



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0042997

(51)⁷ **B01D 53/86; B01D 53/02; B01D 53/52; (13) B**
B01J 37/00; B01D 53/58; B01J 23/00;
B01D 53/00; B01D 53/56

(21) 1-2018-02487

(22) 12/08/2016

(86) PCT/KR2016/008901 12/08/2016

(87) WO/2017/099328 15/06/2017

(30) 10-2015-0175722 10/12/2015 KR

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/12/2018 369A

(73) DONGGUK UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION
FOUNDATION (KR)

(Pil-dong, 3-ga, Dongguk University) 30, Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 04620,
Republic of Korea

(72) PARK, Jung-Hoon (KR); KIM, Jung-Ryoel (KR); KIM, Eun-Ju (KR); PARK,
Seong-Kyu (KR).

(74) Công ty Luật TNHH ELITE (ELITE LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ OXY TRONG HỖN HỢP KHÍ METAN SỬ DỤNG
CHẤT XÚC TÁC KHỬ OXY, VÀ THIẾT BỊ LÀM SẠCH KHÍ BẢI RÁC SỬ
DỤNG CÔNG NGHỆ DÙNG PHƯƠNG PHÁP NÀY ĐỂ CHUYỂN ĐỔI TRỰC
TIẾP METAN TRONG KHÍ BẢI RÁC

(21) 1-2018-02487

(57) Sáng chế đề cập đến một phương pháp loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy và thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ dùng cho phương pháp này để chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác. Phương pháp bao gồm các bước: cung cấp chất xúc tác perovskit chứa $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ trong bể phản ứng; gia nhiệt bể phản ứng; và cho hỗn hợp khí metan vào bể phản ứng khi bể phản ứng đã được gia nhiệt để loại bỏ oxy khỏi hỗn hợp khí metan do cháy hoàn toàn sự đốt cháy hỗn hợp khí metan trong sự có mặt của chất xúc tác perovskit.

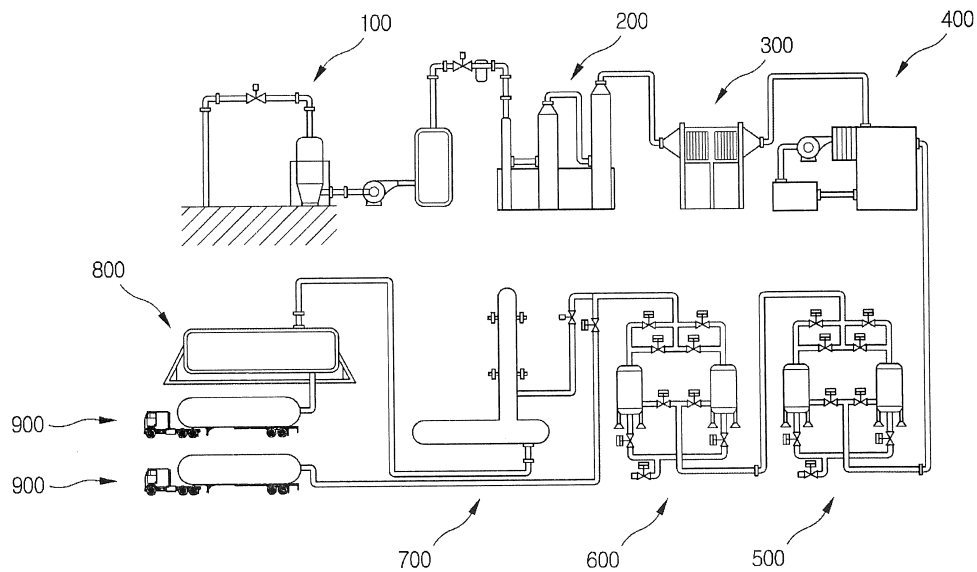


FIG .1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ khí oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy, chất khử oxy dạng perovskit sử dụng trong phương pháp này và thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ dùng phương pháp này để chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong một loạt các quy trình công nghiệp, khí tổng hợp ($\text{CO} + \text{H}_2$) được tạo ra thông qua quá trình oxy hóa từng phần, trong đó một lượng vết oxy đóng vai trò là tạp chất và do đó cần phải được loại bỏ. Đối với trường hợp khí bãi rác, khiêu nại phát sinh do khí bị thải ra khu vực xung quanh do sự phát tán trên bề mặt của bãi rác. Để ngăn chặn việc phát tán trên bề mặt, lượng khí bãi rác bắt buộc thu thập (LFG) phải được tăng lên. Trong quá trình này, oxy (O_2) và nitơ (N_2) trong khí bãi rác bị tăng lên do khí bị hút vào. Đây là nguyên nhân làm giảm chất lượng của khí bị giữ lại. Cụ thể là, khi một thiết bị sử dụng khí bãi rác được vận hành, metan, oxy, silic, clo, nước, hỗn hợp chất lưu huỳnh và bụi gây ra tình trạng ăn mòn ở phần tiếp xúc của máy của thiết bị và làm gia tăng mài mòn cơ học làm giảm công suất của thiết bị. Ngoài ra, tần suất hoạt động, tần suất sử dụng, chu kỳ bảo trì, chu kỳ thay thế phụ tùng, chi phí vận hành và bảo trì của thiết bị có thể bị ảnh hưởng rất lớn. Công nghệ loại bỏ và sản xuất oxy được thương mại hóa hiện nay là công nghệ sản xuất oxy thông qua việc hấp phụ nitơ sử dụng chất hấp phụ zeolit và bản thân công nghệ hấp phụ và loại bỏ chỉ khí oxy chưa

được thương mại hóa. Hơn nữa, vì việc hấp phụ oxy thường xảy ra ở nhiệt độ thấp, công nghệ hấp phụ oxy trong đó oxy được hấp phụ ở nhiệt độ cao chưa được phát triển. Tuy nhiên, khí đốt tổng hợp được sản xuất bằng cách khí hóa hoặc đimetyl ete (DME) được sản xuất bằng cách sử dụng LFG, việc sản xuất được tiến hành ở nhiệt độ cao (700°C hoặc cao hơn và 1000°C hoặc thấp hơn) và do đó, cần có một công nghệ để loại bỏ lượng vết oxy ở nhiệt độ cao.

Hiện nay, công nghệ tách oxy, công nghệ tách hấp phụ, công nghệ tách màng và công nghệ tách làm lạnh sâu được sử dụng chủ yếu. Trong tất cả các công nghệ tách oxy thông thường, phải tiêu thụ rất nhiều năng lượng cho việc tách oxy, và không dễ dàng để loại bỏ lượng vết oxy trong hỗn hợp khí metan.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Sáng chế được tạo ra với nỗ lực cung cấp một phương pháp loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy, chất khử oxy dạng-perovskit sử dụng trong phương pháp này, và thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ dùng phương pháp này để chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác, làm tối đa hóa hiệu quả loại bỏ oxy bằng cách đẩy mạnh phản ứng cháy hoàn toàn với lượng vết oxy có trong hỗn hợp khí metan như khí bãi rác.

Giải pháp kỹ thuật

Theo một phương án của sáng chế để đạt được mục đích, phương pháp loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy có thể bao gồm: cung cấp chất xúc tác perovskit chứa $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (trong công thức, x nằm trong khoảng $0 \leq x \leq 1$, y nằm trong khoảng $0 \leq y \leq 1$, và δ nằm trong khoảng $0 \leq \delta < 2$); gia nhiệt bề phản ứng; và loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan nhờ quá trình cháy hoàn toàn khí metan trong hỗn hợp khí metan bằng chất xúc tác perovskit khi hỗn hợp khí

metan được đưa vào bể phản ứng khi bể phản ứng đã được gia nhiệt.

Trong sáng chế này, chất xúc tác perovskit có thể gồm một trong dạng bột, dạng viên và dạng hạt.

Trong sáng chế này, chất xúc tác perovskit có thể được điều chế bằng cách đưa γ -alumin tiếp xúc với dung dịch hòa tan có $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ và sau đó sấy khô và nung hỗn hợp.

Trong sáng chế này, việc gia nhiệt bể phản ứng có thể bao gồm việc gia nhiệt chất xúc tác perovskit ở nhiệt độ 300 tới 600°C.

Trong sáng chế này, chất xúc tác perovskit có thể được điều chế bằng phương pháp nung ở nhiệt độ cao, phương pháp axit xitric, và phương pháp polyme hóa phức tạp.

Trong sáng chế này, có thể đạt được $0,7 = 0,9 + 3$.

Trong sáng chế này, có thể đạt được $x = 0,9$ và $y = 0,8$; $x = 0,9$ và $y = 0,5$; $x = 0,9$ và $y = 0,9$ hoặc $x = 0,9$ và $y = 0,1$.

Trong khi đó, theo một phương án khác của sáng chế, chất khử oxy dạng perovskit chứa $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (trong công thức, x nằm trong khoảng $0 \leq x \leq 1$, y nằm trong khoảng $0 \leq y \leq 1$ để thúc đẩy phản ứng cháy hoàn toàn với oxy trong hỗn hợp khí metan).

Trong sáng chế này, chất xúc tác perovskit có thể loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan khi phản ứng cháy hoàn toàn metan và oxy trong hỗn hợp khí metan được thực hiện ở 300 đến 600°C.

Hơn nữa, như một phương án khác của sáng chế, thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ để chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác, thiết bị làm sạch khí bãi rác có thể bao gồm: thiết bị thu gom khí bãi rác được lắp đặt tại bãi rác để thu gom khí bãi rác; thiết bị loại bỏ amoniac và hydro sulfua để loại bỏ amoniac và

hydro sulfua từ khí bãi rác thu gom được; thiết bị loại bỏ độ ẩm và bụi để loại bỏ độ ẩm và bụi nhỏ từ khí bãi rác được làm sạch lần đầu tiên mà đã được làm sạch lần đầu bằng thiết bị loại bỏ amoniacc và hydro sulfua; thiết bị loại bỏ hấp phụ trên không để loại bỏ siloxan từ khí bãi rác được làm sạch lần thứ hai mà đã được làm sạch lần thứ hai bằng thiết bị loại bỏ bụi dạng va chạm quán tính; thiết bị loại bỏ oxy bằng việc loại bỏ oxy từ khí bãi rác được làm sạch lần thứ ba mà đã được làm sạch lần thứ ba bằng thiết bị loại bỏ hấp phụ trên không sử dụng chất xúc tác khử oxy perovskit chứa $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (trong công thức, x nằm trong khoảng $0 \leq x \leq 1$, y nằm trong khoảng $0 \leq y \leq 1$, và δ nằm trong khoảng $0 \leq \delta < 2$); thiết bị loại bỏ nitơ để loại bỏ nitơ từ khí bãi rác được làm sạch lần thứ tư mà đã được làm sạch lần thứ tư bằng thiết bị loại bỏ oxy, và bể chứa để chứa khí bãi rác được làm sạch lần thứ năm mà đã được làm sạch lần thứ năm bằng thiết bị loại bỏ khí nitơ.

Trong sáng chế này, thiết bị loại bỏ oxy có thể loại bỏ oxy từ khí bãi rác được làm sạch lần thứ ba khi phản ứng cháy hoàn toàn khí metan và oxy ở khí bãi rác được làm sạch lần thứ ba được tiến hành bằng cách gia nhiệt phần bên trong có chất xúc tác perovskit ở nhiệt độ 300 đến 600°C.

Trong sáng chế này, $x = 0,9$ và $y = 0,8$ có thể đạt được.

Hiệu quả của sáng chế

Trong trường hợp sử dụng chất khử oxy dạng perovskit theo như sáng chế, có thể tạo điều kiện cho phản ứng cháy hoàn toàn khí metan và oxy ở nhiệt độ trung bình thấp từ 300 đến 600°C và giảm nguy cơ tai nạn công nghiệp do oxy trong quá trình vận hành thiết bị làm sạch khí bãi rác bằng cách nhanh chóng loại bỏ chỉ oxy ra khỏi hỗn hợp khí metan có chứa một lượng vết oxy như khí bãi rác.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 là sơ đồ cho thấy cấu hình tổng thể của thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ chuyển đổi trực tiếp metan trong khí bãi rác theo một phương án của sáng chế.

FIG. 2 là sơ đồ khái niệm để mô tả cấu trúc perovskit và sự thiếu hụt oxy theo một phương án của sáng chế.

FIG. 3 là biểu đồ so sánh hợp phần khí bãi rác và khí tự nhiên theo như một phương án của sáng chế

FIG. 4 là biểu đồ đường cho thấy sự so sánh diện tích bề mặt riêng của $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ theo một phương án của sáng chế, theo phương pháp sản xuất.

FIG. 5 là ảnh SEM của bột $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ được sản xuất theo phương pháp axit xitric và phương pháp nung nhiệt độ cao, trong đó FIG. 5 (a) là ảnh SEM của bột được sản xuất bằng phương pháp axit xitric, và FIG. 5 (b) là ảnh SEM của bột được sản xuất theo phương pháp đốt nhiệt độ cao.

FIG. 6 là một biểu đồ cho thấy hiệu suất hấp phụ oxy theo nhiệt độ của bột LSCF được tổng hợp trong khi thay đổi các thành phần x và y.

FIG. 7 là biểu đồ cho thấy tỷ lệ chuyển đổi oxy theo nhiệt độ của bột LSCF được tổng hợp trong khi thay đổi các thành phần x và y.

FIG. 8 là biểu đồ cho thấy kết quả của thí nghiệm oxy hóa metan khi 4g $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ theo phương án của sáng chế được sử dụng.

FIG. 9 là biểu đồ cho thấy kết quả của thí nghiệm oxy hóa metan khi 1g $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ theo phương án của sáng chế được sử dụng.

FIG. 10 là sơ đồ mô tả phương pháp loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây là phương pháp loại bỏ oxy trong khí hỗn hợp metan sử dụng chất xúc tác khử oxy theo sáng chế, chất xúc tác khử oxy dạng perovskit được sử dụng, và thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ dùng phương pháp này để chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác sẽ được mô tả chi tiết hơn với tham chiếu đến các bản vẽ kèm theo.

Theo sáng chế, chất xúc tác khử oxy loại perovskit được biểu diễn bằng $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (trong công thức, x nằm trong khoảng $0 \leq x \leq 1$, y nằm trong khoảng $0 \leq y \leq 1$, và δ nằm trong khoảng $0 \leq \delta < 2$).

Mặt khác, perovskit $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ được gọi đơn giản là LSCF1928, $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ được gọi đơn giản là LSCF1955, $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ được gọi đơn giản là LSCF1991, và $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ được gọi đơn giản là LSCF1919.

FIG. 1 là biểu đồ sơ lược cho thấy một cấu hình tổng thể của một thiết bị lọc khí bãi rác sử dụng công nghệ chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác theo phương án của sáng chế. Như thể hiện trong FIG. 1, một thiết bị lọc khí bãi rác sử dụng công nghệ cho việc chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác theo phương án của sáng chế có thể được hợp thành bởi thiết bị thu gom khí bãi rác 100, thiết bị loại bỏ amoniac và hydro sulfua 200, thiết bị loại bỏ độ ẩm và bụi (thiết bị loại bỏ bụi dạng va chạm quán tính) 300, thiết bị loại bỏ hấp phụ trên không 400, thiết bị loại bỏ oxy 500, thiết bị loại bỏ nitơ 600, thiết bị DME 700, bể chứa DEM 800 và DME hoặc phương tiện vận chuyển khí đã tinh chế 900.

Trong sáng chế này,, thiết bị thu gom khí bãi rác 100 thu gom khí bãi rác được sản sinh ra từ bãi rác và thứ tương tự và đảm nhiệm việc chuyển khí rác thải bị lấp dưới lòng đất tới mặt đất bằng máy bơm.

Nói chung, khí bãi rác được tạo ra từ bãi rác thải và thứ tương tự bao gồm chủ yếu là khí metan và cacbon đioxit, và chứa khoảng 5 đến 10% tạp chất. Các tạp chất

này bao gồm nitơ <10%, oxy <1%, hợp chất lưu huỳnh từ 500 đến 1000 ppm, các siloxan từ 100 đến 150 ppm, các VOC, và bụi nhỏ, và các loại tương tự, mà đóng vai trò như là tạp chất trong DME hay khí tinh khiết được sản xuất cuối cùng để làm giảm hiệu suất của chúng.

Trong sáng chế, các tạp chất này được loại bỏ thông qua các thiết bị sau đây.

Hydro sulfua và amoniac chủ yếu được loại bỏ và được loại bỏ bởi thiết bị loại bỏ amoniac và hydro sulfua 200. Kỹ thuật khử lưu huỳnh xúc tác ướt được áp dụng đầu tiên để xử lý nồng độ hydro sulfua tương đối cao (< vài trăm ppm) trong số các nguyên liệu vệt của khí bãi rác. Theo phương pháp này, hydro sulfua và amoniac trong khí bãi rác được hòa tan trong nước, và sau đó chuyển thành một chất vô hại và không mùi dưới nhiệt độ và áp suất bình thường thông qua phản ứng oxy hóa pha lỏng của chất xúc tác khử lưu huỳnh để được loại bỏ. Tại thời điểm này, hydro sulfua đã được loại bỏ được chuyển thành các hạt lưu huỳnh và được cố định vào chất xúc tác, và chất xúc tác bỏ đi được thải ra có thể được chôn dưới dạng chất thải thông thường hoặc được sử dụng làm phân bón sau khi khử nước. Trong khi đó, khi một chất xúc tác gốc sắt mới được sử dụng cho phản ứng oxy hóa của hydro sulfua, chất xúc tác gốc sắt mới kinh tế hơn chất xúc tác được sử dụng trong phương pháp loại bỏ hydro sulfua của phương pháp oxy hóa xúc tác axit lỏng trong lĩnh vực liên quan và không có chất thải nguy hại nào được tạo ra.

Sau đó, bụi mịn và độ ẩm được loại bỏ bằng thiết bị loại bỏ độ ẩm và bụi (thiết bị loại bỏ bụi loại va chạm quán tính 300).

Sau đó, siloxan được loại bỏ bởi thiết bị loại bỏ hấp phụ trên không 400.

Sau đó, oxy trong khí bãi rác được loại bỏ thông qua thiết bị loại bỏ oxy 500. Khi oxy được chứa trong khí tinh chế sau đó, có mối nguy hại về cháy nổ, và hơn nữa, oxy là một thành phần cấu thành để ăn mòn một ống kim loại như một đoạn chuyển tiếp, do đó, oxy cần phải được loại bỏ. Thiết bị loại bỏ oxy 500 có thể loại bỏ oxy bằng

cách sử dụng một oxit kim loại (một loại chất xúc tác khử oxy dạng perovskit) có lỗ trống oxy.

Trong trường hợp perovskit dạng oxit kim loại (dạng oxit ABO_3), A bị chiếm bởi một cation kim loại trong dãy kim loại kiềm thổ (bảng tuần hoàn nguyên tử số 57-71 cation, dãy kim loại 1A, 2A) và B bị chiếm bởi kim loại chuyển tiếp để duy trì điện hóa đến +6 và kết hợp với ba anion oxy (-6) để đạt được sự trung hòa điện. Trong sáng chế, khi các nguyên tử A' và B' có các hóa trị khác nhau được thay thế hoặc được sử dụng thay cho A và B, các ion oxy trở nên không đủ để đáp ứng tính trung hòa điện và do đó, lỗ trống oxy được tạo ra. Trong trường hợp này, toàn bộ tinh thể oxit ổn định về điện, nhưng mạng (tinh thể) xung quanh lỗ trống oxy được duy trì ở trạng thái điện tích + (được tích một phần $\delta +$), do đó khi áp suất một phần oxy bên ngoài tăng lên, oxy được hấp thụ vào mạng (tinh thể).

Kỹ thuật khử oxy tuần hoàn ngược hấp thụ oxy sử dụng chất hấp thụ trong đó có lỗ trống oxy, và oxy bị oxy hóa hoàn toàn với khí metan, là thành phần chính của khí bãi rác (được sử dụng làm chất xúc tác gây ra phản ứng oxy hóa hoàn toàn), và kết quả là, oxy được loại bỏ khỏi khí bãi rác.

Thiết bị loại bỏ nitơ 600 được sử dụng để loại bỏ nitơ trong khí bãi rác. Nitơ được hấp phụ bằng cách sử dụng zeolit để loại bỏ nitơ trong khí bãi rác.

Như đã mô tả ở trên, trong hệ thống lọc khí bãi rác theo phương án của sáng chế, amoniac và hydro sulfua trong khí bãi rác đã được thu hồi được loại bỏ chủ yếu thông qua thiết bị loại bỏ amoniac và hydro sulfua 200, và độ ẩm và bụi mịn trong khí bãi rác đã được làm sạch lần đầu tiên chủ yếu được làm sạch bằng thiết bị loại bỏ amoniac và hydro sulfua 200 được loại bỏ thông qua thiết bị loại bỏ bụi loại va chạm quán tính 300, siloxan được loại bỏ trong khí bãi rác đã được làm sạch lần thứ hai, mà đã được làm sạch lần thứ hai bằng thiết bị loại bỏ bụi loại va chạm quán tính 300, bằng thiết bị loại bỏ hấp phụ trên không 400, oxy được loại bỏ trong khí bãi rác đã được làm sạch lần thứ ba, mà đã được làm sạch lần thứ ba bằng thiết bị loại bỏ hấp phụ trên

không 400, bằng thiết bị loại bỏ oxy 500, và nitơ được loại bỏ trong khí bãi rác được làm sạch lần thứ tư, mà đã được làm sạch lần thứ tư bằng thiết bị loại bỏ oxy 500, bằng thiết bị loại bỏ nitơ 600, và kết quả là, khí bãi rác được làm sạch lần thứ năm là lần cuối cùng được làm sạch.

Khí bãi rác được làm sạch lần thứ năm có thể được chuyển thành khí dimetyl ete trong thiết bị DME 700 và được lưu trữ trong bể chứa DME 800. Ngoài ra, khí bãi rác được làm sạch lần thứ năm có thể được hóa lỏng và chất lên phương tiện vận chuyển khí đã tinh chế 900 và vận chuyển đến nơi sử dụng.

Sau đây, một cấu trúc của perovskit oxit kim loại được sử dụng trong thiết bị loại bỏ oxy sẽ được mô tả chi tiết hơn với tham chiếu đến FIG. 2.

FIG. 2 là một sơ đồ khái niệm để mô tả cấu trúc perovskit và sự thiếu hụt oxy theo phương án của sáng chế. Như minh họa trong FIG. 2, chất hấp phụ oxy perovskit theo sáng chế hoạt động trên nguyên tắc chọn lọc hấp phụ chỉ oxy bằng cách gây ra thiếu oxy trong mạng oxit ở nhiệt độ cao bằng cách sử dụng cấu trúc perovskit. Hơn nữa, để tạo ra sự thiếu oxy, các ion khác được pha tạp để tạo ra một dung dịch oxit rắn, được sử dụng như một chất hấp phụ oxy. Khi oxy được hấp phụ và nhiệt độ tăng lên 300 đến 600°C trong môi trường khí metan, khí metan và oxy bị cháy hoàn toàn. Phản ứng loại bỏ oxy trong khí bãi rác.

Tỷ lệ thành phần của khí bãi rác là đối tượng để loại bỏ oxy trong sáng chế sẽ được mô tả với tham chiếu đến FIG. 3.

FIG 3. là sơ đồ để so sánh các thành phần của khí bãi rác và khí tự nhiên theo phương án của sáng chế. Như minh họa trong FIG. 3, trong trường hợp khí bãi rác được so sánh, hàm lượng oxy rất cao từ 0,1 đến 2,0%. Khi khí bãi rác chứa lượng oxy lớn được sử dụng, một phần tiếp xúc của máy thiết bị bị ăn mòn, mòn cơ học và các loại tương tự gia tăng, và năng suất của thiết bị giảm. Trong một số trường hợp, nguy cơ cháy nổ tăng. Trong khí bãi rác này, khi oxy giảm xuống dưới 0,1% để làm cho nó

tương tự như khí tự nhiên, giá trị sử dụng khí bãi rác làm nhiên liệu sẽ tăng lên.

FIG. 4 là đồ thị so sánh các diện tích bề mặt riêng của $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$, là phương án của sáng chế, theo phương pháp sản xuất. Trong $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, là một phương án của sáng chế, có nhiều yếu tố xác định khả năng hấp phụ oxy, và đặc biệt, diện tích bề mặt riêng rất quan trọng.

Như một phương pháp sản xuất perovskit như $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, có phương pháp xitrat (CM) và phương pháp đốt nhiệt độ cao.

Phương pháp xitrat (citrate) là phương pháp chọn axit xitric làm chất liệu chelat hóa để chứa các ion cấu thành kim loại khác nhau có trong dung dịch sao cho perovskit có thể hình thành. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (độ tinh khiết 99% hoặc ít hơn, Aldrich, Mỹ), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (độ tinh khiết 99% trở lên, Aldrich, USA), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (độ tinh khiết 98% trở lên, Aldrich, Mỹ) và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (độ tinh khiết lớn hơn 98%, Aldrich, USA) được sử dụng làm nguyên liệu thô. Trong phương pháp xitrat, khối lượng được đo theo lượng hóa học và hòa tan trong nước cất để chuẩn bị dung dịch hỗn hợp 0,1 M và dung dịch này, axit xitric (độ tinh khiết 99,5%, SAMCHUN, Hàn Quốc) được thêm vào. Dung dịch hỗn hợp được phản ứng ở nhiệt độ 100°C trong khoảng 4 giờ trên máy khuấy từ, và sau đó một gel nâu thu được bằng cách làm bay hơi ẩm ở 80°C và mẫu dạng gel được sấy ở 110°C trong 24 giờ và được nghiền thành bột để tạo thành tiền chất. Sau khi loại bỏ độ ẩm ở 180°C , tiền chất phân hủy phức chất axit xitric trong khoảng 250 đến 450°C và duy trì phức hợp axit xitric ở 800°C trong 2 giờ để phân hủy cacbonat và sau đó, thiêu kết cacbonat đã bị phân hủy tại 1300°C trong 5 giờ để tạo thành một oxit cấu trúc perovskit.

Ngoài ra, trong phương pháp đốt nhiệt độ cao, La_2O_3 , SrCO_3 , Co_3O_4 , và Fe_2O_3 được sử dụng làm nguyên liệu thô ban đầu, và các thành phần La, Sr, Co và Fe được cân theo hệ số tỉ lệ, viên được nghiền trong 24 giờ, bột được sản xuất bằng cách sấy trong 24 giờ được thiêu kết ở 900°C trong 5 giờ dựa trên kết quả TGA để sản xuất bột perovskit cuối cùng.

Kết quả phân tích BET của bột LSCF1928 được sản xuất bằng phương pháp xitrat (CM) và phương pháp đốt nhiệt độ cao (SM) được thể hiện. Phương pháp xitrat có diện tích bề mặt riêng cao $0,65 \text{ m}^2/\text{g}$ vì không có quá trình nghiền thành bột, và do đó nó có tác dụng rất tốt khi được sử dụng như là chất hấp phụ/chất xúc tác. Tuy nhiên, bột LSCF1928 được sản xuất bằng phương pháp thiêu kết ở nhiệt độ cao có diện tích bề mặt là $6,95 \text{ m}^2/\text{g}$ mặc dù quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao và nó thích hợp để được sử dụng làm chất hấp phụ/chất xúc tác. Điều này sẽ trở nên rõ ràng hơn từ hình ảnh SEM của FIG. 5.

FIG. 5 (a) là một ảnh SEM (hình bên trái có độ phóng đại 5000 và hình bên phải có độ phóng đại 500) của LSCF1928 được sản xuất bởi phương pháp xitrat và FIG. 5 (b) là ảnh SEM (hình bên trái có độ phóng đại 5000 và hình bên phải có độ phóng đại 500) của LSCF1928 được sản xuất theo phương pháp đốt nhiệt độ cao. Như minh họa, LSCF1928 có kích thước hạt khoảng 30 đến $50 \mu\text{m}$ và hình dạng LSCF1928 không đồng nhất. Tuy nhiên, bột LSCF1928 được điều chế bằng phương pháp nung nhiệt độ cao không chỉ có kích thước hạt rất nhỏ khoảng $0,5$ đến $3 \mu\text{m}$, mà còn tất cả các hạt được phân bố đồng đều.

Trong khi đó, khi X1 có giá trị 0,7 đến 0,9 trong $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, thì khả năng hấp phụ oxy được tăng cường. Đó là, có thể thấy rằng khi thành phần Sr lớn hơn thành phần La, thì khả năng hấp phụ oxy được tăng cường. Theo đó, chất xúc tác perovskit có thể là $x = 0,9, y = 0,8$ (LSCF 1928), $x = 0,9, y = 0,5$ (LSCF 1955), hoặc $x = 0,9, y = 0,9$ (LSCF1919 hoặc $x = 0,9, y = 0,1$ (LSCF1991).

FIG. 6 là một biểu đồ cho thấy hiệu suất hấp phụ oxy theo nhiệt độ của bột LSCF được tổng hợp trong khi thay đổi các thành phần của x và y. Lượng hấp thụ trung bình từ mỗi dải nhiệt độ khi một đường cong xuyên tuyến được vạch ra bằng cách sử dụng bột LSCF1919, LSCF1955 và LSCF1991 cũng như LSCF1928 được tính toán và thể hiện trong FIG. 6. LSCF1919 cho thấy lượng hấp thụ oxy cao nhất ở 600°C và giá trị của lượng hấp thụ oxy cao nhất là $6,62 \text{ ml O}_2/\text{g}$. Từ 300°C , lượng hấp

phụ tăng khi nhiệt độ tăng, nhưng lượng hấp phụ oxy giảm lần nữa trong khoảng nhiệt độ trên 600°C . Tương tự, bột LSCF1928 là $8,08 \text{ ml O}_2/\text{g}$ ở 600°C , là cao thậm chí khi so sánh với các loại bột khác. Khi nhiệt độ tăng từ 300°C , lượng hấp phụ oxy cũng tăng, nhưng lượng hấp phụ oxy có xu hướng giảm khi nhiệt độ hơn 600°C . Hai bột có đặc tính hấp phụ cao nhất ở 600°C , nhưng phần còn lại khác nhau ở LSCF1955 và LSCF1991. Bột LSCF1955 cho thấy lượng hấp phụ oxy cao nhất ($7,17 \text{ ml O}_2/\text{g}$) ở 500°C , nhưng lượng hấp phụ oxy được duy trì ở mức định trước khi nhiệt độ tăng trên 600°C . LSCF1991 có khả năng hấp phụ oxy cao nhất ($11,37 \text{ ml O}_2/\text{g}$) so với các loại bột đã đề cập ở trên, và nhiệt độ cũng là 400°C , thấp hơn so với các loại bột khác.

Mặc dù được mô tả dưới đây, nhiệt độ phản ứng mà tại đó đối tượng của sáng chế phải chịu phản ứng cháy hoàn toàn giữa oxy và metan trong khí bãi rác là 300 đến 550°C , và do đó, bột LSCF1928 có lượng hấp phụ oxy cao nhất từ 300 đến 600°C sẽ phù hợp nhất như là chất xúc tác khử oxy.

FIG. 7 là biểu đồ cho thấy tỷ lệ chuyển đổi oxy theo nhiệt độ của bột LSCF được tổng hợp trong khi thay đổi các thành phần của x và y. Không giống như FIG. 6, sự chuyển đổi oxy được biểu thị trên trục thẳng đứng và trục ngang biểu thị bởi nhiệt độ (0 đến 600°C).

FIG. 7(a) cho thấy LSCF1919, FIG. 7(b) cho thấy LSCF1928, FIG. 7(c) cho thấy LSCF1955 và FIG. 7(d) cho thấy tỷ lệ chuyển đổi oxy của LSCF1991. Như đã thể hiện, có thể thấy rằng LSCF1928 cho thấy tỷ lệ chuyển đổi oxy đạt xấp xỉ 100% ở khoảng 450°C , trong khi (oxy bị cháy hoàn toàn), LSCF1991 không đốt cháy oxy ở 600°C .

Do đó, có thể khẳng định rằng LSCF1928 có tỷ lệ chuyển đổi oxy tối đa.

Sau đây, kết quả của thí nghiệm oxy hóa metan theo lượng bột LSCF1928 có tỷ lệ chuyển đổi oxy tối đa như mô tả ở trên sẽ được mô tả với tham chiếu từ FIGS. 8 đến 10.

FIG. 8 là biểu đồ cho thấy kết quả của thí nghiệm oxy hóa metan khi 4g $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ theo phương án của sáng chế được sử dụng và FIG. 9 là biểu đồ cho thấy kết quả của thí nghiệm oxy hóa metan khi 1g của $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$ theo phương án của sáng chế được sử dụng. Thí nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng khí mô phỏng với tỷ lệ thành phần tương tự như khí bãi rác. Đó là, FIG. 8 là đồ thị cho thấy lượng phát hiện của 4g bột LSCF1928 trong môi trường khí mô phỏng.

Như thể hiện trong FIG. 8, trong hầu như tất cả các phạm vi nhiệt độ, nitơ hầu như không thay đổi và trùng với giá trị được cung cấp. Tuy nhiên, có một sự thay đổi trong các loại khí còn lại bao gồm oxy. Oxy và metan cho thấy xu hướng giảm khi nhiệt độ tăng trên 350°C , và nó đã được xác nhận rằng tỷ lệ chuyển đổi oxy đạt 100% ở 425°C . FIG. 9 cho thấy kết quả quan sát sự thay đổi lượng khí phát hiện trong từng vùng nhiệt độ sau 1g bột LSCF1928 được lắp đầy trong môi trường khí mô phỏng. Đã được xác nhận rằng quá trình đốt cháy bắt đầu ở 400°C hoặc cao hơn trong khí mô phỏng có thành phần tương tự như của khí bãi rác và tỷ lệ chuyển đổi oxy đạt 100% ở 450°C . Có thể khẳng định rằng so với trường hợp sử dụng 4g, quá trình cháy diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều khi bột LSCF1928 phản ứng như chất xúc tác.

Trong khi đó, oxit kim loại perovskit theo sáng chế có thể có tác dụng vượt trội hơn thông qua việc tẩm. Phương pháp tẩm có thể đại khái được chia thành phương pháp hấp phụ vật lý và phương pháp liên kết hóa học. Phương pháp tẩm sử dụng hấp phụ vật lý là một phương pháp đã được áp dụng rộng rãi cho quá trình sản xuất chất xúc tác tẩm thông thường. Phương pháp tẩm được áp dụng cho việc tẩm chất xúc tác perovskit bởi vì phương pháp ngâm tẩm dễ áp dụng và kinh tế bởi một phương pháp đơn giản chuẩn bị chất xúc tác được hỗ trợ bằng cách tiếp xúc với dung dịch trong đó perovskit oxit được hòa tan, sau đó sấy khô và nung. Alumin được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp vì tính ổn định hóa học tuyệt vời của nó, độ bền cơ học cao, tính chất vật lý như điểm nóng chảy và độ cứng. Đặc biệt, alumin có độ xốp cao được sử dụng rộng rãi về mặt công nghiệp trong các chất xúc tác, chất hấp phụ và

các loại tương tự, và phạm vi các đặc tính vật lý cần thiết như thể tích lỗ rỗng, kích thước lỗ rỗng, độ phân bố lỗ rỗng và diện tích bề mặt riêng khác nhau tùy theo mục đích sử dụng. Gần đây, nhu cầu về alumin có độ xốp cao có thể tích lỗ rỗng lớn đang tăng phù hợp với các xu hướng công nghiệp khác nhau. Alumin có thể được sản xuất theo phương pháp sản xuất, chẳng hạn như alumin tinh thể như gibsit, bayerit, boehmit hoặc alumin vô định hình. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, gamma alumin (γ -Alumin) được sử dụng thay cho boehmit để tránh tạo ra các tạp chất do phản ứng của alumin và oxit kim loại sau khi nung.

Khi việc tẩm được thực hiện bằng cách sử dụng gamma alumin, chất xúc tác có diện tích bề mặt và độ bền cơ học và có độ ổn định nhiệt.

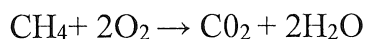
Ngoài phương pháp tẩm alumin, có một phương pháp sản xuất viên bằng phương pháp tạo chất xúc tác. Đùn, ép phun, ép đùn ống tiêm và các loại tương tự có thể dùng để sản xuất viên.

Sau đây, một phương pháp loại bỏ oxy chứa trong một hỗn hợp khí metan bằng cách sử dụng chất xúc tác khử oxy có tính chất đã mô tả ở trên sẽ được mô tả.

FIG. 10 là sơ đồ để mô tả một phương pháp loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy theo phương án của sáng chế. Như minh họa trong FIG. 10, chất xúc tác perovskit lần đầu tiên được đưa vào bể phản ứng, chứa $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (trong công thức trên, x nằm trong khoảng $0 \leq x \leq 1$, y nằm trong khoảng $0 \leq y \leq 1$, và δ nằm trong khoảng $0 \leq \delta < 2$) được đưa vào bể phản ứng (S1). Ở đây, bể phản ứng có thể là bể phản ứng trong thiết bị loại bỏ oxy được minh họa trong FIG. 1. Sau đó, bể phản ứng được gia nhiệt (S3). Đó là, như đã mô tả ở trên, khi chất xúc tác perovskit giữ được oxy trong hỗn hợp khí metan và được gia nhiệt đến 300 đến 450°C, và kết quả là phản ứng oxy hóa hoàn toàn của metan và oxy trong chất xúc tác xảy ra. Nghĩa là, khi khí metan được đưa vào bể phản ứng trong khi bể phản ứng được gia nhiệt, metan trong hỗn hợp khí metan được đốt cháy hoàn toàn bằng oxy giữ trong chất xúc tác perovskit, oxy trong hỗn hợp khí metan được loại bỏ (S5). Nghĩa là, oxy

được loại bỏ bằng phản ứng được trình bày trong [Công thức 1] bên dưới.

[Công thức 1]



Đó là, 2 mol oxy được loại bỏ bằng cách sử dụng 1 mol metan. Như mô tả ở trên với tham chiếu đến FIG. 2, hỗn hợp khí metan chứa ít hơn 2% oxy và chứa ít nhất 35% metan. Do phản ứng được biểu diễn bằng công thức trên được tạo ra trong chất xúc tác perovskit trong hỗn hợp khí metan đó, một lượng vết oxy có thể được loại bỏ mà không ảnh hưởng đáng kể đến tỷ lệ thành phần metan để loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan thành tỷ lệ thành phần oxy trong khí tự nhiên. Nói cách khác, trong trường hợp sử dụng chất xúc tác khử oxy dạng perovskit theo sáng chế, có thể tạo điều kiện cho phản ứng cháy hoàn toàn của khí metan và oxy ở nhiệt độ trung bình thấp từ 300 đến 600°C và giảm rủi ro tai nạn công nghiệp do oxy trong quá trình vận hành thiết bị làm sạch khí bãi rác bằng cách nhanh chóng loại bỏ chỉ oxy trong hỗn hợp khí metan chứa một lượng vết oxy như khí bãi rác.

Phương pháp loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy, chất xúc tác khử oxy dạng-perovskit được sử dụng, và thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ này cho việc chuyển đổi trực tiếp metan trong khí bãi rác không bị giới hạn qua các thiết lập và phương pháp của các phương án, nhưng một số hoặc tất cả các phương án có thể được kết hợp và thiết lập để các sửa đổi khác nhau của các phương án có thể được thực hiện.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan sử dụng chất xúc tác khử oxy, phương pháp bao gồm:

cung cấp chất xúc tác perovskit chứa $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (trong công thức, x nằm trong khoảng $0,7 \leq x \leq 0,9$, y nằm trong khoảng $0 \leq y \leq 1$, và δ nằm trong khoảng $0 \leq \delta < 2$) trong bể phản ứng;

gia nhiệt bể phản ứng;

thu oxy trong hỗn hợp khí metan khi hỗn hợp khí metan được nạp vào bình phản ứng trong trạng thái bình phản ứng đang được gia nhiệt, hỗn hợp khí metan này chứa 0,1 - 2,0% oxy và 35% đến 60% metan; và

loại bỏ oxy trong hỗn hợp khí metan trong khi thu oxy trong hỗn hợp khí metan khi đốt cháy hoàn toàn oxy thu được bởi chất xúc tác perovskit trong bể phản ứng và khí metan trong hỗn hợp khí metan được thực hiện trong xúc tác perovskit sao cho hàm lượng oxy là 0,1% hoặc ít hơn.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác perovskit gồm một trong các dạng: dạng bột, dạng viên và dạng hạt.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác perovskit được điều chế bằng cách đưa γ -alumin tiếp xúc với dung dịch hòa tan với $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ và sau đó sấy khô và nung hỗn hợp.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó việc gia nhiệt bình phản ứng bao gồm gia nhiệt chất xúc tác perovskit từ 300 đến 600°C.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác perovskit được điều chế bằng một trong các phương pháp đốt nhiệt độ cao, phương pháp axit xitric và phương pháp trùng hợp phức hợp.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong công thức, $x = 0,9$ và $y = 0,8$.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong công thức, $x = 0,9$ và $y = 0,5$.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong công thức, $x = 0,9$ và $y = 0,9$.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong công thức, $x = 0,9$ và $y = 0,1$.
10. Thiết bị làm sạch khí bãi rác sử dụng công nghệ để chuyển đổi trực tiếp khí metan trong khí bãi rác, thiết bị làm sạch khí bãi rác bao gồm:

thiết bị thu gom khí bãi rác được lắp đặt tại bãi rác để thu gom khí bãi rác chứa 0,1 đến 2% oxy và 35% đến 60% khí metan;

thiết bị loại bỏ amoniac và hydro sulfua để loại bỏ amoniac và hydro sulfua từ khí bãi rác thu được;

thiết bị loại bỏ độ ẩm và bụi để loại bỏ độ ẩm và bụi nhỏ từ khí bãi rác được làm sạch lần đầu tiên, mà được làm sạch lần đầu tiên bằng thiết bị loại bỏ amoniac và hydro sulfua;

thiết bị loại bỏ hấp phụ trên không để loại bỏ siloxan khỏi khí bãi rác được làm sạch lần thứ hai, mà được làm sạch lần thứ hai bằng thiết bị loại bỏ độ ẩm và bụi;

thiết bị loại bỏ oxy bằng việc loại bỏ oxy từ khí bãi rác được làm sạch lần thứ ba, mà được làm sạch lần thứ ba bằng thiết bị loại bỏ hấp phụ trên không, sử dụng chất xúc tác perovskit có chứa $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (trong công thức, x nằm trong khoảng $0,7 \leq x \leq 0,9$, y nằm trong khoảng $0 \leq y \leq 1$, và δ nằm trong khoảng $0 \leq \delta < 2$) trong bề phản ứng;

thiết bị loại bỏ nitơ để loại bỏ nitơ từ khí bãi rác được làm sạch lần thứ tư mà được làm sạch lần thứ tư bởi thiết bị loại bỏ oxy; và

bể chứa để lưu trữ khí bãi rác được làm sạch lần thứ năm mà được làm sạch lần thứ năm bằng thiết bị loại bỏ nitơ,

trong đó thiết bị loại bỏ oxy loại bỏ oxy từ khí bãi rác được làm sạch lần thứ ba khi phản ứng đốt cháy hoàn toàn khí metan và oxy trong khí bãi rác được làm sạch lần

thứ ba được thực hiện bằng cách đun nóng chất xúc tác perovskit ở 300 đến 600°C sao cho hàm lượng oxy là 0,1% hoặc ít hơn.

11. Thiết bị làm sạch khí bãi rác theo điểm 10, trong đó trong công thức, $x = 0,9$ và $y = 0,8$.

Hình vẽ

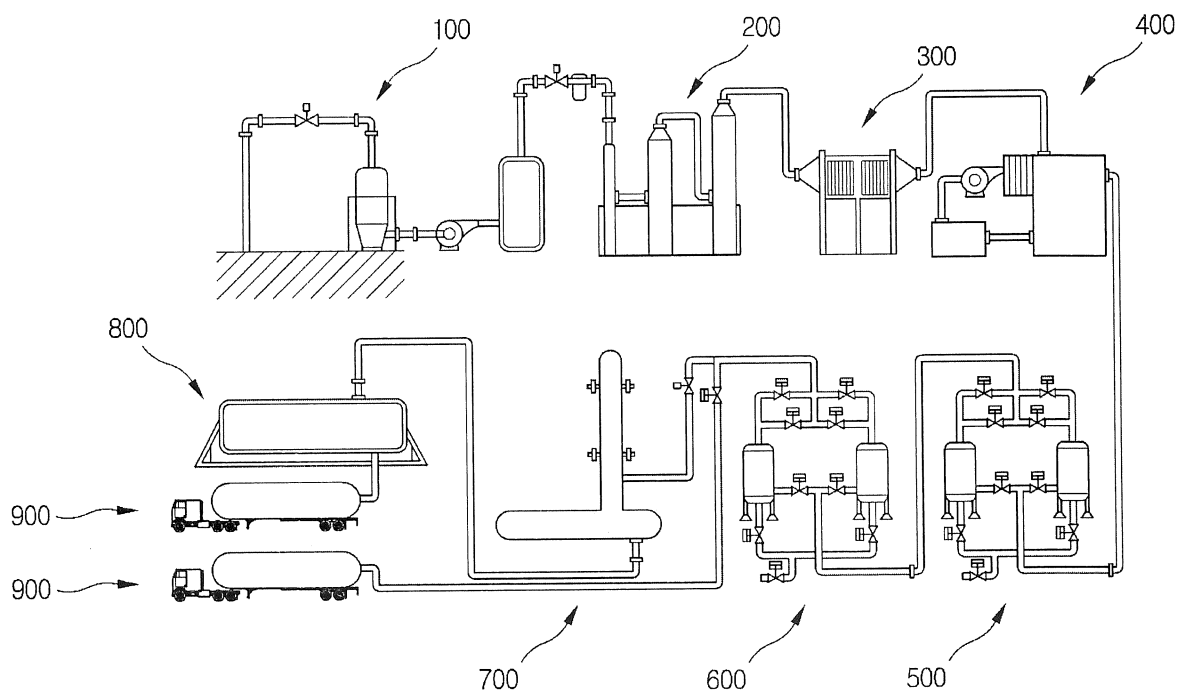


FIG. 1

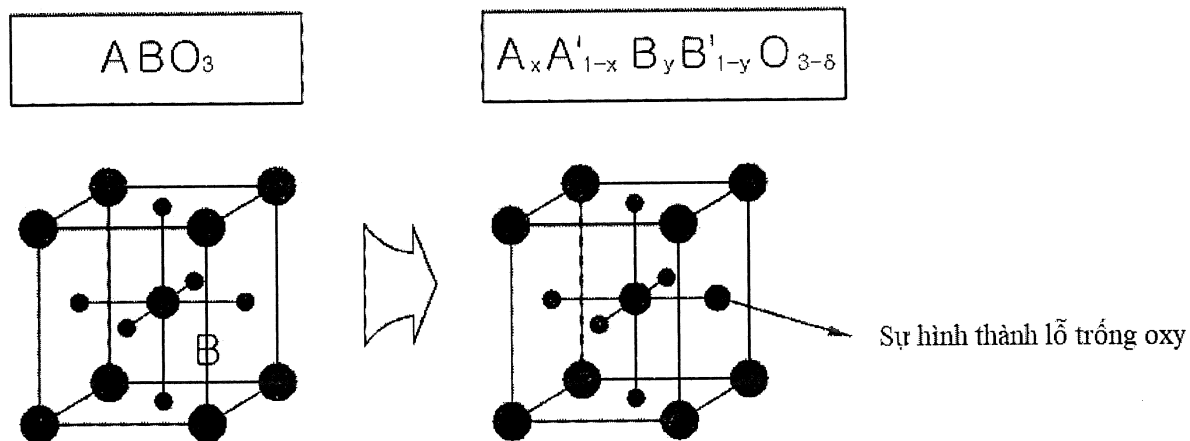


FIG. 2

Thành phần	Khí bãi rác	Khí thiên nhiên
Metan	35~60%	87~95%
Cacbon đioxit	30~50%	0,1~1%
Nitơ	2~10%	1~6%
Oxy	0,1~2%	0~0,1%
Amoniac	0,1~1%	N/A
Hydro	< 0,2%	0~0,1%
Hydro sulfua	<0,2%	<0,2%
Các siloxan	<0,1%	N/A

FIG. 3

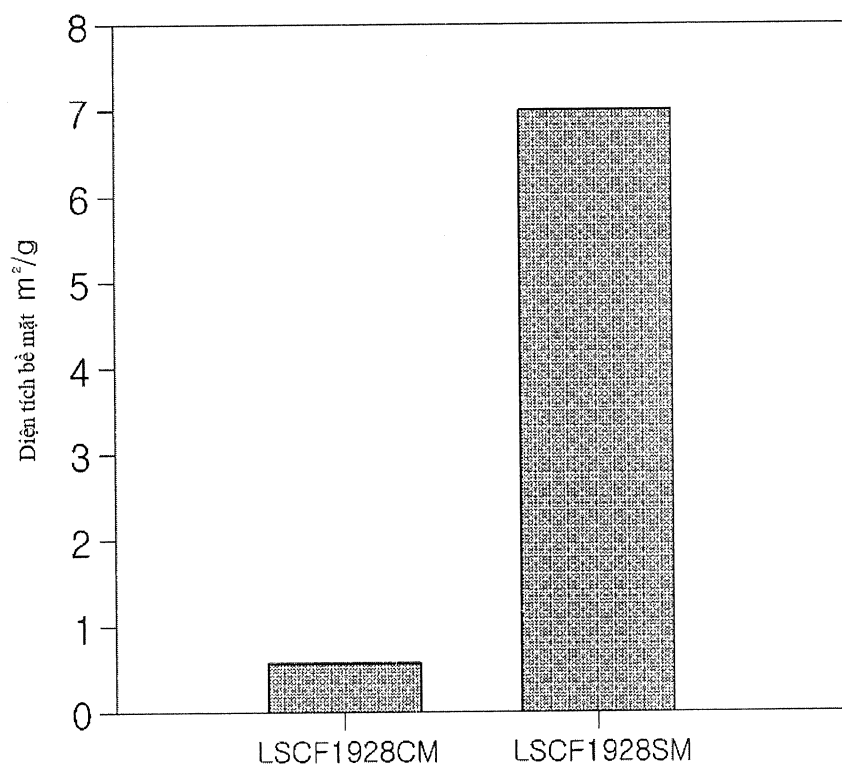
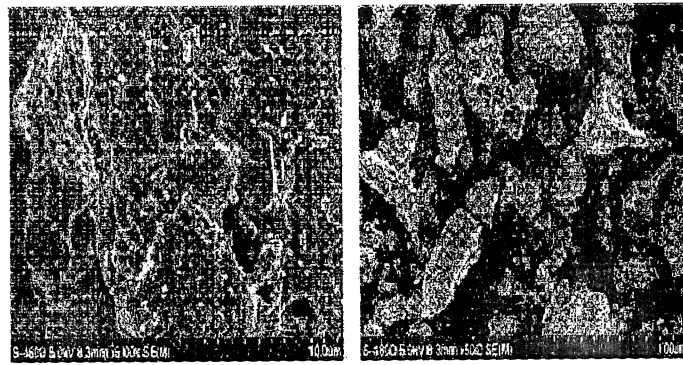
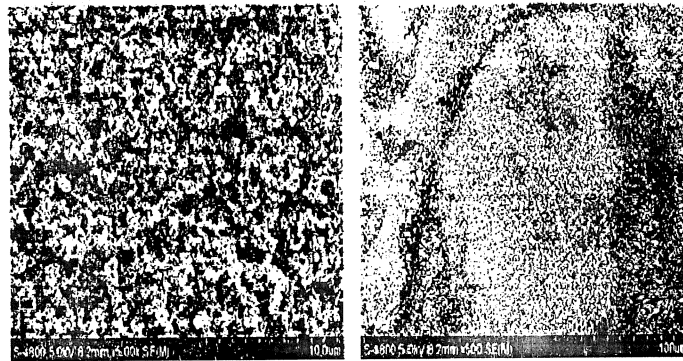


FIG. 4



(a)



(b)

FIG. 5

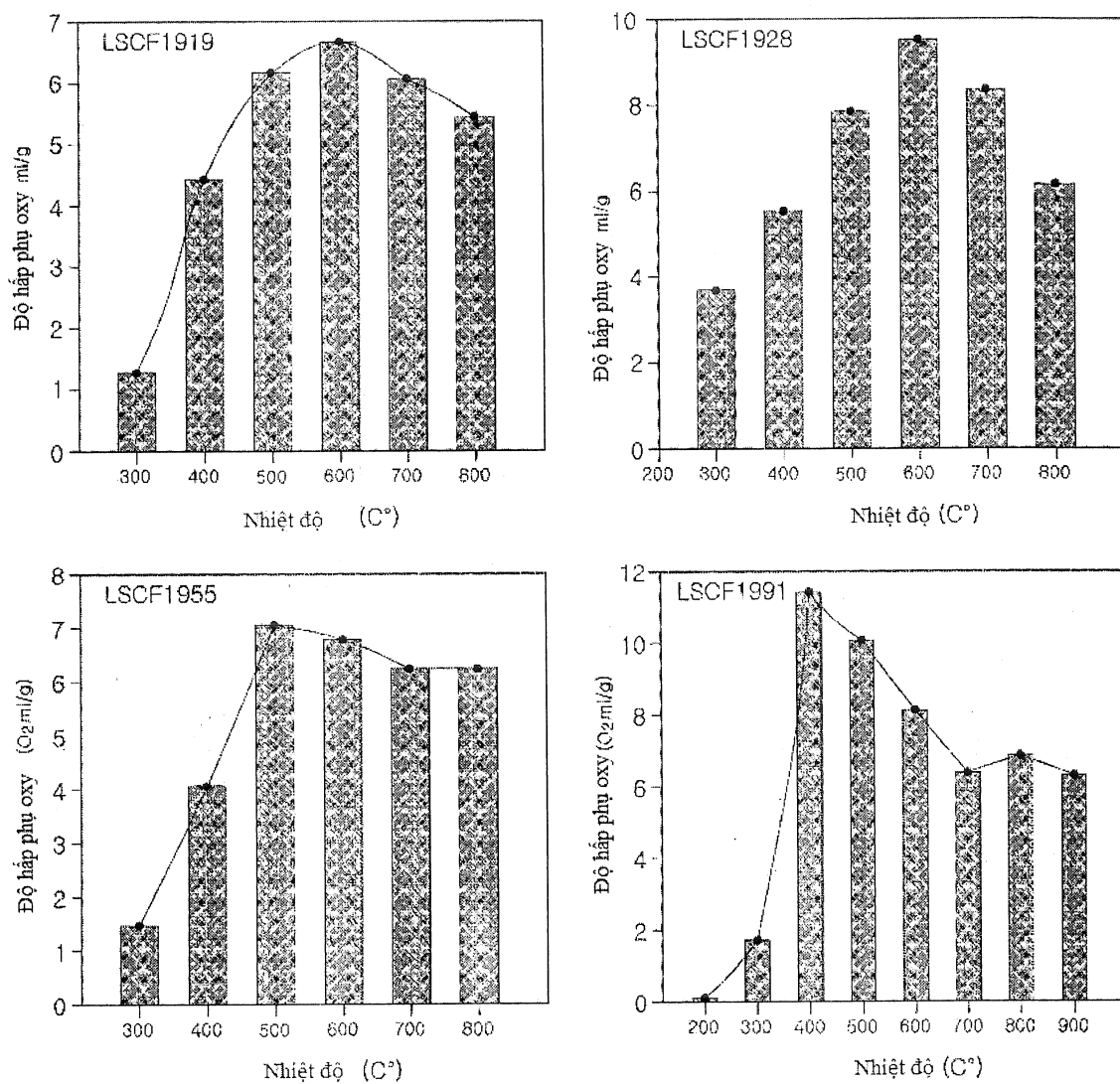


FIG. 6

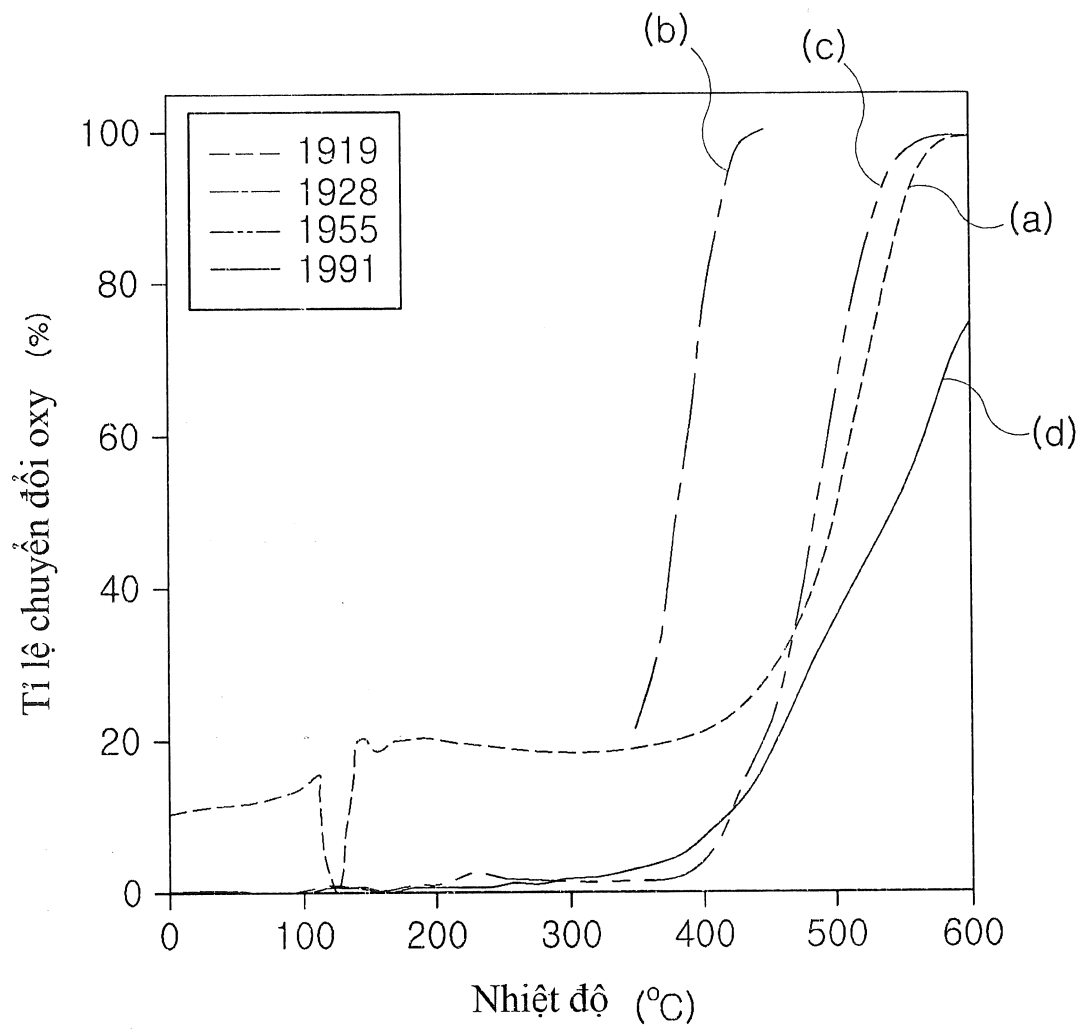


FIG. 7

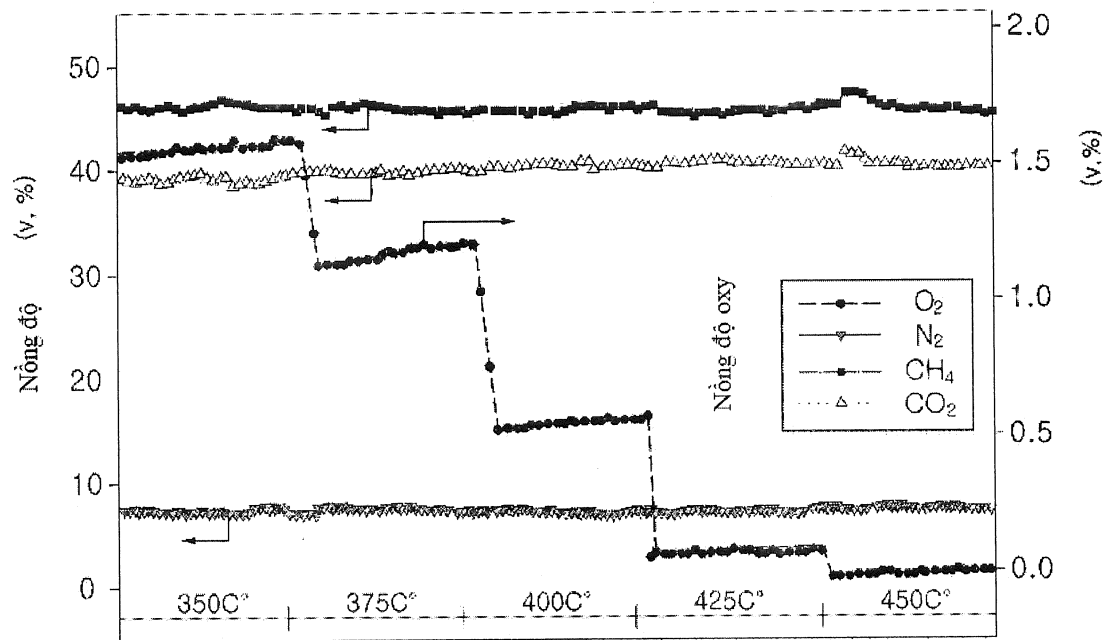


FIG. 8

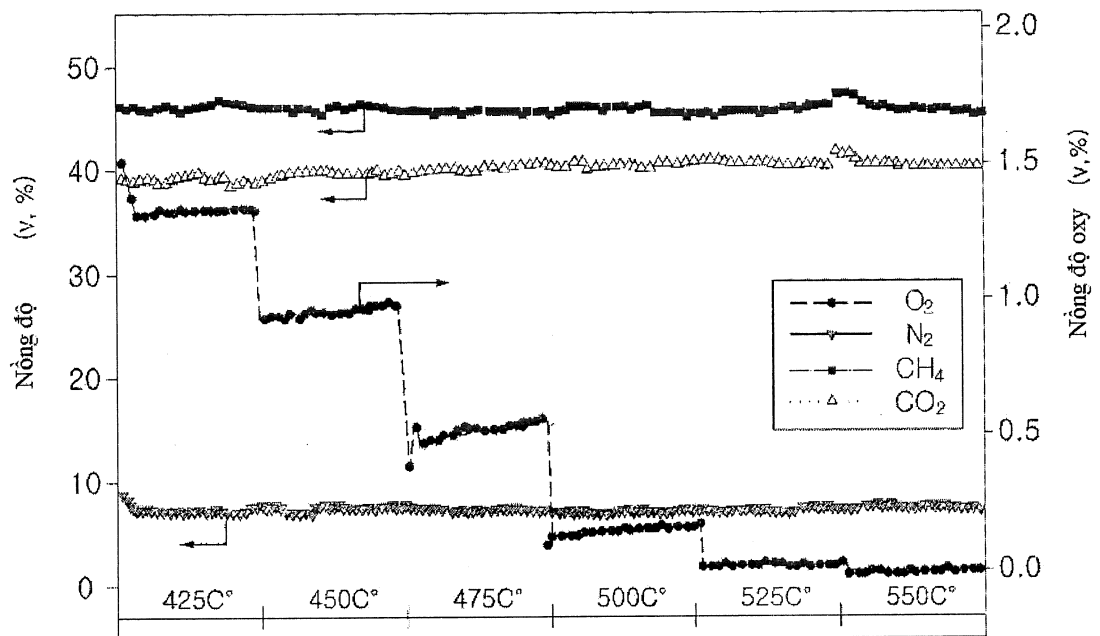


FIG. 9

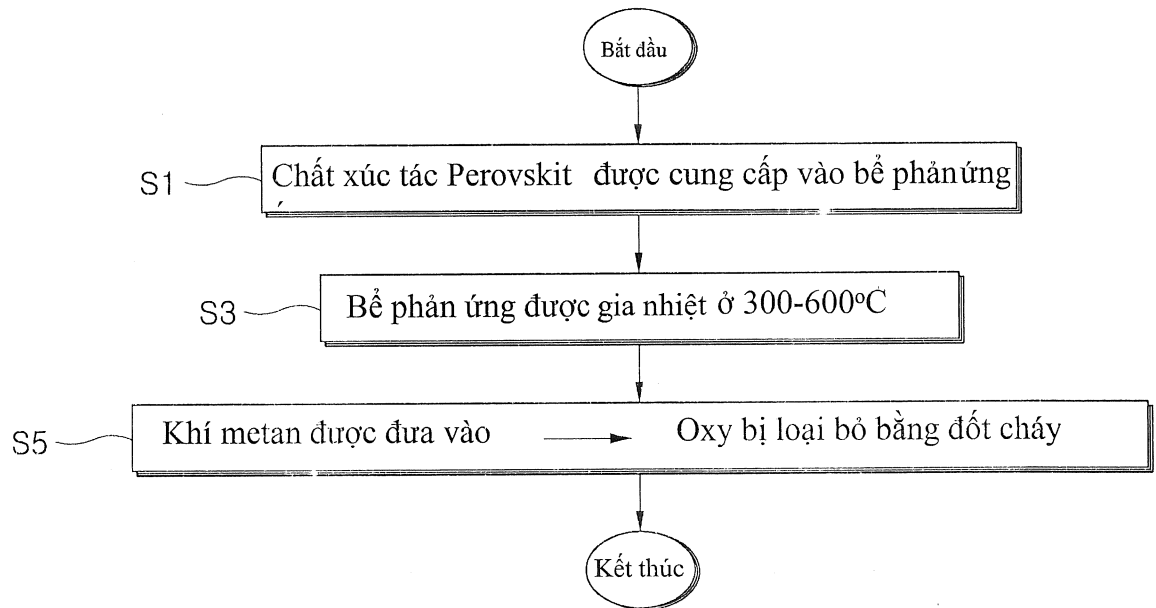


FIG. 10