

生物质碳基催化剂催化重整焦油

白彦渊¹, 王云刚¹, 修浩然¹, 邹立¹, 张兴邦¹, 刘涛¹, 李飞翔², 赵钦新¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049; 2. 湖北特种设备检验检测研究院, 武汉 430077)

摘 要: 生物质热利用过程中产生的焦油极易造成管路腐蚀堵塞, 是当前亟待解决的关键问题。焦油的催化重整制氢是一种有效的生物质高值化利用技术。以常压气化炉运行过程中产生的焦油为研究对象, 利用杏壳制备催化剂炭载体, 并负载催化金属以制备重整焦油用碳基催化剂; 使用制备的碳基催化剂开展焦油水蒸气催化重整实验, 并对比了不同负载金属的催化效果。结果表明: 当采用单金属催化剂对焦油进行催化重整时, 最佳工况为 800 °C、通入水蒸气与焦油质量比为 3、焦油与催化剂质量比为 2 时, 氢气产量高达 91.52 g H₂ (每 1 kg 焦油), 焦油转化率为 93.30%。Ni-Co/C 复合催化剂表现出比单金属催化剂更强的活性。

关键词: 生物质; 焦油; 活性炭; 催化剂; 氢

中图分类号: TK 6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1643-13

网络出版时间: 2024-02-22



生物质是一种近零排放的新能源, 其利用不受时间和空间限制, 被认为是替代化石能源的最佳选择^[1-2]。目前, 生物质最主要的利用方式为热化学转化, 其中生物质气化技术因在能源利用效率、环境友好性和可持续性方面具有显著优势而被广泛应用。但是, 焦油作为生物质气化过程的主要副产物之一, 存在难燃烧、易堵塞锅炉烟气管道、损害燃气设备和危害人体健康等问题, 是生物质气化技术大规模工业应用的最大障碍^[3-4]。因此, 高效处理焦油成为生物质气化技术大规模利用的关键^[5]。利用催化剂对焦油进行催化重整制取氢气所需温度较低且转化效果较好, 已成为未来焦油处理的有效手段之一。

研究表明, 影响焦油催化重整制氢效果的关键因素是催化剂制备与选取。20 世纪末, 国内外学者已经证明天然矿物石灰石、橄榄石等可以用于生物质焦油的清除并有效生产富氢气体, 但其有限的催化活性不足以重复利用, 易出现催化剂催化失活情况。为提高催化剂的使用寿命, 一些学者发现添加碱金属可以有效提高催化剂活性, 其中镍被认为最适合用做催化剂添加剂。Gong 等^[6]在镍基多相催化

剂催化重整方面开展广泛深入的研究, 发现减少 Ni 纳米颗粒的平均粒径可以有效提高表面氧迁移率有利于提高催化剂的活性和稳定性。高丽慧等^[7]以纤维素和橡树叶等生物质为研究对象, 探索在蒙脱石催化作用下生物质热解产物的变化规律及机理, 发现蒙脱石负载可以促进纤维素向 β -消除路径转化, 导致活化能增加、DTG 峰值温度升高和热解速率降低, 而对橡树叶的热解过程影响较小。宋磊等^[8]针对以二甲苯作为生物质焦油的模拟化合物, 用凹凸棒石负载镍作催化剂来研究二甲苯的催化重整反应。结果表明, 以天然矿石作为载体制备的催化剂虽然一定程度上提高焦油催化重整的效率, 但是由于矿物本身的物化特性, 负载金属的能力依旧较不理想, 同时催化剂的寿命也相对较短。应对焦油这种稳定性较强、成分复杂的有机物, 需要寻找效果更好的催化剂载体。目前, 生物质炭和煤质炭是催化领域具有巨大的前景的载体材料, 而与煤、沸石、Al₂O₃、SiO₂ 相比, 生物质炭的成本相当低廉, 还具有高比表面积、良好的孔隙体积、优秀的热稳定性和丰富的表面官能团等优点。可见, 在生物

收稿日期: 2023-07-19。 修订日期: 2023-08-31。

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2018ZDXM-SF-SF-033); 王宽诚教育基金会、湖北省市场监管局技术保障专项(Hbscjj-JS2022004)。

第一作者: 白彦渊(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王云刚(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-07-19. Revised date: 2023-08-31.

First author: BAI Yanyuan (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: byy1998@stu.xjtu.edu.cn

Correspondent author: WANG Yungang (1983—), male, PH.D., Associate Professor.

E-mail: ygwang1986@xjtu.edu.cn

质焦油转化方面, 生物质炭具有非常可观的前景。Guo 等^[9]研究采用高铁酸钾(PSC-K₂FeO₄)浸渍后的生物一步热解法合成多孔生物质炭负载 K-Fe 双金属催化剂, 并对生物质热解焦油的催化重整进行了评价, 采用纯炭(PSC)和浸渍 KOH (PSC-KOH)和 FeCl₃(PSC-FeCl₃)后的炭负载催化剂进行对照实验。结果表明, 高铁酸钾浸渍后的生物质炭催化剂对生物质热解焦油表现出优异的催化活性, 获得的焦油转化效率明显高于对照实验, 特别是在 600~700 °C, 其催化活性明显增强。Lu 等^[10]以生物质废弃物为原料, 通过 H₂O/CO₂ 活化和 Ni 负载系统处理, 制备了高催化活性的生物质炭用于焦油模化物(甲苯)的转化, 活化温度为 800~900 °C、镍负载量为 2 mmol/g。结果表明, 经过活化后的生物质炭具有更好的催化裂解活性, 甲苯转化率由原先的 40.1%提高到 93.2%。总之, 目前关于生物质载体的焦油催化重整研究通常使用一步法制备炭载体, 虽然相比矿物载体催化剂可有效提高载体比表面积和孔隙, 促进焦油在重整过程中在催化剂表面发生催化重整反应, 但是由于碱金属与炭表面的含氧酸性基团结合能力较差, 金属负载能力反而较差, 进而导致催化剂催化活性较低, 催化重整过程中对氢气的选择性较差。此外, 目前焦油催化重整实验主要以焦油模化物(甲苯/二甲苯)和快速裂解焦油为主, 缺乏关于生物质实际应用过程中产生的重质焦油的研究, 而重质焦油是焦油中导致管道堵塞, 损害锅炉燃气设备的主要成分。因此, 亟需深入探究生物质碳基催化剂催化重整制氢机理。

针对以上问题, 通过低温炭化+KOH 活化的方式制备了高比表面积高孔隙的炭载体, 然后通过 H₂O₂ 浸渍进行氧化改性提高炭载体表面的含氧酸性基团; 最后负载金属制备了高性能碳基催化剂。针对常压固定床气化炉运行过程中产生的重质焦油展开催化重整制氢研究, 确定重质焦油催化重整制氢最佳工况。

1 实验

1.1 生物质碳基催化剂

1.1.1 生物炭载体的制备 以国内广泛种植的杏壳为制炭原料, 首先将杏壳通过破壁机破碎成粉末状, 然后从中筛选 100~150 目的粉末作为炭化生物质原料。将制备的粉末送入回转式生物质炭化炉后, 选用 300、350、400、450、500 °C 5 个温度对粉末杏壳进行炭化, 炭化时间为 30 min。对 5 个不同温

度下的样品进行日立 SU8230 扫描电子显微镜分析, 选择最佳炭化温度得到的生物质炭载体。为测试在生物质炭载体的比表面积和孔隙率及孔隙分布, 对炭化后及活化改性后的生物质炭载体进行氮吸附脱附测试。

1.1.2 生物质碳基催化剂的制备 在制备生物质炭载体之后, 选择镍、钴 2 种金属利用浸渍法进行负载^[11]。配置 100 mL 浓度为 1 mol/L 的 Ni(NO₃)₂、Co(NO₃)₂、后, 与制备的炭载体在 90 °C 恒温水浴中搅拌浸渍 4 h 后取出进行脱滤。干燥 12 h 后, 在 800 °C 煅烧 4 h^[12-14]。单一金属负载的催化剂都存在缺陷, 镍基催化剂催化活性高但容易发生积碳导致催化活性点位减少, 催化失活; 铁基催化剂在催化过程中容易生成碳化铁导致催化失活; 钴基催化剂虽然催化效果好且不易失活, 但价格较贵。因此, 将以钴作为镍的助剂制备钴镍复合催化剂, 钴镍质量比为 0.25。即选择硝酸钴与硝酸镍按照 1:4 的比例配置 100 mL 的混合溶液, 与炭载体在 90 °C 恒温水浴中搅拌浸渍 4 h 后取出进行脱滤、干燥、煅烧。在得到负载金属的催化剂后, 进行岛津 XRD-6100 型进行 X 射线衍射(XRD)分析。

1.2 焦油催化重整

1.2.1 装置及材料 采用冷捕集法, 在某常压固定床秸秆气化炉焦油出口位置收集冷态焦油。将焦油脱水后进行元素分析, 结果如表 1 所示。焦油基本由碳氧氢元素组成, 其主要成分是有机物。根据元素分析的结果可以将焦油的分子式确定为 C_{4.1}H_{6.454}O_{2.16}^[15]。

表 1 焦油元素组成
Table 1 Element composition of tar w/%

C	H	O	N
49.99	6.45	34.62	1.92

w is mass fraction.

焦油催化重整实验装置如图 1 所示, 主要利用立式管式炉, 使焦油在石英管内进行催化重整。管式炉为单段加热, 在内部设置有催化剂床层。在加热炉内石英管里设置吊篮, 盛有焦油的吊篮在进入管式炉后, 焦油转变为气相后将向下经过催化剂床层, 与床层上的催化剂发生重整反应。石英管上方两侧分别通入氮气和水蒸气, 氮气流量由流量计控制, 水蒸汽则首先由流量泵控制水流量, 进入加热带加热变成水蒸气后进入石英管参与催化重整反应。反应后的产物进入管式炉下部 2 个盛有二氯甲

烷的锥形瓶, 锥形瓶放置在冰浴锅内, 收集反应后残余的焦油。气体经过干燥后用气袋收集进行气相

色谱分析。对于每组工况开展 3 次重复实验, 以保证实验的准确性和可重复性。

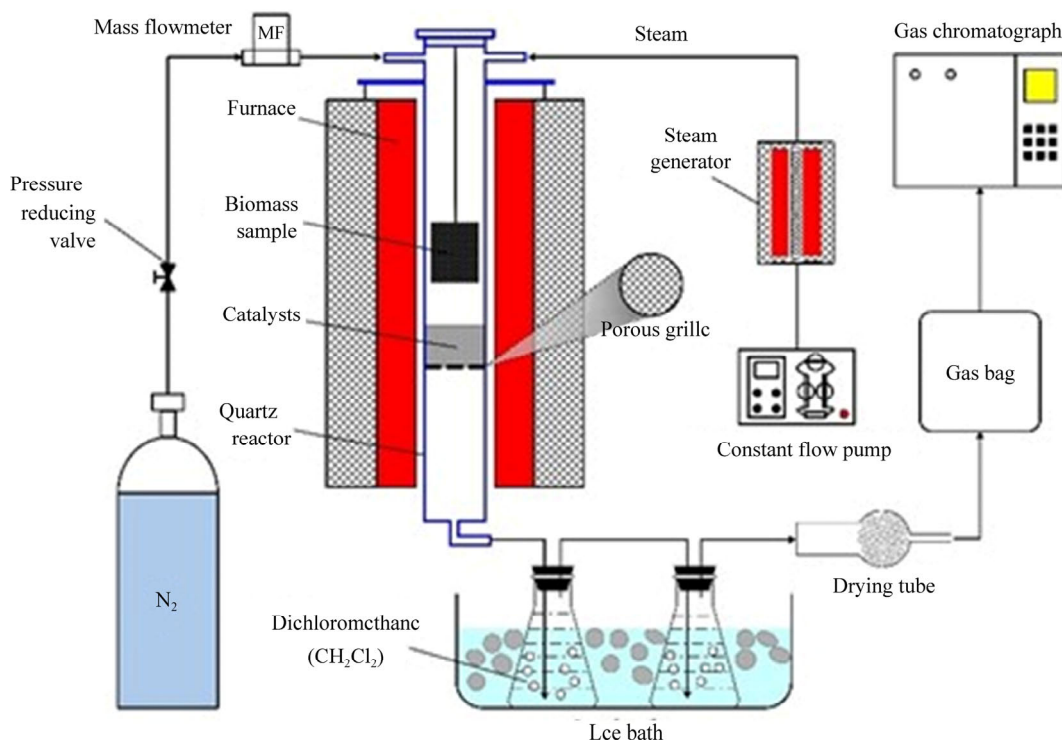


图 1 焦油催化重整实验装置示意图

Fig. 1 Tar catalytic reforming experimental device schematic diagram

1.2.2 气体分析方法 实验气体产物利用福立公司的 GC-7970II 气相色谱进行定性组成和定量分析。

色谱柱: PorapakQ 柱、RBX-1、GDX-502

气体产率/%=

$$\frac{\text{气体中单一产物体积分数}}{\text{气体产物中所有气体体积分数}} \times 100\% \quad (1)$$

焦油转化率/%=

$$\frac{\text{参与反应焦油} - \text{反应后残余焦油}}{\text{参与反应焦油}} \times 100\% \quad (2)$$

低位热值 $Q/(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}) = 10.83Q(\text{H}_2) +$

$$12.61Q(\text{CO}) + 36.02Q(\text{CH}_4) + 64.55Q(\text{C}_2\text{H}_4) \quad (3)$$

气体密度 $\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = 0.09\rho(\text{H}_2) + 1.25\rho(\text{CO}) +$

$$1.98\rho(\text{CO}_2) + 0.72\rho(\text{CH}_4) + 1.25\rho(\text{C}_2\text{H}_4) \quad (4)$$

式中: ρ 为气体摩尔浓度^[16]。

$$\text{氢产量} = \frac{\text{反应产生氢气质量}}{\text{生物质焦油质量}} \quad (5)$$

氢选择性/%=

$$\frac{\text{气体产物中氢气浓度}}{\text{气体产物中碳原子总浓度}} \times 100\% \quad (6)$$

式中: 2.255 为焦油完全反应后产物中 H_2 与 CO_2 的比值^[16]。

根据元素分析的结果焦油分子式简化为 $\text{CH}_{1.57}\text{O}_{0.53}$, 焦油重整反应式为:



主要关注重质焦油的催化重整过程, 重质焦油的催化重整过程中会导致催化剂表面产生积碳问题, 而且反应后残余的灰分无法算入反应转化。因此, 焦油转化率主要计算残余反应过程的焦油。

2 结果与讨论

2.1 生物炭载体的形貌和比表面积

图 2 为不同温度制备生物炭载体的 SEM 照片。由图 2 可见, 在 350 °C 以上得到的生物质炭载体的微观形貌开始变得更加丰富。为了节省能源, 在保证微观结构的基础上尽量选择较低的碳化温度, 选择 350 °C 条件下碳化的生物质炭载体进行下一步活化和改性。本研究使用化学活化中效果较好的 KOH 活化法^[17-19], 使用 1 mol/L 的 KOH 溶液对生物质炭载体浸渍搅拌 3 h 后进行脱滤, 浸渍比为 1 g 炭载体: 10 mL KOH 溶液。随后将其在 300 °C 煅烧

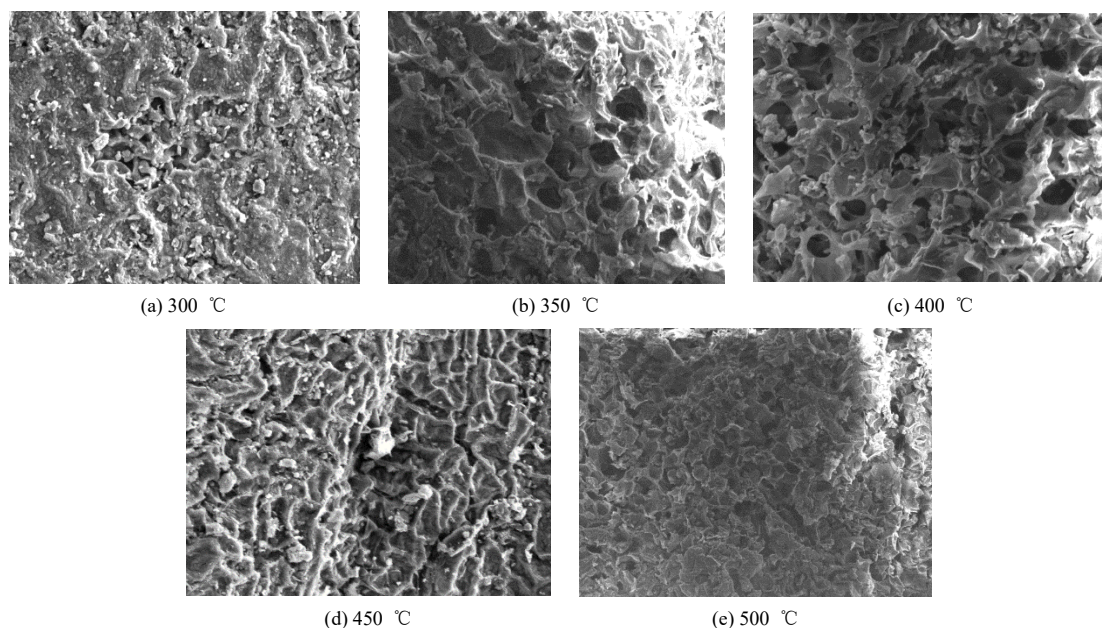


图2 不同温度下扫描电子显微镜 500 倍放大照片

Fig. 2 Scanning electron microscope (SEM) 500 times enlarged pictures at different temperatures

2 h 后将温度升高到 800 °C 煅烧 1.5 h。活化后的生物质炭进行氧化改性，由于过氧化氢具有弱酸性、会在氢氧化钾的左右下发生分解反应，所以在进行改性前需要对其进行洗涤操作。首先将生物质炭载体洗至 pH 值为 7，然后配置 15% 浓度的过氧化氢溶液浸渍生物质炭载体，浸渍时间为 3 h，最后洗涤 pH 值到 7 后，脱滤烘干。

表 2 为活化改性前后生物质炭的比表面积。图 2 为炭化后生物质炭的 SEM 照片。结合表 2 和

图 3 可以看出，生物质炭载体在炭化后的比表面积只有 5 m²/g，通过活化的方法使其比表面积增加了 200 多倍。主要原因是 K 化合物与碳发生氧化还原反应，刻蚀碳骨架。另外反应过程中生成的 CO₂ 和 H₂O 也会生成气孔，促进比表面积的增大。为准确掌握壳炭载体的微观特征，又从孔容和平均孔径的角度考察其微观形貌，结果如表 3 所示。显然活化后的生物质炭载体比活化前的孔径更小、孔隙结构更加丰富，从而形成内部更大的孔容。究其原因

表 2 生物质炭载体比表面积

Table 2 Specific surface area of biochar carrier

Sample	Adsorption-desorption Gas	Test, ode	Degassing temperature/°C	Degassing time/h	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
C (Pre-Activation)	N ₂	Mesopore testing	120	8	5
C (Post-Activation)	N ₂	Mesopore testing	120	8	1 124

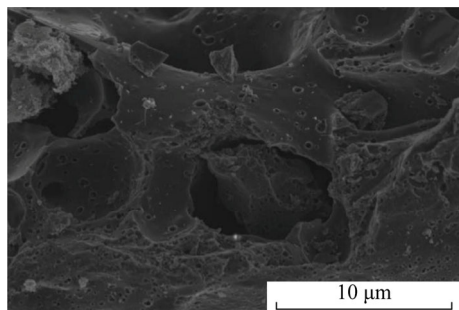


图3 活化后炭载体 5 000 倍扫描电子显微镜照片

Fig. 3 Scanning electron microscope image of activated carbon carrier at 5 000 magnification

可以归结于在活化过程中还原生成的金属嵌入碳晶格中，当洗去 K 和 K 化合物后，原先晶格无法复原，

从而形成大量的高微孔隙^[20]。

表 3 生物质炭载体的孔容和平均孔径

Table 3 Pore volume and average pore size of biochar carrier

Sample	Pore volume/(mL·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm
C(Pre-Activation)	6.0×10 ⁻³	1.56
C(Post-Activation)	0.38	1.48

2.2 负载金属催化剂的物相和形貌

图 4 为镍基催化剂与未负载金属的炭载体的 XRD 谱。由图 4 可见，负载前的炭载体和负载后的镍基催化剂都呈现明显的石墨峰，但是负载后的镍基催化剂出现 3 个金属盐的峰，分别在 2θ=20.36°、

27.19°、27.44°检测到络合反应生成的含镍复杂化合物的特征衍射峰, 没有明显金属镍的衍射峰。说明在热处理过程中, 金属镍会与表面碳形成金属-碳复杂化合物, 这些金属-碳复杂化合物的氧化还原特性将有效提高镍基催化剂的催化活性^[21-23]。但是这些活性点位也有可能促进焦油中的一些烃类物质发生缩合反应形成焦炭, 这也是导致催化剂发生积碳的一个重要原因。

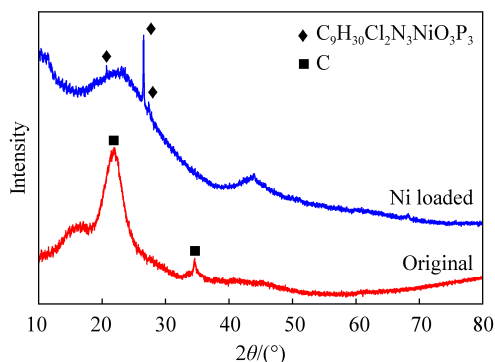


图 4 镍基催化剂与未负载金属的炭载体的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of nickel-based catalysts and unsupported metal carbon supports

图 5 为钴基催化剂与未负载金属炭载体的 XRD 谱, 同样呈现非常明显的石墨峰。负载后钴基催化剂分别在 $2\theta=21.47^\circ$ 、 44.71° 出现 2 个氧化钴特征衍射峰, 并没有出现类似镍基催化剂的金属-碳复杂化合物。

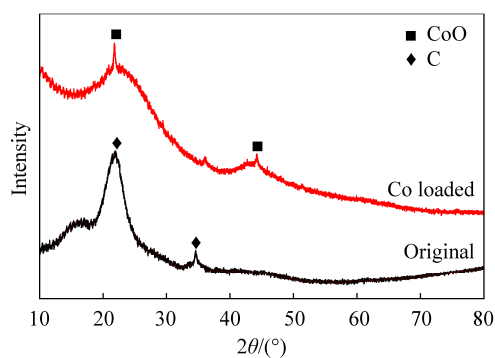
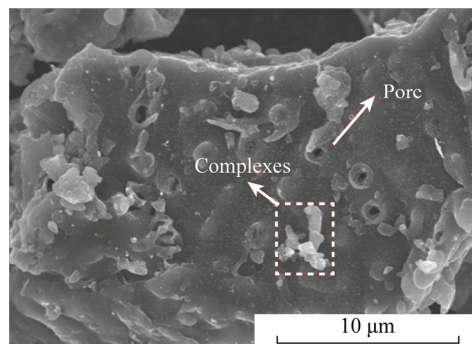


图 5 钴基催化剂与未负载金属的炭载体的 XRD 谱

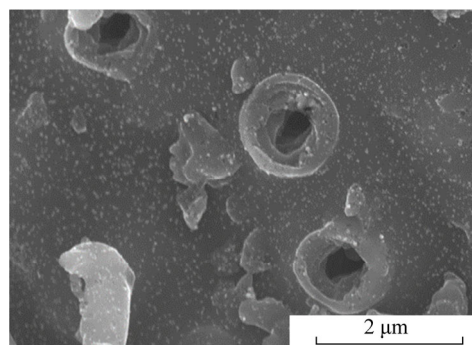
Fig. 5 XRD patterns of cobalt-based catalysts and unsupported metal carbon supports

图 6 为 5 000 倍下镍基催化剂的表面形貌和同位置 20 000 倍下镍基催化剂表面形貌。观察 SEM 照片, 催化剂表面存在大量孔隙结构, 这些孔隙的极性有助于吸附焦油在表面与表面金属发生重整反应。分析微孔成因, 主要因为在活化过程中, KOH 与炭载体表面的碳发生氧化还原反应以及反应生成

的 H_2O , CO_2 形成气孔。其次, 在金属负载后, $800^\circ C$ 煅烧过程中由于金属与炭载体的相互作用而导致表面基体的重组、颗粒膨胀等变化会形成更多微孔。此外, 一些金属-碳复杂化合物也会导致炭载体发生凹陷, 在 SEM 照片上可以清晰观察到表面的金属颗粒。



(a) $\times 5\ 000$



(b) $\times 20\ 000$

图 6 镍基催化剂 SEM 表面形貌

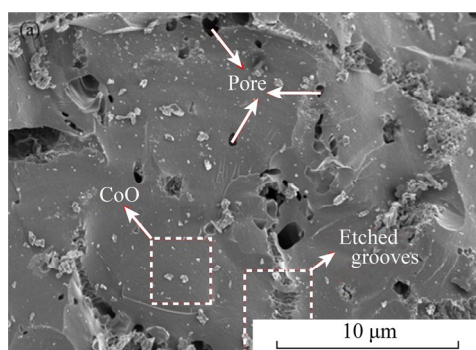
Fig. 6 SEM surface morphology of nickel-based catalyst

图 7 为 5 000 倍下钴基催化剂的表面形貌和同位置 20 000 倍下钴基催化剂表面形貌。与镍基催化剂表面形貌有所区别的是钴基催化剂表面有刻蚀的凹槽, 主要原因是负载在炭载体表面的 Co 纳米颗粒在煅烧过程中沿着载体表面发生滑动, 腐蚀载体并在载体表面刻蚀出凹槽。

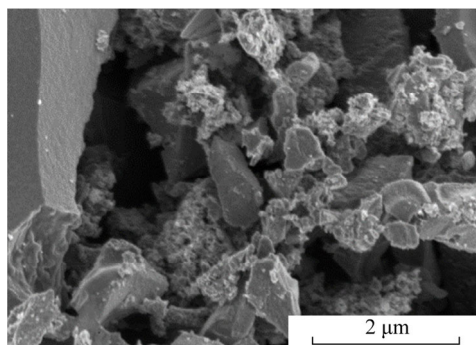
通过表征结果证明催化剂表面金属与炭载体结合情况良好, 分布均匀。碳基催化剂具有比表面积大, 且介孔结构发达, 金属负载良好的特点可以用于焦油催化重整。

图 8 为镍基催化剂 150 倍大范围(EDS)面扫结果, 表 4 为镍基催化剂表面金属分布情况。结果显示镍元素在催化剂表面整体呈均匀分布, 在一些点位存在富集现象, 再结合的结果分析原因主要是镍与炭载体在这些点位发生络合反应。另外催化剂表面存在一些表面塌陷的现象。催化剂表面镍负载量

为 12.01%。



(a) ×5 000



(b) ×20 000

图 7 钴基催化剂 SEM 表面形貌

Fig. 7 SEM surface morphologies of cobalt-based catalyst

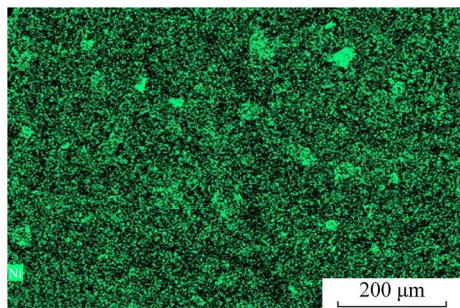


图 8 镍基催化剂 EDS 扫描结果

Fig. 8 Nickel-based catalyst EDS scan results

表 4 镍基催化剂表面元素分布情况

Table 4 Distribution of elements on the surface of nickel-based catalysts

Element	w/%	Molar fraction/%
Mg	8.36	12.19
Al	11.95	15.69
Si	21.16	26.69
P	6.19	7.08
K	10.30	9.33
Ca	11.87	10.49
Fe	10.28	6.52
Ni	19.89	12.01

钴基催化剂 EDS 扫描结果如图 9 所示, 表面元素分布情况如表 5 所示。从 EDS 结果看, 钴在催化剂表面负载的情况相比镍基催化剂更加均匀, 说明氧化钴在催化剂表面发生富集的点位较少, 这也可能是钴基催化剂催化性能强于镍基催化剂的原因。

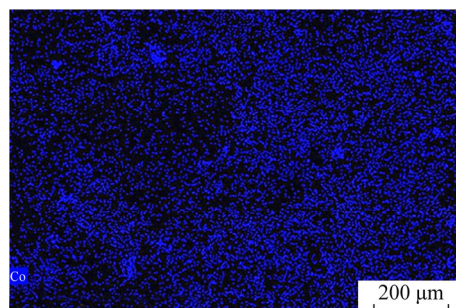


图 9 钴基催化剂 EDS 扫描结果

Fig. 9 Cobalt-based catalyst EDS scan results

表 5 钴基催化剂表面元素分布情况

Table 5 Distribution of elements on the surface of cobalt-based catalysts

Element	w/%	x/%
C	71.89	80.42
O	8.69	6.44
K	0.21	0.12
Ca	0.24	0.12
Co	18.97	12.90

x is mole fraction.

2.3 有无催化剂对焦油催化重整影响

首先进行了在有无催化剂 2 种条件下的焦油重整实验, 探究其焦油重整效率。催化剂选择镍基催化剂, 实验条件为: 焦油质量 2.0 g, 反应温度为 600 °C, 水蒸汽与焦油质量比($m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$)=1, 催化剂焦油质量比($m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$)=1。2 种工况下气体产物组分产率与焦油转化率如表 6 所示。

表 6 有无催化剂条件下气体产物情况与焦油转化率

Table 6 Gas products and tar conversion rate with or without catalyst

Condition	φ /%					Conversion/%
	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂	
With catalyst	25.62	2.82	16.90	32.78	17.45	76.67
Without catalyst	22.76	2.35	16.60	28.80	27.11	36.12

φ is volume fraction.

可以看出, 添加催化剂既提高了焦油催化重整效率, 又提高了合成气组分中 H₂ 与 CO 的含量。焦油重整转化率从 36.12% 提高到 76.67%, 说明添加催化剂可以有效促进焦油进行重整反应。分析其主要机制是炭表面发达的孔隙结构有助于将焦油吸附

到催化剂内部, 焦油在与催化剂表面负载金属的活性点位接触过程中, 这些活性点位将促进碳氢化合物碳碳键断裂, 提高焦油重整过程中气体产物含量。催化剂对焦油的吸附主要原因是大分子焦油中的路易斯酸会与炭表面的碱基($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$)等结合, 并且存在焦油与 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}-\text{O}$ 形成氢键, 这样的多层吸附体系是碳基催化剂可以高效吸收焦油到催化剂表面的主要原因。合成气组分中 H_2 与 CO 的含量从添加前的 22.76% 与 28.8% 提高至添加后的 25.62% 和 32.78%, 而 CO_2 的含量从 27.11% 降低至 17.45%, 催化剂可以改变焦油重整气

体组分, 将重整后产生的气体中的 CO_2 转化为 CO , 具有提高重整气体中氢气和一氧化碳的含量的效果。本实验设置不放置焦油, 对比有无催化剂条件下加热石英管出口气体成分, 发现催化剂与 H_2O 反应生成的 H_2 和 CO 可以忽略不计。

表 7 是添加催化剂前后氢气产量等参数。可以看出, 在添加催化剂后, 氢气产量和氢气选择性都有显著提高、说明催化剂对焦油重整具有促进氢气产生的作用。添加催化剂后得到气体的气体密度和低位热值都有提高, 主要是因为催化剂具有促进焦油转化的作用、得到的气体可燃气体更多^[24]。

表 7 有无催化剂条件下氢气产量等参数

Table 7 Parameters such as hydrogen production with or without catalyst

Condition	Yield of $\text{H}_2/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	Selectivity of $\text{H}_2/\%$	$m_{\text{H}_2}/m_{\text{CO}}$	Gas Density/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	Lower heating value/ $(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3})$
With catalyst	11.09	16.46	0.78	8.62	13.92
Without catalyst	8.89	13.66	0.79	9.10	15.51

Reaction Conditions (Tar Mass: 2.0 g; Reaction temperature: 600 °C; $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}=1$; $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=1$).

2.4 温度对焦油催化重整影响

温度是焦油催化重整的重要影响因素, 主要影响催化重整反应速度和吸放热反应的进行方向, 进而影响到最终产物成分和浓度的变化。为探究温度对焦油催化重整的影响, 实验工况设置为: 温度区间 600~850 °C (600、650、700、750、800 °C)、焦油 2.0 g、 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}=1$; $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=1$ 、催化剂为镍基催化剂。图 10 为有不同温度下气体产物组分变化情况, 可以看出催化重整得到的气体产物中, 氢气是最主要成分。

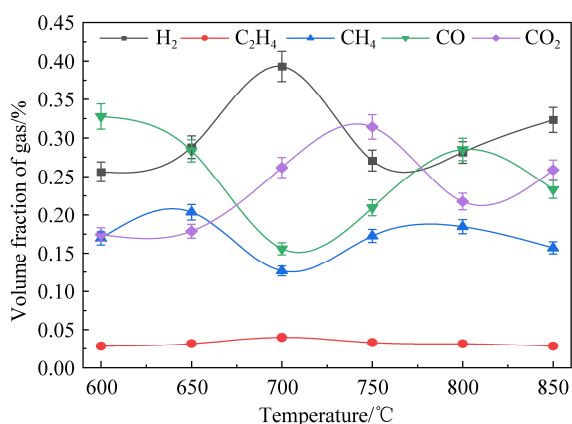


图 10 不同温度下气体产物变化情况

Fig. 10 Changes of gas products at different temperatures

随着温度的升高, 氢气产率呈现先升高后降低的趋势, 峰值出现在 700 °C (39.30%)。焦油的转化率随着温度提高逐渐提高, 从 76.67% 提高到

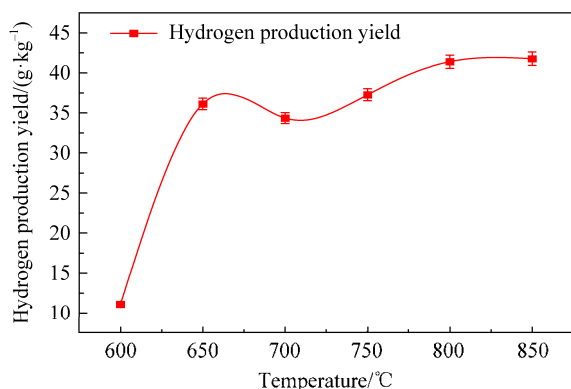
94.95%, 但是在 800 °C 以后焦油转化率比较趋于稳定。 CH_4 的含量随着温度的升高整体呈现下降的趋势, 从 20.34% 逐渐降低到 12.66%。 CO_2 的含量在不同温度下呈现不同的产率, 在 750 °C 时的产率最高为 31.43%, 在 600 °C 产率最低为 17.45%。 C_2H_4 的产率随着温度变化并不明显^[25]。



温度的升高会促进焦油的催化重整反应, 焦油的转化率逐步升高, 但是在 800 °C 以后, 温度对于焦油的转化率影响已经变得很小。氢气的产率在 700 °C 前逐步升高, 表示镍基催化剂对焦油的催化重整随着温度升高逐渐增强, 随着温度的升高加氢脱烷基化[式(8)]和甲烷蒸汽重整反应[式(9)]也逐渐增加, CH_4 的产率随着温度升高整体呈现下降趋势^[26]。氢气在 700 °C 之前产率呈现上升趋势, 而在 700 °C 以后氢气产率出现下降趋势, 主要原因是在 700 °C 以后的水煤气变换反应的逆向反应会增强, 导致产物中 H_2 产率降低, 而 CO 的产率会出现升高, 从图 10 也可以看出 CO 的产率从 700 °C 时的 20.59% 升高至 800 °C 的 28.52%。

图 11 为不同温度下氢气产量等参数, 可以看出氢气产量随着温度升高逐渐增加。分析其原因, 在 700 °C 以前主要是由于催化剂催化活性随着温度升高变强, 使焦油重整后产生气体中氢气产率提高; 在 700 °C 后由于水煤气变换反应的逆向进行, 焦油转化率的升高, 重整气体增加。氢气的选择性随着

温度的升高先增加后减少, 在 700 °C 达到峰值 (0.30), 主要原因是 700 °C 时的水煤气变换反应进行达到最大, 将重整气体中的 CO 转化为 H₂。气体密度整体呈现先升高后降低的趋势, 因为气体成分随着温度升高, 焦油转化率提高, 气体中可燃气体的浓度逐渐增加, 导致气体密度增加, 在 800 °C 达到峰值 (1.65 kg/m³)。气体低位热值也呈现先升高后降低的趋势, 在 800 °C 达到峰值 (2.67 MJ/m³)。通过分析以上数据, 结合气体产物中氢气的产率综合考虑认为镍基催化剂在 800 °C 条件下的催化重整效率最高^[27]。



Hydrogen production yield means 1 g H₂ by 1 kg tar, the same below.

图 11 不同温度下氢气产量变化情况

Fig. 11 Changes in hydrogen production at different temperatures

2.5 Steam/Tar 质量比对焦油催化重整影响

水蒸气对焦油催化重整反应具有非常大的影响, 水蒸气会显著提高焦油催化重整的效率, 提高氢气的产率, 但是过量的水蒸气会吸收过多的热量导致重整效率降低。主要探究焦油水蒸气质量比 ($m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$) 对焦油催化重整制氢的影响。实验条件: 温度为 800 °C; $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ =1、2、3、4、5; $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ =1, 催化剂为镍基催化剂。图 12 为不同 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ 下气体产物组分变化情况。

可以看出, 氢气的产率呈现先升高后降低的趋势。从 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ =1 时的 36.12% 提高到 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ =3 时的 75.60%, 后续又降低到 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ =5 时的 31.56%。水蒸气添加可以起到促进焦油催化重整产生氢气, 其原因是在反应器内部, 水蒸气分压的升高会促进水煤气变换反应。甲烷蒸气重整反应, 水气反应的正向进行, 进而促进重整产生气体产物中氢气的产率。但是, $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ 超过 3 时焦油催化重整产物中氢气的产率开始逐渐降低, 主要原因是过多的水蒸气导致反应器内部发生许多副反应导致氢

气产率下降。而焦油转化率呈现一直下降的趋势, 因为水蒸气的吸热会导致反应温度的下降, 引起催化重整焦油效率的降低。

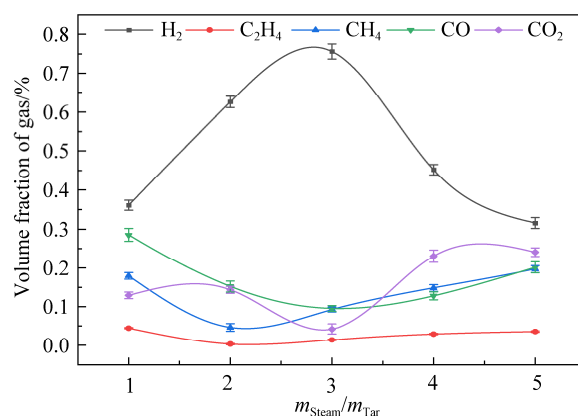


图 12 不同 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ 下焦油催化重整产物中气体产率变化情况

Fig. 12 Variation of gas yield in tar catalytic reforming products under different $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$

图 13 分别为不同 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ 下氢气产量变化情况。随着 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ 的逐渐升高, 氢气的产量呈现先升高后降低的趋势, 从 17.477 g H₂ (每 1 kg 焦油) 升高到 43.110 g 然后降低到 33.540 g。这与氢气产率的趋势相同, 其原因与氢气产率变化的原因相同。焦油催化重整气体产物的气体密度与氢气产率和氢气产量的变化刚好相反, 呈现先降低后升高的现象。气体密度的降低主要是由于氢气的密度较小导致气体密度的降低。而由于氢气的体积热值相比低于 CO 和 CH₄, 在氢气产率达到最高时的气体低位热值并不是特别高, 约为 13.63 MJ/m³。结合氢气产率、氢气产量、焦油转化率等指标可以将 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ =3 的工况作为最佳 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ ^[28]。

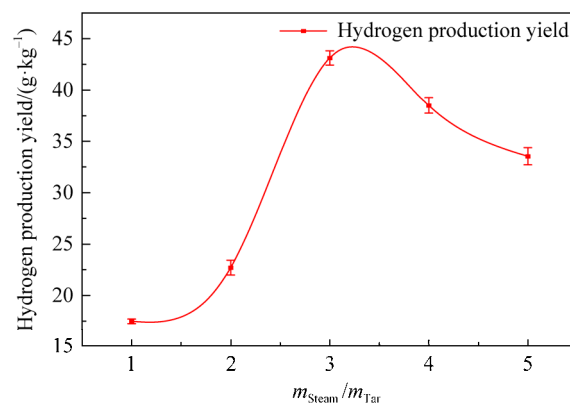


图 13 不同 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ 下氢气产量变化情况

Fig. 13 Change of hydrogen production under different $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$

2.6 Tar/Catalyst 质量比对焦油催化重整影响

焦油催化重整反应过程中焦油与催化剂的质量比对焦油催化重整也会产生巨大的影响, 焦油质量过大会导致催化剂的催化活性下降, 催化剂表面积碳情况会特别严重, 会过早导致催化剂的催化失活。将基于前述最佳催化重整温度和催化重整 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ 探究最佳的 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 。实验条件: 实验温度为 800 °C; $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}=3$; $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=1、2、3、4、5$; 催化剂为镍基催化剂。图 14 为不同 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 下气体产物组分变化情况。

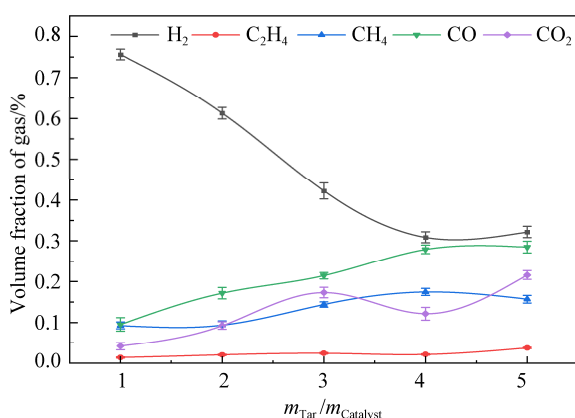


图 14 不同 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 下焦油催化重整产物中气体产率变化情况

Fig. 14 Variation of gas yield in tar catalytic reforming products under different $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$

可以看出, H₂ 的产率随着 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 的增加, 呈现逐渐下降的趋势。从 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=1$ 时的 75.60% 下降到 32.19%。说明镍基催化剂对焦油催化重整过程中氢气的选择性随着焦油添加的增多会呈现下降的趋势, 主要是由于重质焦油中多环芳香烃的裂解导致产生大量的碳附着在催化剂表面。焦油的添加量的增多导致催化重整过程中催化剂表面积碳情况变得更加严重, 导致催化剂的催化活性迅速下降。但是在 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=2$ 时仍能维持 61.30% 的产率。除去 H₂ 外, CO、CH₄、CO₂ 等产物的产率都随着焦油添加量的增多逐渐升高, 由于焦油量添加增多导致催化剂的催化活性降低, 焦油会更多发生无催化剂条件下的裂解重整反应。焦油的转化率随着 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 的增大逐渐降低, 催化剂的积碳导致催化剂催化活性降低, 焦油的转化率也随之降低。

图 15 分别为不同 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 下氢气产量变化情况。随着 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 的增加, 氢气的产量呈现先增加后减少的趋势, 在 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=2$ 时氢气的产量达到最大。虽然氢气产率在 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=1$ 时更大,

但焦油量较少, 产生的氢气量不如 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=2$ 时氢气量更高。催化剂在 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=2$ 时维持很高的催化活性, 并且氢气选择性很强。但是随着 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 之比的继续升高, 焦油的产量就会出现巨大的降低, 主要因为重质焦油的重整过程产生的碳附着在催化剂表面使催化剂催化活性迅速下降, 氢气产量也随之迅速降低。气体密度整体呈现随 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 升高, 因为产物中 CO、CH₄、CO₂ 等产率的增高, 导致气体密度的升高。与之趋势相同的还有气体产物低位热值。

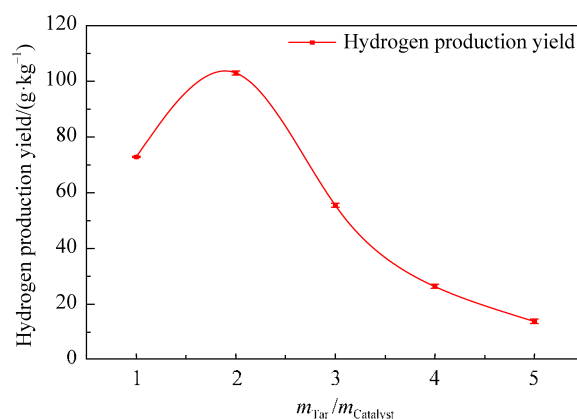


图 15 不同 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ 下氢气产量变化情况

Fig. 15 Variation of hydrogen production under different $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$

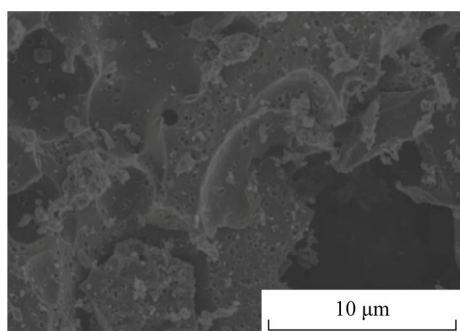
2.7 不同种类催化剂对焦油催化重整影响

对比这些单金属负载催化剂与镍-钴复合催化剂对焦油催化重整反应的影响情况。实验条件: 实验温度为 800 °C; $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}=3$; $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=2$; 催化剂选择: 镍基催化剂、钴基催化剂、镍-钴复合催化剂。

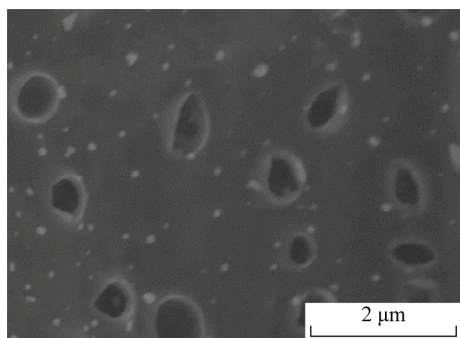
Ni-Co/C 复合催化剂的 SEM 扫描结果和 EDS 能谱扫描结果如图 16 和图 17 所示。可以看出, Ni-Co/C 复合催化剂的孔隙结构与单金属催化剂类似, 主要是中孔和微孔结构, 但是表面负载金属的点位数量明显多于单金属催化剂, 分布也更加均匀。Ni-Co/C 复合催化剂的制备过程中, 2 种金属会互相促进在炭载体表面的负载, 同时没有发生显著的富集现象。

为探究 Ni-Co/C 复合催化剂与单金属催化剂对焦油催化重整的影响, 进行 Ni-Co/C 复合催化剂与单金属催化剂焦油催化重整的对比实验。实验条件: 温度为 800 °C; $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}=3$; $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=2$; 催化剂为 Ni-Co/C 复合催化剂。图 18 为单金属催化剂与 Ni-Co/C 复合催化剂的气体产物对比图。可以看

到 Ni-Co/C 复合催化剂催化重整焦油气体产物中氢气的产率要高于 Ni、Co 单金属催化剂，达到 72.86%，且产物中 C_2H_4 、CO、 CO_2 的产率都有所降低。说明 Ni-Co/C 复合催化剂催化重整焦油制氢的效果更好。Co 作为助剂复合 Ni 制备催化剂对焦油催化重整反应的作用主要有：1) 复合催化剂的稳定性更强，防止催化活性组分在炭载体表面发生滑动和迁移；2) 复合催化剂的氧化还原能力更强，可以促进离子态的氧原子与含碳有机物发生反应；3) 与钴之间有较强的金属间相互作用和协同作用^[29–30]；4) 改善催化剂表面的碳沉积现象。



(a) ×5 000



(b) ×20 000

图 16 Ni-Co/C 复合催化剂的 SEM 微观形貌

Fig. 16 SEM morphologies of Ni-Co/C composite catalyst

Ni-Co/C 复合催化剂重整焦油还可以进一步提高焦油的转化率，复合催化剂的焦油转化率达到 98.80%。表 8 是单金属负载和 Ni-Co/C 复合催化剂的氢气产率等参数。

从氢气产量来看，Ni-Co/C 复合催化剂催化重整焦油制取的氢气量少于单金属催化剂，但是重整气体的氢气选择性要比 2 种单金属催化剂更强。单金属催化剂焦油重整得到的气体产物气体密度略高于复合催化剂的气体密度，主要因为产物中氢气浓度较高导致气体密度的降低。气体产物的低位热值，总体接近水煤气的热值，说明催化剂的添加可以有效促进焦油催化重整中水煤气变换反应的进行。

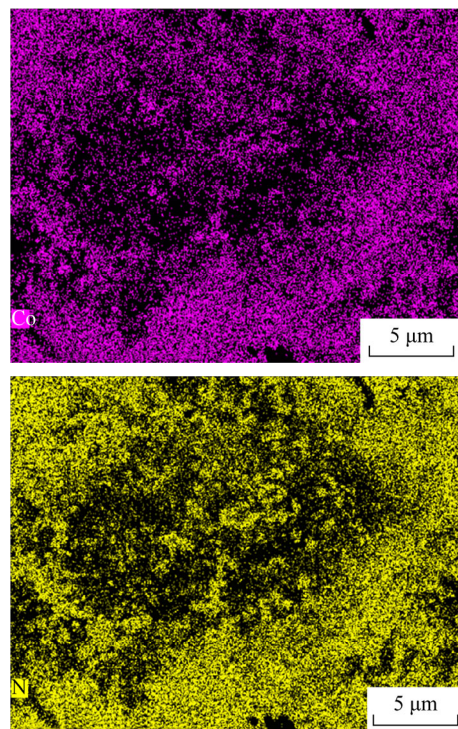


图 17 Ni-Co/C 复合催化剂的 EDS 扫描结果

Fig. 17 EDS scanning results of Ni-Co/C composite catalyst

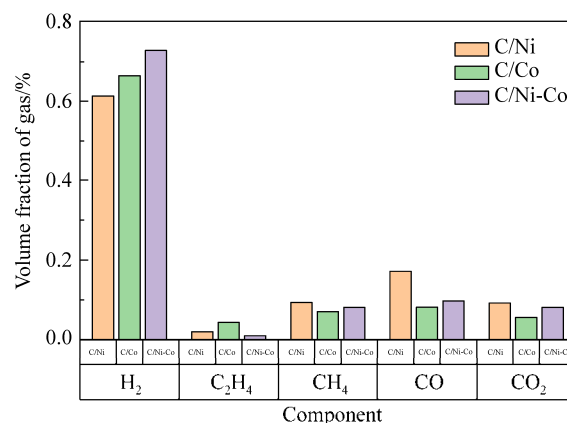


图 18 单金属催化剂与 Ni-Co/C 复合催化剂气体产物对比图

Fig. 18 Comparison of gas products between single metal catalyst and Ni-Co/C composite catalyst

表 8 Ni-Co/C 复合催化剂表面元素分布情况

Table 8 Distribution of elements on the surface of Ni-Co/C composite catalyst

Element	w/%	Molar fraction/%
C	65.43	80.83
O	2.41	2.96
Co	8.05	4.31
Ni	24.11	11.90

通过分析，可以发现 Ni-Co/C 复合催化剂在焦油催化重整产生氢气的过程中具有明显的促进作用，这与其对水煤气变换反应的促进作用有关。

表 9 单金属负载和 Ni-Co/C 复合催化剂的氢气产率等参数
Table 9 Hydrogen yield and other parameters of single metal loading and Ni-Co/C composite catalyst

Catalyst	Hydrogen production yield/(g·kg ⁻¹)	Hydrogen selectivity/%	H ₂ /CO	Gas density/(kg·m ⁻³)	Lower heating value/(MJ·m ⁻³)
Ni/C	76.46	72	3.57	5.19	13.62
Co/C	88.34	118	8.17	6.15	14.83
Ni-Co/C	117.68	120	9.76	3.96	12.74

3 结论

通过制备和表征碳基催化剂,对负载金属的碳基催化剂催化重整焦油展开了研究,得出主要结论如下:

1) 碳基金属催化剂的制备分为炭载体的制备和金属负载两步组成。杏壳炭载体的最佳制备温度为 350 °C,通过 KOH 活化,其比表面积从 5.502 m²/g 提高到 1 124.16 m²/g,且内部出现大量中孔和微孔。然后选择 H₂O₂ 对活化后的炭载体进行氧化改性有效提高炭载体表面的含氧酸性基团。通过炭化+活化+氧化改性的方法制备了具有发达中孔和微孔结构,并且可以高效负载金属的炭载体。

2) 镍基催化剂表面形成金属镍与碳的复杂化合物,钴基催化剂和铁基催化剂表面形成金属氧化物,催化剂表面金属与炭载体结合情况良好,分布均匀。碳基催化剂具有比表面积大,且介孔结构发达,金属负载良好的特点可以用于焦油催化重整。

3) 使用碳基催化剂对重质焦油进行催化重整实验,并计算气体产率、焦油转化率、氢气产量、氢选择性、低位热值等参数,结果表明在镍基催化剂的条件下,800 °C、 $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}=3$ 、 $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}=2$ 为焦油催化重整制氢的最佳工况,氢气产量达到 91.52 g H₂ (每 1 kg 焦油)。

4) 钴基催化剂的催化活性强于镍基催化剂、并且对氢气的选择性更强。但镍基催化剂和钴基催化剂的催化活性都低于 Ni-Co/C 复合催化剂。

参考文献:

[1] ANICIC O, PETKOVIĆ D, CVETKOVIC S. Evaluation of wind turbine noise by soft computing methodologies: A comparative study[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 56: 1122–1128.

[2] 孙娟, 张斌, 于晴, 等. 生物质在光催化体系中的应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1847–1857.

SUN Juan, ZHANG Bin, YU Qing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(7): 1847–1857.

[3] 袁晓涛, 胡建杭, 张凤霞, 等. 铜渣载镍催化剂催化气化松木屑的实验研究[J]. *化工进展*, 2018, 37(10): 3919–3927.

YUAN Xiaotao, HU Jianhang, ZHANG Fengxia, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2018, 37(10): 3919–3927.

[4] 于建华, 袁红艳, 徐绍平, 等. Ni-Fe/坡缕石催化水蒸气重整杏核热解焦油制氢[J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(8): 1049–1053.

YU Jianhua, YUAN Hongyan, XU Shaoping, et al. *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2008, 42(8): 1049–1053.

[5] 林志峰, 胡日茗, 周晓龙. 镍基催化剂的研究进展[J]. *化工学报*, 2017, 68(增刊1): 26–36.

LIN Zhifeng, HU Riming, ZHOU Xiaolong. *CIESC J*, 2017, 68(S1): 26–36.

[6] LI S R, GONG J L. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(21): 7245–7256.

[7] 高丽慧, 李树磊. 蒙脱石的催化生物质热解特性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(3): 564–571.

GAO Lihui, LI Shulei. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(3): 564–571.

[8] 宋磊, 陈天虎, 陈冬, 等. 凹凸棒石催化重整生物质焦油中的二甲苯[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(7): 1135–1139.

SONG Lei, CHEN Tianhu, CHEN Dong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(7): 1135–1139.

[9] GUO F Q, LIANG S, JIA X P, et al. One-step synthesis of biochar-supported potassium-iron catalyst for catalytic cracking of biomass pyrolysis tar[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(33): 16398–16408.

[10] LU P, HUANG Q X, CHI Y, et al. Preparation of high catalytic activity biochar from biomass waste for tar conversion[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2017, 127: 47–56.

[11] SHEN C, ZHOU W Q, YU H, et al. Ni nanoparticles supported on carbon as efficient catalysts for steam reforming of toluene (model tar)[J]. *Chin J Chem Eng*, 2018, 26(2): 322–329.

[12] DU Z Y, ZHANG Z H, XU C, et al. Low-temperature steam reforming of toluene and biomass tar over biochar-supported Ni nanoparticles[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(3): 3111–3119.

[13] NAGY G, DOBÓ Z. Experimental investigation of fixed-bed pyrolysis and steam gasification of food waste blended with woody biomass[J]. *Biomass Bioenergy*, 2020, 139: 105580.

[14] 杨修春, 韦亚南, 李伟捷. 焦油裂解用催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(3): 326–330.

YANG Xiuchun, WEI Yanan, LI Weijie. *Chem Ind Eng Prog*, 2007, 26(3): 326–330.

[15] GUO F Q, PENG K Y, LIANG S, et al. Evaluation of the catalytic performance of different activated biochar catalysts for removal of tar from biomass pyrolysis[J]. *Fuel*, 2019, 258: 116204.

[16] YOON S J, CHOI Y C, LEE J G. Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming[J]. *Energy Convers Manag*, 2010, 51(1): 42–47.

[17] 王秀芳, 田勇, 张会平. 高比表面积煤质活性炭的制备与活化机理[J]. *化工学报*, 2009, 60(3): 733–737.

WANG Xiufang, TIAN Yong, ZHANG Huiping. *J Chem Ind Eng Soc China*, 2009, 60(3): 733–737.

[18] QIAN K Z, KUMAR A. Catalytic reforming of toluene and naphthalene (model tar) by char supported nickel catalyst[J]. *Fuel*,

- 2017, 187: 128–136.
- [19] LIU X J, YANG X Q, LIU C A, et al. Low-temperature catalytic steam reforming of toluene over activated carbon supported nickel catalysts[J]. *J Inst Chem Eng*, 2016, 65: 233–241.
- [20] MENG J G, ZHAO Z L, WANG X B, et al. Comparative study on phenol and naphthalene steam reforming over Ni-Fe alloy catalysts supported on olivine synthesized by different methods[J]. *Energy Convers Manag*, 2018, 168: 60–73.
- [21] MIN Z H, YIMSIRI P, ASADULLAH M, et al. Catalytic reforming of tar during gasification. Part II. Char as a catalyst or as a catalyst support for tar reforming[J]. *Fuel*, 2011, 90(7): 2545–2552.
- [22] DENG J, YANG Y, ZHANG Y N, et al. Inhibiting effects of three commercial inhibitors in spontaneous coal combustion[J]. *Energy*, 2018, 160: 1174–1185.
- [23] WANG L, LI D L, KOIKE M, et al. Catalytic performance and characterization of Ni-Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas[J]. *Fuel*, 2013, 112: 654–661.
- [24] 陈治华. 生物质焦油水蒸汽催化重整及热力学平衡研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- CHEN Zhihua. Steam catalytic reforming of biomass-derived tar and thermodynamic equilibrium study[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [25] DENG J, REN L F, MA L, et al. Effect of oxygen concentration on low-temperature exothermic oxidation of pulverized coal[J]. *Thermochim Acta*, 2018, 667: 102–110.
- [26] 刘爽. 生物质焦油催化重整制氢研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- LIU Shuang. Study on catalytic reforming of biomass tar for hydrogen production[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [27] ZOU L, BAI Y Y, XIU H R, et al. Research on the preparation of CO₂ renewable sorbent from calcium-based waste: Towards enhanced biomass gasification for H₂ production[J]. *Fuel*, 2023, 352: 129135.
- [28] 冯冬冬. 多活性位焦炭原位催化裂解生物质焦油的反应机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- FENG Dongdong. Mechanism of In-situ catalytic cracking of biomass tar over biochar with multiple active sites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [29] WANG Y G, ZOU L, SHAO H S, et al. Co-combustion of high alkali coal with municipal sludge: Thermal behaviour, kinetic analysis, and micro characteristic[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 838(Pt 3): 156489.
- [30] YANG F L, CAO J P, ZHAO X Y, et al. Acid washed lignite char supported bimetallic Ni-Co catalyst for low temperature catalytic reforming of corn cob derived volatiles[J]. *Energy Convers Manag*, 2019, 196: 1257–1266.

Biomass-Based Carbon Catalyst for Catalytic Reforming of Tar

BAI Yanyuan¹, WANG Yungang¹, XIU Haoran¹, ZOU Li¹, ZHANG Xingbang¹, LIU Tao¹, LI Feixiang², ZHAO Qinxin¹

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering (Ministry of Education), Xi'an Jiaotong University, Shannxi Xi'an 710049, China; 2. Hubei Special Equipment Inspection and Testing Institute, Hubei Wuhan 430077, China)

Extended Abstract

Introduction Biomass as a near-zero emission and novel energy source is regarded as an optimal alternative to fossil fuels. Biomass gasification technology is extensively used due to its superior efficiency in energy utilization, environmental congeniality, and sustainability. However, tar as a predominant by-product of this process presents some formidable challenges, *i.e.*, combustion difficulties, potential clogging of boiler flue gas ducts, damage to gas-operating machinery, and health risks. These issues constitute a significant impediment to the industrial deployment of biomass gasification technology. Addressing the efficient processing of tar is pivotal for the extensive utilization of biomass gasification. The strategy of employing catalysts for the catalytic reforming of tar to produce hydrogen is emerging as an effective solution, characterized by lower requisite temperatures and enhanced conversion rates. Biomass-derived carbon with its cost-effectiveness, high specific surface area, and outstanding thermal stability is projected to have a significant potential in the transformation of biomass tar. Nevertheless, the suboptimal metal loading capability in the catalyst preparation from biomass carbon results in a reduced catalytic activity and an inferior hydrogen selectivity during the reforming process. Furthermore, there is a notable deficiency in research pertaining to the tar produced in actual production processes. Consequently, there is an urgent need for comprehensive investigations into the mechanism of hydrogen generation *via* catalytic reforming using biomass-based carbon catalysts.

Methods An apricot shell powder with a granularity of 100–150 mesh was utilized as a feedstock for char production. A biomass char carrier was obtained *via* carbonizing this material at 350 °C for 30 min. Subsequently, the biomass char carrier was impregnated and stirred in a 1 mol/L KOH solution for 3 h, followed by a filtration process, with an impregnation ratio of 1 g of char carrier to 10 mL of KOH solution. The impregnated material was firstly calcined at 300 °C for 2 h, and then at 800 °C for 1 h 30 min. For post-activation, the biomass char underwent oxidative modification. It was washed to a pH value of 7, impregnated with a 15% hydrogen peroxide solution for 3 h, further washed until the pH value was 7, and then dried the post-filtration. Nickel and cobalt were chosen as metals for loading by impregnation. A 100 mL solution of 1 mol/L Ni(NO₃)₂ and Co(NO₃)₂ was prepared, and a mixture of cobalt nitrate and nickel nitrate was configured in a ratio of 1:4 to produce a 100 mL mixed solution. This solution was then impregnated with the prepared char carrier in a water bath at 90 °C for 4 h and filtered. After drying for 12 h, the material was calcined at 800 °C for 4 h.

For the experiment, a cold trap method was employed to collect tar at the outlet of a straw gasifier under atmospheric pressure.

The experiment primarily utilized a vertical tube furnace, enabling the catalytic reforming of tar inside a quartz tube. A catalyst bed was placed inside the tube furnace. A basket containing tar was set in the quartz tube in the heating furnace. In the tube furnace, the tar transformed into a gaseous phase and passed through the catalyst bed, undergoing a reforming reaction with the catalysts on the bed. The reaction products entered two conical flasks containing dichloromethane at the lower part of the tube furnace. These flasks were placed in an ice bath pot to collect the residual tar, and after drying, the gases were collected in gas bags for gas chromatographic analysis. The prepared catalyst was characterized by specific surface area analysis, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

Results and discussion The XRD patterns indicate that during thermal treatment, nickel forms metal-carbon complex compounds with surface carbon, while cobalt results in cobalt oxide formation on the biomass char surface. The SEM images revealed a porous structure on the Ni/C surface, with metal-carbon complexes causing indentations on the char carrier, evidenced by visible surface metal particles. A distinctive feature of Co/C compared to nickel-based catalysts is the presence of etched grooves on the surface. The EDS analysis showed an even distribution of nickel on the Ni/C surface with a localized enrichment, alongside some surface collapse. The nickel loading on the catalyst surface is 12.01%. Cobalt displays a more uniform distribution on Co/C, indicating a fewer cobalt oxide enrichment sites.

The experimental results with and without catalysts for tar catalytic reforming demonstrate that catalyst addition increases a tar reforming efficiency and H_2 and CO contents in syngas. Tar reforming conversion rate increases from 36.12% to 76.67%, and H_2 and CO contents in syngas increase from 22.76% and 28.80% to 25.62% and 32.78%, respectively, while CO_2 content decreases from 27.11% to 17.45%. The results for the temperature impact on tar catalytic reforming reveal that an hydrogen yield initially increases and then decreases having the maximum value at 700 °C. Tar conversion rate gradually increases from 76.67% to 94.95% with increasing the temperature, finally stabilizing after 800 °C. An optimal steam/tar ratio (*i.e.*, $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$) is 3 based on hydrogen yield, production, and tar conversion rate. Similarly, an optimal tar/catalyst ratio ($m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$) is 2. Comparing single metal catalysts with Ni-Co/C catalyst for tar catalytic reforming, Ni-Co/C composite catalyst has a higher hydrogen yield in the gaseous products (*i.e.*, 72.86%) with reduced production rates of C_2H_4 , CO and CO_2 .

Conclusions The preparation of carbon-based metal catalysts consists of two stages, *i.e.*, the preparation of the char carrier and metal loading. The optimal temperature for preparing apricot shell char carrier was 350 °C. Through KOH activation, its specific surface area increased from 5.502 m^2/g to 1 124.16 m^2/g , with the formation of abundant mesopores and micropores. Subsequently, H_2O_2 oxidation of the activated char carrier effectively enhanced the oxygen-containing acidic groups on its surface. The char carrier, prepared through carbonization, activation, and oxidative modification, exhibited a well-developed mesoporous and microporous structure suitable for efficient metal loading. On the surface of nickel-based catalysts, complex metal-nickel and carbon compounds formed, whereas cobalt- and iron-based catalysts formed metal oxides. The catalyst surfaces showed a good integration of metal with the carbon carrier, with uniform distribution. The carbon-based catalysts with a large specific surface area and a developed mesoporous structure were suitable for tar catalytic reforming. The results indicated that under nickel-based catalyst conditions, a hydrogen yield of 91.52 g H_2 per 1 kg of tar could be obtained at the optimal parameters for hydrogen production from tar catalytic reforming (*i.e.*, 800 °C, $m_{\text{Steam}}/m_{\text{Tar}}$ of 3 and $m_{\text{Tar}}/m_{\text{Catalyst}}$ of 2). Cobalt-based catalysts exhibited a stronger catalytic activity and a higher hydrogen selectivity, compared to nickel-based catalysts. However, nickel- and cobalt-based catalysts both demonstrated a lower catalytic activity, compared to the Ni-Co/C composite catalyst.

Keywords biomass; tar; activated carbon; catalysts; hydrogen