,在热解气化催化过程中得到广泛应用。这系列的催化剂不仅能降低焦油露点,还兼具吸附与催化双重功能,有效促进 H_2 的产生^[11-13],提高

热解气化效率。此外,单金属也是热解气化中催化剂的主要来源,可作为电子给体或受体调控催化反应活性位点以及微配位环境等,从而提高反应的转化效率^[14]。然而,由于反应温度较高,单金属催化剂易发生团聚/失活。为解决该问题,常采用 Al_2O_3 、 ZrO_2 、分子筛等物质作为载体^[15-16],以提高金属分散度以及催化稳定性。值得注意的是,随着催化剂活性中心尺寸的不断缩小,其催化性能将得到较大提升,达到原子尺度后具有更优的催化性能。张涛团队^[17]于2011年提出并报道了单原子催化剂的相关研究,此后,单原子催化剂被广泛用于各个研究领域。在有机固废的热解气化催化转化领域,单原子催化发挥着同等重要的作用。以Au、Pt、Pd、Ru等贵金属为单原子活性中心,将其负载在金属氧化物上,可实现塑料加氢热解甲烷化^[18]、生物质(玉米秸秆)热解制烃类生物油^[19]等系列反应,为有机固废催化转化制燃料提供了有效途径。高温环境下,单原子催化剂仍面临易团聚或失活等挑战。针对该问题,DING等^[20]采用火焰喷雾热解法,在 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 等不同的金属氧化物上负载单原子Pt,所制备的单原子催化剂在CO氧化、甲烷燃烧和甲烷部分氧化反应中均表现出优异的催化性能。

催化剂在有机固废热解气化过程中发挥着重要作用,深入探究其作用机理对于实现高效、低成本的有机固废资源化处理具有重大意义。本文综述了催化剂在热解气化过程的研究进展,重点探讨了催化剂的种类及研究现状,并分析其在催化转化过程中的作用机理。在热解气化过程中,催化剂的主要作用是降低焦油含量,同时提升产物及其前驱体的产率。该过程依赖于催化剂活性中心金属利用率、配位环境以及反应方向的调控,通过调整这些因素,可以有效提升催化转化效率,从而优化热解气化过程。最后,本文对有机固废热解气化催化转化资源化利用的挑战与发展进行总结与展望。随着热解气化技术的不断发展,催化过程的不断探究,通过开发更高效、稳定的催化剂以应对热解气化中的挑战,推动该技术的进一步发展。

1 有机固废热解气化及作用机理

1.1 热解气化简介

有机固体废弃物的资源化处理是当前环保领域的重要课题,其中热化学方法因其高效、灵活的

特点而备受关注。如图1所示,有机固体废弃物资源化处理热化学方法主要为水热法、热解以及气化3种途径。其中,热解与气化技术具有处理物料来源广泛、可产生多类型小分子气体等优势,本文将主要对热解气化技术的研究现状进行综述。

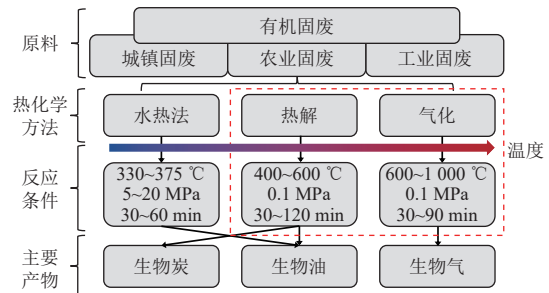


图1 有机固废热化学处理技术^[21]

Fig. 1 Various thermochemical treatment routes for solid organic waste^[21]

如图2所示,气化技术主要包括氧化、干燥、热解与还原等反应阶段^[22-23],随着温度逐渐升高,当达到反应条件时,生物质原料发生热解反应,产物与空气(氧气)发生氧化反应,释放大量热,为干燥、热解和还原反应提供足够热量,保证整个气化过程的持续性^[24]。

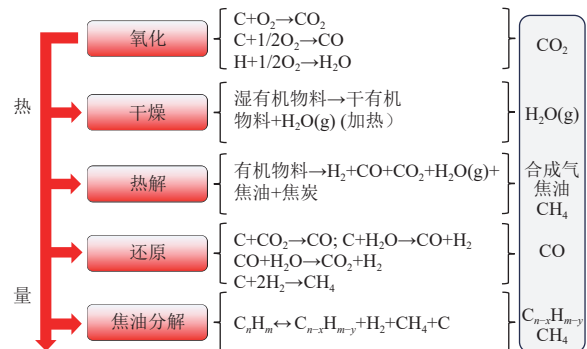


图2 气化过程主要反应^[22-23]

Fig. 2 Primary reactions of the gasification process^[22-23]

1.2 热解气化的影响因素

在热解气化过程中,反应过程受多因素影响,包括但不限于温度、压力、气化剂的选择、反应器的构型、有机颗粒床层停留时间等,有机固体废弃物种类/结构特性以及反应气氛等因素的影响^[23, 25-27]。为了将有机固废转化为高品位燃料,在反应过程中添加合适的催化剂尤为重要,可促进小分子气体物料的进一步催化转化。在有机固废热解气化制备燃料的过程中,催化剂发挥着不可替代的重要作用(表1),不同种类的催化剂可通过不同的作

表1 热解气化主要催化剂研究现状汇总

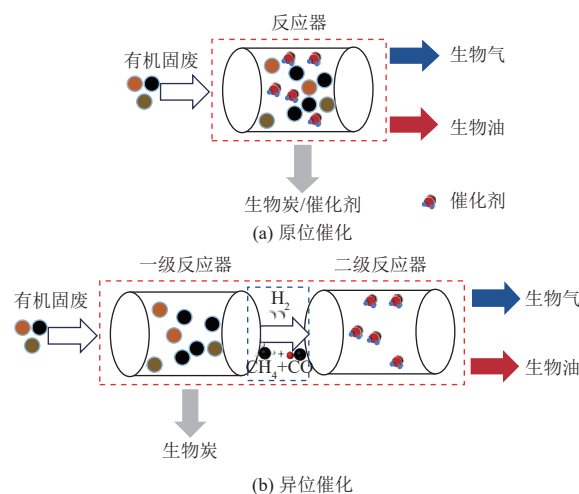
Table 1 Summary of research status on main catalysts for pyrolysis gasification

催化剂类型		处理对象	作用原理	效果	参考文献
碳酸盐	MgCO ₃ /K ₂ CO ₃	稻壳/棉秆	降低表观活化能,降低分解温度活化 焦油基团促进缩合反应	提高H ₂ /CO 减少焦油产率	[28-29]
金属氧化物	CaO/铁矿石/氧化铁	纤维素/有机垃圾	吸附/催化双功能/降低反应活化能	提高可燃气体(H ₂ 、 CO、CO ₂)产量	[12, 30]
负载型金属催化剂	Ni/Al ₂ O ₃	焦油/硫化物	Ni与Al ₂ O ₃ 强相互作用增强 抗烧结以及中毒能力	降低焦油产率与实现脱硫	[15]
	Ni-CaO-C	塑料/生物质	降低反应活化能	提高H ₂ 产率	[31]
单原子催化剂	Ru _{SA} -CoAlO	塑料	单原子独特的电子结构调控 中间产物吸附能	提高CH ₄ 选择性与产率	[18]
生物炭类催化剂	生物炭(杨木)	轮胎/塑料	催化焦油裂解/促进缩合反应	提高液体燃料产率	[32-33]
	废弃木材	塑料	含氧基团促进酸性中心	产生H ₂ /CH ₄	[34]
分子筛催化剂	Zn-HZSM-5	高密度聚乙烯(HDPE)	Zn物种与酸性位点的协同 效应提高产率	产生芳烃	[35]
	HZSM-5	蔗渣和油菜秸秆	增加孔结构,提供更多酸性位点, 较少大分子聚集	提高芳烃产率	[36]

用机理提高特定化学反应的速率,选择性地促进目标产物的生成,同时抑制副产物的形成。

2 热解气化过程中催化剂种类与作用机理

热解气化过程需在高温环境下进行,这对催化剂的性能提出了严苛的要求,需要具备高活性、耐高温、抗结焦、可循环再生以及低成本等特性,以满足催化转化的需求。目前研究表明,用于热解气化催化过程的催化剂主要包括碳酸盐/碱性金属氧化物^[12, 28]、过渡金属/贵金属^[37]、新兴发展的单原子催化剂^[17]以及分子筛类催化剂^[35-36]。根据催化剂在反应器中的放置位置,催化方式可分为原位催化(催化剂与原料位于反应器相同位置混合反应,图3(a))与异位催化(置于反应器后端处理热解气化后的小分子产物,图3(b))^[38-39]。在热解气化过程中,值得关注的策略是回收高碳量有机固废,通过热解将其制成生物炭,作为热解气化制氢反应的催化剂,实现固体废弃物的双重利用,显著提高了资源利用率^[1, 40]。不同的催化剂在反应过程中发挥不同的催化转化作用,具体来说主要通过吸附、表面反应与解吸的形式对物料进行催化转化,旨在减少焦油含量、提高产物的转化率以及选择性。催化剂的加入可以有效促进化学键断裂、降低反应活化能和提高反应速率。

图3 热解气化过程示意图^[38-39]Fig. 3 Schematic diagrams of pyrolysis gasification processes^[38-39]

2.1 碳酸盐/金属氧化物催化剂

在众多的催化剂中,碳酸盐类(CaCO₃、MgCO₃、天然矿石)催化剂,具有耐高温、来源广、成本低及易回收的特点,被广泛应用于热解气化过程中。ISLAM等^[41]表明,采用CaMg(CO₃)₂作为气化过程的催化剂,能够有效促进焦油转化为低分子量碳氢化合物。特别是以水蒸气为气化剂进行反应辅助时,还可有效提高气化转化效率。此外,K₂CO₃在热解气化中同样发挥了重要作用,唐奕

晨等^[29]的研究发现,在 600 °C 生物质热解过程中加入 K_2CO_3 ,其中 K^+ 能活化焦油中的 4-O-甲基葡萄糖醛酸侧链基团,使—OH 更易于脱除,从而将焦油产量从 43% 降至 33%,提高了棉秆资源转化利用率。对于碳酸盐类而言,金属离子极易渗透到生物质结构中,对其结构中的氢键造成破坏,有利于小分子物质的产生,并促进脱羧和脱羧反应,从而实现降低焦油产量,提高催化产率。此外,考虑到热解气化过程的特殊性,尤其在高温 (> 800 °C) 条件下,碳酸盐可分解 CaO/MgO 等碱性金属氧化物作为催化活性物种,也能促进热解气化过程^[42]。

对于金属氧化物而言,通过提供丰富的酸/碱性位点,或改变反应的转化路径,能够有效促进反应的进行。以 CaO 为例,作为热解气化过程中的催化剂,可以有效促进羧酸的酮基化反应(图 4)^[43],该反应路径的改变促进了产物的转化。同时, CaO 还能通过热效应破坏物质间的分子作用,促进脱羧和脱羧反应的发生^[42]。通过这种方式,实现了反应中间体(酸、醛、酮等中间体)将大分子物质进一步转化为小分子,从而有效降低焦油产量。此外,碱性金属氧化物(以 CaO 为例)可作为

CO_2 吸附剂($CO_2+CaO\rightarrow CaCO_3$),使其转化为碳酸盐,促进反应向生成 CO_2 的方向移动,进而提高产物燃料的品质。MAUERHOFER 等^[11]以软木为气化对象,发现 CaO 作为气化催化剂可降低焦油露点,减少其产量,使其更易去除,同时提高了 H_2 产量(体积分数 47.4%)。此外,通过温度调控,可赋予 CaO 双重属性,既可作为催化剂气化制氢,也可作为 CO_2 吸收剂,促进反应进行,提高 H_2 产率。然而,石灰石因耐磨性差,在煅烧生产 CaO 过程中产生的粉尘含量较高,需要将其与橄榄石和长石混合,这对其规模化使用造成了一定限制。对此, MAGOUA MBEUGANG 等^[12]采用两级固定床热解气化系统,发现了蒸汽和 CaO 的加入可有效强化纤维素热解气化过程,使产氢量翻倍。此外, SONG 等^[30]采用了铁矿石和氧化铁作为催化剂,显著降低了有机固废热解的活化能,由 180.32 kJ/mol 分别降至 151.76 kJ/mol 和 150.18 kJ/mol,同时降低了焦油产率,热解转化率分别提高至 55.81% 和 55.05%,使得可燃气体 H_2 、CO 以及 CO_2 的产量显著提高,进一步证明了金属氧化物作为催化剂在热解气化过程中具有高效性能。

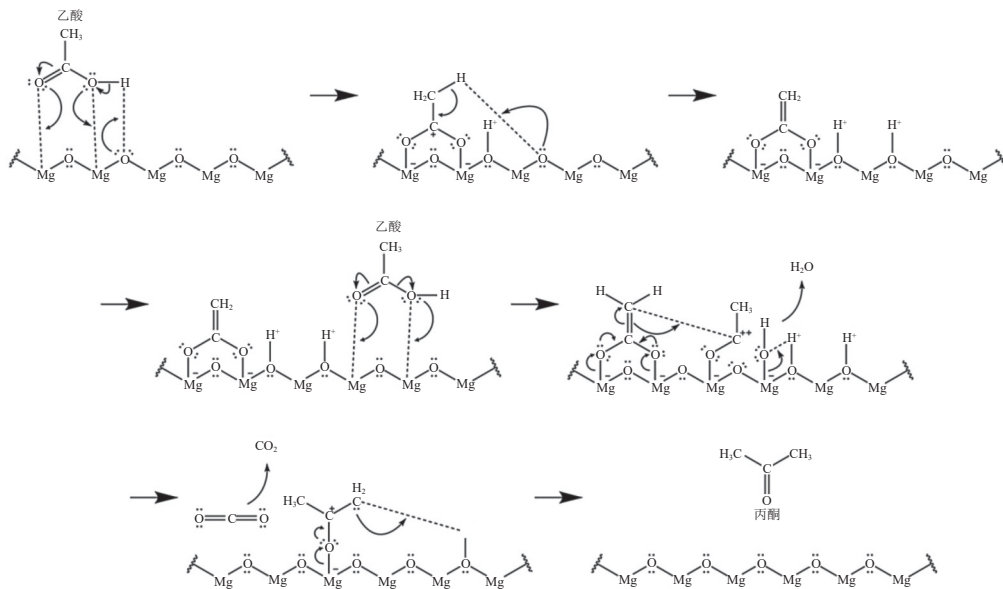


图 4 羧酸的酮基化反应示意图^[43]

Fig. 4 Schematic diagram of ketonization reaction of carboxylic acids^[43]

2.2 金属催化剂

在有机固废热解气化的过程中,金属催化剂因其独特的晶体以及晶面结构表现出优异的催化性能,通过调控晶体结构(空穴/缺陷)以及几何结构(粒径/晶格间距),使其具有更强的吸附性以及

催化活性。该类催化剂来源广泛,包括 Na、Mg、Al、Fe、Co、Ni 等金属及金属组合^[14]。其中 Ni 基催化剂作为过渡金属催化剂的代表,因其具有独特的面心立方(FCC)结构和优异的电子转移能力,对氢化以及脱氢反应具有良好的催化作用。

此外, Ni 基催化剂还能有效破坏 C—C 键与 C—H 键, 从而在热解过程中有效去除焦油, 显著提高 H₂ 的产量。然而, 金属催化剂在高温反应中易团聚、积碳或烧结, 导致催化活性降低甚至失活, 通过将金属催化剂负载在 Al₂O₃^[15]、CaO^[31]、矿石^[44]、分子筛^[16] 以及生物炭^[1] 等载体上, 可提高催化剂的分散性, 增加其活性位点, 从而提高催化活性^[10]。催化剂载体可分为惰性载体及酸/碱性载体, 惰性载体主要提高金属的分散度和热稳定性, 而酸/碱性载体则能调控金属催化剂活性中心的酸碱性。研究表明, 酸碱性调控有助于吸附和活化含氧官能团^[26], 从而协同促进含氧化合物的氢化反应, 并增加催化活性。

由于有机固废组分复杂, 单一催化中心往往难以满足催化转化的需求, 通过金属协同组合制备的双金属催化剂可实现多功能催化, 增强活性中心的稳定性, 从而提高催化剂的催化活性。NABGAN 等^[45] 将 Ni-Pt 负载于 TiO₂ 和 Al₂O₃ 上制备了双金属催化剂, 促进了微塑料废弃物热解催化制氢以及燃料的生成。研究表明, 金属 Pt 的引入显著调节了 B 酸(布朗斯特酸, Brønsted acid) 与 L 酸(路易斯酸, Lewis acid) 的酸性, 增强了金属与载体之间的强相互作用, 进而提高催化剂的活性以及稳定性。DENG 等^[46] 制备的 Ni-Fe-CaO/Al₂O₃ 双功能催化剂, 实现了塑料与生物质热过程中 H₂ 的高选择性(1 302.10 mL/g)。研究发现, 金属与载体之间的强相互作用增强了反应过程中对 CO₂ 与 H₂O 的吸附, 进而促进转化过程。MISKOLCZI 等^[47] 在 ZSM-5 分子筛上负载多种过渡金属, 制备了 Ni/ZSM-5、Ce/Ni/ZSM-5、La/Ni/ZSM-5、Ce/La/ZSM-5 型催化剂, 用于热解气化工工艺回收聚合物塑料。研究对比发现, Ce 与 La 助剂的添加, 主要改变了反应的选择性, 提高产物产量, 同时可以增强 Ni 基催化剂的耐受性。

2.3 单原子催化剂

如图 5 所示, 随着金属催化剂尺寸的减小, 其活性不断升高。研究发现, 当尺寸达到原子级别后, 即单原子催化剂, 催化剂具有最大化的原子利用率、高表面自由能、不饱和配位环境、量子尺寸效应以及催化的高活性与高选择性等显著优势, 在有机固废资源化利用领域发挥着重要作用^[48]。ZHANG 等^[18] 发现, Ru 是塑料加氢热解甲烷化反应的关键催化剂, 将 Ru 基单原子负载于 CoAlO 上, 合成了 Ru_{SA}-CoAlO 单原子催化剂, 结合串联

热解催化甲烷化反应装置, 成功将约 90% 的实际混合塑料废物转化为甲烷(选择性 > 99%, 产率 > 91%)。这主要得益于 Ru 位点独特的电子结构改变了中间体的吸附能, 使其快速分解。生物质的快速热解往往需要结合多催化位点实现多功能催化。WU 等^[19] 采用浸渍-溶解-重结晶方法, 将单原子 Ga 与中空 ZSM-5 沸石结合, 合成了具有高分散的双功能催化剂 ZSM-5 (GaO_x@HS-Z5)。在玉米秸秆的热解过程中烃类生物油的产量高达 23.6%, 并表明当 Ga 的负载量为 3% 时, 产量达到最佳, 这为生物燃料的制备提供了可行的操作策略。然而, 从热力学的角度分析, 在高温条件下, 单原子催化剂同样易于发生团聚, 因此需要采用特殊的制备方法对其进行处理。DING 等^[20] 研究表明, 采用火焰喷雾热解法制备的单原子催化剂可以有效抑制单原子 Pt 团聚, 显著提升其热稳定性及催化活性。目前, 单原子催化剂主要集中在 Au、Pt、Pd、Ru 等贵金属, 成本较高, 随着催化技术以及工艺的不断改良, 有望采用低廉的过渡金属(Fe、Co、Ni)作为活性中心, 降低催化转化成本。

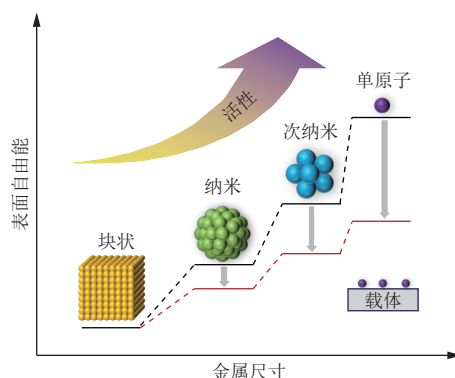


图 5 尺寸效应对催化剂活性的影响^[49]

Fig. 5 Size effect on catalyst activity^[49]

2.4 生物炭催化剂

如图 6 所示, 生物炭催化剂表面结构的特殊性可以产生丰富的电荷转移, 有效调控表面的酸性及碱性位点, 且生物炭具有高比表面积和丰富的官能团, 在催化转化中既能单独用于有机固废的催化转化, 又可作为催化活性物质的载体, 提高其热稳定性^[1]。气化处理有机固废中的生物质部分(废弃木材、植物秸秆等)即可制得生物炭(图 3 (b)), 来源广、成本低, 使其在处理废弃塑料方面表现出显著优势。LI 等^[32-33] 在 500 °C 下将杨木制得生物炭, 并将其作为轮胎废料和废弃塑料的催化剂。结果表明, 生物炭可有效促进焦油中的

柠檬酸裂解,生成烷烃或烯烃,同时促进有机物之间的缩合反应,为塑料废物的处理提供了新路径。MARTÍNEZ NARRO 等^[34]研究表明,生物炭催化剂的加入,显著提高了塑料废物的转化产率,与不添加生物炭相比,气体总产量(以质量分数计)

提高至 85%,其中,产氢量从 0.2% 提高至 3.3%,甲烷产量从 1.4% 提高至 55.0%。塑料在有机固废中含有较大的比重,通过使用生物炭将其进行有效回收转化,对于环境保护以及资源化利用具有重要意义。

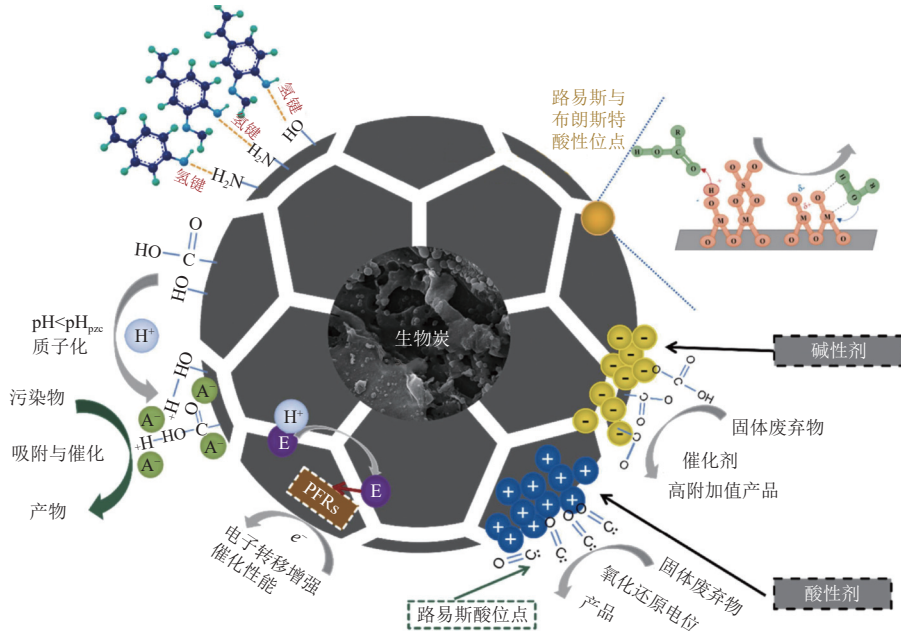


图 6 生物炭催化剂催化转化有机固废机理示意图^[1]

Fig. 6 Schematic diagram of the catalytic conversion mechanism of organic solid waste by biochar catalysts^[1]

2.5 分子筛催化剂

分子筛催化剂凭借丰富的孔道结构、高比表面积以及可调活性位中心等优势,在有机固废热解气化过程中发挥着重要作用。此类催化剂既可单独使用,又可通过与其他金属氧化物协同催化、构建多孔结构、金属负载以及活性位点钝化等方法进行改性,以增强其催化性能^[50]。分子筛催化剂种类繁多,该部分主要介绍几种常见的分子筛催化剂在热解气化过程中的应用。例如,HZSM-5 是一种在热解催化中常用的酸性固体分子筛催化剂,通过产生更多的酸位点来促进反应,从而提高产物品质(如促进醇和碳水化合物生成并降低含氮化合物比例)^[51]。YU 等^[52]采用浸渍法合成的 Cu/HZSM-5、Zn/HZSM-5 催化剂改善了硫化橡胶热解油的品质,同时降低了硫的含量。此外,QIAN 等^[35]采用离子交换法与浸渍法制备的 Zn-HZSM-5 催化剂,可有效调控催化剂表面的活性位点,促进长链烃断裂,使芳烃的产率达到 53%。LIU 等^[53]研究了采用过渡金属(Fe、Co、Ni、Cu)制备的 FeZS、CoZS、NiZS 和 CuZS 复合分子筛催化剂,降低了反应过程中的反应活化能、焓与熵变

等,促进了更多烃类产物的生成。LI 等^[36]发现,在 HZSM-5 中引入额外的中孔结构,为含氧化合物提供了更多酸性位点,减少了表面大分子的聚集,可以显著提高芳烃热解催化的选择性。这充分表明分子筛催化剂在优化热解气化过程、提升产物品质方面的巨大潜力,为有机固废催化热解气化技术的发展提供了切实可行的路径。

2.6 机器学习助力催化剂的运用

有机固体废弃物具有体量大、成分复杂以及反应路径多样等特点,为其有效处理和资源化利用带来了巨大挑战。为快速准确地识别特定有机废物的反应热力学与动力学特性,明确最高效的催化剂效率,机器学习(Machine Learning, ML)技术正逐渐成为一个有效的工具。通过人工神经网络、遗传算法和决策树/随机森林等算法,可以快速建立原料、产物、反应条件以及催化剂之间的热力学平衡关系,同时进行数据收集分析、模型构建以及方案可行性推理,真正实现有机固废的智能化、准确化处理^[54-55]。将 ML 与多相催化结合,可实现催化剂关键性质(吸附能、结合能以及反应路径)与物料之间的快速匹配,在极短时间内得到

最优催化方法,提高转化效率,为能源转化探究提供了有效参考^[56]。

3 挑战与展望

与国外相比,目前国内的固体废弃物资源利用率有待进一步提高,见表 2。结合国内固体废弃物的特点,采用有效的回收利用方法,将有机固体

进行催化转化,对于提高资源利用率以及环境保护具有重要的意义。然而,经济效益、资源利用率、转化过程的可控性、市场认可度以及应用场景的可行性等因素,仍是有机固废资源化利用的制约因素。结合目前研究现状总结出以下发展方向。

表 2 国内外固体废弃物的处理情况以及发展方向^[57]

Table 2 Solid waste treatment and development directions in China and abroad^[57]

分类	国内	国外	发展方向
城市垃圾	垃圾回收、填埋、焚烧、堆肥、饲料化和制取沼气	填埋、造地、卫生填埋、焚化、回收废品	家庭分类回收废品、高压压缩成型、渗滤循环填埋、堆肥、焚烧回收能源、系统回收物质和能源
一般工业废弃物	堆存、回填、造地、回收、综合利用	堆存、造地、回填、焚烧、资源化回收物质和能源	资源化回收物质和能源
市政建筑垃圾	堆弃、回收原材料	堆弃、露天焚烧、回收材料	隔离储存、焚化、化学固定、物理和生物处理、资源化利用
农业废弃物	堆肥、还田、农村燃料、肥料、饲料、制沼气、综合利用	回田、堆肥、焚烧、露天焚化	堆肥、饲料、制取饲料、蚯蚓床
污泥	堆存、制取沼气、焚烧	堆肥、填地	堆肥、焚烧、制取沼气、资源化利用

(1)技术创新融合。将新型技术与热解气化技术相结合,例如将热解气化与电化学催化、光催化、等离子催化等新型辅助技术相结合,提高催化转化效率。采用可再生绿色能源提供热源,减少化石能源的依赖,降低碳排放。

(2)废物多重利用。推广取之于废,而用于废的处理模式,实现废弃资源的循环利用,继续开发新型生物炭以及改性赤泥/铜渣催化剂等材料,提高废弃物的资源利用率。

(3)智能协同优化。结合 AI 模型进行废弃资源的合理协调分配,优化回收转化利用路径以及催化剂与处理工艺协同匹配,将催化转化策略最优化,实现低成本、高产量以及高收益工艺生产。

4 结 论

热解气化方法是有机固体废弃物资源回收利用的有效方法,通过该技术可以将固体废弃物转化为燃料,提高资源利用率。在这个过程中,催化剂的正确添加是催化转化制备燃料的关键一环。然而,由于有机固体废弃物的来源广泛、成分复杂,在催化转化为可燃性气体以及燃料的过程中易造成资源利用率和经济效益低等问题。同时,若催化剂选择/协同不当,容易造成失活/烧结等问题,使得催化剂无法发挥真正的作用。本文系统

阐述了作为有机固废制备燃料的关键试剂的各类催化剂,包括碳酸盐、金属氧化物、单金属/双金属、单原子以及生物炭等,阐明了催化剂降低反应活化能、改变反应路径、提高催化活性物质利用率等功能,以及实现降低焦油产率和提高催化效率的作用机理。随后简述了机器学习在有机固废资源化利用中的重要作用以及发展潜力。总之,尽管催化剂在热解气化中的运用依旧面临着巨大挑战与困难,但利用热解气化方法处理有机固废仍是目前较为理想的资源化方法。随着研究的不断深入,催化剂在热解气化过程中的应用有望取得更进一步的发展。

参考文献 (References):

- [1] LYU Honghong, LIM J Y, ZHANG Qianru, et al. Conversion of organic solid waste into energy and functional materials using biochar catalyst: Bibliometric analysis, research progress, and directions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123223.
- [2] 杨东海, 华煜, 武博然, 等. 双碳背景下有机固废资源化处理处置技术发展思考 [J]. *环境工程*, 2022, 40(12): 1-8+36.
YANG Donghai, HUA Yu, WU Boran, et al. Consideration on development of organic solid waste resource treatment and disposal technology under the background of double carbon[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(12): 1-

- 8+36.
- [3] ZHAO Yue, LI Jia. Sensor-based technologies in effective solid waste sorting: Successful applications, sensor combination, and future directions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(24): 17531–17544.
- [4] SAJID M, RAHEEM A, ULLAH N, et al. Gasification of municipal solid waste: Progress, challenges, and prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 168: 112815.
- [5] SARKER T R, KHATUN M L, ETHEN D Z, et al. Recent evolution in thermochemical transformation of municipal solid wastes to alternate fuels[J]. *Heliyon*, 2024, 10(17): e37105.
- [6] OH S H, KIM J C, LEE J H, et al. A mechanistic study of the hydrolysis of tetrafluoromethane on γ -alumina[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152880.
- [7] 王旭, 罗振兴, 夏志鹏, 等. 工业有机固废气化技术的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(5): 92–103.
WANG Xu, LUO Zhenxing, XIA Zhipeng, et al. Research progress of industrial organic solid waste gasification technology[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(5): 92–103.
- [8] JIANG Wei, LI Dian, CHEN Siding, et al. Design and operation of a fixed-bed pyrolysis-gasification-combustion pilot plant for rural solid waste disposal[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127799.
- [9] 尚双, 兰奎, 王艳, 等. 生物质焦油重整催化剂的研究进展 [J]. *生物质化学工程*, 2020, 54(6): 65–73.
SHANG Shuang, LAN Kui, WANG Yan, et al. Research progress on catalyst for tar reforming in biomass gasification[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2020, 54(6): 65–73.
- [10] WANG Shule, WEN Yuming, SHI Ziyi, et al. Novel carbon-negative methane production via integrating anaerobic digestion and pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 252: 115042.
- [11] MAUERHOFER A M, BENEDIKT F, SCHMID J C, et al. Influence of different bed material mixtures on dual fluidized bed steam gasification[J]. *Energy*, 2018, 157: 957–968.
- [12] MAGOUA MBEUGANG C F, LI Bin, LIN Dan, et al. Hydrogen rich syngas production from sorption enhanced gasification of cellulose in the presence of calcium oxide[J]. *Energy*, 2021, 228: 120659.
- [13] FENG Zhiying, LIU Kaifeng, ZHU Tao, et al. CO₂-gasification of corncob in a molten salt environment[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2025, 78: 58–66.
- [14] TIAN Xiaojie, WANG Yunpu, ZENG Zihong, et al. Research progress on the role of common metal catalysts in biomass pyrolysis: A state-of-the-art review[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(10): 3922–3942.
- [15] CHAN W P, VEKSHA A, LEI Junxi, et al. A hot syngas purification system integrated with downdraft gasification of municipal solid waste[J]. *Applied Energy*, 2019, 237: 227–240.
- [16] HORVÁTH D, TOMASEK S, BOBEK NAGY J, et al. Syngas purpose pyrolysis-gasification of organic fractions of MSW over metal-loaded Y-zeolite catalysts[J]. *International Journal of Energy Research*, 2024, 2024(1): 5558323.
- [17] QIAO Botao, WANG Aiqin, YANG Xiaofeng, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634–641.
- [18] ZHANG Zedong, WANG Jia, GE Xiaohu, et al. Mixed plastics wastes upcycling with high-stability single-atom Ru catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(41): 22836–22844.
- [19] WU Liu, XIN Junjie, WANG Yonggang, et al. Hollow ZSM-5 encapsulated with single Ga-atoms for the catalytic fast pyrolysis of biomass waste[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 84: 363–373.
- [20] DING Shipeng, CHEN H A, MEKASUWANDUMRONG O, et al. High-temperature flame spray pyrolysis induced stabilization of Pt single-atom catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119471.
- [21] MOLINO A, CHIANESE S, MUSMARRA D. Biomass gasification technology: The state of the art overview[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(1): 10–25.
- [22] CHEN W H, LIN B J, HUANG M Y, et al. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 184: 314–327.
- [23] YANG Yanyu, ZHOU Tao, CHENG Mingqian, et al. Recent advances in organic waste pyrolysis and gasification in a CO₂ environment to value-added products[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 356: 120666.
- [24] 高嘉楠, 方小里. 生物质气化原理及设备浅析 [J]. *锅炉制造*, 2020(2): 36–37+40.
GAO Jianan, FANG Xiaoli. Principle and equipment of biomass gasification[J]. *Boiler Manufacturing*, 2020(2): 36–37+40.
- [25] MGHARBEL M, HALAWY L, MILANE A, et al. Pyrolysis of pharmaceuticals as a novel means of disposal and material recovery from waste for a circular economy[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 172: 106014.
- [26] YE Lian, ZHANG Jianliang, XU Runsheng, et al. Gasification of organic solid waste for syngas: Physicochemical and conversion mechanism investigation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 49: 384–397.
- [27] MEI Changnan, CHENG Mingqian, XIE Ming, et al. Recent advances in thermochemical conversion technology for anaerobic digestate from food waste[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 413: 131527.
- [28] YUAN Rui, SHEN Yafei. Catalytic pyrolysis of biomass-

- plastic wastes in the presence of MgO and MgCO₃ for hydrocarbon-rich oils production[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293: 122076.
- [29] 唐奕晨, 潘一丹, 程谦旺, 等. K₂CO₃ 催化热解棉秆及其含钾半焦产物对焦油的催化降解 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2024, 40(1): 41-48.
TANG Yichen, PAN Yidan, CHENG Qianwang, et al. Catalytic pyrolysis of cotton stalk by K₂CO₃ and its potassium-containing semi-coke products used for catalytic degradation of tar[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2024, 40(1): 41-48.
- [30] SONG Qiang, ZHAO Hongyu, JIA Jinwei, et al. Pyrolysis of municipal solid waste with iron-based additives: A study on the kinetic, product distribution and catalytic mechanisms[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120682.
- [31] CHAI Yue, GAO Ningbo, WANG Meihong, et al. H₂ production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122947.
- [32] LI Chao, ZHANG Chenting, ZHANG Lijun, et al. Catalytic pyrolysis of tire waste: Impacts of biochar catalyst on product evolution[J]. *Waste Management*, 2020, 116: 9-21.
- [33] LI Chao, ZHANG Chenting, GHOLIZADEH M, et al. Different reaction behaviours of light or heavy density polyethylene during the pyrolysis with biochar as the catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123075.
- [34] MARTÍNEZ NARRO G, PRASERTCHAROENSUK P, DIAZ SILVARREY L S, et al. Chemical recycling of mixed plastic waste via catalytic pyrolysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108494.
- [35] QIAN Kezhen, TIAN Wenmin, YIN Lijie, et al. Aromatic production from high-density polyethylene over zinc promoted HZSM-5[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123159.
- [36] LI Xiaohua, FU Haowen, SHAO Shanshan, et al. Synthesis of hierarchical HZSM-5 utilizing natural cellulose as templates for promoted production of aromatic hydrocarbons in the catalytic pyrolysis of biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 248: 107815.
- [37] 王笑, 高宁博. 生物质气化重整技术的研究进展 [J]. *生物质化学工程*, 2017, 51(2): 48-56.
WANG Xiao, GAO Ningbo. Review of reforming technology of biomass gasification[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2017, 51(2): 48-56.
- [38] LUO Guanqun, RESENDE F L P. *In-situ* and *ex-situ* upgrading of pyrolysis vapors from beetle-killed trees[J]. *Fuel*, 2016, 166: 367-375.
- [39] WANG Shaoqing, WAN Zhen, HAN Yu, et al. A review on lignin waste valorization by catalytic pyrolysis: Catalyst, reaction system, and industrial symbiosis model[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109113.
- [40] 黄家俊, 石明岩, 熊祖鸿, 等. 有机固废资源化制氢研究进展 [J]. *现代化工*, 2024, 44(9): 55-58+63.
HUANG Jiajun, SHI Mingyan, XIONG Zuhong, et al. Research progress in hydrogen production from solid organic wastes[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(9): 55-58+63.
- [41] ISLAM M W. A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117095.
- [42] LUO Cong, ZHENG Ying, XU Yongqing, et al. Wet mixing combustion synthesis of CaO-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 111-116.
- [43] 李洋, 李凯, 张镇西, 等. 碱土金属氧化物基催化剂催化热解生物质研究进展 [J]. *生物质化学工程*, 2021, 55(6): 39-48.
LI Yang, LI Kai, ZHANG Zhenxi, et al. Research progress on catalytic pyrolysis of biomass with alkaline earth metal oxide-based catalysts[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2021, 55(6): 39-48.
- [44] ELBABA I F, WILLIAMS P T. High yield hydrogen from the pyrolysis-catalytic gasification of waste tyres with a nickel/dolomite catalyst[J]. *Fuel*, 2013, 106: 528-536.
- [45] NABGAN W, NABGAN B, TUAN ABDULLAH T A, et al. Hydrogen and value-added liquid fuel generation from pyrolysis-catalytic steam reforming conditions of microplastics waste dissolved in phenol over bifunctional Ni-Pt supported on Ti-Al nanocatalysts[J]. *Catalysis Today*, 2022, 400: 35-48.
- [46] DENG Jin, MENG Lingshuai, MA Duo, et al. High H₂ selective performance of Ni-Fe-Ca/H-Al catalysts for steam reforming of biomass and plastic[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 80: 215-227.
- [47] MISKOLCZI N, GAO N, QUAN C. Pyrolysis-gasification of biomass and municipal plastic waste using transition metal modified catalyst to investigate the effect of contaminants[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 108: 101233.
- [48] LYU Hongwei, GUO Wenxin, CHEN Min, et al. Rational construction of thermally stable single atom catalysts: From atomic structure to practical applications[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(1): 71-91.
- [49] YANG Xiaofeng, WANG Aiqin, QIAO Botao, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1740-1748.
- [50] 曾媛, 王允圃, 张淑梅, 等. 生物质微波热解制备液体燃料和化学品的研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3151-3162.
ZENG Yuan, WANG Yunpu, ZHANG Shumei, et al. Research progress in preparation of liquid fuels and chemi-

- cals by microwave pyrolysis of biomass[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(6): 3151–3162.
- [51] SUN Tanglei, LEI Tingzhou, LI Zaifeng, et al. Effects of reaction temperature and molecular sieve catalyst on the distribution of pyrolysis products of biomass components[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 191: 116012.
- [52] YU Jie, LIU Sheng, CARDOSO A, et al. Catalytic pyrolysis of rubbers and vulcanized rubbers using modified zeolites and mesoporous catalysts with Zn and Cu[J]. *Energy*, 2019, 188: 116117.
- [53] LIU Huan, LIU Huili, HU Jianhang, et al. Comprehensive study of alkali lignin pyrolysis catalyzed by composite metal-modified molecular sieves for the preparation of hydrocarbon liquid fuels[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 181: 106608.
- [54] GUO Haonan, WU Shubiao, TIAN Yingjie, et al. Application of machine learning methods for the prediction of organic solid waste treatment and recycling processes: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124114.
- [55] 张子杭, 许丹, 胡艳军, 等. 机器学习在有机固废全链条处置中的应用进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(1): 184–193.
- ZHANG Zihang, XU Dan, HU Yanjun, et al. Application progress of machine learning in the whole chain disposal of organic solid waste[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(1): 184–193.
- [56] MA Sicong, LIU Zhipan. Machine learning for atomic simulation and activity prediction in heterogeneous catalysis: Current status and future[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(22): 13213–13226.
- [57] 王攀, 任连海. 典型有机固体废弃物资源化利用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.
- WANG Pan, REN Lianhai. Typical organic solid waste resource utilization technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2021.