

# 新穎鹼熱處理技術於生質物產氫與固碳

潘述元<sup>1</sup> 高培棟<sup>2</sup> 裴思魯<sup>3</sup> 陳則綸<sup>4</sup> 蔣本基<sup>5\*</sup>

## 摘 要

為解決生質物處理、氫能源需求日益增加與二氧化碳減排等挑戰，研發具高效率低成本之生質氫能源生產技術相當重要。本文章回顧新穎國際上創新「鹼熱法」，用作轉換生質物產氫與固碳之技術，例如：使用NaOH或Ca(OH)<sub>2</sub>作為反應劑，破碎溶解生質物中纖維素，並製備Ni/ZrO<sub>2</sub>作為產氫反應觸媒，以提升產氫效率。本文首先說明氫能源與相關產氫技術，並著重於生質物鹼熱處理產氫技術之基礎理論、處理系統及觸媒與反應劑；另一方面，本文說明鹼熱法產氫技術評估，包括：研析產氫反應模式與機制、研擬產物再利用途徑、及優化程序能源使用等。最後，針對應用鹼熱法於生質物產氫提出未來展望。

關鍵詞：技術回顧，生質氫，碳酸鹽，觸媒，能源業

## 1. 前 言

化石燃料使用對於經濟發展扮演重要角色，根據研究指出[USEIA, 2013]，至2040年全球能源需求將會較現階段再增加56%。工業革命前，大氣中二氧化碳(CO<sub>2</sub>)濃度約為300 ppm，然而，由於化石燃料之過度使用，使得大氣中CO<sub>2</sub>濃度逐年升高。根據夏威夷Mauna Loa監測站報告指出[Stein, 2016]，2016年2月在所量測大氣中全球CO<sub>2</sub>平均濃度已達402.59 ppm，增幅可觀。若持續使用化石燃料，將會使得CO<sub>2</sub>排放繼續上升，令氣候變遷與海洋酸化等挑戰更加難以解決。因此，各國積極發展可同時解決「能源供應」與「溫室氣體排放」之綠色科技。

## 2. 氫能源與相關產氫技術

「氫(H<sub>2</sub>)能源」被視為是能源生產之新曙光，並可輔助結合再生能源使用。氫能源來源多樣，詳如圖1所示，可從各種初級能源透過不同途徑取得。各種生產方法成本不同，一般可由氫能來源來分類，煤炭可經由氣化產生H<sub>2</sub>；天然氣等碳氫化合物可經過高溫重組產H<sub>2</sub>；生質物可經過熱裂解產H<sub>2</sub>；廢水可經由微生物發酵程序產H<sub>2</sub>；光催化產H<sub>2</sub>；水分子高溫裂解可產H<sub>2</sub>(熱源可來自於石化燃料、太陽熱能與核能廢熱等)；乃至電解水程序轉H<sub>2</sub>(火力發電、水力發電、核能發電、風力發電、太陽能發電)。然而，光催化產氫、微生物發酵程序和高溫裂解等程序，仍處於發展階段，目前尚未觀察到成功之商業化程序。

<sup>1</sup> 國立臺灣大學碳循環永續技術與評估中心副研究員

<sup>2</sup> 河海大學土木與交通工程學院土木工程系大學生

<sup>3</sup> 國立臺灣大學碳循環永續技術與評估中心研究助理

<sup>4</sup> 國立臺灣大學環境工程學研究所博士研究生

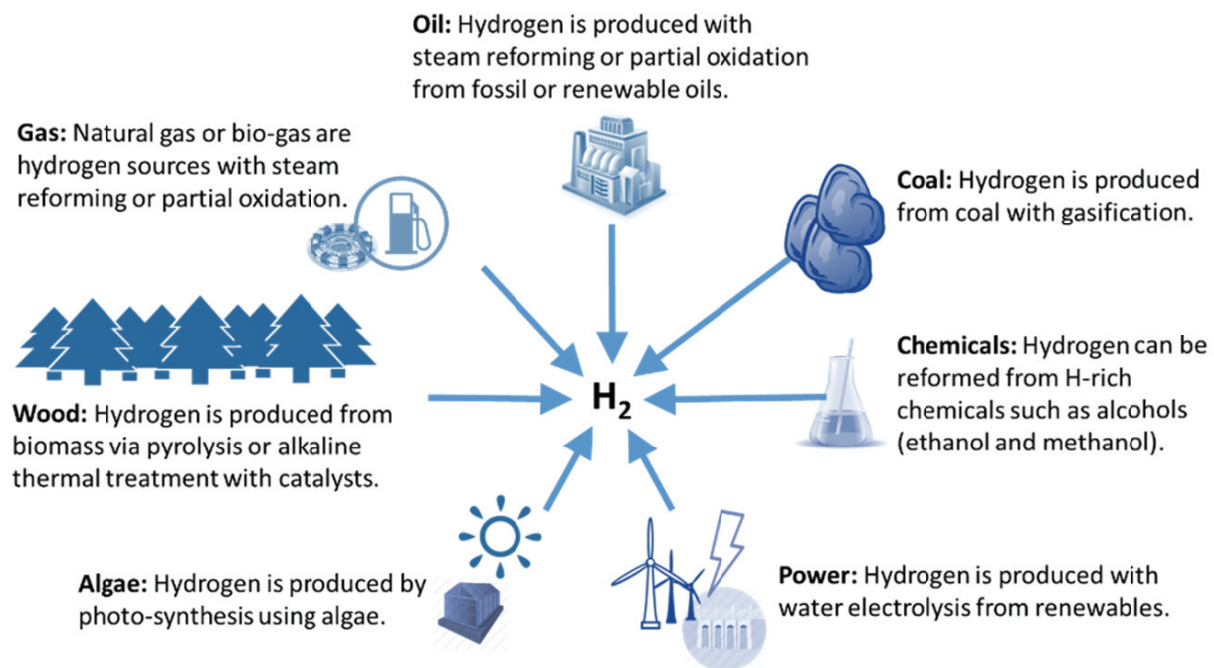
<sup>5</sup> 國立臺灣大學環境工程學研究所特聘教授

\*通訊作者電話: 02-23622510, E-mail: pcchiang@ntu.edu.tw

收到日期: 2017年08月02日

修正日期: 2017年08月28日

接受日期: 2017年10月20日



參考資料：本團隊繪製。

圖1 氢能各種生產途徑與方法

現階段全球H<sub>2</sub>使用量每年約4,450萬噸，且預估至2040年，H<sub>2</sub>能源年需求量會增加至15,000萬噸，並取代約1,830萬barrels化石燃油[Balat, 2008]。據統計於2005年時，全球H<sub>2</sub>生產有96%係直接來自化石燃料製程，且製程伴隨著CO<sub>2</sub>產生。為了克服氢能需求日益增加與二氧化碳減排，新思維生產H<sub>2</sub>燃料相當重要。

### 3. 生質物鹼熱處理產氫技術

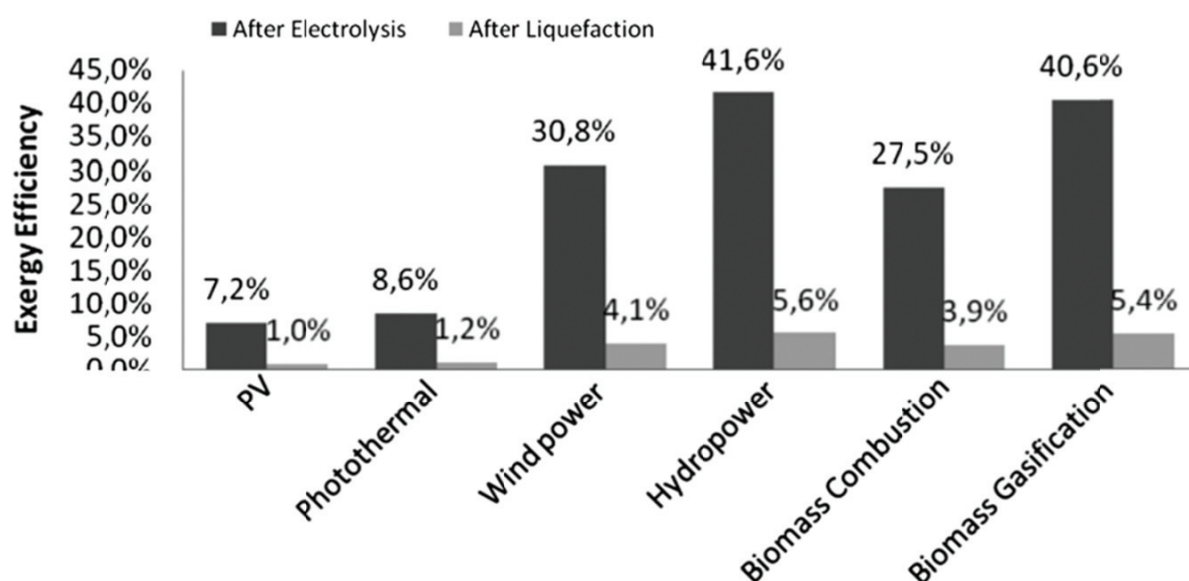
生物質(Biomass)是最古老的可再生資源之一，經常用於發展中國家(特別是大農村社區)，由於其碳含量來自於光合作用期間生成的二氧化碳，因此具有碳中和特性。生物質中能量通常通過燃燒來利用；然而，這種方式是相當低效率的，且需要乾燥生物量。生質物亦可作為製造H<sub>2</sub>能源之原料，常見之生質物產氫可透過多種方式進行，例如：汽化、熱裂解、超臨界水熱處理等；然而，生質物產氫程序常面臨技術面挑戰，包括：低能源密度、高水份含量等困境。圖2比較各種再生能源轉製產氫程序之可用能(Exergy)分析，結果顯示生質物汽

化程序之可用能效率約40.6%，最接近以水力發電產電轉氫程序之可用能效率[Christopher & Dimitrios, 2012]。氣化程序可產生合成氣(H<sub>2</sub>和CO)，但生質物汽化產氫仍面臨挑戰，例如：過程通常需要高溫、需解決二氧化碳儲存議題等。

根據IPCC報告建議[IPCC, 2013]，「具碳捕集功能之生質能源」(Bioenergy with Carbon Capture and Storage，簡稱BECCS)是未來達到永續能源與環境之重要技術，因此，「鹼熱法」(Alkaline Thermal Treatment，簡稱ATT)之概念在2003年被Saxena (2003)提出，使用鹼金屬族化合物NaOH與水蒸氣，與生質物反應產生H<sub>2</sub>，同時固定生質物中C含量，轉成碳酸鹽類沉澱，兼具CO<sub>2</sub>固定功能。幾項研究報告指出[Ferguson *et al.*, 2012; Ishida *et al.*, 2005]，鹼熱法可以於常壓且低溫(約250–300°C)環境下，結合金屬觸媒，有效轉換生質物產生高純度H<sub>2</sub>，並抑制CO<sub>x</sub>生成。

#### 3.1 基礎理論

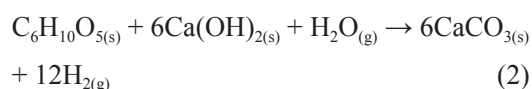
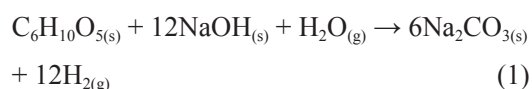
傳統生質物產氫程序中，超臨界水熱法



參考資料：Christopher and Dimitrios, 2012。

圖2 各種再生能源轉製產氫程序之可用能

(Supercritical Water Reaction)被視為相當有效之程序，推斷係因此程序可有效解離水分子，產生OH<sup>-</sup>離子，以溶解生質物中纖維素。鹼熱法(ATT)即運用此特性，改添加第一族鹼金屬鹽類(例如：NaOH等)或第二族鹼土金屬鹽類(例如：Ca(OH)<sub>2</sub>等)，增強其OH<sup>-</sup>來源，其反應程序化學方程式詳如式(1)與式(2)所示：



此反應能夠在溫和之溫度下進行，由上化學方程式可知，經過鹼熱法程序處理後，原生質物中之C元素可直接被鹼金屬或鹼土金屬固定成碳酸鹽沉澱，例如：Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>與CaCO<sub>3</sub>，產氫同時避免生成CO<sub>x</sub>物質，因此，相較於傳統生質物熱裂解或氣化技術，此新穎方法可以減少後端尾氣淨化程序，降低生質物產氫技術之成本，更避免CO<sub>2</sub>排放(已固化成碳酸鹽類)造成溫室效應；此外，鹼熱法之反應產物(碳酸鹽類)，可再作為高附加價值化學原料。

雖式(1)與式(2)皆可從纖維素取得相同之

理論H<sub>2</sub>產率，但實際上許多副反應及第一族/第二族氫氧化物之物理性質差異，導致理論氫產率與實際情況有明顯偏差。根據文獻研究指出[Ishida *et al.*, 2005]，使用NaOH進行鹼熱法可於相對較低溫(約300°C)條件下，有效提升纖維素產H<sub>2</sub>之效率，推測係因其鹼基(Hydroxyl Group)不但可加強纖維素破碎，亦可增加纖維素溶解。因此，相較於超臨界水熱法，ATT程序可於較低溫度與壓力下達到相同產氫效率。

由於NaOH為較昂貴之化學原料，市場價格一噸約920美元[Stonor *et al.*, 2015]，因此，近年來哥倫比亞大學Ah-Hyung Alissa Park教授之研究團隊嘗試使用第二族鹼土金屬化合物，例如：Ca(OH)<sub>2</sub>與Mg(OH)<sub>2</sub>等，其市場價格一噸分別約250美元與75美元左右[Stonor *et al.*, 2015]。另一方面，此類鹼土金屬化合物亦可由鹼性固體廢棄物(例如：轉爐渣、飛灰等)或天然礦石(例如：鈣礬石、蛇紋石等)中取得，其來源多樣且價格較便宜。Hanaoka *et al.* (2005)使用Ca(OH)<sub>2</sub>於923 K時對日本橡木進行反應，達成38%生物質與H<sub>2</sub>轉化，且二氧化碳生成可被抑制。Acharya *et al.* (2010)團隊發現對於943 K之木屑氣化，當CaO對生質物之比例為2時，其H<sub>2</sub>之轉化率提高至20%。另一方面，當溫度



降低時，對於產氣之純度會產生影響，例如：Mahishi and Goswami (2007)發現，在反應溫度於773 K時，松樹皮之 $H_2$ 轉化率約為13.5%，而當加入CaO時，其增加到38.0%；然而，其中產氣之二氧化碳濃度仍高，約占26.2%。

### 3.2 鹼熱處理系統

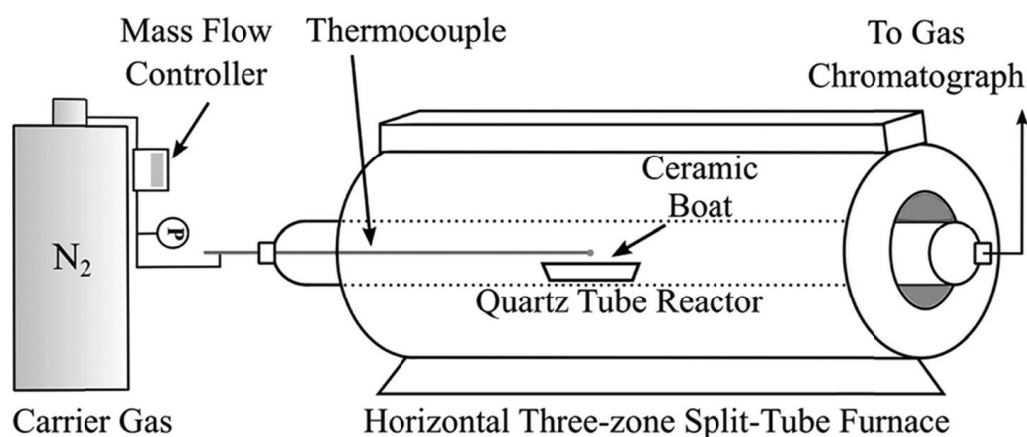
鹼熱處理技術進行生質物產氫可使用Ca(OH)<sub>2</sub>作為反應劑，以破碎溶解生質物中纖維素，並製備Ni/ZrO<sub>2</sub>作為產氫反應觸媒，此體系所得測試成果可作為評估不同反應劑與觸媒體系之基準。圖3說明以鹼熱法處理生質物產氫系統示意圖，鹼熱處理進行前，先量秤固定量生質物於反應槽中密封，並以20 mL/min之氮氣流量不斷注入反應槽，隨後以每分鐘4°C之升溫速度將反應槽預熱至100°C。所有擬添加至反應槽之反應劑(例如：Ca(OH)<sub>2</sub>)，亦需要於100°C環境下停留20分鐘，以去除多餘之水分。當反應器預熱完成後，水蒸氣藉由高壓幫浦以0.007 mL/min之速率注入反應槽中進行反應；同時，反應器以每分鐘4°C升溫速率加溫至500°C。反應後氣體即時透過氣象層析儀分析氣體組成，包括： $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、CO與 $CO_2$ 。

鹼熱法之關鍵操作參數包括：反應劑種類、觸媒種類、反應時間、溫度、反應劑與生質物比例等。此外，尾氣中CO含量是重要之反應績效指標，決定產氣是否可直接在利用，高

CO濃度常需要額外尾氣純化程序，以免造成觸媒系統毒化失靈。以燃料電池為例，其所輸入之 $H_2$ 中所含CO濃度若高於10 ppm，則會對於其聚合物電解膜(Polymer Electrolyte Membrane)中所含觸媒，造成不可逆之毒化反應[Zhang & Datta, 2002]。因此，良好之生質物產氫程序，應能達到產氣中低CO與 $CO_2$ 含量，且高速產 $H_2$ 與 $CH_4$ 。

### 3.3 觸媒與反應劑

觸媒可以於較低溫啟始催化氫氣生成，在觸媒製備研究中，找到合適金屬或氧化物作為添加物，以提升觸媒活性與穩定度(例如：添加金屬氧化物增進分散性、防止Cu晶粒燒結、增進釋氧能力等)，為重點研究方向；此外，找到達成最佳協同效果之組成比例，進而提高轉化率與產率，亦是相當重要。當固體觸媒表面活性位置吸附氫分子之後解離出原子態的氫，這些原子態氫遷移到別的活性位置，進而誘發出新的活性或進行某種化學反應，此過程即為氫溢流現象。此現象發生至少需要兩個必要條件，一為溢流物種(氫原子)發生之活性位置(Cu)，一是接受氫原子之位置(Zn)。此外金屬氧化物也扮演增加分散度與機械強度的結構促進劑角色，亦可增加Cu之穩定度，造就觸媒高活性之典型水蒸氣重組製氫製程，係利用Ni觸媒或添加Cu、Zn於不同載體上進行甲烷水蒸氣



參考資料：Ferguson *et al.*, 2012。

圖3 鹼熱法處理，生質物產氫實驗裝置示意圖

重組產氫，其技術重點為氫氣之純化與CO減量，因CO會使應用端之燃料電池觸媒毒化。

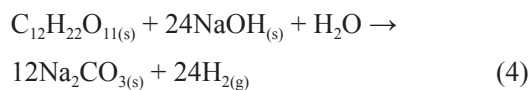
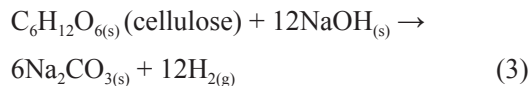
由於鹼土金屬族(Ca與Mg)對於生質物產氫效率遠低於鹼金屬族(Na與K)，因此，需透過添加適當金屬觸媒，以啟始相關產氫反應途徑。根據文獻指出[Stonor *et al.*, 2015]，當添加10% Ni/ZrO<sub>2</sub>觸媒於Ca(OH)<sub>2</sub>反應劑體系時，產氫效率從原有1.2%提升至31.4%，此績效相當於使用鹼金屬(NaOH)體系時之產氫效率；另一方面，於Mg(OH)<sub>2</sub>反應劑體系，添加10% Ni/ZrO<sub>2</sub>觸媒之產氫效率，從原有0.4%提升至16.1%。

## 4. 鹼熱法產氫技術評估

傳統熱處理程序(例如：熱裂解與氣化)較適合使用乾燥生質物作為進料，本文所研析之鹼熱法可直接應用於多種生質物原料(包括：高水分含量)[Ferguson *et al.*, 2012]，包括：油棕[Zailania *et al.*, 2015]、軟木[Heggset *et al.*, 2016]等。由於不同生質物原料對於操作條件選取與反應器設計恐不盡相同，因此，瞭解各種不同之原料與反應績效相當重要。

### 4.1 研析產氫反應模式與機制

由於鹼熱法進行生質物產氫程序途徑複雜，目前尚未有文獻資料清楚指出詳細之反應機制。從總反應角度，使用鹼土金屬族作為反應劑，以鹼熱法處理生質物產氫之化學路徑，可簡化成式(3)與(4)：



Stonor *et al.* (2015)比較第一族與第二族金屬氫氧化物，對於纖維素之非催化產氫，結果發現：對於第一族氫氧化物，H<sub>2</sub>形成可觀察到

兩個峰，其中，第一個生成峰出現在500–525 K間。隨著OH之濃度增加，第二級峰值會移動到較低之溫度，使用NaOH之氫生成峰約落在600 K、使用KOH生成峰約落在546 K、使用RbOH生成峰約落在546 K。此第二級峰之移動證明較高濃度之氫氧化物(OH)可能有利於更高溫度下之反應途徑；然而，儘管形成H<sub>2</sub>之曲線有差異，所有第一族氫氧化物之纖維素轉化率，皆約為31–33%。相比之下，使用第二族氫氧化物之轉化率較差，以熱裂解與使用Mg(OH)<sub>2</sub>為例，僅分別於773 K和761 K處出現微小之H<sub>2</sub>生成峰，實際轉化率分別為0% 與0.4%；相反地，使用Ca(OH)<sub>2</sub>反應中，H<sub>2</sub>生成峰約在636 K，轉化率提升至1.2%。第一族和第二族氫氧化物活性間明顯差異，顯示熱裂解溫度及生成氣體之重要性。通過熱解生成氫氣通常需要高於670 K，而使用鹼熱法進行纖維素產氫，可於較低之溫度下，產生H<sub>2</sub>氣體選擇性高之組成。

另一方面，反應動力學模式可參考文獻中對於水熱法(Hydrothermal Method)動力學模擬[Cox & Seward, 2007；Morgan *et al.*, 2010；Reza *et al.*, 2013]，根據式(3)之程序化學式，可假設簡化之n階反應動力學方程式：

$$\frac{dH(t)}{dt} = k_1 C^n \quad (5)$$

其中，H(t)為於尾氣中氫氣對於各不同時間生成之濃度(ppm)，t為反應時間(sec)，k<sub>1</sub>為反應速率常數，C為反應劑之濃度。

根據實驗數據求得不同反應溫度下之反應速率常數，可藉由阿瑞尼亞式(Arrhenius Equation)估計生質物產氫反應之活化能與頻率因子，詳如式(6)所示：

$$k_1 = A \exp^{-E_a/(RT)} \quad (6)$$

其中，A為頻率因子，E<sub>a</sub>為反應活化能(J/mol)，T為反應溫度(K)，R為萬有氣體常數(8.314 J/K/mol)。

此外，為了避免固相–固相間質傳限制反應進行，通常會將NaOH粉末與生質物混和均

勻後進行研磨。根據Ferguson *et al.* (2012)之實驗顯示，此作法並未觀察到顯著之差異於質傳限制(NaOH/生質物比介於0–10間)；然而，若系統中使用含鎳觸媒提升產氫效率至100%時，亦必須結合高耗能之前處理程序，以確保質傳速率不受限制[Ishida *et al.*, 2006]。

## 4.2 研擬產物再利用途徑

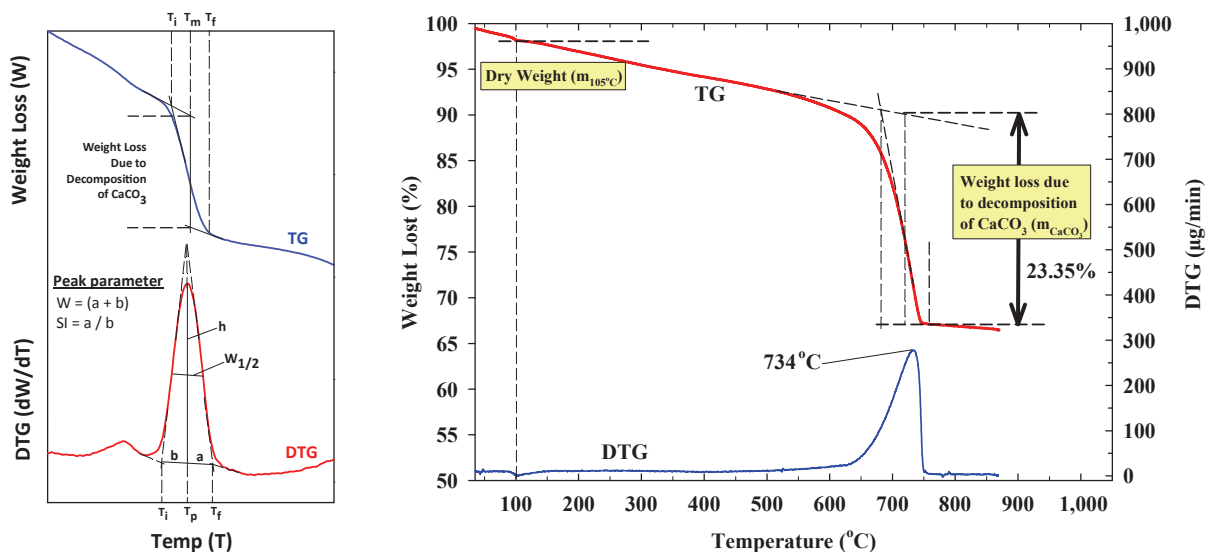
開創反應後產物再利用途徑係重要工作之一，鹼熱法可能產生之副產品包括：高純度碳酸鈣與碳酸鈉等。對於各種產品去化途徑之選擇，技術可行與普及為必要條件，再透過市場價值性與量能判斷，收斂出合適之推動方向；同時，應開發高價值之再利用途徑，並將產品大量作為原物料使用，有長期穩定之需求性。

於產物品質鑑定工作上，常利用熱重分析法測量。熱分析溫度設定於兩個區間：(1) 25–105°C；(2) 105–850°C，升溫過程設定以每分鐘10°C升溫，並在105°C時停留10分鐘。所得之熱重分析結果中，105°C前重量損失主要係由水份蒸發所造成；105–500°C間重量損失可能因有機碳、元素碳或碳酸鎂之熱裂解造成；500–850°C間重量損失主要由碳酸鈣之熱分解造成。為避免樣本於25–1,000°C間時，因

水合物(Hydrates)熱裂解造成連續穩定之重量損失影響數據判讀，建議需利用修正圖解法加以校正，詳如圖4(左)所示。於熱重分析圖(Thermogravimetry, TG)上，樣本重量損失增加之瞬間，可求得失重瞬間前後兩線之延伸線交叉點( $T_i$ )；同樣，樣本失重緩和之瞬間，可求得兩線沿伸線交叉點( $T_f$ )，再於 $T_i$ 與 $T_f$ 間取中點 $T_m$ ，此時， $T_m$ 所交上下延伸線之兩點間重量損失，即為修正後特定化合物熱解之實際重量。根據Pan *et al.* (2016)研究顯示，此重量損失會對應差熱重量(Derivative Thermogravimetry, DTG)曲線下之面積，且與熱差測量(Differential Scanning Calorimeter, DSC)所得數據相近，準確度與精確度較高。圖4(右)為使用此修正法進行一固體樣本之示意圖，可由TG圖得碳酸鹽類熱分解後，重量損失約23.4%。

## 4.3 優化程序能源使用

程序能源使用對於永續能源系統係重要指標，雖然Ishida *et al.* (2006)團隊使用鹼熱法搭配Ni觸媒，可達到接近100%之 $H_2$ 轉換效率，但其整體系統能耗相當高，包括：前處理、後蒸發脫水等。因此，評估鹼熱法進行生質物產氫與固碳程序之能源使用量與操作成本係相當重



參考資料：Pan *et al.*, 2016。

圖4 (左)熱分析修正圖解法；(右)典型利用圖解法計算碳酸鈣含量示意圖

要之工作，鹼熱法之單元操作程序可能包含：生質物研磨、加熱、攪拌、高壓幫浦等。為建立鹼熱法技術最適化操作模式，研擬技術規範，應根據系統連續操作之經濟成本分析，建立3E評估模型，即從工程面(Engineering)、環境面(Environment)、經濟面(Economic)之3E均衡角度前，需選定數個不同且具代表性之技術或操作情境，評估鹼熱法技術之成本有效性、環境衝擊與永續發展性。

## 5. 未來展望

推動永續低碳能源是解決溫室效應與能源供給之重要策略之一，國內生質物料來源豐富，此技術可提供解決生質物去處問題，並產生潔淨氫能源，供中下游廠商使用；此外，生質物中含碳元素，可固定轉換成具經濟價值之碳酸鹽類，提高整體程序之經濟效益。目前，此程序仍屬於開發中之生質物產氫技術，未來期待更多相關文獻發表，對此技術進行深入研究，例如：各種不同鹼/鹼土金屬反應效率比較、反應機制、預測模式及程序評估等。加速研究與改良國外先進技術，並將寶貴經驗引回國內實際應用，落實「本土化永續低碳能源技術」示範。

## 誌 謝

感謝科技部「燃燒後二氧化碳捕獲及再利用技術之開發及應用」計畫所提供經費協助。

## 參考文獻

- Acharya, B., A. Dutta and P. Basu, 2010. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4): 1582-1589, 2010.
- Balat, M., 2008. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(15): 4013-4029, 2008.
- Christopher, K. and R. Dimitrio, 2012. A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources, *Energy & Environmental Science*, 5(5): 6640, 2012.
- Cox, J.S. and T.M. Seward, 2007. The hydrothermal reaction kinetics of aspartic acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4): 797-820, 2007.
- Ferguson, T.E., Y. Park, C. Petit, and A. -H. A. Park, 2012. Novel Approach to Hydrogen Production with Suppressed CO<sub>x</sub> Generation from a Model Biomass Feedstock, *Energy & Fuels*, 26(7): 4486-4496, 2012.
- Hanaoka, T., T. Yoshida, S. Fujimoto, K. Kamei, M. Harada, Y. Suzuki, H. Hatano, S. -y Yokoyama, and T. Minowa, 2005. Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO<sub>2</sub> sorbent, *Biomass and Bioenergy*, 28(1): 63-68, 2005.
- Heggset, E.B., K. Syverud, and K. Øyaas, 2016. Novel pretreatment pathways for dissolution of lignocellulosic biomass based on ionic liquid and low temperature alkaline treatment, *Biomass and Bioenergy*, 93: 194-200, 2016.
- IPCC, "Climate Change 2013: The Physical Science Basis (AR5)". Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.
- Ishida, M., K. Otsuka, S. Takenaka and I. Yamanaka, 2005. One-step production of CO- and CO<sub>2</sub>-free hydrogen from biomass, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(3): 281-284, 2005.
- Ishida, M., S. Takenaka, I. Yamanaka, and K. Otsuka, 2006. Production of CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen from Biomass and NaOH Mixture:



- Effect of Catalysts, *Energy & Fuels*, 20(2): 748-753, 2006.
- Mahishi, M.R. and D.Y. Goswami, 2007. An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO<sub>2</sub> sorbent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14): 2803-2808, 2007.
- Morgan, D.L., G.Triani, M.G.Blackford, N.A. Raftery, R. L. Frost, and E. R. Waclawik, 2010. Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation, *Journal of Materials Science*, 46(2): 548-557, 2010.
- Pan, S.Y., E.E. Chang, H. Kim, Y.H. Chen and P.C. Chiang, 2016. Validating carbonation parameters of alkaline solid wastes via integrated thermal analyses: Principles and applications, *J Hazard Mater*, 307: 253-62, 2016.
- Reza, M.T., W. Yan, M.H. Uddin, J.G. Lynam, S.K. Hoekman, C.J. Coronella, and V.R. Vásquez, 2013. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine, *Bioresource Technology*, 139: 161-169, 2013.
- Saxena, S.K., 2003. Hydrogen production by chemically reacting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 49-53, 2003.
- Stein, T. 2016. Record annual increase of carbon dioxide observed at Mauna Loa for 2015. in: NOAA, National Oceanic & Atmospheric Administration.
- Stonor, M.R., T.E. Ferguson, J.G. Chen, and A.-H. A. Park, 2015. Biomass conversion to H<sub>2</sub> with substantially suppressed CO<sub>2</sub> formation in the presence of Group I & Group II hydroxides and a Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst, *Energy Environ. Sci.*, 8(6): 1702-1706, 2015.
- USEIA, "Annual Energy Outlook 2013 with Projections to 2040". U.S. Energy Information Administration, 2013.
- Zailania, R., K.A. Kamarudina, R. Razuan, R. Derisb, and K. Ismailb, 2015. Biohydrogen from low temperature thermo-chemical conversion conversion of oil palm EFB, *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 76(5): 11-14, 2015.
- Zhang, J., and R. Datta, 2002. Sustained Potential Oscillations in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with PtRu as Anode Catalyst, *Journal of The Electrochemical Society*, 149(11): A1423, 2002.



# Innovative Alkaline Thermal Treatment for Biomass Conversion to H<sub>2</sub> with Substantially Suppressed CO<sub>2</sub> Formation

Shu-Yuan Pan<sup>1</sup> Peidong Gao<sup>2</sup> Si-Lu Pei<sup>3</sup> Tse-Lun Chen<sup>4</sup> Pen-Chi Chiang<sup>5\*</sup>

## ABSTRACT

To solve the challenges in biomass treatment, hydrogen demand and CO<sub>2</sub> emission reduction, development of biohydrogen energy technology with high-efficiency and low-cost is quite important. In this article, the alkaline thermal technology (ATT) was critically reviewed. The ATT can be applied for biomass conversion to hydrogen with suppressed CO<sub>2</sub> formation. For instance, the sodium hydroxide or calcium hydroxide can be selected as the alkaline reactant to segment the cellulose in biomass. The Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst can be synthesized to initiate the hydrogen formation. This review article first illustrates the concept of hydrogen energy and its production technologies, and then focuses on the ATT of biomass for hydrogen production and carbon fixation. On the other hand, this article provides the key points of performance evaluation such as modeling and mechanism of hydrogen production using ATT, product utilization pathways, and optimization of process energy use. Finally, the perspective and prospective of ATT for biomass are included.

**Keywords:** technology review, biohydrogen, carbonate salts, catalyst, energy

---

<sup>1</sup> Research Associate, Carbon Cycle Research Center, National Taiwan University.

<sup>2</sup> College Student, College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University.

<sup>3</sup> Research Assistant, Carbon Cycle Research Center, National Taiwan University.

<sup>4</sup> Ph.D. Student, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University.

<sup>5</sup> Distinguished Professor, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University.

\*Corresponding Author, Phone: +886-2-23622510, E-mail: pcchiang@ntu.edu.tw

Received Date: August 2, 2017

Revised Date: August 28, 2017

Accepted Date: October 20, 2017