

臺灣木質生質料氣化反應與合成氣重整反應結合 固態燃料電池之研究

韋文誠^{1*} 張源開² 陳冠宇² 張慶源³

摘要

生質料來源廣泛，部分原料由於易於取得，雜質少，符合低成本之要求。近幾年木質生質料(LB, Lignin Biomass)資源化之技術漸次發展，若兼具處理廢棄物之功效，則木質生質料可視為具有前景的再生能源的來源。本研究以三種木質生質料(包括長纖椰子渣、廢柳杉屑及廢鋸木屑)進行一般成分及產氣測試，並和都市廢棄物(MSW)及兩種煤比較結果。在氣化過程中，藉由添加碳酸物催化劑和利用氧化鎳-氧化鈾/ γ -氧化鋁重整催化劑之作用，進行合成燃料氣之重整及催化反應。各階段合成燃料氣進行成分分析。數據顯示因為碳酸物之作用，初期重整產生之燃料氣中焦油含量減少，而且合成氣中甲烷含量減少，氫氣含量增加。若此碳氫合成燃料氣提供自行組裝的固態燃料電池使用，可以得到開路電壓(OCV, Open Circuit Voltage)為0.94V-1.00 V，且在800°C時0.7 V最大功率密度為62 mW cm²，稍低於以純氫為燃氣的電池輸出數值1.10 V和140 mW cm²。

關鍵詞：木質素、生質料、氣化、催化、合成氣、重整

1. 前言

近來化石能源(fossil energy)逐年減少，專家學者們估計數十年間石油(petroleum)能源即將用竭，而溫室效應與環保意識的興起，也加劇國際間尋找可替代再生能源之熱潮。其中氫能源被視為乾淨能源，副產物僅為水與熱，所以使用氫氣為燃料之燃料電池發電裝置過去二十年備受矚目。

燃料電池為一種可有效把化學燃料轉換成電力的電化學裝置[韋文誠，2014]，燃料不須經過燃燒，藉由氫及氧間的結合，產生電化學反應。目前見諸商業化之燃料電池具有下列優勢：高效率、低汙染、低噪音、多用途、彈性

模組化[Huijsmans *et al.*, 1988; Wachsmann *et al.*, 2011; Chen & Wei, 2006]。燃料電池之一的固態燃料電池(solid oxide fuel cells, SOFCs)，其可以使用各種碳氫氣體燃料，同時也對雜質(例如硫)最不敏感[Zha *et al.*, 2007]，壽命相對不受影響，近來的設計[Wachsmann *et al.*, 2011; Chen & Wei, 2006; Zha *et al.*, 2007]包含薄片氧化鈮穩定氧化鋯(YSZ)電解質由Ni-YSZ陽極支撐，(La,Sr)MnO₃作為陰極，此一電池結構可由不同燃料供給維持運作，例如濕氫氣、甲烷或天然氣，或是合成生質燃料(biosynfuels)[Tremblay *et al.*, 2006; Patil *et al.*, 2011; Sheth & Babu, 2009; 劉邱豪，2005]。

隨著綠色環保意識的抬頭，相關技術如

¹ 國立臺灣大學材料科學與工程學系 教授

² 國立臺灣大學材料科學與工程學系 研究生

³ 國立臺灣大學環境工程研究所 教授

*通訊作者, 電話: 02-33661317, E-mail: wjwei@ntu.edu.tw

收到日期: 2016年07月22日

修正日期: 2016年10月24日

接受日期: 2017年01月28日

SOFC結合生質料氣化而成的合成氣(syngas)近年來陸續開發，使用合成生質燃料最直接的優點在於其燃料來源是可循環的(recyclable)。而目前之研究多集中在如何使用經過重整(reformed)及純化(purified)的合成生質燃料，例如甲醇、氫氣/一氧化碳混合氣等等。表1中整理出來的各種SOFC輸出結果，最佳功率密度(peak power density, PPD)一般都在100 mWcm⁻²以下，其輸出PPD較使用純氫的SOFC低30-60%，其原因是陽極積碳(carbon deposition)，致使氣體流道阻塞，電池使用效能會漸次喪失，甚而劣化到沒有輸出的情況[韋文誠，2014；Chen *et al.*, 2016]。

生質料可以區分五大類：都市垃圾、畜牧業廢棄物、林業廢棄物、農產品廢棄物及工業廢棄物。臺灣約有10%人口生活在無電網覆蓋的地區，可就地取材生質料，將當地的生質料經適當處理，產生生質燃氣可以供給SOFC發電，帶來便宜之電能。臺灣稻米一年兩作，稻筍與稻殼為農業廢棄物的大宗項目，2015年產生一百九十萬噸稻草[EPA, 2015]，目前之處理方案不是被燒掉就是就地掩埋。林業及工業廢棄物中木質生質料的數量漸多，由於碳稅即將實施，回收技術漸受到重視。其中一個數量增加的原因是暴雨後產生之漂流木，累積的數量超過一萬立方米[北水局，2016]，除了少數為珍貴樹種，其他雜木任其在河口、海灘腐爛；

或是木業廢棄物中的木屑，工業廢棄棧板，因為無法可管，居民任意撿拾、燃燒，產生煙霧及廢氣，並非合適的資源回收管道。

一般廢棄木料(簡稱雜木)若含水量夠低時，因具有高量木質素(lignin)，其LHV (lower heat value)熱值仍可以資源化。國內中鋼公司已有長期計畫使用椰子殼纖維(palm fiber)製作RDF-5燃料[盧科妙等，2013]。由於木質燃料密度低，運送儲存成本偏高，一般含水量5-8%，乾燥及後處理的廢棄木質物仍需投入成本，整體燃料成本仍高於半煙煤燃料的價格。因此，使用生質料的技術評估還需其深入分析整體成本(total cost)，或是技術發展加上SOFC的熱能回收(heat recovery of SOFC)，線上(on-line)生質料重整及純化，如此未來使用生質燃料，提供SOFC發電才會具有經濟效益[Williams *et al.*, 2006]。

SOFC的燃料必須為氣相的氫氣、一氧化碳或是甲烷，這些氣體燃料的體積能量密度遠低於固、液相的燃料。生質料及城市固體廢棄物的運輸及儲存成本較高，但若SOFC小型化，成為可攜帶型(portable)發電單位，節省燃料運儲成本，和目前火力電力成本相較，雖然現今台電使用煤、石油等化石燃料，提供百萬瓦發電系統使用，小型SOFC配合生質料回收仍會具有成本優勢[Williams *et al.*, 2006；Colpan, 2009]。但目前固態生質燃料須經氣化、純化

表1 使用合成燃料之固態燃料電池的最佳功率密度(peak power density, PPD)及相關的操作條件

SOFC structure	Biosyngas compositions (vol%)	Oper. Temp. (°C)	Peak Power density (mWcm ⁻²)	Reference
Ni-YSZ anode support	20% H ₂ , 80% CO	800	35	Trembly <i>et al.</i> [2006]
Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ	humidified methane	800	96	Patil <i>et al.</i> [2011]
	nature gas	800	94	
Ni-YSZ/YSZ/LSCF-GDC	methane	600-800	0.8-73	Patil <i>et al.</i> [2011]
Ni-GDC/YSZ/LSM	24.8% H ₂ , 35.7% N ₂ , 40% CO	850	23	Sheth and Babu [2009]
Ni-YSZ/YSZ/LSCF-GDC	humidified hydrogen	800	75	劉邱豪[2005]

資料來源：Trembly *et al.*, 2006；Patil *et al.*, 2011；Sheth & Babu, 2009；劉邱豪，2005

和重整，生成合成燃料氣供給SOFC使用，目前各階段技術已具有初步的研究成果[Colpan, 2009；Fan *et al.*, 2013；Donherty *et al.*, 2015；Rokni, 2014]，未來之發展可期。

生質料氣化產生的合成氣通常含焦油和硫化氫，上述成分會毒化固態燃料電池的陽極，所以當合成氣供給固態燃料電池時會先除去焦油和硫化氫。焦油在固態燃料電池操作溫度(600°C-800°C)，或是更高溫度(<1,200°C)會被分解為氣體小分子[Fan *et al.*, 2013；Donherty *et al.*, 2015；Rokni, 2014]；目前可透過簡易物理方法，去除燃氣中生成的焦油與硫化氫，例如使用洗滌、靜電過濾等方法，在鋼鐵業常予使用，但焦油未能回收，浪費焦油所含能量。

通過使用各種催化劑[El-Rub *et al.*, 2004；Liang & Zhu, 1986；Veraa & Bell, 1978；Wood & Sancier, 1984；Sutton *et al.*, 2001]及加熱速率的改變[Williams & Besler, 1996]，使焦油產量減少。如果產物中焦油含量過多，催化劑因為焦化而迅速失效，所以在氣化製程間焦油量應減少。後續的生成氣的重整約可產生50-60%的氫氣，這取決催化劑/載體和添加劑(例如蒸氣)的種類及劑量[Qiu *et al.*, 2011；Medrano *et al.*, 2011；Aydinoglu & Aksoylu, 2011；Foo *et al.*, 2011；Wang *et al.*, 2014；Dave & Pant, 2011；Kong *et al.*, 2011；Koikea *et al.*, 2013；Wanga *et*

al., 2011]。蒸氣重整(steam reforming)會產生更多氫氣；而乾燥重整(dry reforming)會產生較濃的一氧化碳。




本研究將專注於三項課題。第一項分析三種木質生質料及一種都市廢棄物的氣化行為，其結果和兩種煤樣相比較，並探討成分中的燃氣及雜質(焦油與硫)的含量。第二項選用一種代表性的木質料(廢柳杉屑)，進行合成氣品質改善，希望合成出較多量的小分子燃氣。第三項為使用前項生質合成氣，提供自組SOFC，量測電池輸出性能，分析比較供給合成氣與供給氫氣的電能輸出差異。本研究希望由小型、可攜帶SOFC的研發，考慮利用國內農業及林業之固體廢棄物，經由初步的生質材料轉換合成氣，提供乾淨的氣體燃料給SOFC，提高能源自產率、強化能源供應安全，達到永續利用等多重成效。

2. 實驗步驟

2.1 生質料與都市廢棄物的處理

三種木質生質料，包括椰子殼纖維(由中鋼研發處提供，簡稱CSPF)、廢柳杉(cryptomeria waste, CW)、廢鋸木屑(waste sawdust, WS，屬雜木木屑)選為樣品；表2為三種生質料的基本

表2 三種生質料的基本性質

	椰子纖維渣 (CSPF)	廢木屑(WS)	柳杉(CW)
樣品照片			
水分	8.0%	40.3%	7.3%
灰分	6.3%	1.9%	0.9%
固型碳	25.7%	25.2%	25.5%
LHV，低限熱值 (MJkg ⁻¹)	19.0	19.4	19.6

資料來源：本研究彙整

性質。選用的三種生質料有幾乎相同的固型碳量25%，LHV熱量也相近，約為20 MJkg⁻¹，但在水份與灰份有明顯的不同，廢木屑有約40.3%水分，而柳杉含有最少的水分7.3%；CSPF則具有最高的灰份含量，因為椰子生質料收集有砂塵污染之虞。由於三種生質料和都市固體廢棄物都屬低灰分原料，而且LHV熱值僅到達20 MJkg⁻¹，雖對煤的LHV值30 MJkg⁻¹，木質生質料的LHV明顯過低，目前中鋼的結論[劉邱豪，2005]是CSPF生質料不適合直接取代生煤，進行燃燒發電。但對於生質料進行純化重整，提供SOFC發電，因為生質料含有適當水分、低灰分、低運儲及購置成本，使用為燃料來源會有優勢，以下逐項說明。

研究使用的都市固體廢棄物(municipal solid wastes, MSW)取自臺北，含有廢塑膠、紙類、衣物纖維、廚餘等雜物。此固體廢棄物經過165°C的蒸氣處理1小時，然後壓碎成小於5 mm的碎片，其濕度及灰分分別維持在5%及21%左右，低限熱值約為15 MJkg⁻¹。兩種煤樣由台電公司林口發電廠提供，分別來自澳洲(AS)及印尼(IS)。

實驗使用的數種碳酸物催化劑乃透過浸漬法(impregnation)或乾式混和(dry mixing)法加入生質料，用於減少焦油生成量。碳酸鉀的浸漬步驟如下：碳酸鹽粉末溶解在水中至0.1 M的濃度，然後將生質料浸泡到溶液中，接著將生質料在100°C乾燥，重複浸泡乾燥過程，直到催化劑含量達到10 wt%。由於碳酸鈣不溶於水，則使用乾式混和法，直接將10 wt%的碳酸鈣粉體混加到生質料中。

2.2 重整催化劑的準備方法

催化劑的合成步驟有兩部分：首先，硝酸銻溶於去離子水，將直徑約5 mm多孔 γ 相氧化鋁球(Activated alumina balls, Eikme International Co., Taiwan)浸入前述硝酸銻溶液中，接著在150°C乾燥2小時，500°C煨燒2小時，利用XRD (X ray Diffraction)檢查產物，確認僅有氧化銻和

氧化鋁相。再將硝酸銻溶於去離子水，將氧化銻/氧化鋁球浸泡其中，在150°C乾燥氧化銻-氧化銻/氧化鋁催化劑2小時，500°C煨燒2小時，使最終氧化銻-氧化銻-氧化鋁重量比接近1 : 1 : 10。

2.3 特徵性質分析

- (1) 生質料的基本分析：採用ASTM (American Society for Testing and Materials)試驗的規範[ASTM, D3173; ASTM, D3175; ASTM, D3174]，生質料樣品在105°C乾燥1小時，用以量測含水量；在空氣中950°C加熱2小時，來量測灰分的重量百分比；乾燥後的生質料在氬氣氛圍下800°C加熱2小時生產固形碳，以ASTM D2015 [ASTM, D2015]為規範，量測試樣低限熱值。
- (2) EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)和SEM (Scanning Electron Microscopy)分析：EDS分析和SEM圖像是透過掃描式電子顯微鏡(JSM-6510, JEOL, Japan)取得。
- (3) 熱分析：TG (Thermogravimetry Analysis)和DTA (Differential Thermal Analysis)試驗使用熱分析儀器(SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC SETARAM, France)，取樣約100 mg，以10°C min⁻¹升溫速率，從室溫加熱至900°C，在空氣或高純度氬氣下操作。
- (4) 焦油量測：10 wt%碳酸鉀(SHOWA, 99.5%, Japan)和碳酸鈣(NACALAI TESQUE, 99.5%, Japan)粉體利用固態混合至生質料中，或浸泡至溶劑中，吸附碳酸液體。試驗前，約5 g浸置後樣品放入加熱爐，如圖1(a)，以每分鐘500 c.c.注入純氬氣，持續10分鐘，用以除去反應管中的氧氣。接著加熱爐以10°C • min⁻¹速率從室溫加熱至800°C，氣體產物經過冷凝管，而焦油被冷凝管中的玻璃纖維吸收而保留下來。當合成氣經過冷凝管的纖維，去除焦油，可以獲得乾淨燃料氣體，供給固態燃料電池。本研究使用合成氣以氣相層析法(C2000, China Chromatography Co.,

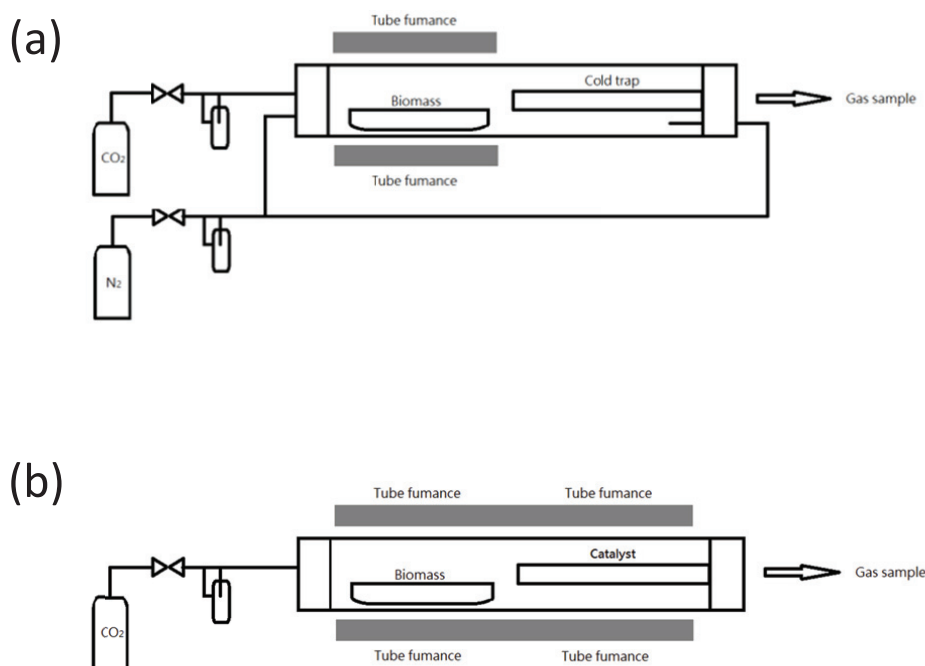


圖1 氣化試驗示意圖。(a)氣化試驗；(b)氣化與重整試驗，重整溫度和氣化溫度相同。關於玻璃管、生質料和稀薄氣體將在內文中討論，玻璃管直徑2.16公分。
資料來源：本研究繪製

LTD., Taiwan)分析其氫氣、一氧化碳、二氧化碳、甲烷及氮氣含量。

(5) 氣相層析法：利用排水法收集產物，再使用氣相層析法分析五種不同氣體含量，氫氣、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和氮氣。高純度氬用於氣體載體，以熱導偵測器為偵測器。

3. 結果與討論

3.1 生質料與合成氣的性質

各種生質料的灰分量及組成呈現在表2及表3，CSPF的灰份約占6.9%，灰分中含有相當多氧化物，包括高成分的矽，代表在收集棕櫚渣的過程中可能被沙塵污染；除了矽，灰分其餘元素有鹼金屬族、鹼土金屬族、磷、硫，這些元素中，鉀含量高於鈉。

廢木屑及廢柳杉的灰份含量分別為1.9%及0.9%，前者的灰分中鈣含量約58.8%與廢柳

杉54.3%相近，但低於都市固體廢棄物的灰分中含鈣72%，其原因為後者含有數量可觀的廢紙，其中通常含有精製碳酸鈣粉末作為填料。

硫的含量也是生質料被關切的一項性質。硫在還原及含有氫氣條件下，會形成硫酸(H₂S)，存在於氣化的燃料氣體中，燃氣應用實務上必須去除¹。表3中三種生質料灰分的硫含量在1.2-4.9%範圍，已經造成灰分再利用，或是生質料氣化過程中必須進行純化處理[Wood & Sancier, 1984；Sutton *et al.*, 2001]。

圖2及圖3為三種生質料、都市固體廢棄物及兩種煤樣在空氣及氬氣氛下氣化過程的質量變化。三種木質生質料氣化過程可分為三階段，首先升溫至100°C時，質量些微減少，主要為水分的蒸發；而在250-350°C的第二階段中，在空氣氣氛下的質量損失比氬氣中明顯。CSPF、廢鋸木屑及廢柳杉屑具有兩個質量損失峰值，而都市固體廢棄物則只有一個質量損失峰值。

¹ 去除硫化物的研究工作會在另篇研究工作[Chen *et al.*, 2016]詳細的報告。

表3 生質料及都市廢棄物中的灰分成分(質量百分比)

	CSPF	WS	CW	MSW
K	23.31%	4.70%	11.40%	2.26%
Na	0%	1.66%	0%	2.70%
Ca	16.9%	58.8%	54.3%	67.72%
Mg	11.54%	10.00%	7.80%	1.75%
Al	5.30%	4.31%	6.11%	5.88%
Si	35.04%	10.62%	13.94%	9.11%
P	5.03%	4.99%	3.21%	9.34%
S	3.87%	4.91%	3.22%	1.24%

資料來源：本研究彙整

澳洲煤樣及印尼煤樣在400°C開始產生質量損失，其在350°C以上的分解行為和次煙煤相似，意即當其損失揮發物質後，其分解行為和生質料及都市固體廢棄物相似，生質料在熱處理350°C以上會開始產生固形碳或活性碳，此特性和次煙煤相似。在最後的第三階段中，如圖2、3所示的質量損失速率會很小，主要的產物為一氧化碳、甲烷及氫氣，還有少量的焦油。

圖4為生質料及都市固體廢棄物產生的合成氣中的氣體成分示意圖。低於400°C熱處理下，生質燃料經過裂解及過濾焦油後，沒有甲

烷產生，而在400°C-800°C的測試溫度中，氣體成分為40-45% CO，30% H₂及25% CH₄。除此之外，由於在室溫到400°C溫度範圍中只有極少量的生質燃氣產生，因此在400°C-800°C的生質燃氣氣體成分和室溫到800°C的氣體成分相近。

3.2 催化反應

3.2.1 添加碳酸鈣及碳酸鉀催化劑的氣化效果

以下的研究主要以廢柳杉屑測試來當作標準，其他兩種生質料作為比較例，表4為氣化產物中的含量比例。在室溫到800°C的氣化過程中，主要產物為固形碳(25.7%)、焦油(26.4%)及燃氣(47%)，而廢柳杉屑生成燃氣中的成分為12.8%甲烷、23.4%一氧化碳及10.8%氫氣。在分別添加了10 wt%的碳酸鉀及碳酸鈣的催化劑後，其對於生成燃氣的成分含量比例略有影響，碳酸鉀利用浸漬的方式添加到生質料中，但由於碳酸鈣不溶於水，因此碳酸鈣利用固態混合的方式添加。由測試結果可發現添加碳酸鉀催化劑後產生的焦油量較少到18.5%，所以催化效果碳酸鉀較碳酸鈣為佳。

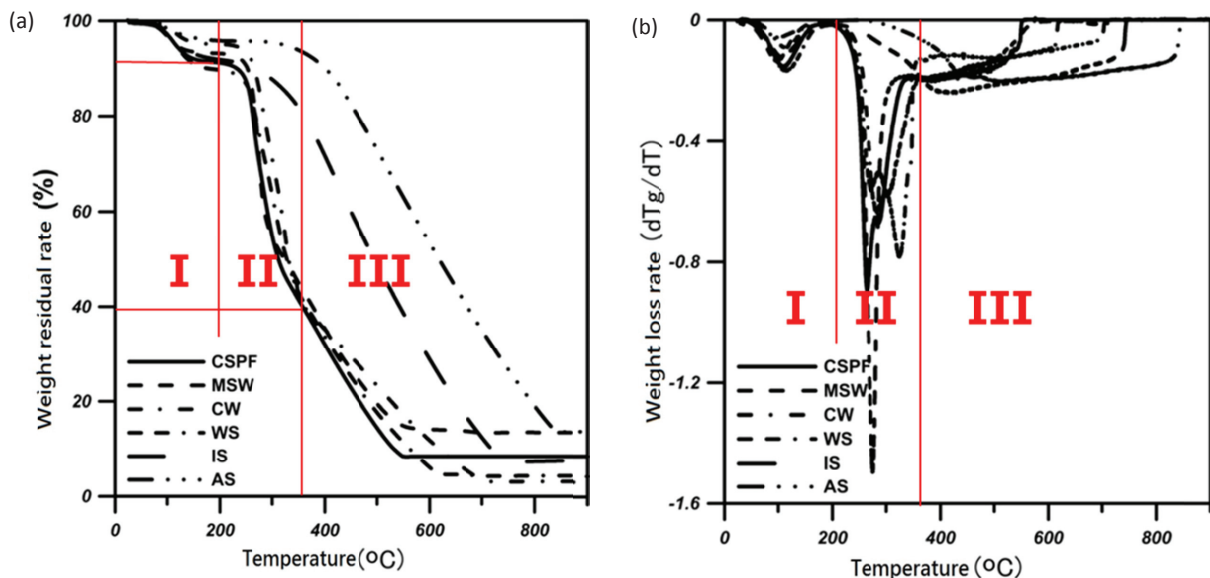


圖2 三種生質料、MSW及兩種煤樣在空氣(air)氣氛下的(a)TG及(b)DTA分析結果。

資料來源：本研究繪製

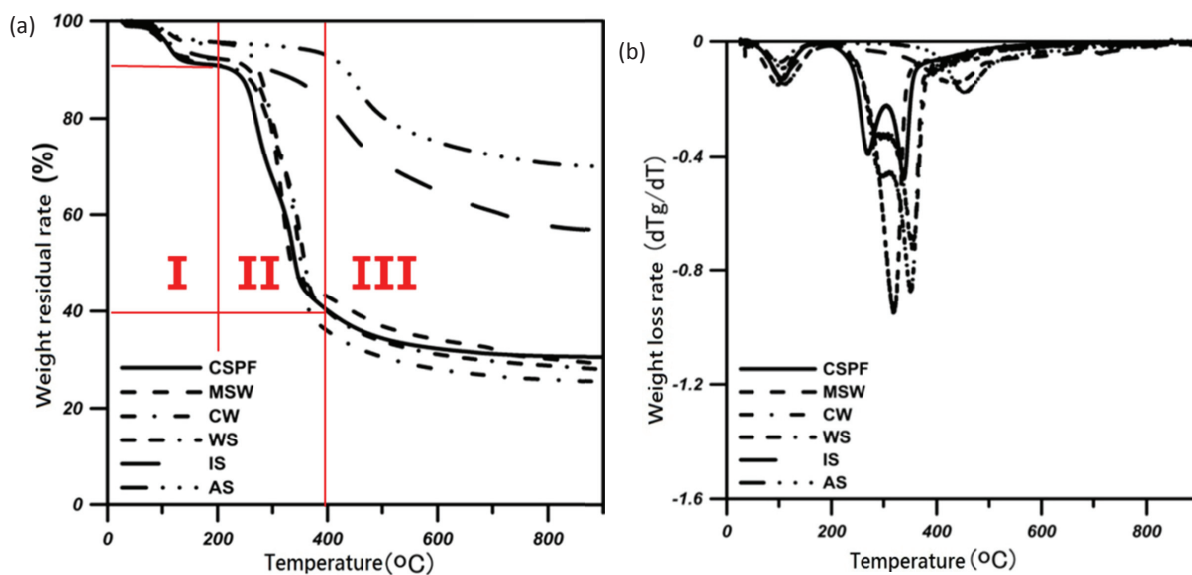


圖3 三種生質料、MSW及兩種煤在氬氣(Ar)氣氛下的(a) TG及(b) DTA分析結果。
資料來源：本研究繪製

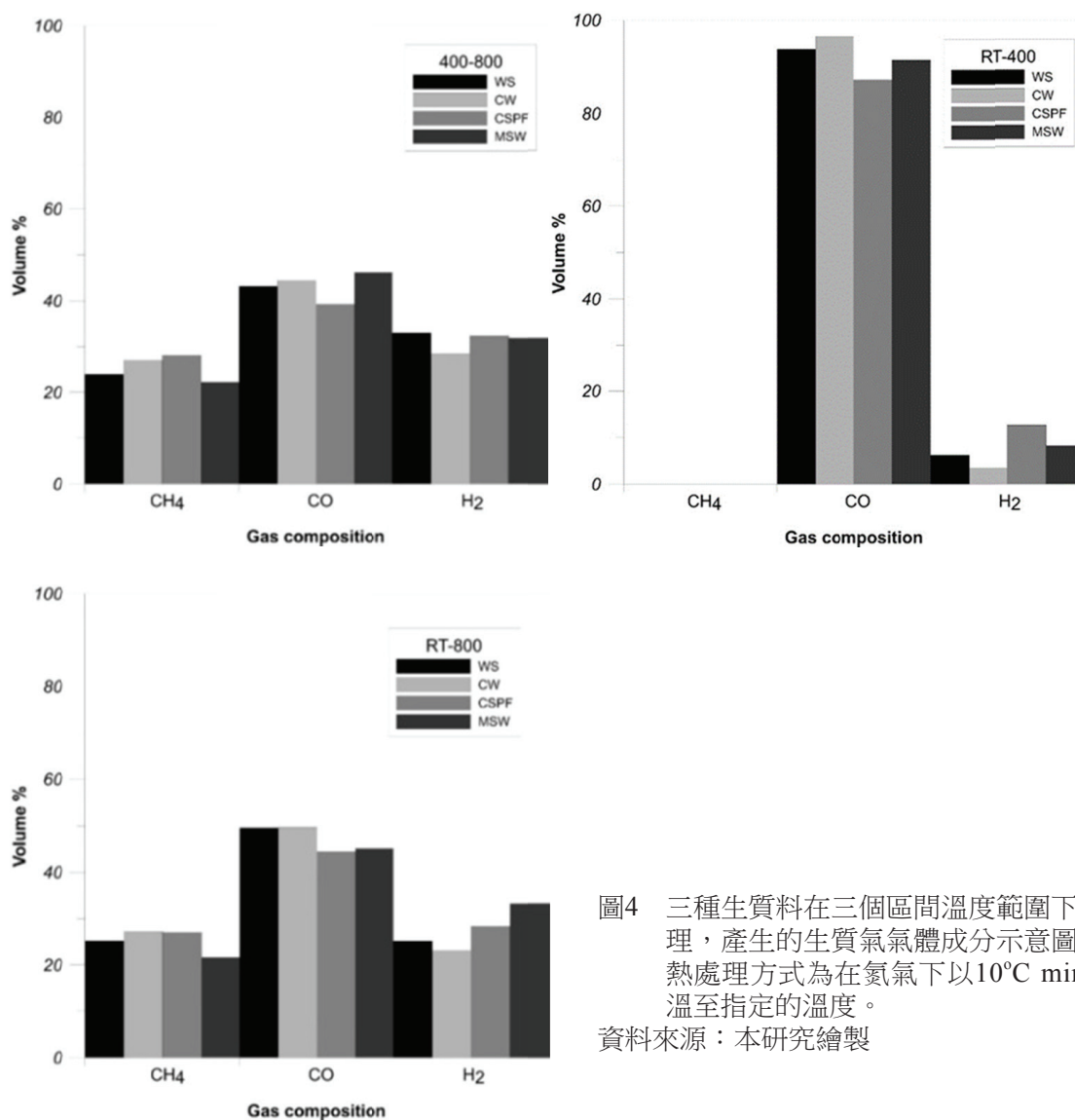


圖4 三種生質料在三個區間溫度範圍下熱處理，產生的生質氣氣體成分示意圖。其熱處理方式為在氬氣下以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升溫至指定的溫度。
資料來源：本研究繪製

表4 生質料添加了碳酸鉀或碳酸鈣催化劑後以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升溫速率至 800°C 的氯化產物成分分析表

	固形碳	焦油	氣體
CW 無催化劑	25.7%	26.4%	47.0% (CH_4 : 12.8%, CO : 23.4%, H_2 : 10.8%)
CW 加10% K_2CO_3 催化劑	27.3%	18.5%	53.3%
CW 乾混10% CaCO_3	20.9%	23.0%	55.1%
CSPF 加10 wt% K_2CO_3 催化劑	23.5%	17.6%	52.6%
WS 加10 wt% K_2CO_3 催化劑	29.8%	17.1%	51.2%
MSW 加10 wt% K_2CO_3 催化劑	20.7%	16.5%	53.6%

資料來源：本研究彙整

圖5為廢柳杉纖維在氮氣下、氯化後固形碳的表面SEM圖，在固形碳表面可看到細小氧化鉀顆粒分布在表面(圖5(a))，而達到催化效果。此外，使用碳酸鉀當作催化劑具有可回收性，藉由清洗及乾燥後可再回收利用。

另外，兩種生質料及都市固體廢棄物在添加了10 wt%碳酸鉀後的效應如表4所示，焦油量在添加催化劑後可減少三分之一(由26.4%降低到18.5%)，而固形碳及氣體含量會增加，這是因為固形碳及氣體是焦油分解後的產物，所以增加固形碳含量比率。

3.2.2 升溫速率的效應

表5為不同升溫速率對添加和無添加催化劑的影響測試結果，當升溫速率由 5 Kmin^{-1} 增加到 20 Kmin^{-1} ，在沒有添加催化劑的情況下，產生的焦油量變化不大。但當添加了碳酸鉀催化劑後，隨著升溫速率增加，焦油量可減少二分之一(由22.2%降低至9.0%)，效果非常明顯。

Raveendran等人在其研究中[Raveendran *et al.*, 1995]探討了超高($50^{\circ}\text{C min}^{-1}$)升溫速率下對生質料的種種影響。由於在本研究中，自有爐體升溫極限的限制，無法以 $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升溫

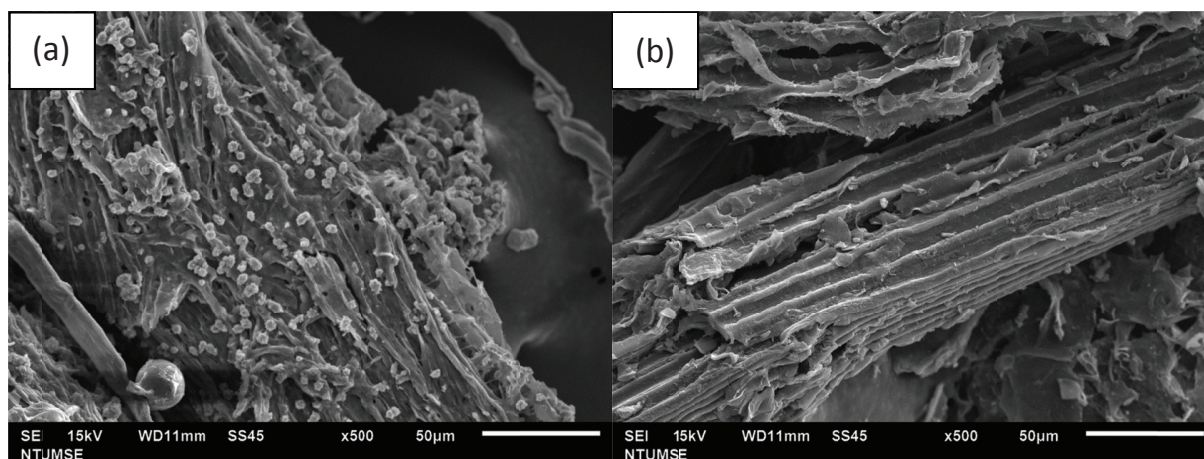


圖5 (a)添加10%碳酸鉀，(b)無添加碳酸鉀的纖維結構圖。廢柳杉屑經過氮氣氛下氯化後，SEM照片顯示顆粒狀的碳酸鉀分布在纖維表面。

資料來源：本研究繪製

表5 廢柳杉屑在不同升溫速率下有添加及無添加碳酸鉀催化劑產生的產物比較表

800°C	固形碳	焦油	燃氣	灰
CW (5°C min ⁻¹) 無催化劑	26.3%	26.1%	46.7%	0.9%
CW (10°C min ⁻¹) 無催化劑	25.7%	26.4%	47.0%	0.9%
CW (20°C min ⁻¹) 無催化劑	25.1%	25.9%	49.0%	0.9%
CW (5°C min ⁻¹) 加10 wt% K ₂ CO ₃ 催化劑	27.1%	22.2%	49.8%	0.9%
CW (10°C min ⁻¹) 加10 wt% K ₂ CO ₃ 催化劑	27.3%	18.5%	53.3%	0.9%
CW (20°C min ⁻¹) 加10 wt% K ₂ CO ₃ 催化劑	28.8%	9.0%	61.4%	0.9%

資料來源：本研究彙整

速率做比較。在接下來的重整催化研究當中，我們選用廢柳杉屑為樣品，主要以10°C min⁻¹及碳酸鉀當作催化劑，進行下面的重整過程的改良試驗。

3.3 合成氣重整

3.3.1 催化劑特性

圖6為 γ -Al₂O₃球表面鍍上不同濃度(0.1 M, 0.5 M, 1.0 M)的硝酸鈰並在500°C煅燒2小時的

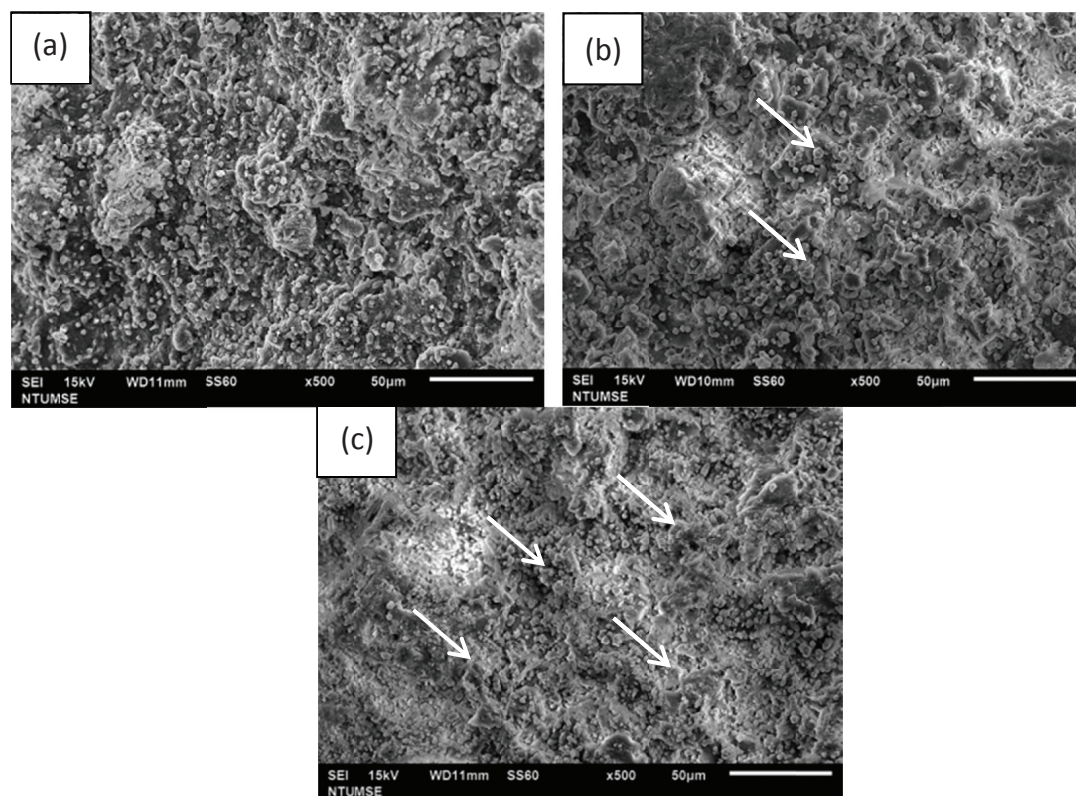


圖6 催化劑CeO₂/γ-Al₂O₃在不同Ce(NO₃)₃濃度下(a) 0.1 M (b) 0.5 M (c) 1.0 M吸附、乾燥，完成熱處理的樣品破壞面SEM微結構圖。(b)及(c)中以白色箭頭指出的為較大的氧化鈰聚結顆粒。

資料來源：本研究繪製

SEM圖，由(a)電子圖像可看出氧化鈾的顆粒大小為 $5\ \mu\text{m}$ ，相當均勻分布在破壞面上，且氧化鈾顆粒的數量受硝酸鈾濃度增加到 $0.5\ \text{M}$ 的影響，含有的氧化鈾的聚結顆粒(agglomerates)較多；濃度增加到 $1.0\ \text{M}$ 時，聚結的情況就非常明顯，對催化不利。圖7為 $\text{NiO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化

劑的表面形態，氧化鈾顆粒旁幾乎都看到氧化鎳的顆粒，兩者大小分別為 $5\ \mu\text{m}$ 及 $1\text{-}3\ \mu\text{m}$ ，且其顆粒皆良好的分散於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基材的表面。

3.3.2 重整效果

圖8為三種重整管中不同使用量的催化

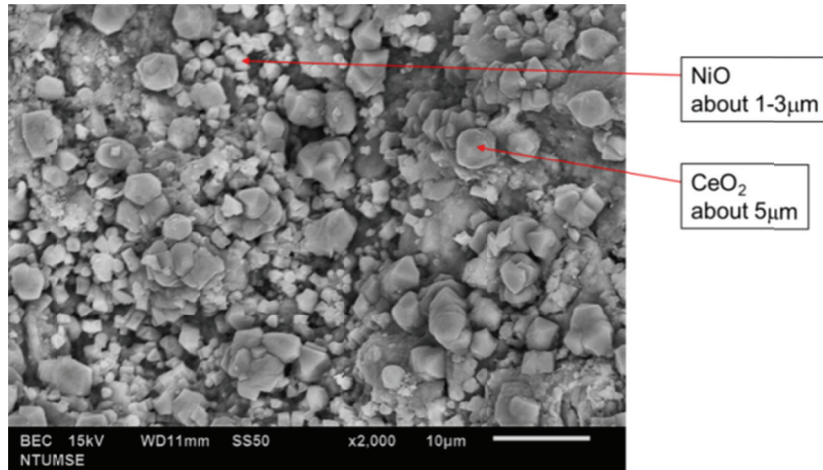


圖7 添加NiO在 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化劑表面的SEM圖，圖中細小的顆粒經EDS測試為NiO，粒徑在 $5\ \mu\text{m}$ 左右顆粒則為氧化鈾，圖右下之標尺長度為 $10\ \mu\text{m}$ 。

資料來源：本研究繪製

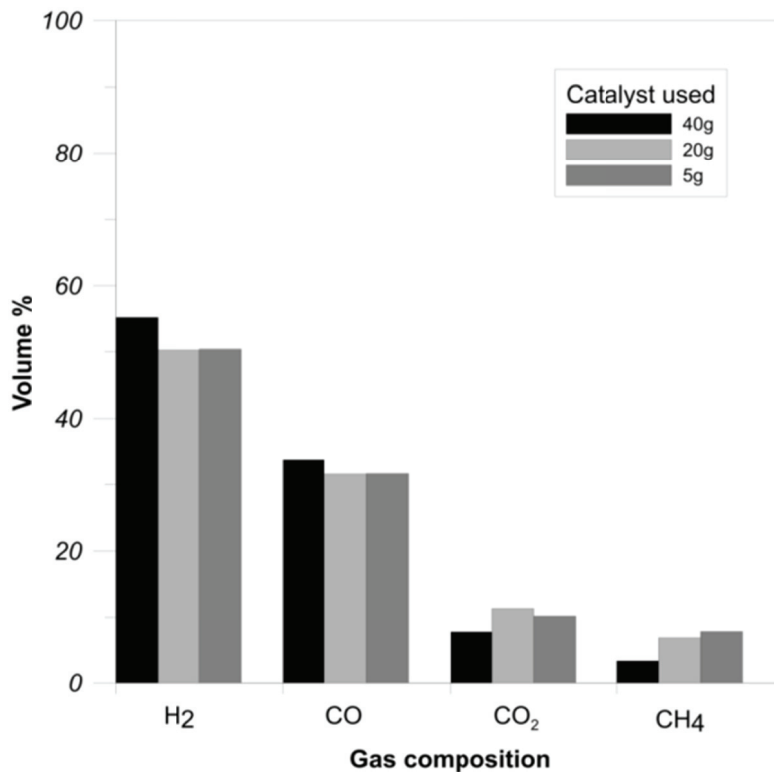


圖8 使用廢柳杉屑(CW)製作之生質氣經過不同量的催化劑重整後，其四種氣體成分比例。

資料來源：本研究繪製

劑，經重整後生質氣的氣體成分比較結果。將添加了碳酸鉀的廢柳杉氯化後，以最少的使用量(5克)的Ni-CeO₂/γ-Al₂O₃進行重整，結果顯示氫氣含量由45%提升到50%，甲烷由26%降低到7%，隨著Ni-CeO₂/γ-Al₂O₃的使用量由5克增加到40克後，甲烷含量可降低至3%，氫氣則增加到55%，達到用於SOFC燃料的門檻。

此生質氣通過含40克催化劑的催化管，其滯留時間為37秒，越長的滯留時間使得生質氣中的甲烷和催化劑產生較為完整的重整反應。因此，甲烷被分解成一氧化碳及氫氣，而使一氧化碳及氫氣含量提升。此外，在重整過後大約會有10%的二氧化碳殘留，未來和水氣產生更進一步的蒸氣重整(steam reforming)反應會在下一個研究成果中報導[Chen *et al.*, 2016]。

圖9是整理各種生質燃料、化石燃料，MSW及其它燃料的熱值整理圖示。含有高木質素的農林廢棄物，如灰色區域涵蓋的生質料，雖然具有低LHV，含水等等缺點，但也具有幾項突出的優點：木質生質料非化石原料，產生

的能源屬永續能源，兩種木質生質料(廢柳杉及廢木屑)灰分少，灰分中含硫量也少，其氯化過程中焦油含量較低，可以在廢木料氯化過程中減少純化設備，降低焦油及其他污染物的維護成本。

3.4 固態燃料電池性能

圖10及11顯示兩種燃料氣體，一為純氫氣，另一為生質氣，作為SOFC燃料的測試結果。由圖10得到SOFC使用氫氣發電，其開路電壓為1.03伏特。當使用生質氣作為燃料，49%的H₂、6%的CH₄、31% CO和11% CO₂，其開路電壓在781°C時略降至1.00伏特，生質氣開路電壓輸出(0.94伏特-1.00伏特)接近氫氣在>700°C時的輸出，部分的原因是甲烷分解造成生質燃氣中二氧化碳，稀釋燃氣能量。圖11顯示功率輸出與燃料電池的電性能，使用該生質燃氣在800°C的最大功率密度為62 mWcm⁻²，和表1條列的其他研究的PPD數據相比[Tremblay *et al.*, 2006；Patil *et al.*, 2011；Sheth & Babu, 2009；

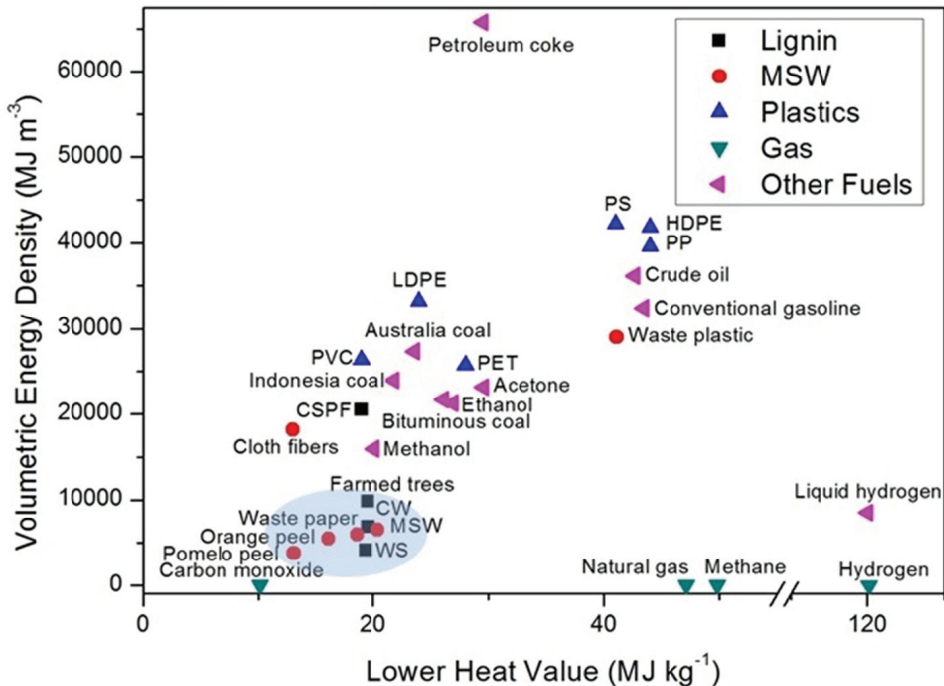


圖9 各種木質生質燃料(灰色區塊)、都市廢棄物(MSW)、塑料、氣體燃料及其它化石燃料之體積能量密度及低限熱值分布圖。

資料來源：Engineering Tool Box, 2016；Hydrogen Analysis Resource Center, 216；Columbia Engineering, 2016；本研究綜整繪製

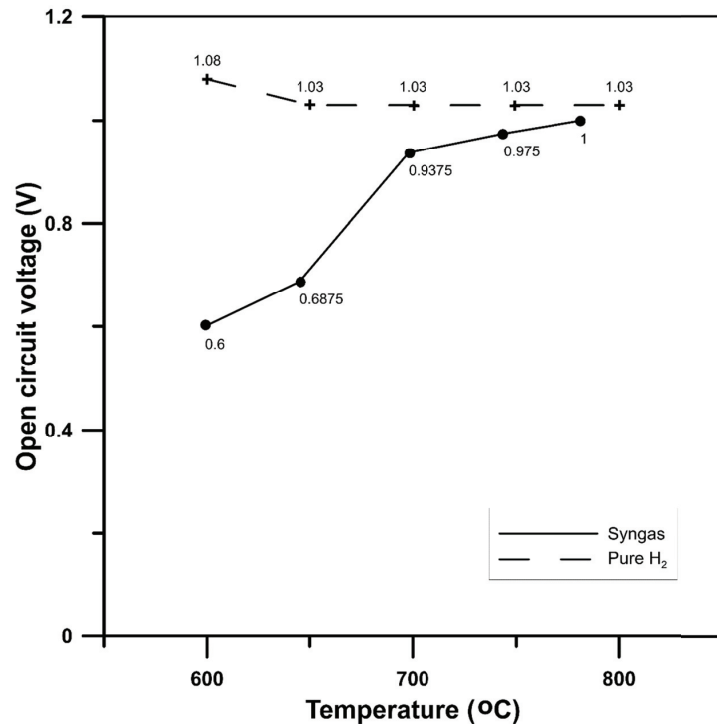


圖10 使用廢柳杉屑生質燃氣(syngas)為燃料，提供給自行組裝之SOFC (Ni-YSZ/YSZ/LSCF)其開路電壓對溫度作圖，圖中也列入純氫的輸出OCV結果。
資料來源：本研究繪製

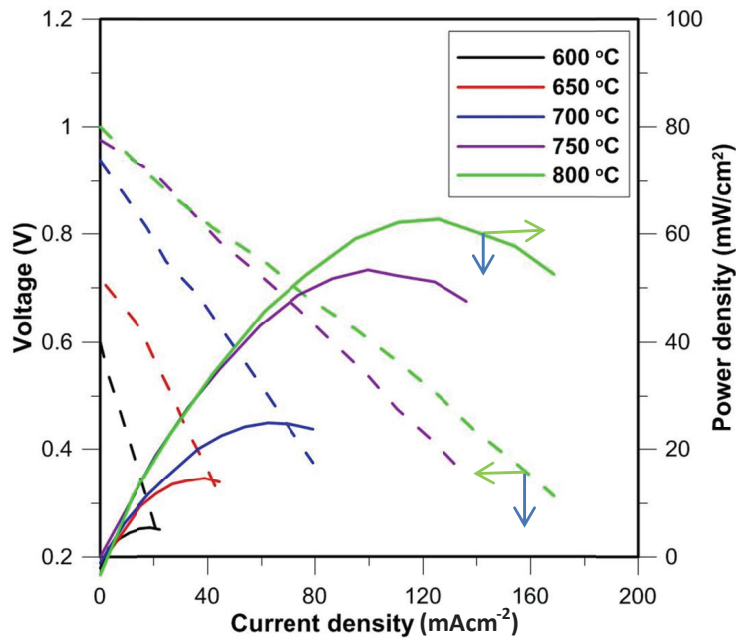


圖11 使用廢柳杉屑生質燃氣為燃料提供給自行組裝之SOFC (Ni-YSZ/YSZ/ LSCF)其開路電壓及電功率對電流密度作圖。合成燃氣流量為50 ml·min⁻¹。
資料來源：本研究繪製

劉邱豪，2005]，並不遜色。

圖11中也顯示兩種損失，一是OCV，在600°C僅有0.6 V，和800°C測得1.0 V，其理論

值1.1 V的差值很明顯就是活化損失(activation loss)；更進一步觀察，在低電流輸出的電壓 vs.功率輸出線段的斜率，即ASR (area specific

resistivity)，在600°C僅有13 ohmcm²，和800°C測得為20 ohmcm²，有些微差異。

4. 結 論

由於生質料及都市廢棄物容易取得，產生之生質燃氣的氣化及純化技術發展漸次完備，此生質燃氣用於發電，兼具處理廢棄物，在臺灣可被視為有前景的再生能源技術。本研究選用三種木質生質物與一種都市固態廢棄物，分析其基本性質，包括灰分、含水分與低限熱值，並和兩種煤進行熱分解的結果比對。生質料的低限熱值僅有20 MJ.kg⁻¹，低於都市固態廢棄物與煤，固型碳最多者為都市固態廢棄物，其次為生質料。

將含有10 wt%碳酸鉀粉粒的木質生質料氣化，可降低焦油產量。假如增加加熱速率，例如每分鐘升溫20°C，焦油產量可降至9%。碳酸鉀可在生質料的灰分中發現，特別是椰子纖維渣產生的灰分，如果灰分中的碳酸鉀將之回收，加入生質料中，有效降低合成氣中焦油量，減少的效用也優於碳酸鈣粉體，碳酸鉀可作為理想氣化添加物。

使用分散良好的Ni-CeO₂/γ-Al₂O₃催化劑進行生質氣的重整，重整及純化後，生質燃氣中不含焦油，含有之甲烷(CH₄)可以降低至3%，一氧化碳及氫氣分別為34%和55%。

使用廢柳杉屑，產生之氣化，重整後的生質燃氣組成為49%氫氣，6%甲烷，31%一氧化碳及11%二氧化碳。使用此生質燃氣，提供給自組裝SOFC發電，開路電壓為1.00伏特且擁有在800°C的最大功率密度為62 mWcm⁻²，木質生質料產生的生質氣展現作為供給SOFC低碳發電的潛力。

致 謝

本文由陳冠宇協助將張源開英文論文翻譯成中文，柯欣怡協助整理出表1，國科會的研究經費支持NSC 102-2221-E-002-061-MY2，在此

作者一併致謝。

參考文獻

- 北水局2016/9統計資料；屏東林管處2016/10報告；聯合報10/15/105報導“颱風連著來，今年漂流木暴增4倍”。
- 韋文誠著，固態燃料電池技術，上海交大出版社，2014，ISBN-978-7-313-11833-2。
- 劉邱豪，向下氣流式木質燃料空氣氣化爐之空氣輸配及進料控制對產氣狀況之影響研究，國立臺灣大學，碩士論文，2005。
- 盧科妙、劉世賢、陳維新、李文智，“氧氣氛對生質物低溫碳化反應之影響”，礦冶學報，102年9月，57/3卷，48-59。
- ASTM, Standard test method for gross calorific value of coal and coke by the adiabatic bomb calorimeter, D2015.
- ASTM, Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. American Society for Testing and Materials, D3173.
- ASTM, Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. American Society for Testing and Materials, D3174.
- ASTM, Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke. American Society for Testing and Materials, D3175.
- Aydinoglu, S. O.; A. E. Aksoylu, CO₂ reforming of methane over Pt-Ni/Al₂O₃ catalysts: effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 2950-2959.
- Chen, Y. Y.; S. Y. Ko; W. C. Wei, Reforming and Purification of MSW in Taiwan, (submitted) *J. Power Sources*, 2016.
- Chen, Y. Y.; W. C. J. Wei, Processing and characterization of ultra-thin yttria stabilized

- zirconia (YSZ) electrolytic film for SOFC. *Solid State Ionics* 2006, 177 [3-4] 351-357.
- Colpan C. O., Ph.D. dissertation "Thermal modeling of SOFC based biomass gasification systems, Carleton University, Ottawa, Ontario, Canada, Aug. 2009.
- Columbia Engineering, http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/ACC_Final_Report_August23_2011.pdf, data captured in July, 2016.
- Dave, C. D.; K. K. Pant, Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. *Renew Energy* 2011, 36, 3195-3202.
- Donherty, W.; A. Reynolds; D. Kennedy, Process simulation of biomass gasification integrated with a sofc stack. *J. Power Sources*. 2015, 277, 292-303.
- El-Rub, Z. A.; E. A. Bramer; G. Brem, Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 6911-6919.
- Engineering Tool Box, <http://www.engineeringtoolbox.com>, data captured in July, 2016.
- EPA, Statistics of Waste of 2015, Environmental Protection Administration, Taiwan, 2015.
- Fan, L.; Z. Qu; M. J. B. M. Pourquie; A. H. M. Verkooijen; P. V. Aravind, Computational studies for the evaluation of fuel flexibility in sofc: A case with biosyngas. *Fuel Cells* 2013, 13, 410-427.
- Foo, S. Y.; C. K. Cheng; T. H. Nguyen; A. A. Adesina, Kinetic study of methane CO₂ reforming on Co-Ni/Al₂O₃ and Ce-Co-Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today* 2011, 164, 221-226.
- Huijsmans, J. P. P.; F. P. F. Van Berkel; G. M. Christie, Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st century. *J. Power Sources* 1988, 71, 107-110.
- Hydrogen Analysis Resource Center, <http://hydrogen.pnl.gov/hydrogen-data/lower-and-higher-heating-values-hydrogen-and-other-fuels>, data captured in July, 2016.
- Koikea, M.; C. Ishikawa; D. Li; L. Wang; Y. Nakagawa; K. Tomishige, Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. *Fuel* 2013, 103, 122-129.
- Kong, M.; J. Fei; S. Wang; W. Lu; X. Zheng, Influence of supports on catalytic behavior of nickel catalysts in carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass gasification. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 2004-2008.
- Liang, Z.; H. H. Zhu, Steam gasification of coal char using alkali and alkaline-earth metal catalysts. *Fuel* 1986, 65, 1334-1338.
- Medrano, J. A.; M. Oliva; J. Ruiz; L. Garcia; J. Arauzo, Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed. *Energy* 2011, 36, 2215-2224.
- Patil, K.; P. Bhoi; R. Huhnke; D. Bellmer. *Bioresource Technology* 102 (2011) 6286-6290.
- Qiu, S. B.; L. Gong; L. Liu; C. G. Hong; L. X. Yuan; Q. X. Li, Hydrogen production by low-temperature steam reforming of bio-oil over Ni/HZSM-5 Catalyst. *Chin. J. Chem. Phys* 2011, 2, 211-217.
- Raveendran, K.; A. Ganesh; K. C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* 1995, 74, 1812-1822.
- Rokni, M. Biomass gasification integrated with a sofc and Stirling engine. *Energy* 2014, 77,

- 6-18.
- Sheth, P. N.; B.V. Babu, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3127-3133.
- Sutton, D.; B. Kelleher; J. R. H. Ross, Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process. Technol.* 2001, 73, 155-173.
- Tremblay, J. P.; A. I. Marquez; T. R. Ohm; D. J. J. Bayless, *Power Sources* 158 (2006) 263-273.
- Veraa, M. J.; A. T. Bell, Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char. *Fuel* 1978, 57, 194-200.
- Wachsman, E.D.; K. T. Lee, Lower the temperature of solid oxide fuel cells. *Science* 2011, 334 [18] Nov., 935-939.
- Wang, C.; M. Boucher; M. Yang; H. Saltsburg; M. F. Stephanopoulos, ZnO-modified zirconia as gold catalyst support for the low-temperature methanol steam reforming reaction. *Appl. Catal., B* 2014, 154, 142-152.
- Wanga, L.; D. Lia; M. Koikey; S. Kosoa; Y. Nakagawaa; Y. Xud; K. Tomishige, Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. *Appl. Catal., A*. 2011, 392, 248-255.
- Williams, M.C.; J. Strakey; W. Sodoval, US DOE fossil energy fuel cells program. *J. Power Source* (2006) -7782.
- Williams, P. T.; S. Besler, The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew Energy* 1996, 3, 233-250.
- Wood, B. J.; K. M. Sancier, The mechanism of the catalytic gasification of coal char: a critical review. *Catal. Rev. Sci.* 1984, 26, 233-279.
- Zha, S.; Z. Cheng; M. Liu, Sulfur poisoning and regeneration of Ni-based anodes in SOFCs. *J. Electrochem. Soci.* 2007, 154, B201-B206.

Gasification and Syngas Reforming of Lignin Biomasses in Taiwan for SOFC Applications

Wen-Cheng J. Wei^{1*} Un-Hoi Cheong² Kuan-Yu Cheng² Ching-Yuan Chang³

ABSTRACT

Biomass comes from widely sources. Some of biomass meets the requirements of low cost, accessibility and less impurity. In recent years, the reclamation techniques of the lignin biomass have been developed. If the biomass is recovered from waste disposal, the made energy is regarded as promising renewable energy. In this study, three types of biomass, including palm fiber (CSPF), cryptomeria waste (CW), waste sawdust (WS) and municipal solid wastes (MSW) have been tested. The general properties, and produced gas of the biomass are obtained and compared to municipal waste (MSW) and two coal samples. Gasification with and without carbonate catalysts, and the reforming of the syngas by a NiO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalyst for the increase of H₂ content and the reduction of CH₄ were investigated and optimized. The biosyngas was tested as a fuel for a self-assembled SOFC. The outputs (open-circuit voltage) of the SOFC were 0.94 V-1.00 V and a maximum power density of 62 mWcm⁻² at 800°C, which were inferior to 1.10 V and 140 mWcm⁻² of the cell using H₂ as the fuel.

Keywords: Lignin, biomass, gasification, catalyst, syngas, reformation

¹Professor, Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University.

²Graduate student, Dept. Mat. Sci. & Eng., National Taiwan University.

³Professor, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University.

*Corresponding Author, Phone: +886-2-33661317, E-mail: wjwei@ntu.edu.tw

Received Date: July 22, 2016

Revised Date: October 24, 2016

Accepted Date: January 28, 2017