

發明專利說明書

※申請案號：094126645

※IPC 分類：

一、發明名稱：

使用電漿熔融技術還原和再生失效含氧金屬觸媒

Recovery and Reduction of spent Metal Oxide Catalyst via Plasma Sintering Technique

二、中文發明摘要：

本發明係在使用電漿熔融技術，以惰性氣體當載體氣體，煅燒含氧金屬失效觸媒。因失效觸媒上殘存含油殘渣，在電漿熔融反應器中，有機含油殘渣會被轉換成合成氣，合成氣與失效含氧金屬觸媒進行還原再生，成為金屬元素。本發明係提供一種簡單電漿熔融製程方法，將含氧金屬失效觸媒還原和再生。

三、英文發明摘要：

This investigation is the recovery and reduction of metal oxide of the spent catalyst in nitrogen medium under plasma conditions. The spent catalysts were sintered and organic wastes are converted to syngas in thermal plasma reactor. The gases evolved upon reduction of metal oxide to metal are continuously pumped out the system. The results demonstrate that the thermal plasma treatment makes reduction of metal oxide to metal by single step thermal plasma processing.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第一圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

- [0001] 電漿被稱為“物質的第四種狀態”，是由氣體部分離子化所形成的。在兩電極間可形成穩定電流，而產生極高的溫度，此電漿火炬溫度可高達到6000至10000攝氏度。電漿產生之高溫是目前可持續溫度最高的工業熱源之一。
- [0002] 電漿熔融處理技術近幾年來快速發展，因可處理較複雜性廢棄物，而引起世界各國廣泛研究興趣。電漿所產生的高溫被公認為最乾淨之熱源，以玻璃或玻璃渣形式包匣的有害廢棄物，具有低溶出性、高體積縮減率與高強度等特質以符合最終處置或回收之需求。世界各國也利用高溫電漿技術處理放射性核廢料之減容和回收提煉貴金屬。
- [0003] 石油工業生產規模龐大而且產品複雜，生產製程常添加含氧金屬觸媒和金屬觸媒以加速反應，所使用的觸媒種類非常多，僅舉數例說明如下：重組煤油：使分子結構為直鏈式的烴發生脫氫、異構化、裂解、環化後產生重組油；其目的為增加芳香烴的產量與摻配高級汽油。主要成份為鉑、鎳金屬。
- [0004] 加氫脫硫觸媒：使油料中的硫份與氫氣發生反應，產生硫化氫使其容易除去；其目的為提高油品品質，減少燃燒後硫化物對環境的不良影響。主要成份為鈷、鉬/氧化鋁($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$)、鎳、鈮/氧化鋁($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$)等金屬。

- [0005] 裂解觸媒：使較重的油料發生裂解以產生較輕的油料，例如使燃料油裂解成汽油等；其目的為調節油料的供需並增加油料的價值。主要成份為二氧化矽、氧化鋁及沸石等。
- [0006] 硫磺觸媒：使硫化氫與二氧化硫發生作用產生硫磺；其目的為回收加氫脫硫製程中所產生的硫化氫，避免造成環境污染。主要成份為鐵礬土、活性氧化鋁。
- [0007] 烷化觸媒：是一種流體觸媒，是一個飽和烴（又稱烷化烴）分子結合在一個不飽和烴（烯烴或芳香烴）分子上，而成為一個較大分子的烷烴；如丙烯或丁烯與異丁烷會發生反應產生異庚烷或異辛烷，其辛烷值均非常高；其目的為摻配航空汽油及高級車用汽油。主要成份為硫酸或氫氟酸。
- [0008] 甲烷化反應：應用相轉移方法製備奈米硫化鉬/氧化鋁($\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)和硫化鉬/氧化矽($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$)用於一氧化碳加氫反應生成甲烷具有很高的活性，而且此觸媒本身就含硫，因此完全不怕硫的毒化。甲烷與二氧化碳重組反應：工業上一般均選擇鎳作為催化劑，因為其不僅容易獲得，而且較便宜。依據Rostrup-Nielsen, J. R. Stud. Surf. Sci-Catal. 1994, 81, 25以及J. Catal. 1993, 144, 38. 中之描述，由於該反應須在高溫下進行，在該反應中，鎳催化劑較其他金屬催化劑容易結焦。Udengaard, N. R.; Hansen, J. H. B.; Hansen, D. C. Oil Gas J. 1992, 90, 62. 利用硫來熟化鎳金屬催化劑以降低結焦現象，因為硫可以佔據使碳結焦之反應位置。另外，其亦揭露有關利用改變擔體來解決結焦問題。上述重組反應一般均使用鎳金屬催化劑，如下列所揭示的：Tokunaga, O.; Osada, Y.; Ogasawara, S. Fuel 1989, 68, 990.; Richardson, J. T.; Paripatyadar, S. A. Appl. Catal. 1990, 61, 293.; Chubb, T. A. Sol Energy 1980, 24, 341.; McCary, G. E. McGray, T. A. Chubb, J. Nemecek, J.; Simmons, D. E. Sol Energy 1982, 29, 141.; Fish, J. D.; Hawn, D. C. J. Sol Energy Eng. 1987, 109, 215.; 以及Nakamura, J.; Aikawa, K.; Sato, K. Uchijima, Catal. Lett. 1994, 25, 265.。使用銻或金屬催化劑係揭露於Teuner, S. Hhydrocarbon Processing, 1987, 66, 52. 以及Teuner, S. Hhydrocarbon Processing 1985, 64, 106.。重組反應的轉化率、選擇率以及催化劑壽命可以藉由添加促進劑於催化劑上或選擇適當反應條件來達成。在Tokunaga, O.; Osada, Y.; Ogasawara, S. Fuel 1989, 68, 990. 中提及Krylov等探討添加Cu、Cr、Fe或Mn在鎳催化劑上對該重組反應的影響，他們也以金屬氧化物做為催化劑，並發現以含5%Ca-12%MnO/ Al_2O_3 之催化劑的效果最佳。在Fish, J. D.; Fish, D. C.; Hawn, J. Sol Energy Eng. 1987, 109, 215. 中提及陳懿教授報導擔體對鎳催化劑具有相當大的影響。在McCary, G. E.; McGray, T. A.; Chubb, J. Nemecek, J.; Simmons, D. E. Sol Energy 1982, 29, 141. 中提及Choudhary等研究發現NiO-CaO催化劑具有極佳之催化效果。該催化劑係以混合方法記載於擔體上而被製備。另外Ashcroft等(Nature 1991, 352, 225. 以及J. Phys. Chem. 1994, 97, 3355.) 揭示使用銻及催化劑，亦可有效降低結焦的發生。
- [0009] 一般觸媒常被塗覆在高表面積支持載體材料上，氧化觸媒物質係選自貴重金屬元素、鹼金屬過渡元素及其組合所組成之群。更特別地，氧化觸媒物質係選自鉑、鈀、銻、鈷、鎳、鐵、銅、鉬及其混合物，較佳為鉑及銻，最佳為鉑。高表面積支持載體材料係由氧化鋁、氧化銻、二氧化鈦、二氧化矽或這些氧化物之二或多種之組合所構成。較佳地，高表面積支持物係由氧化鋁構成。高表面積支持載體材料可塗在陶瓷或金屬基質結構上。載體材料也可為至少一種鹼或鹼土化合物，其可為氫氧化物、重碳酸鹽化合物或碳酸鹽化合物及氫氧化物及/或重碳酸鹽化合物及/或碳酸鹽化合物之混合物。較佳地，載體包含大體上所有碳酸鹽，且更佳為碳酸鈉、碳酸鉀或碳酸鈣。觸媒/載體系統構成係揭示於美國專利第5,451,558號中。除了上述金屬以外，週期表第VIII族金屬均可做為甲烷與二氧化碳重組反應之催化劑。
- [0010] 石油工業生產非常複雜，生產過程中也會產生多種污染物，包含固體廢棄物、廢水、廢氣及噪音等，均會對環境造成不同程度的衝擊，必須予以妥善處置才能排放到自然環境中。其中固體廢棄物主要分為含油廢料、廢塑膠、廢觸媒、有機污泥等物質，而含油廢料則又可分為含油殘渣、含油廢觸媒、含油廢乾燥劑等。基本上各種不同的含油殘渣都含有碳氫化合物、水及固體物質等成份，各種成份的比例依含油殘渣的產生方式不同而有所差異。
- [0011] 基本上含油殘渣的廢觸媒，都含有碳氫化合物、水及固體物質等成份，這些物質皆可利用高溫電漿技術迅速分解檢“基本組成元素：主要是氫元素、碳元素和氧元素。然後這些元素重新組合形成“合成氣”，“合成氣”組合以氫氣、一氧化碳和二氧化碳為主的穩定氣體(Chatterjee, P. K.; Datta, A. B.; Kundu, K. M. Canadian J. Chem. Eng.

1995, 73, 204.; Herguido, J., Corella, J.; Gonzalez-Saiz, J. Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 1274., Judd, M. R. In 2nd International Coal & Gas Conversion Conference, Pretoria. 1987, p. 23., Liu, S.; Xiong, G.; Yang, W.; Xu, L.; Xiong, G.; Li, C. J. Catal. 1999, 63, 167., Huff, M.; Torniaainen, P. M.; Schmidt, L. D. Cata. Today 1994, 21, 113.)。

[0012] 本發明是使用電漿熔融技術將廢觸媒的油殘渣轉化成“合成氣”(氫氣和一氧化碳)，再利用“合成氣”自身還原和再生失效含氧金屬廢觸媒。

【先前技術】

【發明內容】

[0013] 在本發明中氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒作為例證的具體實施例之說明。

[0014] 使用電漿熔融系統的主要設備包括六大部份：1. 電漿處理主體室(包括進料系統、反應爐系統等)；2. 電漿火炬系統(包括電源供應系統、火炬傳動系統、儀表控制系組、冷卻循環水系統等)；3. 廢氣處理與排放系統；4. 氣體供應系統、氣體流量控制；5. 溫度及爐內外壓差；6. 廢氣監控系統，各部份(1-6)相互接連如第(一)圖所示。

[0015] 失效含氧金屬廢觸媒以氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)當做為煅燒實施樣品樣品置配：失效的氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒樣品，以瑪腦研鉢研磨至顆粒大小介於300-500 mesh，主要顆粒粒徑為400 mesh。取氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒(16.3克)放入直徑5.0公分，厚度1.0公分的石墨坩鍋(181.3克)，在放置電漿熔融爐反應器中進行煅燒。實例一電漿熔融系統的最大功率為10-15伏特、電流頻率為10-20 kHz，並以氮氣為電漿主要載體氣體，正常氣體流量在7 L/min⁻¹以下。熔融爐煅燒溫度在1200-1500°C下持溫2小時，煅燒完成後，電漿熔融爐反應器降溫到200-300°C，在取出石墨坩鍋，降溫到室溫，稱量煅燒後樣品重量為13.1克，樣品重量損失為19.7%。煅燒後石墨坩鍋重量為173.0克，坩鍋耗損量為8.3克(重量損失4.6%)。

[0016] 熱重分析：稱取失效的氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒(4.29mg)，放入熱重分析儀測量，在氮氣系統下，以10°C/min的升溫條件，升溫到1300°C。熱重分析儀結果顯示在40°C開始有重量損失，在450°C重量迅速損耗，有機廢油殘渣到1200°C幾乎完全氣化(見第二圖)。由熱重分析資料結果可知，失效的觸媒中，有機含油殘渣的含量為20.2%(樣品約減少5 μg)。實施實例二熱重分析測量結果和實施實例一煅燒實驗數據是有一致性(重量損失=19.7%)。

[0017] 合成氣生成反應機制：失效氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒的熔融煅燒過程，全程以氮氣為載體氣體(氣體流量在7 L/min⁻¹)。參考文憲報導(He, X.; Ma, T.; Qiu, J.; Sun, T.; Zhao, Z.; Zhou, Y.; Zhang, J. Plasma Sources Sci. Technol. 2004, 13, 446.)，我們提供實施實例三；合成氣生成可能的反應機制：第一階段包含兩個步驟(a)和(b)，表示在反應式(1)至(5)。第一步驟(a)中，電漿生成時，氮氣載體與電漿反應形成帶電具活性形式的N₂⁺。第二步驟(b)：反應式(3)電子撞擊水分子，使水分子分解成OH和H的自由基。反應過程中自由基群，再藉由反應式(4)和(5)迅速結合，生成其它活性種類，如NH自由基和激態的氧原子。

[0018] 第二階段包含反應式(6)和(7)，失效觸媒中的有機廢油殘渣，在電漿的環境下，經過快速分解和解離反應，釋放出揮發性物質和焦炭物質，進一步分解形成大量的活性形式碳氫化合物(C_mH_n)和碳及氫原子等(Sperle, T.; Chen, D.; ~~L~~ deng, R.; Holmen, A. Appl. Catal. A: Gen. 2005, 282, 195., Kim, Y. J.; Lee, S. H.; Kim, S. D. Fuel 2001, 80, 1915., Kim, Y. J.; Lee, J. M.; Kim, S. D. Fuel 2000, 79, 69. 22.)。

[0019] 第三階段為反應式(8)至(13)，平行式或連續式的取代複雜反應，形成各種氣體包括CO, H₂和CO₂(Utigard, T. A.; Wu, M.; Plascencia, G.; Marin, T. Chem. Eng. Sci. 2005, 60, 2061., Sharma, S. K.; Vastola, F. J.; Jr Walker, P. L. Carbon. 1996, 34, 1407.)。失效觸媒中氧化鎳(NiO)同時被H₂, C, H自由基和電子還原成鎳金屬(Ni)。

- [0020] (a)電漿活化載體氮氣起始步驟(1) $N_2 + e^* \rightarrow N_2^+ + 2e$ (2) $N_2 + e^* \rightarrow 2N + e$ (b)水參與的活化形式(3) $H_2O + e^* \rightarrow OH + H + e$ (4) $N + H \rightarrow NH$ (5) $OH + OH \rightarrow H_2O + O$
- [0021] (c)失效觸媒內含有機廢油殘渣的活化形式(6) $Organic\ waste\ material \rightarrow Char + Volatile$ (7) $Char/Volatile + e^* \rightarrow C_m H_n + H + C + C_2 + e$
- [0022] (d)系統內NiO的還原和氣體的產生(8) $C + OH \rightarrow CO + H$ (9) $H + H + M \rightarrow H_2 + M$ (10) $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ (11) $CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$ (12) $H + CH \rightarrow H_2 + C$ (13) $H + C + H_2 + e + NiO \rightarrow HO + CO + Ni$
- [0023] 定性測試：X光粉末繞射圖譜揭示失效的氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒鍛燒前、後的樣品(見第三圖和表一)。失效的氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒在X光粉末繞射圖譜中，呈現氧化鎳(NiO)在43.3°(2θ)的主要反射訊號。鍛燒後的樣品，在44.5°(2θ)明顯存在鎳金屬(Ni)的主要反射訊號。將實施實例四結果列在表一，和相關的文獻報導氧化鎳和鎳金屬反射訊號值比對，所得的數據值是相當(Richardson, J. T.; Scates, R.; Twigg, M. V. Appl. Catal. A: Gen. 2003, 246, 137. Boudjahem, A. G.; Monteverdi, S. M.; Mercy, M.; Bettahar, M. M. J. Catal. 2004, 221, 325.)。

[0024]

表一 氧化鎳和鎳金屬 X 光粉末繞射圖譜訊號值

反射角(2θ)	[hkl]	I/I ₀
氧化鎳(NiO)		
37.3	111	63
43.3	200	100
62.9	220	48
75.4	311	17
79.4	222	12
鎳金屬(Ni)		
44.5	111	100
51.9	200	44
76.4	220	19

[0025] 失效的氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒鍛燒前、後的樣品進行掃描式電子顯微鏡測試，顯示在第四圖，第四圖(a)為鍛燒前和(b)為鍛燒後。鍛燒前的失效氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒表面完全被有機廢油殘渣覆蓋，導致失去催化活性。鍛燒後，氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒被還原再生成鎳金屬，在第四圖(b)清楚觀察到二氧化矽高表面積載體和均勻分布的鎳金屬顆粒，平均粒徑為1.5微米(μm)。

[0026] 半定量測試：失效氧化鎳/氧化矽(NiO/SiO₂)觸媒在鍛燒前、後樣品，經螢光分散X線半定量分析，結果顯示於表二和第五圖，第五圖(a)為鍛燒前和(b)。半定量分析結果，鍛燒前含有大量有機廢油殘渣成份，鍛燒後；碳含量完全消失，表示有機廢油殘渣完全轉化成合成氣(CO, CO₂ 和H₂)。氧化鎳被合成氣和碳還原成鎳金屬，觀察氧的含量也由34.4%減少至25.0%(重量百分比)。其它新增元素成份，可能來至電漿融熔爐或是耐火材料的干擾物。

元素	重量百分比%	
	鍛燒前	鍛燒後
C	28.5	-
O	34.4	25.0
Al	0.6	1.6
Si	9.2	23.9
Fe	0.3	0.8
Ni	27.0	47.0
總計	100	98.3 ^a

^a鍛燒後新增元素含量(Ca, K, and S)

[0028] 由上述實例可以清楚瞭解到：本發明可利用電漿熔融技術，以惰性氣體當載體氣體，煅燒失效的含氧金屬觸媒。因失效觸媒上殘存含油殘渣，在電漿熔融反應器中，有機含油殘渣會被轉換成合成氣（CO和H₂），合成氣（CO和H₂）與失效含氧金屬觸媒進行還原再生，成為金屬元素。本發明係提供一種簡單電漿熔融製程方法，將失效含氧金屬觸媒還原再生。

【實施方式】

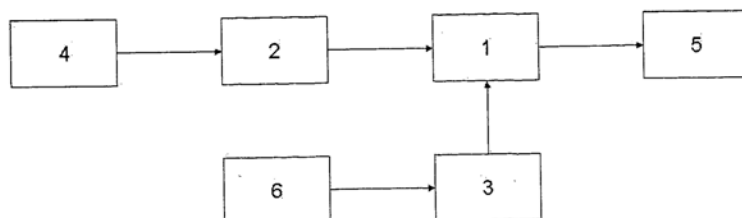
【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

七、申請專利範圍：

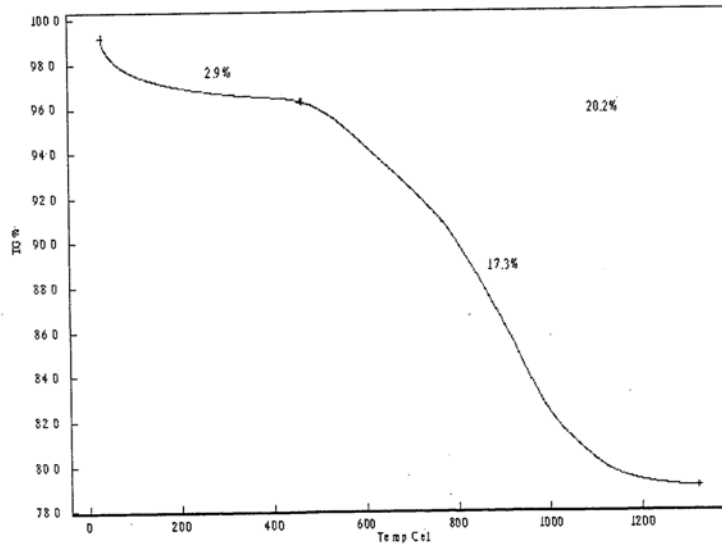
1. 一種使用電漿熔融技術，以惰性氣體當載體氣體，利用電漿熔融製程方法，將含氧金屬失效觸媒還原和再生。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中包括觸媒/載體材料係包含氧金屬觸媒。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該含氧金屬觸媒係選自由鉑、鈮、銻、鈷、鎳、鐵、銅、鈾及其組合所組成之群。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該金屬佔觸媒總成份之50%以下。
5. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該含氧金屬觸媒包含有機含油殘渣或添加相關有機物料佔總成份之15%以上。
6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該含氧金屬觸媒係位於高表面積載體材料上。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該高表面積載體材料係選自由氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、二氧化矽、活性炭及其組合所組成之群。
8. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該高表面積載體材料係塗覆在陶瓷或金屬基質結構上。
9. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該含氧金屬觸媒係塗覆選自由鹼或鹼土化合物及其混合物之氫氧化物、碳酸鹽、重碳酸鹽及其混合物組成之群之吸收劑。

八、圖式：



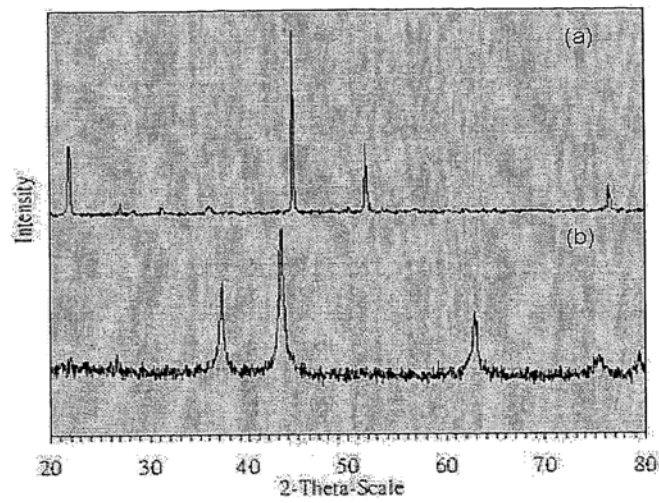
第（一）圖電漿熔融系統之主要設備

第(一)圖



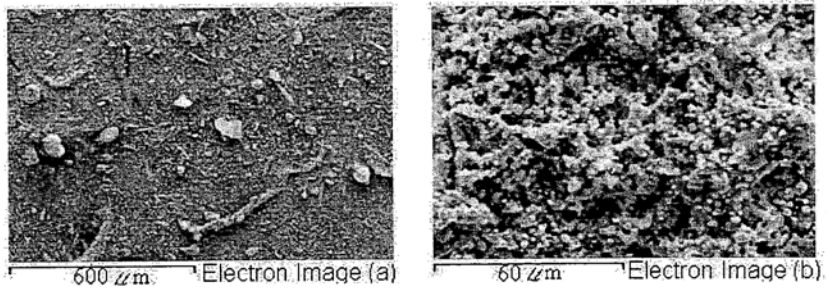
第(二)圖 失效氧化鎳/氧化矽 (NiO/SiO₂) 觸媒的熱重分析資料結果(以 10°C/min 的升溫條件)

第(二)圖



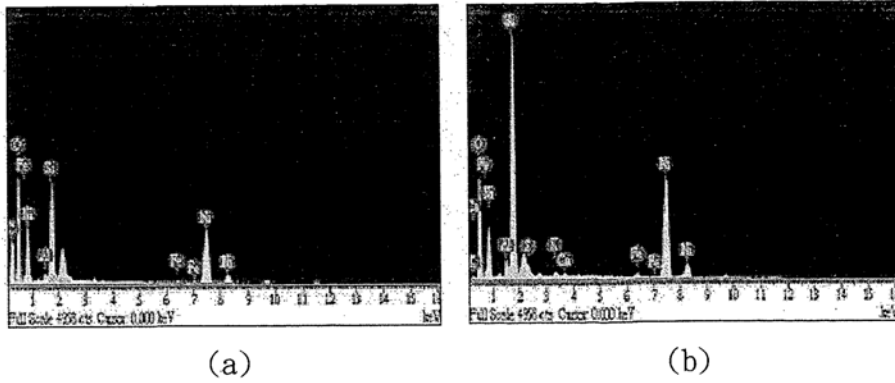
第(三)圖 失效氧化鎳/氧化矽 (NiO/SiO₂) 觸媒鍛燒前(a)、鍛燒後(b) 的 X 光粉末繞射圖譜

第(三)圖



第(四)圖 失效氧化鎳／氧化矽 (NiO/SiO₂) 觸媒鍛燒前
(a)、鍛燒後(b)掃描式電子顯微鏡測試圖

第(四)圖



第(五)圖 失效氧化鎳／氧化矽 (NiO/SiO₂) 觸媒在鍛燒
前(a)、鍛燒後(b)樣品的螢光分散 X 線半定量分析圖

第(五)圖