

廢輪胎催化裂解之研究

陳黃傳* 鄭期霖** 黃正忠***

摘 要

熱裂解(Pyrolysis)技術之發展，在先進國家已有多年之研究，為能源開發的一項重要科技，近年來由於廢棄物處理問題備受矚目，熱裂解應用於有害廢棄物處理，及廢棄物資源化之領域，廣受科學家的重視，但因經濟效益之限制，尚無法商業化推廣。

本研究應用自行研發之觸媒，於間接式加熱旋轉窯(Indirect Firing Kiln)中進行廢棄輪胎粒之催化裂解，結果顯示本研究之觸媒可使裂解溫度顯著降低，反應速率顯著提高，使廢棄物資源化之低溫裂解技術的可行性大為提高。

* 龍得科技股份有限公司董事長

** 水美工程企業股份有限公司固廢部經理

*** 水美工程企業股份有限公司固廢部副理

Catalytic Pyrolysis Of Waste Tire

Huang Chuan Chen* Chiln Cheng** Niven Hunag***

Abstract

Pyrolysis technology, an important technology of energy resource development, has been developed for years. In recent years, waste-to-energy becomes an attractive issue in the waste treatment. A lot of studies have been focused on the application feasibility of the pyrolysis technology in this field. Comparing to other treatment technology, commercialization of pyrolysis process is needed to be proven economically.

In this study, a patented catalyst was used in an indirect firing kiln for the pyrolysis of waste tire. The results show that the pyrolysis temperature is significantly decreased. Higher efficiency, less fuel consumption and system flexibility have made the low temperature catalytic pyrolysis process possible to attack the waste management problem.

* Chairman, Dragon Ace Technology Achievement Co., Ltd.

** Manager, Solid Waste Dept., Super Max Eng. Ent. Co., Ltd.

*** Assistant Manager, Solid Waste Dept., Super Max Eng. Ent. Co., Ltd.

一、前 言

熱裂解(Pyrolysis)為物質在缺氧加熱環境下，所產生的化學分解或變化，包括一系列的化學與物理反應，從液、固碳氫化合物轉變為氣相成分與含固定碳(Fixed Carbon)和灰分之殘餘固體，總反應可表示如下：

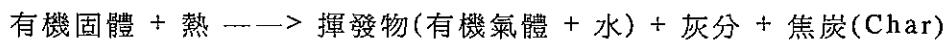


圖1所示為有機固體於缺氧加熱下之相變化示意圖。

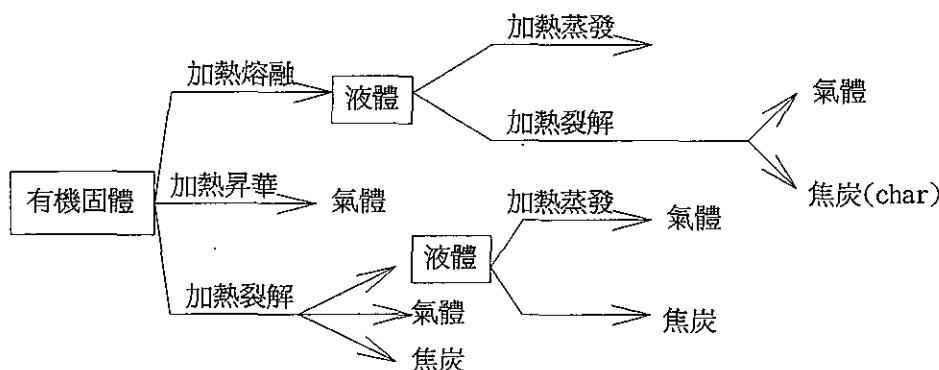


圖1 有機固體於缺氧加熱下之相變化

由於熱裂解為固體廢棄物焚化過程的重要機構之一，因此從熱裂解之反應機構改良傳統焚化技術，已逐漸應用於有害廢棄物的焚化處理，表1 (Shan et al., 1989) 為裂解與焚化操作的比較，傳統的焚化技術大都採過量空氣，裂解的吸熱反應與焚化的釋熱反應混合其中，使的溫度控制較為困難；反之，若採裂解式二階段焚化(Pyrolysis Mode)，將吸熱與放熱反應與以分開，系統的控制更為精準。

表1 热裂解與焚化的產物及應用之比較

流程	進入後燃室之氣相 揮發物與分解後之 氣體	固相殘餘物 焦炭／灰分	應用 產品回收
間接加熱式裂解 (Indirect Heating Pyrolysis)	揮發物與分解後之 氣體	焦炭／灰分	
直接加熱式裂解 (Direct Heating Pyrolysis)	揮發物、分解後之 氣體，與燃燒機產 生之廢氣	焦炭／灰分	熱源回收 有害廢棄物去除
缺氧氣化 (Starved-Air Gasification)	部分氧化後氣體、 揮發物、分解後氣 體、與燃燒機產生 之廢氣	焦炭／灰分	延遲燃燒速率
過氧燃燒 (Excess Air Combustion)	完全燃燒後之氣體	灰分	直接焚化

若熱裂解產生的氣體不予燃燒，反之將其冷凝，則可回收油水混合物，此油水混合物可再加以分餾成各等級油品，為資源化的重要產物。一般而言，熱裂解的產物包括氣、固、液三種，一般熱裂解的操作溫度在 $400\sim 900^{\circ}\text{C}$ 之間，不可冷凝氣體之產率視最終溫度增高而提高，典型的可燃性廢棄物， 1kg 產量約 $0.125\sim 0.185\text{m}^3$ ，熱值約 $3,000\text{ Kcal/m}^3$ (Niessen, 1978)，為天然氣的三分之一。液體主要為油水混合物，產率隨最終溫度增高而下降，熱值亦隨裂解溫度增高而下降。固體產品則為焦炭(Char)，為不純之碳，產率隨加熱速率與最終溫度增高而下降，熱值一般為 $6,600\text{ Kcal/Kg}$ 風乾之焦炭。

圖2所示，即為裂解溫度對氣、固、液三種產物生成比例間之一般性示意圖，裂解溫度愈低，氣的產量愈低，焦炭與油的產量也會提高，故裂解溫度的選擇，除了須考慮物質本身之反應性外，尚須視產物成份的要求決定，圖2同時也顯示裂解溫度對氣相產物中不同成份產量之效應。圖3則為高溫裂解溫度對輪胎裂解產物產量之效應。

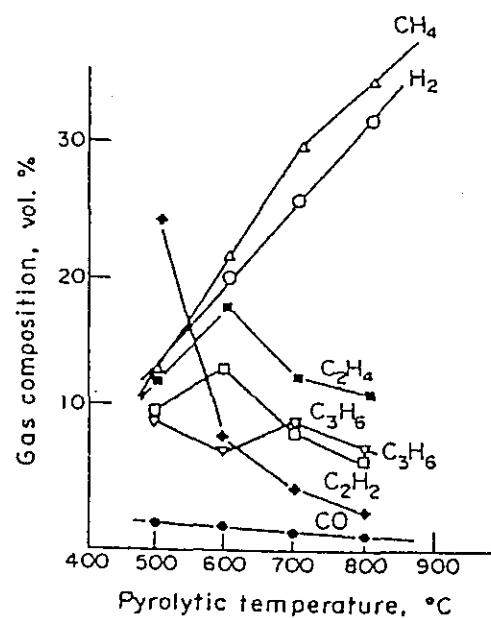
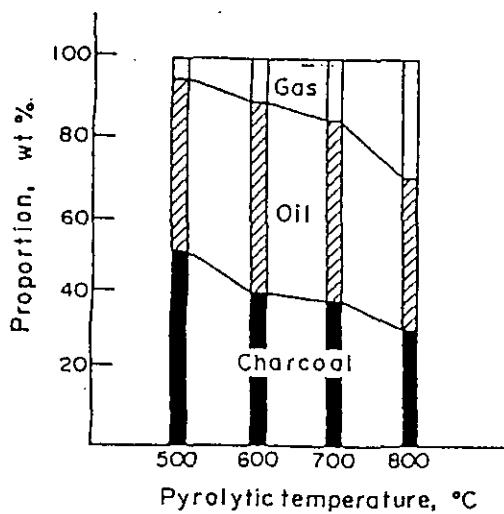


圖2 裂解溫度對氣、固、液三種產物產量示意圖(Kaminsky et al., 1978)

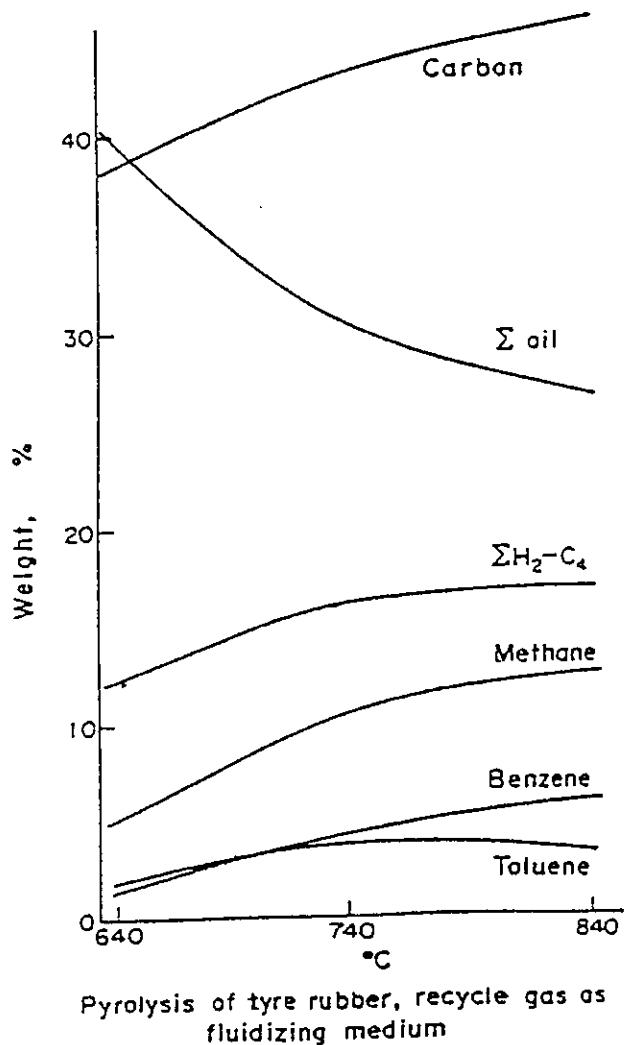


圖3 高溫裂解溫度對廢輪胎裂解產物之效應(Kaminsky et al., 1978)

廢棄物資源化之熱裂解技術之所以尚未廣泛商業化推廣，主要為：

- (1)熱裂解為吸熱反應，燃料費用高。
- (2)原油價格低，使熱裂解出產之油品市場競爭性低。
- (3)油品品質無法符合特定市場要求。
- (4)油品銷售網與制度之限制。

然而，基於未來應用之潛力，與符合資源永續利用原則，研究與開發仍然受到各先進國家之重視。

本研究之目的，即運用龍得科技股份有限公司開發之觸媒，在間接式加熱旋轉窯爐中，探討廢輪胎催化裂解的特性，及應用於廢棄物資源化之可行性。

二、設備選定

熱裂解由於是吸熱反應，故熱傳方式為裂解爐最重要的考慮因素，可分為直接加熱與間接加熱，兩種型式裂解爐的比較，如表2所示，間接加熱爐產物，產品品質及處理方式均較直接加熱爐為優，但熱傳效果較差。表3為各式裂解爐之比較，旋轉窯、流體化床及機械式爐床，均可設計為直接與間接加熱兩種，以因應不同的需求或操作特性。

本研究的反應器選定，係基於(1)固體廢棄物與觸媒之混合效果；(2)間接加熱裂解的熱傳效果；(3)產物與加熱用燃氣可分開處理。

裂解爐中觸媒之添加，顯然是欲藉裂解機構之改變，而達到降低裂解溫度及提高反應速率之目的，故固體廢棄物與觸媒的接觸及混合，是影響系統效率的重要因素。

由於熱裂解係吸熱反應，且考慮回收油氣等產物，故需採用熱傳良好的間接式加熱裂解爐，一般而言，裂解反應速率的控制步驟，主要為熱傳與反應兩項，主導的範疇概分如下：

$T < 500^{\circ}\text{C}$ 且 $dp < 1 \text{ cm}$	反應控制
$T > 500^{\circ}\text{C}$ 且 $dp < 1 \text{ cm}$	熱傳及產物擴散控制
$dp > 5 \text{ cm}$	熱傳控制

dp 即為廢棄物之平均大小。綜合上述考慮，及未來廢棄物不均一大小粒子的處理，本研究選定間接加熱式旋轉窯 (Indirect Firing Kiln)，做為催化裂解的反應爐，如圖4所示，而此種反應器已開始應用於廢棄物資源化的領域 (Ledford, 1992；陳黃傳等人, 1994)，近似之技術亦積極開發中 (Traciuk and Ritcey, 1991)。

表2 直接和間接加熱式裂解爐的比較(Shah et al., 1989)

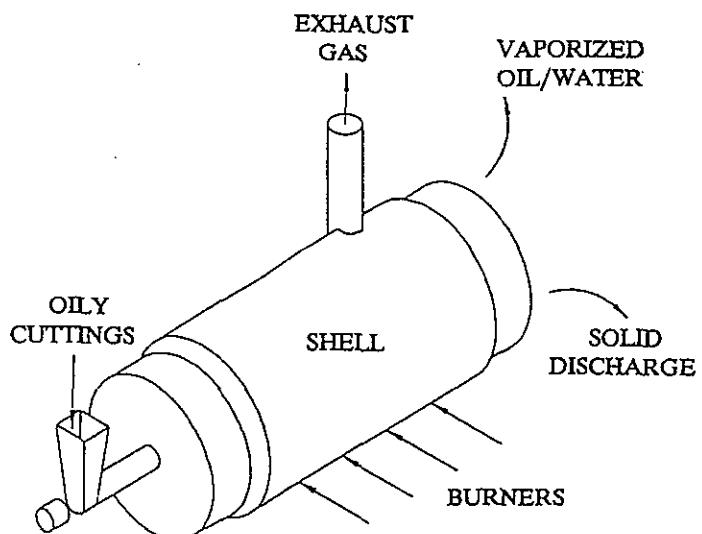
直 接 加 热	間 接 加 热
所有的熱傳機構更有效率	須依賴中間熱傳步驟，諸如爐壁熱傳導
無法使裂解爐內容區溫度不同，只限單一操作	裂解爐內各區溫度可不同，可多種區域操作
不需藉爐壁傳熱，可在高溫下操作（最高溫度約 1193°C ）	須藉爐壁熱傳，爐壁選材要求較高，裂解溫度最高約 900°C
保溫及耐火材內襯，爐壁不會發生顯著的熱膨脹	爐壁會發生顯著的熱膨脹
所有加熱用燃氣產物及揮發混合在一起，後段處理設備容積大	反應產生之揮發物與加熱用燃氣產物可分開處理，故後段處理設備容積小

表3 不同裂解爐之比較(Shah et al., 1989., Figueiredo and Alves, 1981)

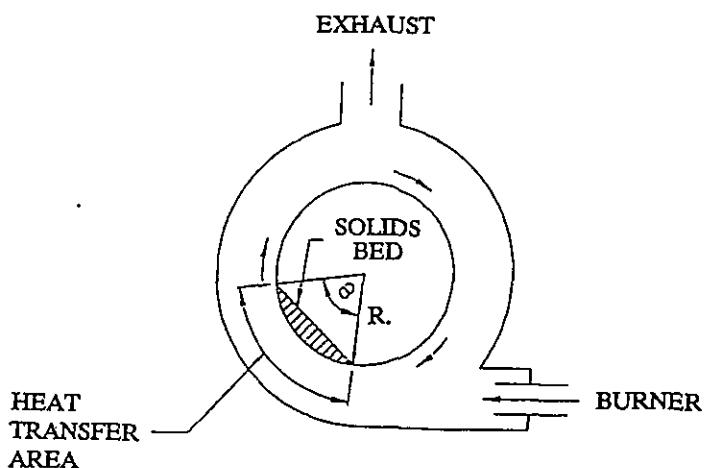
種類	適用的廢棄物種類	操作模式	處理能力 (kg/h)	設備製造限制	優 點	缺 點
Rotary-hearth	污泥或固體顆粒	連續或半連續	450-4,500	最大外徑 $7.5-9 \text{ m}$	操作簡單 維修減少	佔地面積大
Rotary-kiln	污泥、顆粒及團塊物質	連續	225-2,700	最大直徑至 1.8 m	熱傳效果佳	氣密性要求高 成本較高

表3 不同裂解爐之比較 (Shah et al., 1989., Figueiredo and Alves, 1981) 繼

Roller-hearth	容器桶裝進料	批次	900-4,500	長度 12-15.5 m	產率可隨長度增加	零件易受腐蝕需常維修
Roller-rail	容器桶裝進料	批次	225-900	長度 3.6-4.5 m	長度固定維修減少	需常維修密封
Car-bottom	容器桶裝進料	批次	90-900			
Fluidized bed	污泥或固體顆粒	連續			加熱速率快反應均勻	粒子須小於10 mm設計、控制及操作複雜



INDIRECT FIRED ROTARY DISTILLATION UNIT



INDIRECT FIRED ROTARY DISTILLATION UNIT (CROSS SECTION)

圖4 間接加熱式旋轉窯示意圖

三、實驗

3.1 觸媒

龍得股份有限公司開發之觸媒，已取得美國等地之專利，來源取自天然雲母礦石，主要成份之化學式為 $KAl_2(AlSiO_3O_{10})(OH)_2$ 。

3.2 實驗設備

本研究採用廢輪胎為裂解爐之處理對象，進料的粒徑之累積百分比分佈，如圖5所示。

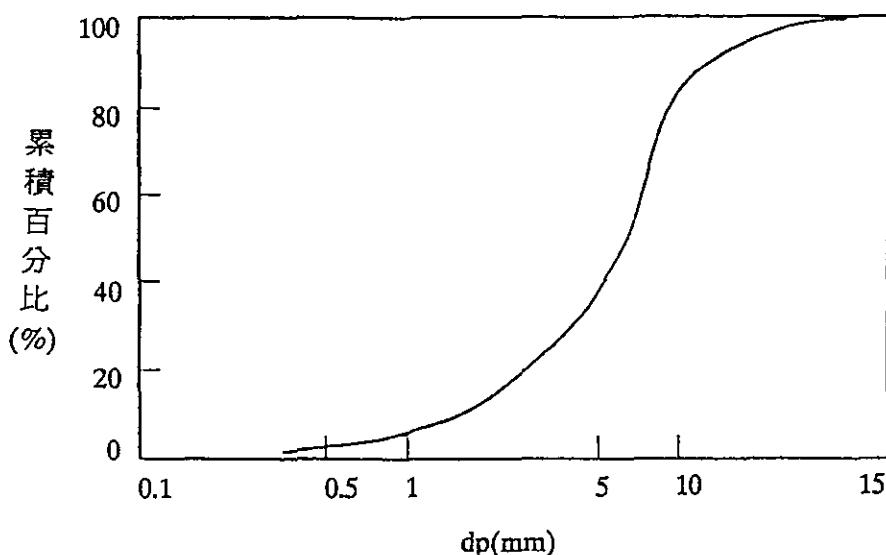


圖5 廢輪胎粒徑分佈圖

本系統批式實驗爐的裝置示意圖，如圖6 所示，主要包括旋轉窯、間接式加熱爐、冰浴冷凝器、二次燃燒室等，旋轉窯直徑0.5 m，長1.22 m，窯內並有兩支熱電偶，分別量測氣體與輪胎粒子床的溫度。旋轉窯的表面溫度及加熱速率，也是實驗重要的參數。

實驗進行中，通入氮氣做清除空氣，確保裂解於無氧狀況下進行，同時記錄系統中多點溫度。裂解產生之氣體，一部分予以冷凝，大部分於二次燃燒室中完全燃燒。實驗過程中，並於不同溫度下取樣窯內的輪胎粒子，分析其中揮發性物質之殘餘量，冷凝之油品則以蒸餾曲線(Distillation Curve)分析其品質。批次實驗之條件如表4所示。

表4 實驗條件

Test	1	2	3	4	5	6
kiln load(%)	10	10	10	10	10	10
Rubber (kg)	8	8	8	8	8	8
% Catalyst	0	3	0	3	0	3
Kiln speed(rpm)	2	2	2	2	5	5
firing rate(°C/min)	50	50	67	67	100	100

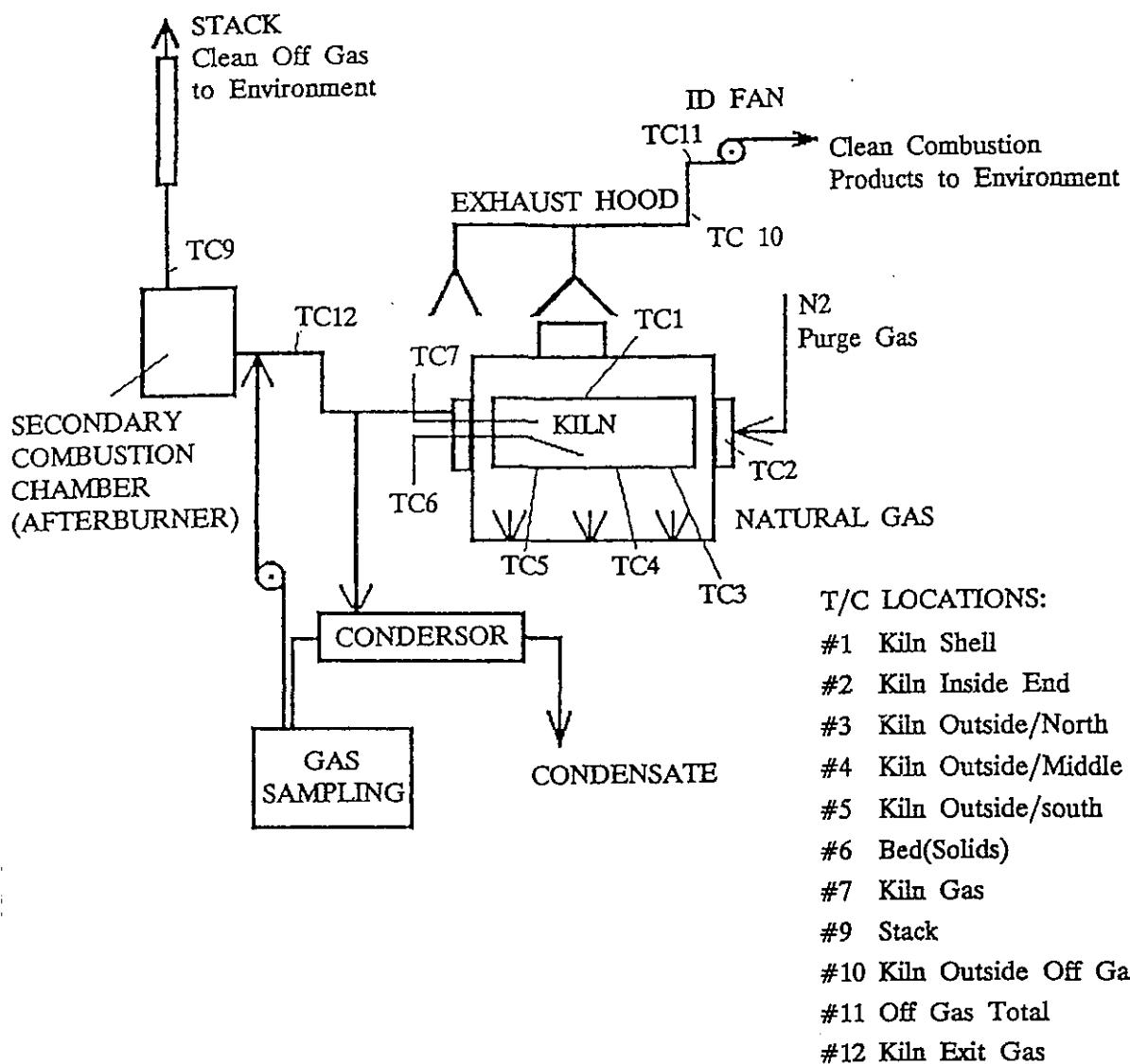


圖 6 實驗裝置示意圖

四、結果與討論

4.1 热重量分析(TGA)

熱重量分析(Thermalgravimetric Analysis)係分析物質依昇溫或加熱時間而改變重量的狀況，探討物質蒸發、裂解溫度，為物質加熱後反應性的一種表徵，也是設計廢棄物熱處理(焚化或裂解)系統時，必須掌握的廢棄物重要特性。實驗時，試料為靜置於熱重量計中之坩鍋內，於昇溫過程中無任何攪拌，圖7顯示靜置坩鍋中有無觸媒，對廢輪胎的TGA熱譜，並無顯著影響，此意謂觸媒的效果，不會在無粒子床攪拌的裂解設備中發揮出來，易言之，催化裂解爐必須具備充分混合觸媒與輪胎粒的條件。

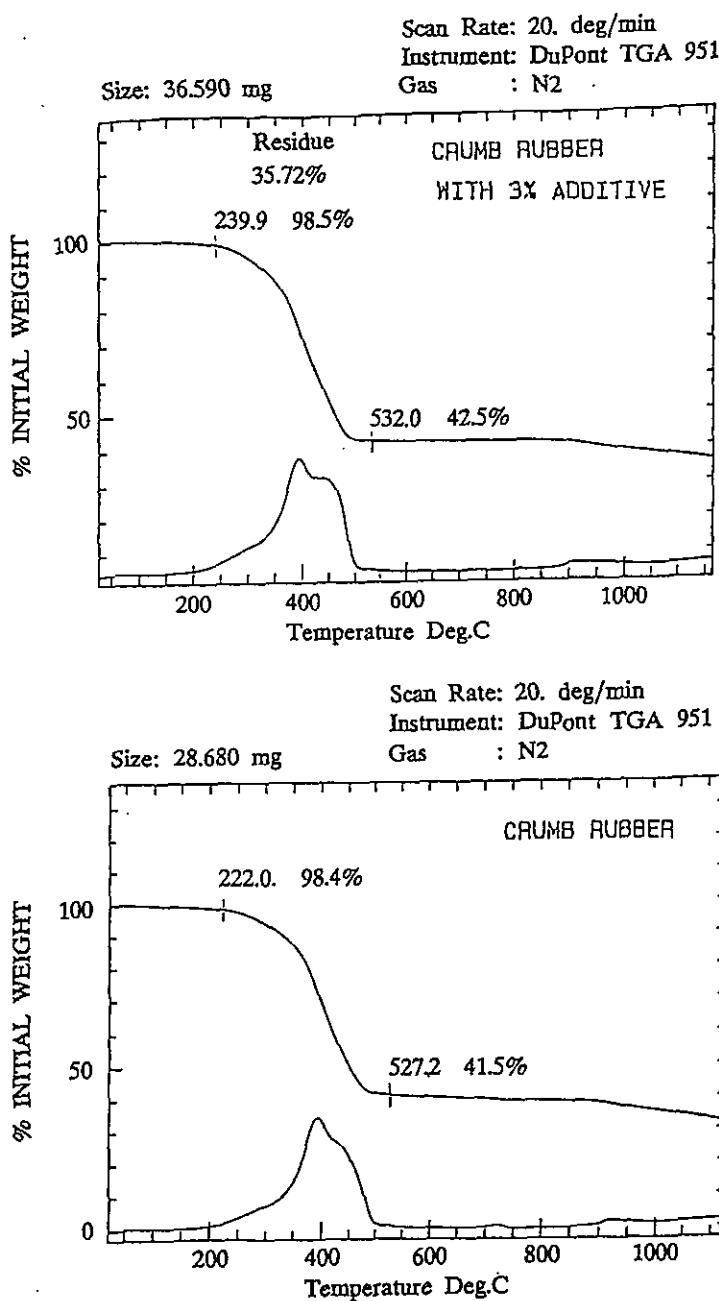


圖7 廢輪胎TGA

4.2 觸媒對裂解反應溫度之效應

圖8顯示在相同操作條件下，觸媒對裂解反應之指標溫度有顯著效應，意謂間接加熱式旋轉窯可提供觸媒與輪胎粒子良好混合之環境，充分發揮觸媒改變反應機構的功能，此更低的裂解溫度，使加熱過程的能源損耗顯著低於傳統的熱裂解技術。

表5 觸媒對裂解反應溫度之效應

	Test 1 無觸媒	Test 2 有觸媒
旋轉窯轉速(RPM)	5	5
粒子床昇溫度率(°C/min)	20	20
起始霧化溫度(°C)	250	200
第一高峰裂解溫度(°C)	350	265
冷凝完全之溫度(°C)	790	630

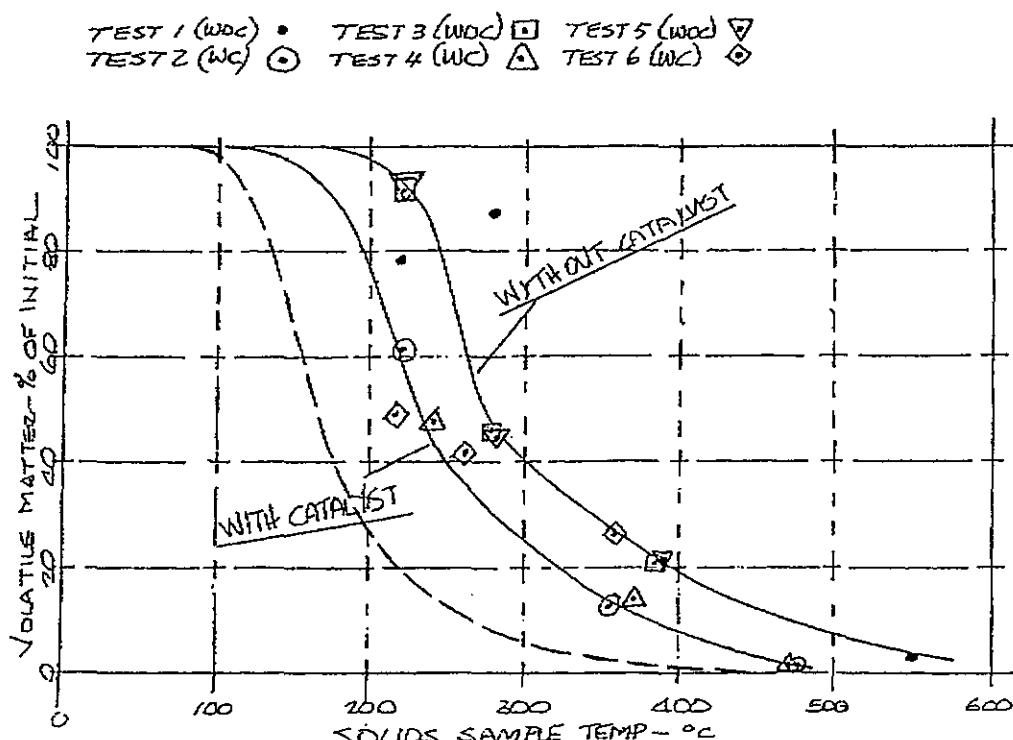


圖8 輪胎粒子揮發物含量與溫度之關係

4.3 觸媒對VM/Ash(揮發物/灰分)之效應

圖9為粒子床於操作過程中，VM/Ash比值隨溫度變化，顯示在同溫下，添加觸媒之反應，使粒子中VM/Ash比顯著低於無觸媒之反應，確認觸媒之存在，加速了裂解反應速率，故使窯中輪胎粒子揮發物殘餘量愈低。

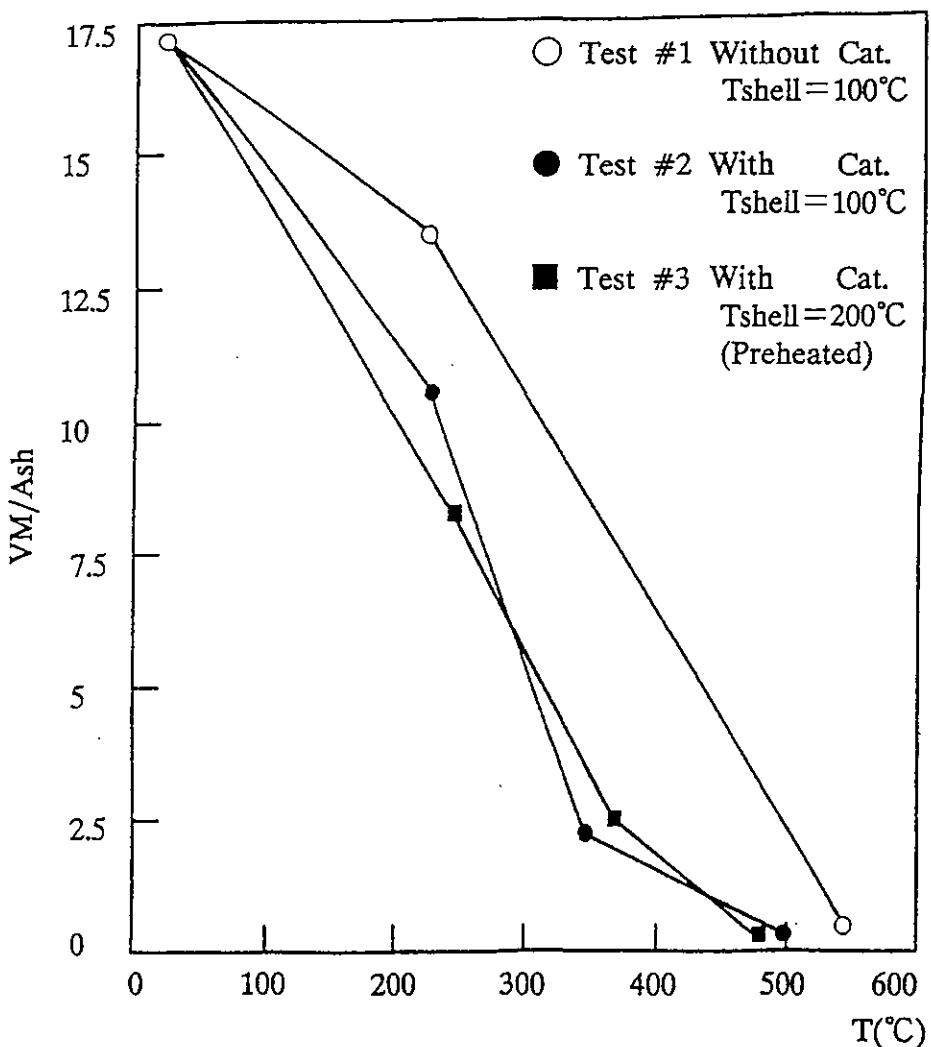


圖9 裂解溫度對VM/Ash(揮發物/灰分)之效應

根據上述的結果，本研究所使用之觸媒及反應器的效能，反應於低燃料成本上，反應器體積亦更小，使得設備投資更為經濟。

4.4 油品蒸餾曲線

本批次研究之冷凝油，經與一般燃料油比較後，如圖10 所示，顯示其揮發性較蒸餾燃料油為高，近似汽油，起始沸點與典型之汽油極為近似，而其他的沸點曲線則與一低揮發性汽油近似。

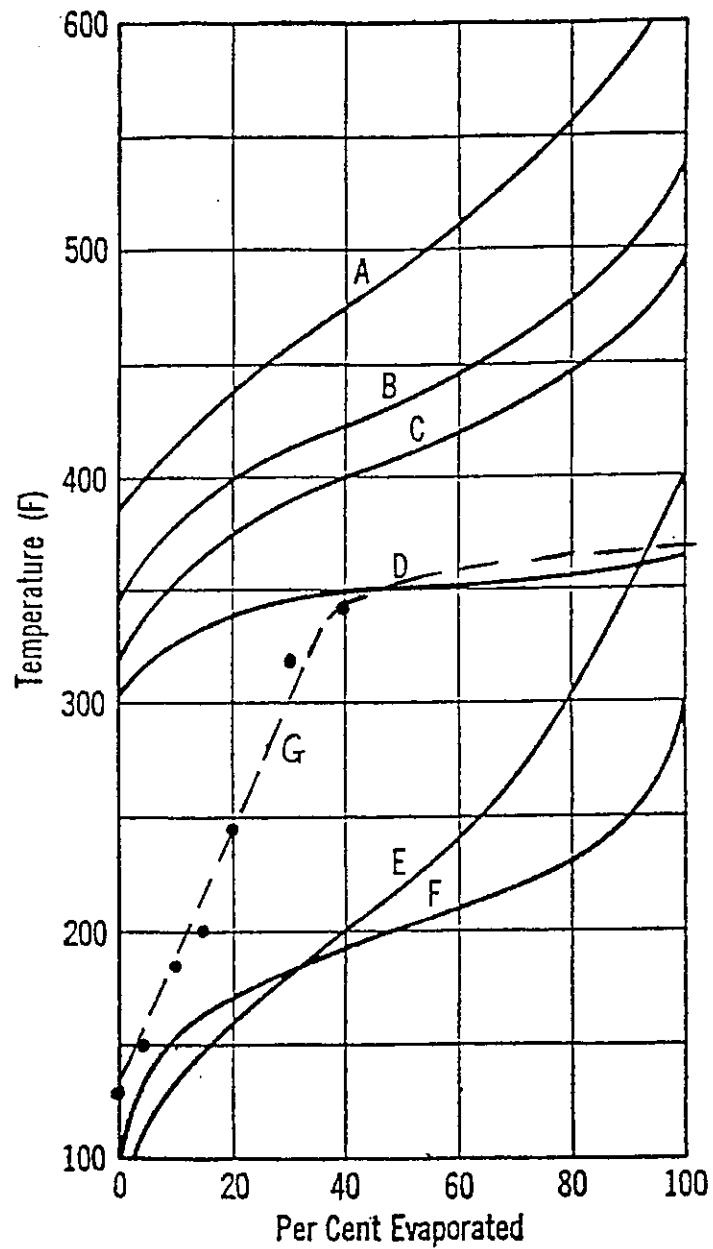


圖10 本研究冷凝油與燃料油(Obert, 1954)之比較

A: Diesel fuel; B: Light distillate; C: Kerosene;
 D: Low volatility aviation fuel; E: Automotive gasoline;
 F: Aviation gasoline; G: This work

五、結論

廢輪胎、廢橡膠之處理，在世界各地均為日益棘手的問題，龍得科技股份有限公司研發低溫裂解之觸媒，配合水美工程企業股份有限公司/美國Allis Mineral Systems的間接加熱式旋轉窯與系統設計，成為突破性廢棄物資源化低溫催化裂解的技術。

龍得公司的觸媒，可顯著降低裂解溫度，加速反應速率，以更低的能源耗損，更高的處理效率等優越性，產生之油品在裂解溫度降低下，可提高產量且性質近似汽油，使得應用潛力雄厚，為裂解技術升級的革命性突破，且是更安全更經濟更有效的廢棄物資源化科技。

為使系統設計及操作條件最適化，本公司亦進行一連串連續式實驗，並探討不同廢棄物催化裂解的特性。

六、參考文獻

- 1.Shah, J. K., T. J. Schultz and V. R. Daiga, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, H. M. Freeman, Ed., Section 8.7, McGraw-Hill, (1989).
- 2.Niessen, W. R., Combustion And Incineration Process, (1978).
- 3.Leford, C. D., US Patent 5,095,040, (1992).
- 4.Taciuk, W. and R. M. Ritcey, Flexibility in Wastes Remediation with Pyrolysis - The Aosta Taciuk Process, Air & Waste Management Association 84th Annual Meeting, Vancouver (1978).
- 5.Kaminsky, W., J. Menzel and H. Sinn, Recycling of Plastics, Solid Waste As A Resource, M. E. Henstock and M. W. Biddulph, Eds., Pergamon Press (1978).
- 6.Chen, H. C., US Patent 5,286,374, (1994).
- 7.陳黃傳，張麗珍，黃正忠，鄭期霖，LOT CAP廢輪胎低溫催化裂解技術，'94環保科技特刊，p.74 (1994)。
- 8.Figueiredo, J. L. and S. S. Alves, Wood Waste Pyrolysis, Encyclopedia of Environmental Control Technology, Vol. 1, p.281, (1981).
- 9.Obert, E. F., Internal Combustion Engines - Analysis and Practice, International Textbook Company, p. 215 (1950).