



(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)



1-0033302

(51)⁷ B01J 23/70; D01F 9/127; B01J 23/745

(13) B

(21) 1-2018-01167

(22) 26/08/2016

(86) PCT/AU2016/000298 26/08/2016

(87) WO 2017/031529 02/03/2017

(30) 2015903458 26/08/2015 AU

(45) 25/09/2022 414

(43) 27/08/2018 365A

(73) HAZER GROUP LIMITED (AU)

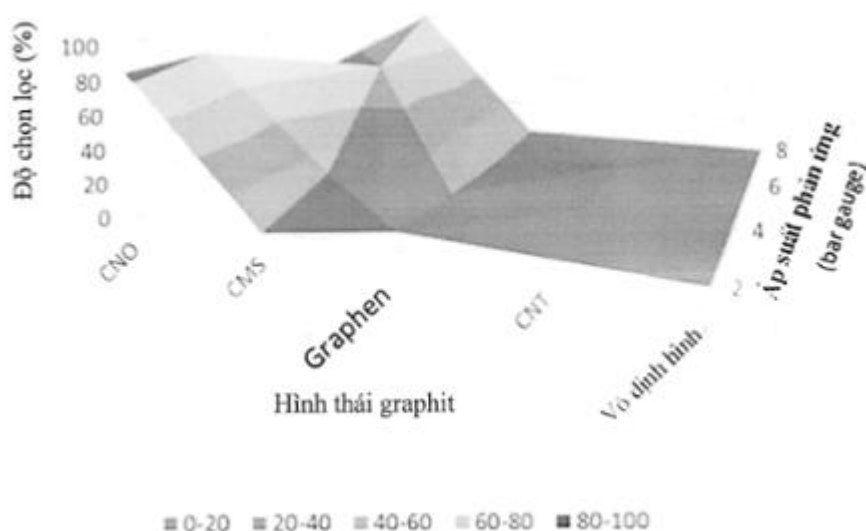
Level 9, 99 St Georges Terrace, Perth, Western Australia 6000, Australia.

(72) CORNEJO, Andrew (AU); Haibo Lu (AU); Hui Tong Chua (AU).

(74) Công ty TNHH Quốc tế D&N (D&N INTERNATIONAL CO.,LTD.)

(54) QUY TRÌNH KIỂM SOÁT HÌNH THÁI CỦA GRAPHIT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình kiểm soát hình thái của graphit trong quy trình sản xuất graphit, quy trình này bao gồm bước: cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocarbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocarbon này thành hydro và cacbon; trong đó nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 100 bar(g), và trong đó cả nhiệt độ và áp suất đều được thiết lập trong các khoảng giá trị định trước để tổng hợp theo cách chọn lọc vật liệu graphit có hình thái mong muốn.



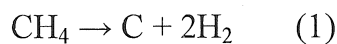
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình kiểm soát hình thái của graphit trong quy trình sản xuất graphit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cacbon rắn, hoặc cụ thể hơn là graphit, được xem là vật liệu quan trọng trong thị trường công nghệ xanh mới nổi. Vật liệu này được chỉ ra là hữu ích trong việc dự trữ năng lượng, các phương tiện chạy bằng điện, thiết bị quang điện và thiết bị điện hiện đại. Vì các hình thái khác nhau của graphit có các tính chất khác nhau, nên các ứng dụng thương mại của graphit cũng phụ thuộc nhiều vào hình thái.

Khí tự nhiên có thể được cracking có xúc tác thành cacbon rắn và khí hydro theo phương trình (1).



$$\Delta H_{\text{cracking}, 298\text{K}} = 74,81 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{\text{cracking}, 298\text{K}} = 50,72 \text{ kJ/mol}$$

Trong quy trình này, vật liệu cacbon rắn lắng đọng lên bề mặt của chất xúc tác và khí hydro bay lên. Có rất nhiều chất xúc tác đã được biết cho quy trình này, bao gồm các kim loại quý, các kim loại chuyển tiếp và các chất xúc tác trên cơ sở cacbon.

Mặc dù quy trình trên đây là đã biết, nhưng nó chưa được khai thác thương mại vì nhiều lý do kinh tế, chủ yếu liên quan đến chi phí cho chất xúc tác cơ bản, cả trong việc cung cấp ban đầu, cũng như các chi phí để tái sử dụng và tái tạo chất xúc tác này. Một chất xúc tác cụ thể được sử dụng cũng tác động mạnh đến hình thái của cacbon rắn được tạo ra, trong khi lại có rất ít cách thức để kiểm soát.

Có nhu cầu đáng kể về các quy trình mới và được cải tiến và các chất xúc tác để chuyển hóa nhờ chất xúc tác các hydrocacbon thành hydro và cacbon rắn mà bền và có giá trị thương mại, trong khi vẫn cho phép kiểm soát hình thái của cacbon được tạo ra.

Phần bản luận trên đây về tình trạng kỹ thuật của sáng chế chỉ nhằm tạo thuận lợi cho việc hiểu rõ sáng chế này. Cần phải hiểu rõ rằng phần bản luận này không phải là sự công nhận hoặc thừa nhận rằng tài liệu bất kỳ trong số các tài liệu đã đề cập là một phần của kiến thức chung phổ biến ở Úc vào ngày ưu tiên của đơn này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình kiểm soát hình thái của graphit trong quy trình sản xuất graphit, quy trình này bao gồm bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon, ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon;

trong đó nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 100 bar(g), và trong đó cả nhiệt độ và áp suất đều được thiết lập trong các khoảng giá trị định trước để tổng hợp theo cách chọn lọc vật liệu graphit có hình thái mong muốn.

Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “tổng hợp theo cách chọn lọc” sẽ được hiểu là đề cập đến việc tổng hợp ưu tiên một hình thái so với các hình thái còn lại. Mặc dù quy trình theo sáng chế thường sẽ sản xuất ra hỗn hợp của các hình thái, tác giả sáng chế đã xác định được là việc lựa chọn nhiệt độ và áp suất của quy trình có tác động lên hình thái của graphit được sản xuất như vậy.

Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, sẽ được hiểu rõ là quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện ở nhiều hơn một nhiệt độ và/hoặc áp suất trong khoảng xác định. Ví dụ, nếu khoảng nhiệt độ từ 600°C đến 800°C được đề xuất, bước cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ban đầu có thể được thực hiện ở 600°C, với nhiệt độ này được tăng dần đến 800°C trong quá trình chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon. Tương tự, nếu khoảng áp suất từ 0 bar(g) đến 8 bar(g) được đề xuất, bước cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ban đầu có thể được thực hiện ở 0 bar(g), với áp suất này được tăng dần đến 8 bar(g) trong quá trình chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon.

Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “độ chọn lọc” dùng để chỉ tỉ lệ phần trăm vật liệu graphit có hình thái mong muốn được tạo ra.

Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “bar(g)” dùng để chỉ áp suất dư. Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình, áp suất dư dùng để chỉ áp suất tính theo bar vượt quá áp suất xung quanh.

Như được sử dụng trong phần mô tả này, thuật ngữ “các khoảng giá trị định trước” dùng để chỉ khoảng áp suất và nhiệt độ cụ thể mà có thể được chọn bởi người có hiểu biết trung bình để tổng hợp theo cách chọn lọc vật liệu graphit có hình thái mong muốn. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ có thể chọn được nhiệt độ hoặc các nhiệt độ và áp suất hoặc các áp suất thích hợp nằm trong các khoảng này để tổng hợp theo cách chọn lọc vật liệu graphit mong muốn.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại là chất xúc tác chứa kim loại tổng hợp. Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “tổng hợp” sẽ được hiểu là ám chỉ rằng vật liệu này đã được tổng hợp bằng các kỹ thuật hóa học. Các chất xúc tác chứa kim loại tổng hợp thường có độ tinh khiết cao.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại tổng hợp là vật liệu chứa oxit sắt tổng hợp. Theo một dạng của sáng chế, oxit sắt là chất xúc tác chứa kim loại tổng hợp là Fe_2O_3 hoặc Fe_3O_4 .

Theo một dạng khác của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại này không phải dạng tổng hợp. Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “không phải dạng tổng hợp” sẽ được hiểu là ám chỉ rằng vật liệu này không được tổng hợp bằng các kỹ thuật hóa học. Mặc dù thuật ngữ “không phải dạng tổng hợp” bao gồm các vật liệu xuất hiện tự nhiên, không nên được hiểu là nó loại trừ các vật liệu đã trải qua quá trình làm giàu vật lý như nghiền và sàng lọc hoặc phân loại.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại là vật liệu chứa oxit sắt không phải dạng tổng hợp. Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại là quặng chứa oxit sắt không phải dạng tổng hợp. Theo một dạng của sáng chế, quặng chứa oxit sắt không phải dạng tổng hợp là quặng sắt. Quặng sắt này có thể là quặng sắt hematit hoặc quặng sắt goetit.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại có thể trải qua bước xử lý sơ bộ để làm tăng tác dụng xúc tác của nó. Các bước xử lý sơ bộ bao gồm khử trước ở nhiệt độ cao. Thuận lợi là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra là nhiệt độ tăng dần theo sáng chế có thể không cần bước xử lý sơ bộ này.

Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, vật liệu graphit có thể tồn tại ở nhiều dạng, chẳng hạn như:

các sợi graphit, là cấu trúc cacbon dạng sợi thường dài từ 100 nm đến 100 micron, các ống nano cacbon (carbon nano-tube - CNT), là các cấu trúc nano hình trụ chứa một hoặc nhiều tấm graphit được sắp xếp đồng tâm hoặc vuông góc với trục trung tâm cũng nằm trong phạm vi của các sợi graphit;

nano carbon dạng củ hành (carbon nano-onion: CNO), là các cấu trúc gồm nhiều tấm graphit hình cầu được xếp từng lớp đồng tâm từ lõi trung tâm, mà thường là hạt xúc tác hoặc rỗng. Các cấu trúc cacbon này thường có đường kính nằm trong khoảng 50 đến 500nm;

vi cầu cacbon (carbon micro-sphere: CMS), là các cấu trúc graphit hình cầu rỗng thường có kích thước lớn hơn 500nm. Chúng có dạng hình cầu và có thể tương tự chuỗi. Dạng hình thái graphit tổng hợp này là mới, chỉ được tìm thấy trong tự nhiên, xuất hiện ở các thiên thạch; và

graphen, là các tấm graphit một lớp hoặc tấm graphit có một hàng lớp.

Theo dạng được ưu tiên theo sáng chế, hình thái mong muốn được chọn từ nhóm bao gồm các sợi graphit, nano carbon dạng củ hành (CNO), vi vỏ cacbon (carbon micro-shells - CMS) và graphen. Ưu tiên hơn là các sợi graphit chứa hỗn hợp của các ống nano cacbon (CNT) và các sợi graphit khác.

Theo một dạng của sáng chế, các CNO được tổng hợp theo cách chọn lọc trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon, ở nhiệt độ tăng dần, để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 8 bar(g).

Theo một dạng của sáng chế, nhiệt độ này là từ 800°C đến 900°C và áp suất là từ 2 bar(g) đến 4 bar(g). Theo một dạng khác của sáng chế, nhiệt độ này là 800°C và áp suất này là 2 bar(g). Theo một dạng khác của sáng chế, nhiệt độ này là 850°C và áp suất này là 2 bar(g). Theo một dạng khác của sáng chế, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 2 bar(g). Theo một dạng khác của sáng chế, nhiệt độ này là 750°C và áp suất này là 8

bar(g). Theo một dạng khác của sáng chế, nhiệt độ này là 800°C và áp suất này là 8 bar(g).

Tốt hơn, nếu chất xúc tác chứa kim loại là oxit sắt hematit hoặc oxit sắt goetit.

Theo một dạng của sáng chế, CNO chiếm ít nhất là 60% vật liệu graphit. Tốt hơn, nếu CNO chiếm ít nhất là khoảng 70%, ít nhất là khoảng 80%, hoặc ít nhất là khoảng 90% vật liệu graphit.

Theo một dạng của sáng chế, các sợi graphit được tổng hợp theo cách chọn lọc trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ từ 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng 0 bar(g) đến 8 bar(g) và chất xúc tác chứa kim loại là oxit sắt goetit.

Tốt hơn, nếu nhiệt độ này là từ 750°C đến 850°C và áp suất này là từ 0 bar(g) đến 4 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu nhiệt độ này là 800°C và áp suất này là 0 bar(g).

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại này là quặng sắt.

Theo một dạng của sáng chế, quặng sắt này là quặng goetit.

Theo một dạng của sáng chế, sợi graphit chiếm ít nhất là 50% vật liệu graphit. Tốt hơn, nếu các sợi graphit chiếm ít nhất là khoảng 70%, ít nhất là khoảng 80%, hoặc ít nhất là khoảng 90% vật liệu graphit.

Theo một dạng của sáng chế, CMS được tổng hợp theo cách chọn lọc trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ từ 800°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 4 bar(g) đến 9 bar(g).

Tốt hơn, nếu nhiệt độ này là từ 850°C đến 900°C và áp suất này là từ 6 bar(g) đến 8 bar(g). Theo một dạng khác của sáng chế, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 8

bar(g). Theo một dạng khác nữa của sáng chế, nhiệt độ này là 850°C và áp suất này là 6 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 6 bar(g). Theo một dạng khác nữa của sáng chế, nhiệt độ này là 850°C và áp suất này là 7 bar(g). Theo một dạng khác nữa của sáng chế, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 7 bar(g). Theo một dạng khác nữa của sáng chế, nhiệt độ này là 850°C và áp suất này là 8 bar(g). Theo một dạng khác nữa của sáng chế, nhiệt độ này là 900 °C và áp suất này là 4 bar(g). Theo một dạng khác nữa của sáng chế, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 8 bar(g).

Theo một dạng của sáng chế, CMS chiếm ít nhất là 60% vật liệu graphit. Tốt hơn, nếu CMS ít nhất là khoảng 70%, ít nhất là khoảng 80%, hoặc ít nhất là khoảng 90% vật liệu graphit.

Theo một dạng của sáng chế, graphen được tổng hợp theo cách chọn lọc trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ từ 600°C đến 750°C và áp suất là từ 0 bar(g) đến 1 bar(g).

Tốt hơn, nếu nhiệt độ này là từ 600°C đến 700°C và áp suất này là 0 bar(g). Tốt hơn nữa là, nhiệt độ này là 650°C và áp suất này là 0 bar(g).

Theo một dạng của sáng chế, graphen chiếm ít nhất là 60% vật liệu graphit. Tốt hơn, nếu graphen chiếm ít nhất là khoảng 70%, ít nhất là khoảng 80%, hoặc ít nhất là khoảng 90% vật liệu graphit.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp các CNO, quy trình này bao gồm:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

trong đó nhiệt độ này từ 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 8 bar(g).

Theo một phương án, nhiệt độ này từ 800°C đến 900°C và áp suất này từ 2 bar(g) đến 4 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 800°C và áp suất này là 2 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 850°C và áp suất này là 2 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 2 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 750°C và áp suất này là 8 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 800°C và áp suất này là 8 bar(g).

Tốt hơn, nếu chất xúc tác chứa kim loại là Fe_2O_3 hoặc quặng sắt hematit. Tốt hơn nữa, nếu chất xúc tác chứa kim loại là Fe_2O_3 .

Theo một khía cạnh nữa, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp các sợi graphit, quy trình này bao gồm:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocarbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocarbon này thành hydro và cacbon,

trong đó nhiệt độ này từ 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng 0 bar(g) đến 8 bar(g) và chất xúc tác chứa kim loại là Fe_3O_4 hoặc quặng sắt goetit.

Tốt hơn, nếu, nhiệt độ này từ 750°C đến 850°C và áp suất này từ 0 bar(g) đến 4 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu nhiệt độ này là 800°C và áp suất này là 0 bar(g).

Tốt hơn, nếu chất xúc tác chứa kim loại là quặng sắt goetit.

Theo một khía cạnh nữa, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp theo cách chọn lọc CMS, quy trình này bao gồm:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocarbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocarbon này thành hydro và cacbon,

trong đó nhiệt độ này từ 800°C đến 900°C và áp suất này nằm trong khoảng từ 4 bar(g) đến 9 bar(g).

Tốt hơn, nếu nhiệt độ này từ 850°C đến 900°C và áp suất này từ 6 bar(g) đến 8 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 8 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu nhiệt độ này là 850°C và áp suất này là 6 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 6 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 850°C và áp suất

này là 7 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 7 bar(g). Theo một phương án, nhiệt độ này là 850°C và áp suất này là 8 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 4 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu, nhiệt độ này là 900°C và áp suất này là 8 bar(g).

Tốt hơn, nếu chất xúc tác chứa kim loại là Fe_2O_3 hoặc quặng sắt hematit. Tốt hơn nữa, nếu, chất xúc tác chứa kim loại là Fe_2O_3 .

Theo một khía cạnh nữa, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp graphen, quy trình này bao gồm:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

trong đó nhiệt độ này từ 600°C đến 750°C và áp suất này từ 0 bar(g) đến 1 bar(g).

Tốt hơn, nếu, nhiệt độ này từ 600°C đến 700°C và áp suất này là 0 bar(g). Tốt hơn nữa, nếu nhiệt độ này là 650°C và áp suất này là 0 bar(g).

Tốt hơn, nếu chất xúc tác chứa kim loại là Fe_2O_3 hoặc quặng sắt hematit. Tốt hơn nữa, nếu chất xúc tác chứa kim loại là Fe_2O_3 .

Sáng chế đề xuất quy trình kiểm soát hình thái của graphit trong quy trình sản xuất graphit, quy trình này bao gồm:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon;

trong đó nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 100 bar(g), và trong đó cả nhiệt độ và áp suất đều được thiết lập trong các khoảng giá trị định trước để tổng hợp theo cách chọn lọc vật liệu graphit có hình thái mong muốn, trong đó:

CNO được tổng hợp theo cách chọn lọc trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ từ 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 8 bar(g);

các sợi graphit được tổng hợp theo cách chọn lọc, trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ từ 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 8 bar(g) và chất xúc tác chứa kim loại là oxit sắt goetit;

CMS được tổng hợp theo cách chọn lọc, trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ từ 800°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 4 bar(g) đến 9 bar(g);

graphen được tổng hợp theo cách chọn lọc, trong đó bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ từ 600°C đến 750°C và áp suất là từ 0 bar(g) đến 1 bar(g).

Theo một dạng của sáng chế, khoảng áp suất được chọn từ bất kỳ một trong số khoảng từ 1 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); khoảng từ 2 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); khoảng từ 3 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); khoảng từ 4 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); khoảng từ 5 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); khoảng từ 6 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); khoảng từ 7 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); khoảng từ 8 bar(g) đến khoảng 10 bar(g); và khoảng từ 9 bar(g) đến khoảng 10 bar(g). Theo một dạng khác của sáng chế, khoảng áp suất này được chọn từ bất kỳ một trong số ít nhất là khoảng 0 bar(g); khoảng 1 bar(g); khoảng 2 bar(g); khoảng 3 bar(g); khoảng 4 bar(g); khoảng 5 bar(g); khoảng 6 bar(g); khoảng 7 bar(g); khoảng 8 bar(g); khoảng 9 bar(g); và ít nhất là khoảng 10 bar(g). Theo

một dạng khác của sáng chế, khoảng áp suất này là lớn hơn khoảng 10 bar (g) và nhỏ hơn khoảng 100 bar (g).

Theo một dạng của sáng chế, nhiệt độ này được chọn từ bất kỳ một trong số từ 650°C đến 1000°C; 700°C đến 1000°C; 750°C đến 1000°C; 800°C đến 1000°C; 850°C đến 1000°C; 900°C đến 1000°C; và 950°C đến 1000°C. Theo một dạng nữa của sáng chế, nhiệt độ này được chọn từ bất kỳ một trong khoảng từ 650°C đến 900°C; 700°C đến 900°C; và 800°C đến 900°C. Theo một dạng nữa của sáng chế, nhiệt độ này được chọn từ bất kỳ một trong khoảng từ 650°C đến 750°C; 750°C đến 850°C; và từ 850°C đến 900°C. Theo một dạng nữa của sáng chế, nhiệt độ này được chọn từ bất kỳ một trong số 600°C; 650°C; 700°C; 750°C; 800°C; 850°C; 900°C; 950°C; và 1000°C.

Quy trình theo sáng chế tổng hợp theo cách chọn lọc vật liệu graphit có hình thái mong muốn. Tác giả sáng chế hiểu là độ chọn lọc của quy trình này đối với vật liệu graphit mong muốn có thể đạt được bằng cách thay đổi khoảng giá trị định trước của áp suất và nhiệt độ và chất xúc tác chứa kim loại cụ thể được sử dụng. Theo một dạng của sáng chế, độ chọn lọc của vật liệu graphit có hình thái mong muốn ít nhất là 40%. Tốt hơn, nếu độ chọn lọc ít nhất là 45%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 50%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 55%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 60%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 65%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 70%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 75%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 80%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 85%. Tốt hơn nữa, nếu độ chọn lọc ít nhất là 90%.

Theo một dạng được ưu tiên của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại là chất xúc tác oxit kim loại. Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, oxit kim loại là hợp chất chứa kim loại mà chứa anion oxy. Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại là chất xúc tác oxit sắt. Tốt hơn, nếu chất xúc tác oxit sắt này được chọn từ Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại không phải dạng tổng hợp. Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, thuật ngữ "không phải dạng tổng hợp" sẽ được hiểu là ám chỉ vật liệu không được tổng hợp bằng các kỹ thuật hóa học. Mặc dù thuật ngữ "không phải dạng tổng hợp" bao gồm các vật liệu tự nhiên, nó không nên được hiểu là loại trừ các vật liệu đã trải qua quá trình làm giàu như nghiền và sàng lọc hoặc phân loại.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại là vật liệu chứa oxit sắt không phải dạng tổng hợp. Tốt hơn, nếu chất xúc tác chứa kim loại là quặng chứa oxit sắt không phải dạng tổng hợp. Theo một dạng được ưu tiên của sáng chế, quặng chứa oxit sắt không phải dạng tổng hợp là quặng sắt. Theo một dạng, quặng sắt này là một trong số quặng sắt hematit và quặng sắt goetit.

Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, tác giả sáng chế hiểu là cỡ hạt trung bình của chất xúc tác chứa kim loại có thể ảnh hưởng đến độ chọn lọc và hiệu suất của vật liệu graphit. Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại có cỡ hạt trung bình nhỏ hơn giá trị bất kỳ trong số 3cm; 2,5cm; 2cm; 1,5cm; 1cm; 9mm; 8mm; 7mm; 6mm; 5mm; 4mm; 3mm; 2mm; 1mm; 750 μ m; 500 μ m; 250 μ m; 200 μ m; 150 μ m; 100 μ m; 50 μ m; 25 μ m; 20 μ m; 15 μ m; 10 μ m; 5 μ m; và 1 μ m.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại trải qua bước giảm cỡ để thu được cỡ hạt mong muốn. Tốt hơn là, nếu bước giảm cỡ này bao gồm một hoặc nhiều quy trình xay, nghiền, rây và các quy trình tương đương khác.

Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, tác giả sáng chế hiểu rằng sản lượng của toàn bộ vật liệu graphit có thể phụ thuộc vào các khoảng giá trị định trước của áp suất và nhiệt độ, và chất xúc tác chứa kim loại được sử dụng. Theo một dạng của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 4 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 5 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 6 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 7 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 8 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 9 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 10 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 11 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 12 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại.

kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 13 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 14 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 15 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 16 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 17 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 18 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 19 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit ít nhất là 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại.

Theo một dạng của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 4 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 6 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 8 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 10 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 12 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 14 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 16 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, sản lượng của vật liệu graphit nằm trong khoảng từ 18 đến 20 gam trên mỗi gam sắt nguyên tố trong chất xúc tác chứa kim loại.

Không mong muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, tác giả sáng chế hiểu là sản lượng của vật liệu graphit toàn phần có thể phụ thuộc vào thời gian phản ứng. Như được hiểu

bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, nhiệt độ và áp suất được chọn ảnh hưởng đến thời gian phản ứng. Theo một dạng của sáng chế, thời gian phản ứng được chọn từ bất kỳ một trong số ít nhất là 5 phút; 10 phút; 15 phút; 20 phút; 25 phút; 30 phút; 35 phút; 40 phút; 45 phút; 50 phút; hoặc 55 phút; 1 giờ; 2 giờ; 4 giờ; 6 giờ; 8 giờ; 10 giờ; 12 giờ; 14 giờ; 16 giờ; 18 giờ; 20 giờ; 22 giờ; 24 giờ; 26 giờ; 28 giờ; 30 giờ; 32 giờ; 44 giờ; 36 giờ; 38 giờ; 40 giờ; 42 giờ; 44 giờ; 46 giờ; và 48 giờ. Theo một dạng khác của sáng chế, thời gian phản ứng được chọn từ bất kỳ một trong các khoảng từ 2 đến 48 giờ; từ 2 đến 44 giờ; từ 2 đến 38 giờ; từ 2 đến 34 giờ; từ 2 đến 30 giờ; từ 2 đến 26 giờ; từ 2 đến 22 giờ; từ 2 đến 18 giờ; từ 2 đến 14 giờ; từ 2 đến 10 giờ; từ 2 đến 8 giờ; và từ 2 đến 4 giờ.

Theo một dạng của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại không được mang. Trong ngữ cảnh của sáng chế và như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, các chất xúc tác không được mang là các chất xúc tác mà không được liên kết hoặc gắn vào chất mang chất xúc tác, là vật liệu mà chất xúc tác được gắn vào đó. Chất mang chất xúc tác thường là vật liệu rắn có diện tích bề mặt lớn và được sử dụng để làm tăng diện tích bề mặt sẵn có của chất xúc tác để làm tăng sản lượng vật liệu graphit. Các chất xúc tác cũng có thể được mang ở trạng thái tự nhiên của chúng, nghĩa là bề mặt của chất xúc tác chứa kim loại được phủ/liên kết với các dạng hoạt động và được mang bởi lõi là vật liệu khác với lớp phủ chất xúc tác chứa kim loại hoặc là vật liệu giống với lớp phủ chất xúc tác chứa kim loại.

Theo một dạng khác của sáng chế, chất xúc tác chứa kim loại là chất xúc tác được mang. Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, chất xúc tác được mang bao gồm chất xúc tác và chất mang. Theo một dạng của sáng chế, chất mang này có thành phần hóa học khác với chất xúc tác chứa kim loại. Theo một dạng khác của sáng chế, chất mang này có thành phần hóa học giống với chất xúc tác chứa kim loại.

Theo một dạng của sáng chế, khí hydrocacbon là metan. Theo một dạng khác của sáng chế, khí hydrocacbon là khí tự nhiên.

Theo một dạng của sáng chế, bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện trong lò phản ứng được duy trì trong các khoảng nhiệt độ và các khoảng áp suất.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu khác của sáng chế được mô tả đầy đủ hơn trong phần mô tả sau đây về các phương án không giới hạn của sáng chế. Phần mô tả này được bao gồm chỉ nhằm mục đích minh họa cho sáng chế. Nó không nên được hiểu là làm giới hạn bản chất rộng, phần mô tả hoặc bản mô tả của sáng chế như được đưa ra trên đây. Phần mô tả này sẽ được thực hiện kèm theo các hình vẽ, chỉ nhằm lấy ví dụ minh họa, trong đó:

Fig.1 thể hiện sơ đồ của quy trình sản xuất hydro và cacbon theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế;

Fig.2 thể hiện sơ đồ về cơ chế phát triển của graphen nhiều lớp và CMS;

Fig.3a và Fig.3b thể hiện sơ đồ về các khác biệt giữa sự tạo thành vỏ cầu rỗng và các cấu trúc tương tự chuỗi rỗng được kết tụ theo sáng chế;

Fig.4 thể hiện sơ đồ về hình thái graphit theo nhiệt độ ở áp suất khí quyển.

Fig.5 thể hiện sơ đồ về hình thái graphit theo áp suất ở nhiệt độ là 850°C;

Fig.6 thể hiện hình ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope - SEM) của các CNO được tạo ra theo sáng chế;

Fig.7 thể hiện hình ảnh từ kính hiển vi điện tử xuyên hầm (tunnelling electron microscope – TEM) thể hiện hình ảnh (TEM) của CNO đơn giản được tạo ra theo sáng chế;

Fig.8 thể hiện hình ảnh SEM của CMS được tạo ra theo sáng chế;

Fig.9 thể hiện hình ảnh TEM của CMS được tạo ra theo sáng chế;

Fig.10 thể hiện hình ảnh SEM của các sợi graphit được tạo ra theo sáng chế;

Fig.11 thể hiện hình ảnh TEM của CMS được tạo ra theo sáng chế;

Fig.12 thể hiện hình ảnh SEM của các sợi graphit được tạo ra theo sáng chế; và

Fig.13 thể hiện hình ảnh TEM của graphit được tạo ra theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rõ là sáng chế được mô tả ở đây có thể bao gồm các thay đổi và cải biến ngoài các thay đổi và cải biến đã được mô tả cụ thể. Sáng chế bao gồm tất cả các thay đổi và cải biến này. Sáng chế cũng bao gồm tất cả các bước, các dấu hiệu, các chế phẩm và các hợp chất được đề cập hoặc được chỉ ra trong phần mô tả, đơn lẻ hoặc kết hợp và bất kỳ và toàn bộ các hỗn hợp hoặc bất kỳ hai hoặc nhiều bước hoặc dấu hiệu này.

Mỗi tài liệu, tài liệu tham khảo, đơn yêu cầu cấp patent hoặc patent được trích dẫn trong phần mô tả này được đưa vào đây một cách chính xác toàn bộ bằng cách viện dẫn, điều này có nghĩa là người đọc cần đọc và xem xét như là một phần của ngữ cảnh này. Tài liệu, tài liệu tham khảo, đơn yêu cầu cấp patent hoặc patent được trích dẫn trong đơn này không được lặp lại trong phần mô tả này chủ yếu vì lý do làm ngắn gọn cho phần mô tả. Tuy nhiên, không có tài liệu được trích dẫn nào hoặc thông tin chứa trong tài liệu đó nên được hiểu là kiến thức chung thông thường.

Hướng dẫn của nhà sản xuất, các mô tả, các mô tả đặc tính sản phẩm và các tờ rơi sản phẩm cho các sản phẩm bất kỳ được đề cập ở đây hoặc trong tài liệu bất kỳ đã đưa vào bằng cách viện dẫn ở đây, được đưa vào đây bằng cách viện dẫn và do đó có thể được sử dụng trong thực hành theo sáng chế.

Sáng chế không bị giới hạn về phạm vi bởi bất kỳ trong số các phương án cụ thể được mô tả ở đây. Các phương án này được dự định chỉ nhằm mục đích minh họa. Các sản phẩm, các chế phẩm và các phương pháp tương đương về chức năng rõ ràng là nằm trong phạm vi của sáng chế như được mô tả ở đây.

Sáng chế được mô tả ở đây có thể bao gồm một hoặc nhiều khoảng giá trị (ví dụ, cỡ, nồng độ, v.v.). Khoảng giá trị sẽ được hiểu là bao gồm tất cả các giá trị nằm trong khoảng đó, bao gồm các giá trị xác định khoảng này, và các giá trị liên kề với khoảng này mà đưa đến kết quả giống hoặc gần như giống với các giá trị ngay sát với giá trị xác định ranh giới của khoảng này.

Trong toàn bộ phần mô tả, trừ khi có quy định khác, từ “bao gồm” hoặc các biến thể của nó, sẽ được hiểu là ám chỉ việc bao gồm số nguyên xác định hoặc nhóm các số nguyên xác định nhưng không loại trừ số nguyên hoặc nhóm số nguyên khác.

Các định nghĩa khác về các thuật ngữ được chọn đã sử dụng ở đây có thể được tìm thấy trong phần mô tả chi tiết sáng chế và được áp dụng xuyên suốt. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuật ngữ khoa học và công nghệ được sử dụng ở đây đều có cùng ý nghĩa như được hiểu một cách thông thường đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực của sáng chế.

Các dấu hiệu của sáng chế sẽ được thảo luận kèm theo phần mô tả không giới hạn sau đây và các ví dụ.

Nói chung, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hydro và cacbon rắn. Cụ thể là sáng chế đề xuất quy trình kiểm soát hình thái của graphit trong quy trình sản xuất graphit.

Quy trình kiểm soát hình thái của graphit trong quy trình sản xuất graphit, quy trình này bao gồm bước:

cho chất xúc tác chứa kim loại tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon;

trong đó nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C và áp suất này nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 100 bar(g) và trong đó cả nhiệt độ và áp suất được thiết lập ở các giá trị định trước để tổng hợp theo cách chọn lọc hình thái mong muốn.

Khí hydrocacbon này có thể là dòng khí bất kỳ chứa các hydrocacbon nhẹ. Ví dụ minh họa về khí hydrocacbon bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, khí tự nhiên, khí than, khí từ rác thải và khí sinh học. Thành phần của khí hydrocacbon này có thể thay đổi đáng kể nhưng thường sẽ chứa một hoặc nhiều hydrocacbon nhẹ thuộc nhóm bao gồm metan, etan, etylen, propan và butan.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, khí hydrocacbon này chứa chủ yếu là metan.

Chất xúc tác chứa kim loại có thể được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất chứa oxit sắt như oxit sắt hematit và oxit sắt goetit.

Chất xúc tác chứa kim loại được bố trí trong lò phản ứng theo cách sao cho chất xúc tác chứa kim loại có thể tiếp xúc với khí hydrocacbon này. Ví dụ, chất xúc tác chứa

kim loại có thể được bố trí trên bề mặt gần như nằm ngang của lò phản ứng và được đưa vào dòng ngang của khí hydrocacbon.

Ngoài ra, chất xúc tác chứa kim loại có thể được tạo huyền phù trong lò phản ứng tầng sôi mà được đưa vào dòng chảy dọc của khí hydrocacbon.

Theo Fig.1, quy trình 10 để sản xuất hydro 12 và cacbon 14 từ khí hydrocacbon, ví dụ, khí tự nhiên 16 được mô tả.

Trong một phương án được thể hiện trên Fig.1, quy trình này được thực hiện trong lò phản ứng 18 đã được nạp chất xúc tác chứa kim loại, ví dụ, oxit sắt 20. Oxit sắt 20 này được nghiền tới $<150\mu\text{m}$ trước khi được nạp vào lò phản ứng 18.

Được hiểu là lượng chất xúc tác được nạp vào lò phản ứng là so với lượng cacbon tạo ra, mà phụ thuộc vào tốc độ khử hoạt tính (bằng cách bao kín cacbon). Được hiểu bởi tác giả sáng chế là tốc độ khử hoạt tính thay đổi phụ thuộc vào hình thái của cacbon được tạo ra.

Khí tự nhiên 16 được dẫn vào lò phản ứng 18 ở nhiệt độ và áp suất tăng dần, tại đó nó tiếp xúc với oxit sắt 20 để tạo ra khí hydro 12 và cacbon 14. Quy trình này làm lắng đọng cacbon 14 lên chất xúc tác chứa kim loại 20. Một phần của khí tự nhiên 16 vẫn chưa phản ứng và trộn lẫn với khí hydro 12 được tạo ra để tạo thành dòng khí thứ nhất 28.

Quy trình theo sáng chế cho phép tổng hợp theo cách chọn lọc các sợi graphit, tốt hơn, nếu ở dạng các ống nano cacbon (CNT), nano carbon dạng củ hành (CNO), vi vỏ cacbon (CMS) và graphen.

Hình thái của cacbon 14 tạo ra được quyết định bởi nhiệt độ và áp suất của quy trình.

Không mong muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, tác giả sáng chế hiểu rằng tốc độ lắng đọng cacbon cao hơn có xu hướng tạo ra nhiều loại graphit bao phủ hơn như CNO và CMS trái ngược với các sợi graphit, đòi hỏi tốc độ lắng đọng thấp hơn và ổn định hơn. Được hiểu là tốc độ lắng đọng cacbon bị ảnh hưởng bởi các điều kiện phản ứng, cụ thể là nhiệt độ và áp suất phản ứng. Nhiệt độ phản ứng cao hơn làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách làm tăng động học phản ứng và nhiệt động học phản ứng. Áp suất cũng làm tăng tốc

độ phản ứng cho các loại cacbon bao kín vì phản ứng trở nên bị hạn chế khuếch tán khi graphite tạo ra hàng rào giữa khí phản ứng và chất xúc tác chứa kim loại.

Khi phản ứng xảy ra, khí phản ứng khử các hạt xúc tác oxit sắt thành sắt nguyên tố, và giải phóng lượng nhỏ hơi nước, CO và CO₂ dưới dạng sản phẩm phụ. Sau khi khử, khí phản ứng tiếp tục phân hủy trên bề mặt của các hạt oxit sắt đã khử, tạo ra khí hydro và cacbon bề mặt. Cacbon này khuếch tán vào bề mặt của hạt này đến khi hạt này bão hòa và tạo ra cacbua kim loại, ví dụ, sắt cacbua (Fe₃C) khi chất xúc tác oxit sắt được sử dụng. Cacbua này bền ở nhiệt độ trên 680°C và dễ dàng phân hủy trở lại thành sắt và cacbon, trong đó cacbon được kết tủa dưới dạng graphite. Phản ứng có thể tiếp tục miễn là khí phản ứng có thể tiếp xúc với bề mặt hạt xúc tác chứa kim loại. Chu trình này, gọi là “chu trình cacbua”, tiếp tục đến khi khí phản ứng không thể khuếch tán qua vỏ graphite để tiếp xúc với chất xúc tác chứa kim loại.

Các hạt sắt oxit đa tinh thể có thể tạo ra các hình thái graphite nhỏ hơn nhiều lần so với cỡ hạt vật lý của chúng nhờ hiện tượng được gọi là tạo bụi kim loại. Tạo bụi kim loại là thuật ngữ được sử dụng để mô tả phản ứng gây rã vật liệu kim loại (thường là sắt) thành các mảnh và graphite trong môi trường tôi cacbon. Tác động này bắt đầu bằng việc các phân tử metan (hoặc các khí chứa cacbon khác) hấp thụ và phân ly trên bề mặt của chất xúc tác chứa kim loại và cacbon tạo thành khuếch tán vào bề mặt của khối kim loại. Khi lớp ngoài này được bão hòa cacbon, nó tạo ra cacbua kim loại và sau đó kết tủa từ mặt phân cách giữa các hạt kim loại dưới dạng cacbon graphite. Theo thời gian, điều này gây ra áp suất giữa các hạt, áp suất này tách các hạt cacbua kim loại ra khỏi khối kim loại gốc, và làm cho cấu trúc kim loại phân rã bởi hiện tượng ‘tạo bụi’.

Như được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, các vật liệu chứa kim loại khác nhau có các hạt kim loại đa tinh thể có kích thước khác nhau. Khi các hạt kim loại đa tinh thể lớn hơn so với kích thước ngưỡng, được hiểu là phản ứng ban đầu nằm trong phần ngoại vi của hạt xúc tác chứa kim loại và tạo ra “lớp da” graphite trên bề mặt của hạt này. Khi các điều kiện phản ứng có năng lượng động học thấp (áp suất khí quyển và <750°C tương ứng) lớp da graphite này làm trễ thích hợp tốc độ phản ứng bằng cách hạn chế khí phản ứng tiếp xúc với bề mặt chất xúc tác chứa kim loại. Tốc độ phản ứng chậm hơn này cho phép cacbon khuếch tán vào khối hạt xúc tác chứa kim loại và gây

ra hiện tượng tạo bụi hạt xúc tác chứa kim loại, và sự bong lớp da graphit dưới dạng graphen nhiều lớp.

Tốc độ lắng đọng cacbon cao hơn (ở áp suất phản ứng >3 bar tuyệt đối và nhiệt độ $>800^{\circ}\text{C}$) được cho là graphit bề mặt này không ức chế phản ứng chu trình cacbua và tốc độ phản ứng nhanh không cho phép đủ thời gian để cacbon khuếch tán vào khối hạt xúc tác chứa kim loại. Graphit này tiếp tục phát triển trên bề mặt của hạt xúc tác chứa kim loại đến khi gãy, để lại cấu trúc kiểu CMS. Sự gãy này dẫn đến hạt xúc tác chứa kim loại tạo bụi và bị đẩy ra khỏi cấu trúc CMS, để lại vỏ cầu rỗng. Ngoài ra, sự phát triển này có thể bao gồm quy trình tuần hoàn của sự phát triển và gãy của graphit, với mỗi phần bị gãy dính vào phần trước tạo ra cấu trúc tương tự chuỗi rỗng kết tụ. Đồ thị về cơ chế phát triển của graphen nhiều lớp và CMS như được hiểu bởi tác giả sáng chế được thể hiện trên Fig.2. Sự khác nhau giữa sự tạo thành vỏ cầu rỗng và cấu trúc tương tự chuỗi rỗng kết tụ được thể hiện trên Fig.3a và Fig.3b.

Được hiểu bởi tác giả sáng chế là các CNO và các sợi graphit được tạo ra khi các hạt kim loại đa tinh thể tạo bụi. Cỡ hạt được tạo bụi phụ thuộc vào cỡ hạt tinh thể của vật liệu chứa kim loại. Các vật liệu có cỡ hạt tinh thể thấp hơn tạo ra các sợi graphit nhiều hơn, trong khi đó các hạt lớn hơn tạo ra nhiều CNO hơn. Quặng goetit, ví dụ, chứa cỡ hạt tinh thể nhỏ hơn so với, ví dụ, quặng hematit và do đó có xu hướng tạo ra tỉ lệ sợi graphit cao hơn.

Được hiểu bởi tác giả sáng chế là các tạp chất trong khí hydrocacbon này và/hoặc chất xúc tác chứa kim loại có thể ảnh hưởng đến hình thái được tạo ra. Được mong đợi là các tạp chất trong khí hydrocacbon này sẽ làm thay đổi động học phản ứng và ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng của cacbon này. Các tạp chất trong chất xúc tác chứa kim loại có thể được mong đợi tác động đến các tính chất của các hình thái được tạo ra bằng cách phá vỡ tiến trình của cơ chế phát triển được thảo luận trên đây.

Quy trình theo sáng chế được sử dụng để tạo ra nhiều hình thái cacbon graphit, bao gồm các nano carbon dạng củ hành (carbon nano-onion - CNO), ống nano cacbon (carbon nanotube - CNT), vi vỏ cacbon (carbon micro shell: CMS) và graphen.

Sáng chế được mô tả bằng các ví dụ không giới hạn sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Một loạt thử nghiệm được thực hiện để tối ưu hóa việc sản xuất hình thái mong muốn. Các Fig.4 và Fig.5 thể hiện các kết quả của các thử nghiệm về tác động của nhiệt độ và áp suất trên hình thái của cacbon được tạo ra. Cả hai ví dụ này đều sử dụng chất xúc tác hematit cấp độ phân tích được nghiền đến dưới 5 μ m.

Một loạt thử nghiệm được hoàn thành trên khoảng nhiệt độ từ 650°C đến 950°C với lượng gia 50°C và từ 0 bar(g) đến 8 bar(g) với các lượng gia 1 bar.

Fig.4 thể hiện tác động của nhiệt độ tăng dần đối với hình thái khi áp suất giữ nguyên ở áp suất khí quyển hằng định. Như có thể thấy từ các kết quả, nhiệt độ thấp hơn ~650°C ưu tiên tổng hợp graphen. Khi nhiệt độ được gia tăng, sự tổng hợp CNO trở nên được ưu tiên hơn.

Fig.5 thể hiện tác động của áp suất tăng dần đối với hình thái khi nhiệt độ được duy trì ở 850°C. Như có thể thấy từ các kết quả này, áp suất thấp hơn ưu tiên tổng hợp CNO. Khi áp suất tăng, sự tổng hợp CMS trở nên ưu tiên hơn.

Bảng 1 thể hiện các điều kiện ưu tiên hơn và khoảng các điều kiện để tổng hợp theo cách chọn lọc mỗi hình thái. Các hình trong dấu ngoặc đơn là toàn bộ khoảng các điều kiện tổng hợp theo cách chọn lọc một hình thái xác định. Con số trước dấu ngoặc là điều kiện được ưu tiên hơn theo hiểu biết của tác giả sáng chế.

	CNO	Sợi graphit	CMS	Graphen
Nhiệt độ (°C)	900 (700-900)	800 (700-900)	900 (800-900)	650 (650-750)
Áp suất (bar(g))	0 (0-8)	0 (0-8)	8 (>4)	0
Loại oxit sắt	Fe ₂ O ₃ (toàn bộ)	Quặng sắt goetit (toàn bộ)	Fe ₂ O ₃ (toàn bộ)	Fe ₂ O ₃ (toàn bộ)
Tổng hợp theo cách chọn lọc	90 (20-90%)	50 (5-50%)	90 (0-90%)	80 (0-80%)
Sản lượng trong điều kiện ưu tiên (gC/gFe)	8	4	20	4

Bảng 1: Các điều kiện ưu tiên hơn cho mỗi hình thái graphit

CNO

CNO được tổng hợp theo cách chọn lọc ở hiệu suất xấp xỉ 90% bằng cách sử dụng chất xúc tác hematit ở 800-900°C và áp suất khí quyển. Sản lượng CNO sau 19 giờ phản ứng xấp xỉ là 8 gam CNO cho mỗi gam sắt nguyên tố. Độ chọn lọc đối với các CNO giảm khi áp suất tăng và sự tạo thành các CMS được ưu tiên hơn trên ~4 bar(g). Fig.6 thể hiện hình ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM) của các CNO được tạo ra ở 900°C và áp suất khí quyển bằng cách sử dụng chất xúc tác oxit sắt hematit. Fig.7 thể hiện hình ảnh từ kính hiển vi điện tử xuyên đường hầm (TEM) của CNO đơn giản được tạo ra ở 900°C và áp suất khí quyển bằng cách sử dụng chất xúc tác oxit sắt hematit.

CMS

CMS được tổng hợp theo cách chọn lọc với hiệu suất xấp xỉ 90% bằng cách sử dụng chất xúc tác hematit ở 850°C và áp suất 8 bar(g). Các hình thái này chỉ được quan sát thấy ở áp suất cao hơn 4 bar(g). Sản lượng của CMS sau 19 giờ phản ứng xấp xỉ là 20 gam CMS trên mỗi gam sắt. Fig.8 thể hiện hình ảnh SEM của CMS được tạo ra ở 850°C sử dụng oxit sắt hematit làm chất xúc tác ở áp suất 8 bar(g). Fig.9 thể hiện hình ảnh TEM của CMS được tạo ra ở 850°C sử dụng hematit ở áp suất 8 bar(g).

Sợi graphit/CNT

Các sợi graphit/CNT được tổng hợp theo cách chọn lọc ở hiệu suất xấp xỉ 50% bằng cách sử dụng chất xúc tác oxit sắt goetit ở 800°C và áp suất khí quyển. Sản lượng CNT sau 19 giờ phản ứng xấp xỉ là 4 gam CNT trên mỗi gam sắt. Fig.10 thể hiện hình ảnh SEM của CNT được tạo ra ở 800°C bằng cách sử dụng oxit sắt goetit làm chất xúc tác ở áp suất khí quyển. Fig.11 thể hiện hình ảnh TEM của CMS được tạo ra ở 800°C bằng cách sử dụng oxit sắt hematit làm chất xúc tác ở áp suất khí quyển.

Graphen

Graphen được tổng hợp theo cách chọn lọc ở hiệu suất xấp xỉ 80% bằng cách sử dụng chất xúc tác oxit sắt hematit ở 650°C và áp suất khí quyển. Sản lượng graphen sau 24 giờ phản ứng xấp xỉ là 4 gam graphen trên mỗi gam sắt. Fig.12 thể hiện hình ảnh SEM của graphen được tạo ra ở 650°C sử dụng oxit sắt hematit làm chất xúc tác ở áp suất khí

quyển. Fig.13 thể hiện hình ảnh TEM của graphen được tạo ra ở 650°C sử dụng oxit sắt hematit làm chất xúc tác ở áp suất khí quyển.

Nhiệt độ°C	Áp suất bar(g)	CNO (Sel %)	CNT (Sel %)	CMS (Sel %)	Graphen (Sel %)
900	4	50	<1	50	<1
900	8	10	<1	90	<1
800	4	70	<1	25	5
800	8	65	<1	30	5
750	8	80	5	10	5

Bảng 2: Thử nghiệm bổ sung về các hình thái CNO và/hoặc CMS ưu tiên hơn

Ngoài các thử nghiệm đã đưa ra trong bảng 1, khí metan được cho qua oxit sắt tổng hợp hoặc quặng oxit sắt ở áp suất và nhiệt độ được thể hiện trong bảng 2. Các kết quả này thể hiện rằng ở áp suất từ 4 bar (g) đến 8 bar(g) và nhiệt độ thấp hơn từ 750 đến 800°C, độ chọn lọc đối với CNO tăng. Ở các nhiệt độ cao hơn dưới cùng một áp suất, độ chọn lọc đối với CMS tăng.

Mặc dù sáng chế không bị giới hạn ở các ứng dụng của chúng, người nộp đơn đã phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng các chất xúc tác không phải dạng tổng hợp, cacbon rắn graphit có thể được tạo ra với chi phí rẻ và theo phương pháp có thể thay đổi quy mô dễ dàng.

Mặc dù các ví dụ trên đây đều sử dụng các mẫu oxit sắt, được hiểu là việc thay thế oxit sắt bằng các chất xúc tác chứa kim loại khác sẽ tác động đến hình thái của graphit tạo thành. Ví dụ về các quặng kim loại khác mà có thể được bao gồm là niken, coban và vàng.

Tác giả sáng chế đã phát hiện rằng bằng cách lựa chọn chất xúc tác chứa kim loại và nhiệt độ và áp suất phản ứng, hình thái của cacbon rắn graphit có thể được kiểm soát. Như được thể hiện trong các ví dụ, một chất xúc tác duy nhất (oxit sắt hematit) có thể được sử dụng để sản xuất chọn lọc một trong ba hình thái khác nhau bằng cách điều khiển nhiệt độ và áp suất, trong khi đó việc thay thế oxit sắt hematit bằng oxit sắt goetit trong các điều kiện tương tự tạo ra hình thái khác.

Quy trình theo sáng chế là đặc biệt có lợi so với các quy trình đã biết mà đòi hỏi các chất xúc tác đặc biệt, có độ tinh khiết cao đã được điều chỉnh cho các hình thái đặc biệt. Các chất xúc tác này, ví dụ, Fe_2O_3 nanorod, là quá đắt tiền để sản xuất và có nhiều khó khăn liên quan đến việc sản xuất nó ở quy mô lớn. Cùng với chi phí sản xuất tăng, các chất xúc tác này đòi hỏi các chất mang trợ chuyên dụng để làm tăng diện tích bề mặt của nguyên tố xúc tác hoạt động, nhờ đó làm tăng hoạt tính xúc tác. Các chất mang trợ chuyên dụng không chỉ làm tăng chi phí sản xuất, chúng còn được biến đổi cho phù hợp với các chất xúc tác cụ thể và không cho phép kiểm soát hình thái của graphit được tạo ra. Khác với các giải pháp đã biết, quy trình theo sáng chế có thể tạo ra một cách có lợi các hình thái graphit khác nhau, mà không cần đến các chất xúc tác có chất mang.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rõ rằng sáng chế được mô tả ở đây có thể có các biến đổi và cải biến ngoài các biến đổi và cải biến đã được mô tả cụ thể. Sáng chế bao gồm tất cả các biến đổi và cải biến này. Sáng chế cũng bao gồm tất cả các bước, các dấu hiệu, các chế phẩm và các hợp chất đã được đề cập hoặc được chỉ ra trong phần mô tả, đơn lẻ hoặc kết hợp và bất kỳ và toàn bộ các hỗn hợp hoặc hai hoặc nhiều bước hoặc dấu hiệu bất kỳ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình kiểm soát hình thái của graphit trong quy trình sản xuất graphit, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

cho chất xúc tác oxit sắt tiếp xúc với khí hydrocacbon, ở nhiệt độ tăng dần, để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon;

trong đó nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 100 bar(g), và trong đó cả nhiệt độ và áp suất đều được thiết lập trong các khoảng giá trị định trước để tổng hợp theo cách chọn lọc vật liệu graphit có hình thái được chọn từ nhóm bao gồm sợi graphit, nano cacbon dạng củ hành (carbon nano-onion - CNO), vi vỏ cacbon (carbon micro-shell - CMS) và graphen.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác oxit sắt này được chọn từ Fe_2O_3 và Fe_3O_4 hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác oxit sắt này được chọn từ quặng sắt hematit và quặng sắt goetit hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác oxit sắt là xúc tác không chất mang.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất xúc tác oxit sắt được mang trên chất mang.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó chất mang có thành phần hóa học giống như chất xúc tác oxit sắt.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó khí hydrocacbon là metan.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó khí hydrocacbon là khí tự nhiên.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó các CNO được tổng hợp theo cách chọn lọc, trong đó bước:

cho chất xúc tác oxit sắt tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 8 bar(g).

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 2 bar(g) đến 4 bar(g).

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó sợi graphit được tổng hợp theo cách chọn lọc, trong đó bước:

cho chất xúc tác oxit sắt tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 8 bar(g) và chất xúc tác oxit sắt là oxit sắt goetit.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó nhiệt độ nằm trong khoảng từ 750°C đến 850°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 4 bar(g).

13. Quy trình theo điểm 1, trong đó CMS được tổng hợp theo cách chọn lọc, trong đó bước:

cho chất xúc tác oxit sắt tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 4 bar(g) đến 9 bar(g).

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó nhiệt độ nằm trong khoảng từ 850°C đến 900°C và áp suất nằm trong khoảng từ 6 bar(g) đến 8 bar(g).

15. Quy trình theo điểm 1, trong đó graphen được tổng hợp theo cách chọn lọc, trong đó bước:

cho chất xúc tác oxit sắt tiếp xúc với khí hydrocacbon ở nhiệt độ tăng dần để chuyển hóa nhờ chất xúc tác ít nhất một phần khí hydrocacbon này thành hydro và cacbon,

được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600°C đến 750°C và áp suất nằm trong khoảng từ 0 bar(g) đến 1 bar(g).

16. Quy trình theo điểm 15, trong đó nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600°C đến 700°C và áp suất là 0 bar(g).

17. Nano carbon dạng củ hành (CNO) được sản xuất bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10.

18. Sợi graphit được sản xuất bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 hoặc 11 đến 12.

19. Vi vỏ cacbon (CMS) được sản xuất bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 hoặc 13 đến 14.

20. Graphen được sản xuất bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 8 hoặc 15 đến 16.

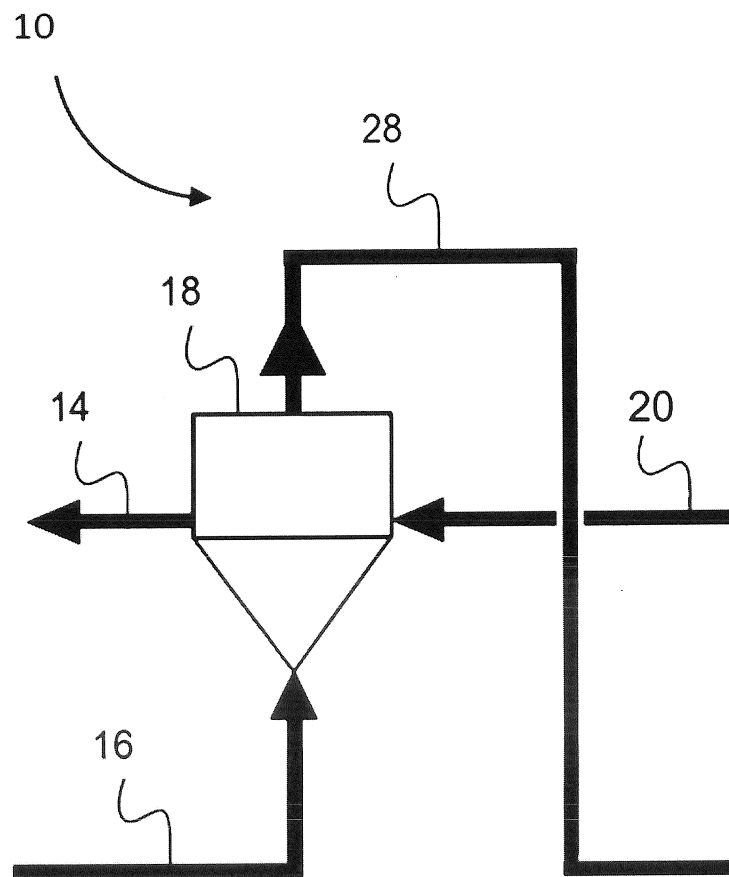


Fig. 1

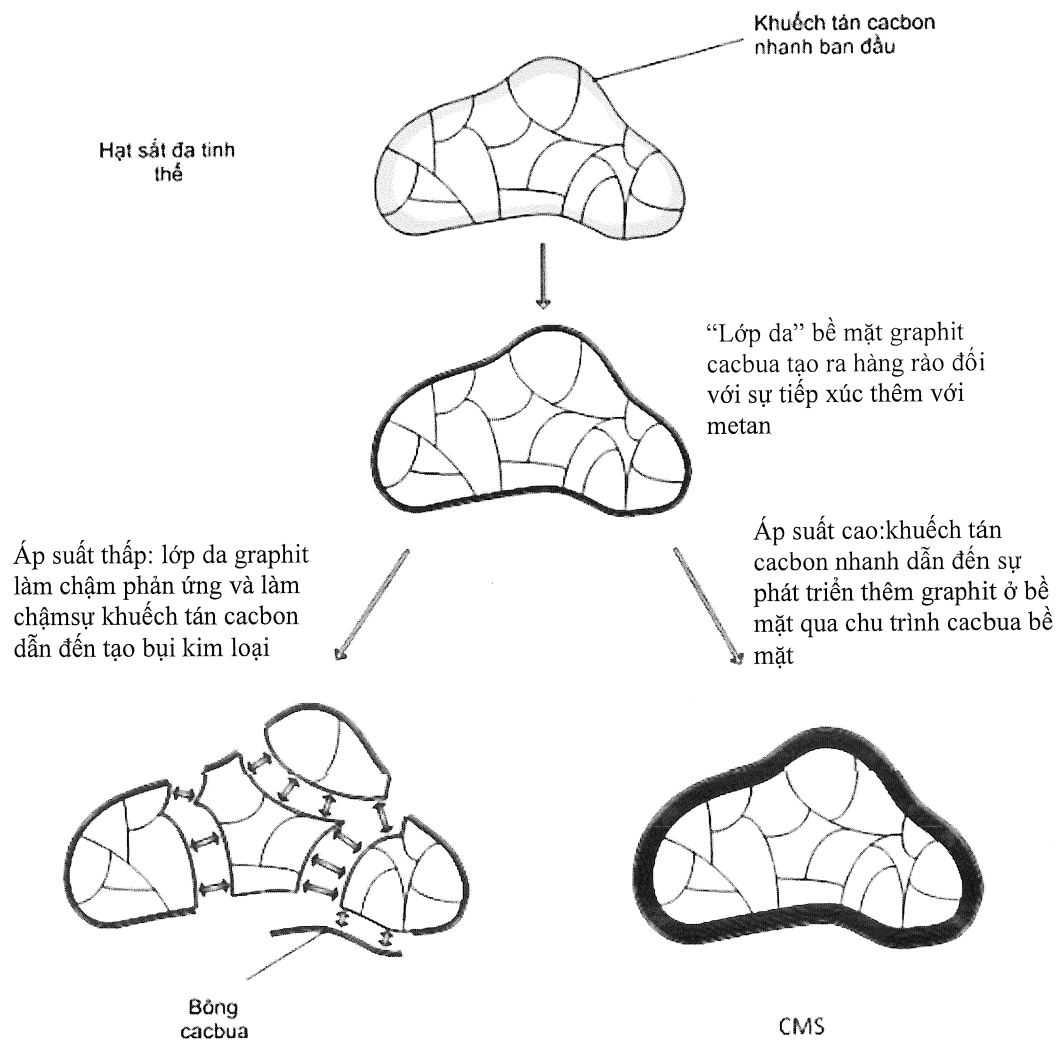


Fig. 2

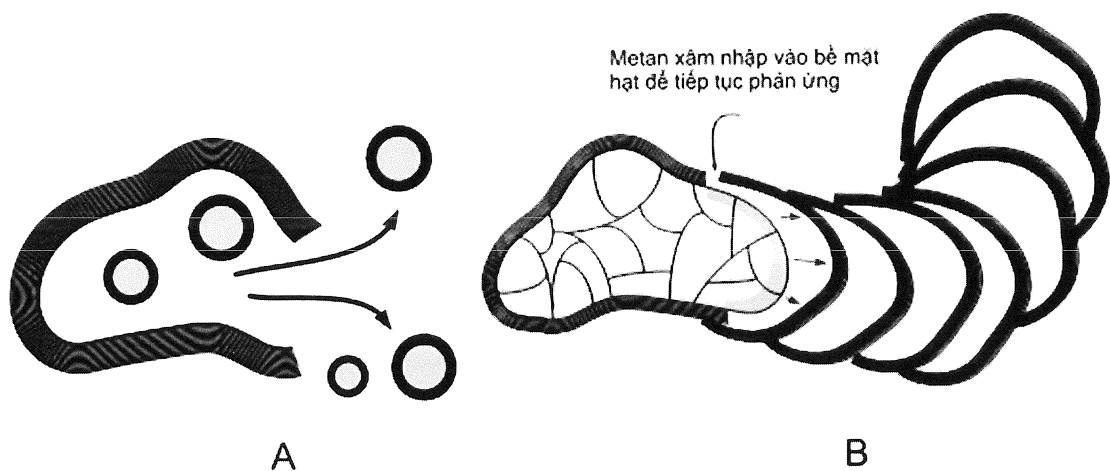


Fig. 3

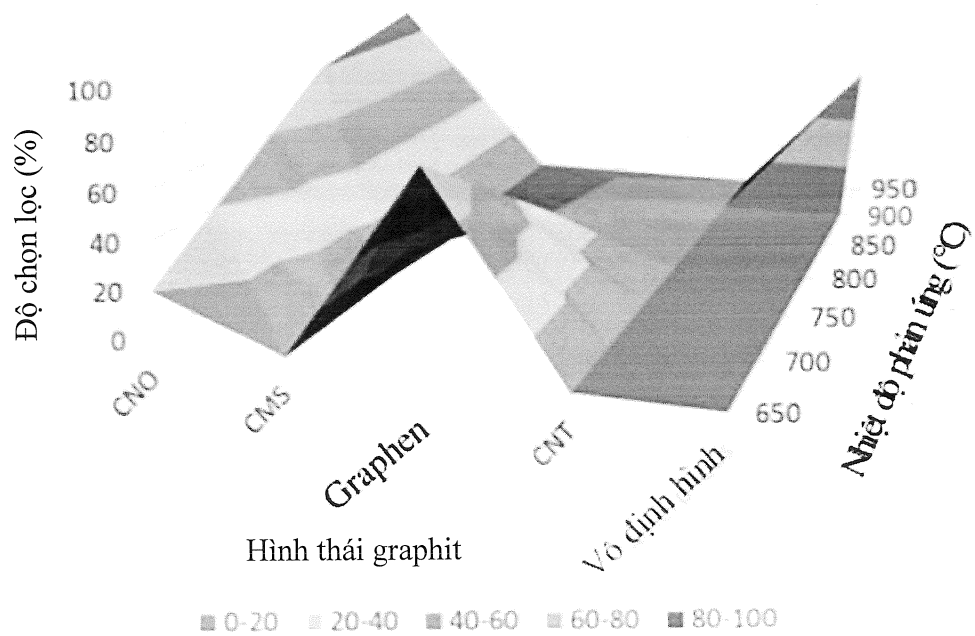


Fig. 4

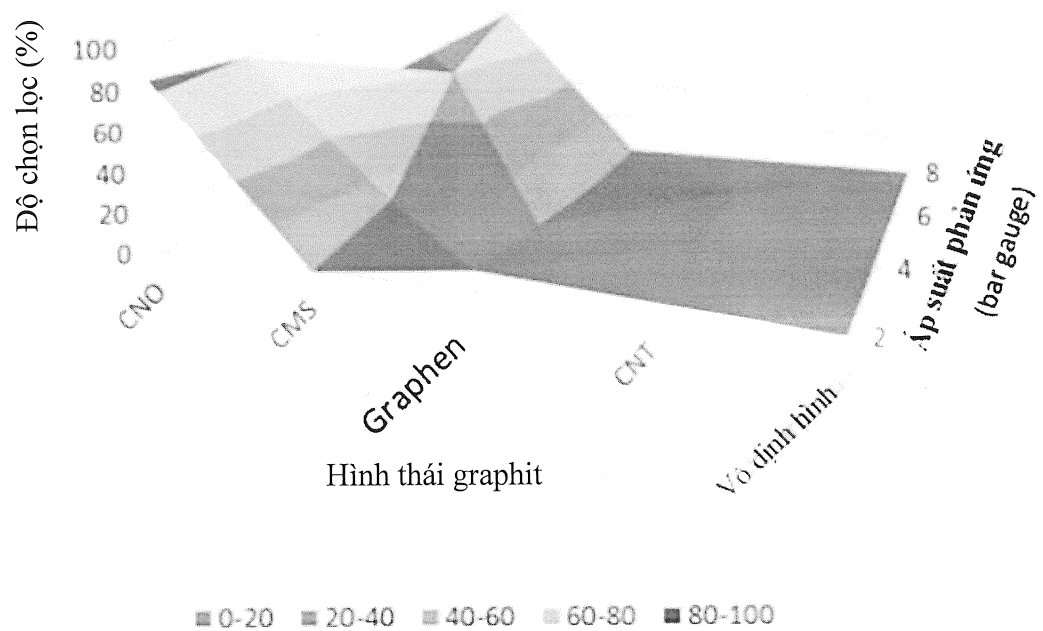


Fig. 5

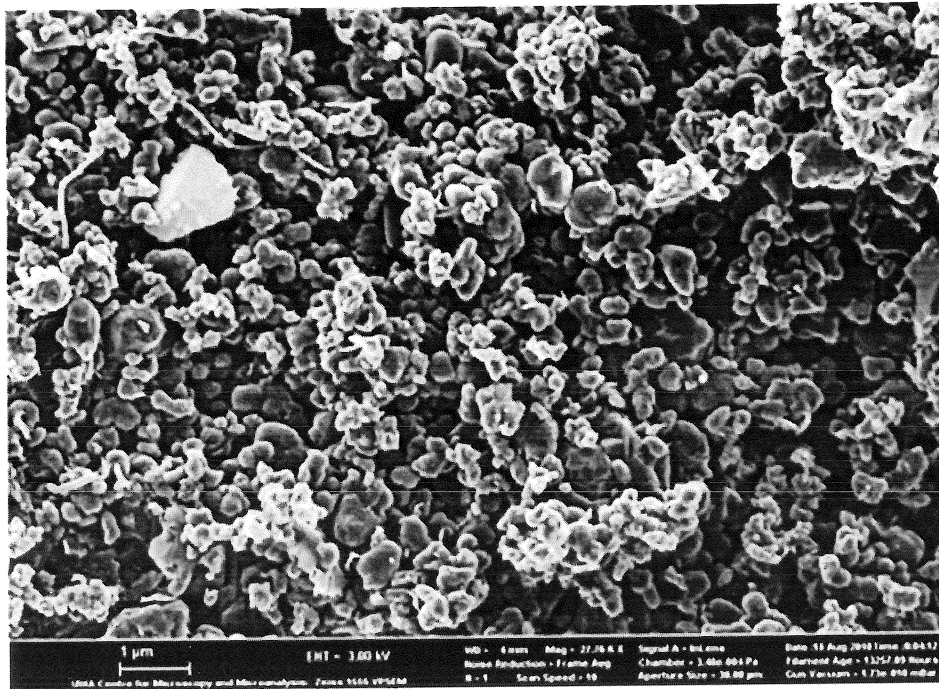


Fig. 6

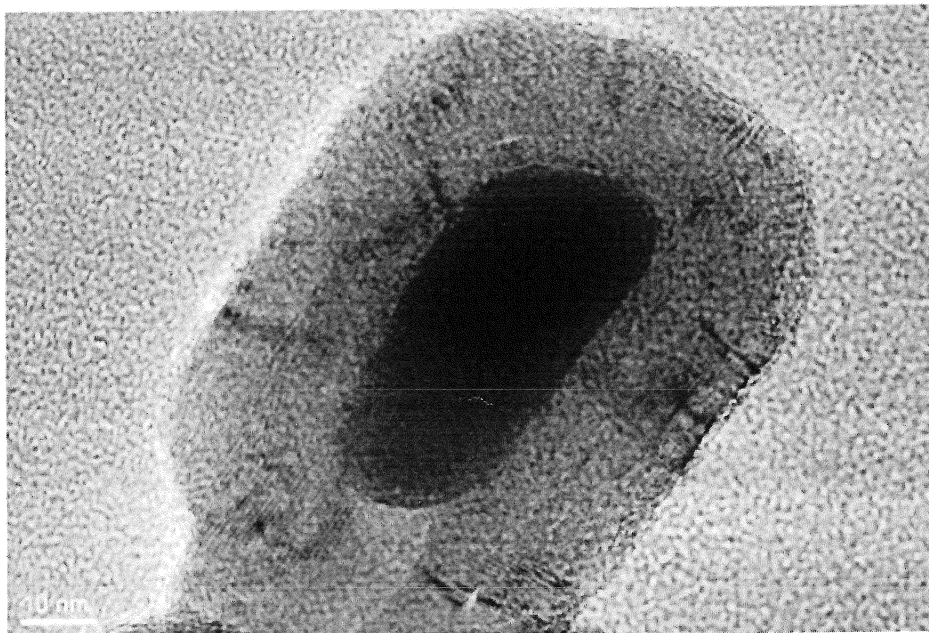


Fig. 7

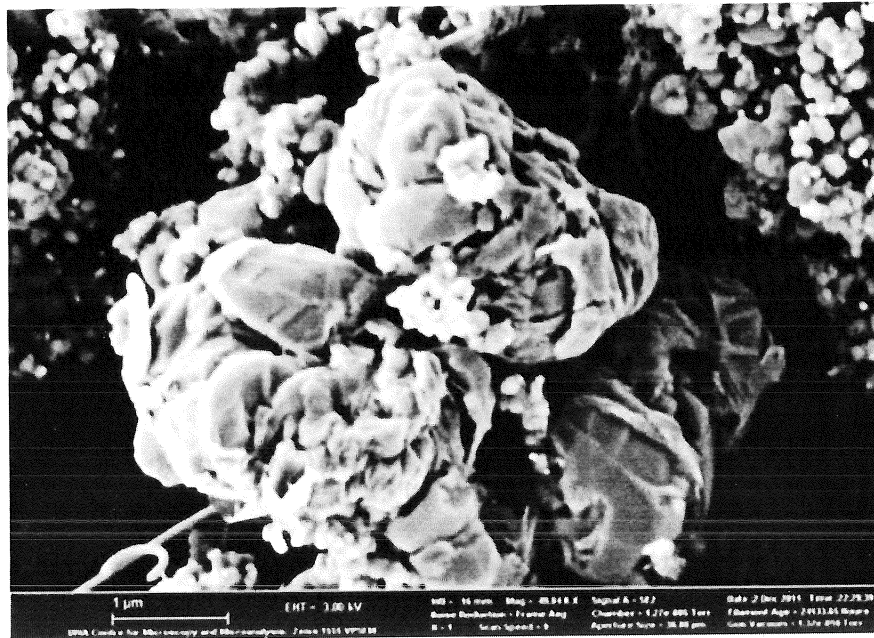


Fig. 8

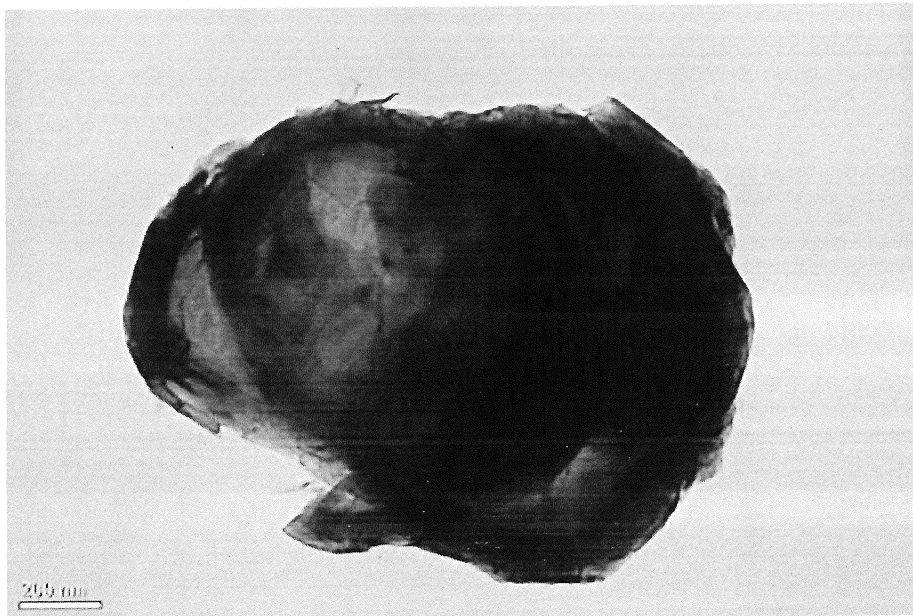


Fig. 9

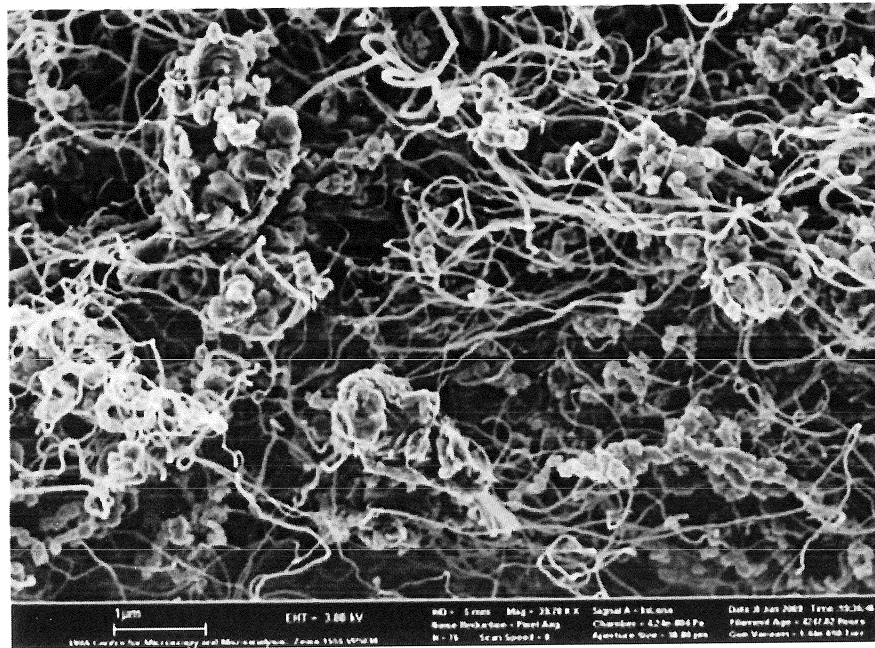


Fig. 10

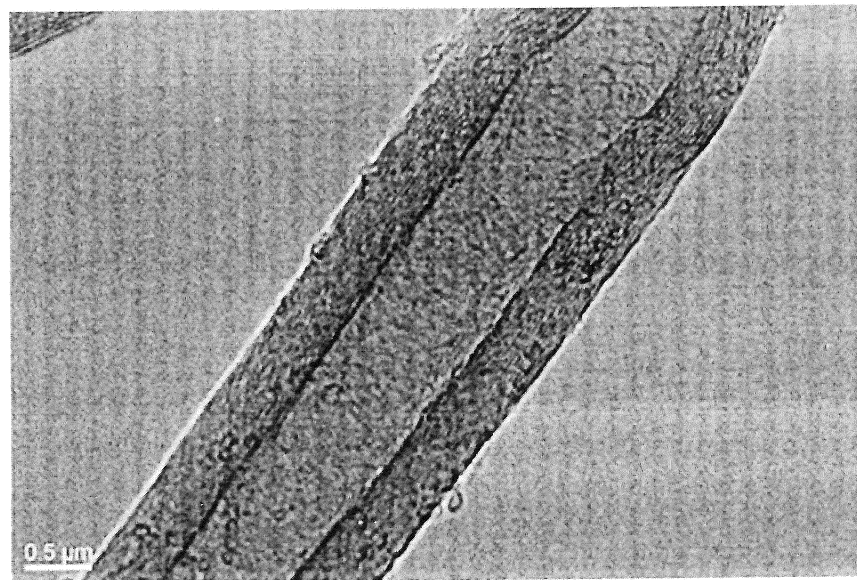


Fig. 11

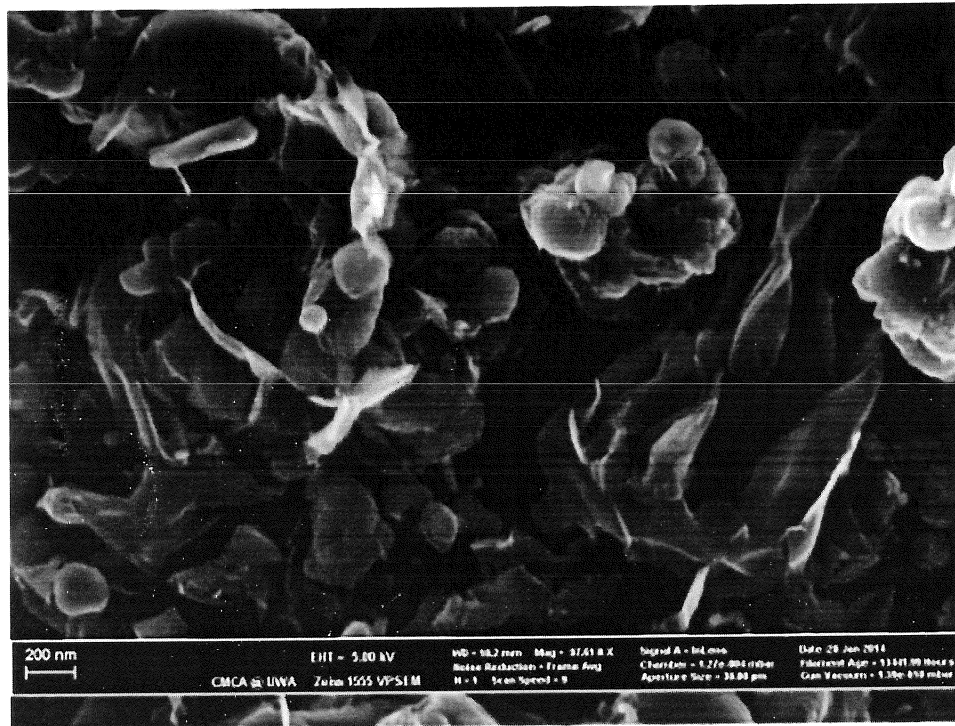


Fig. 12

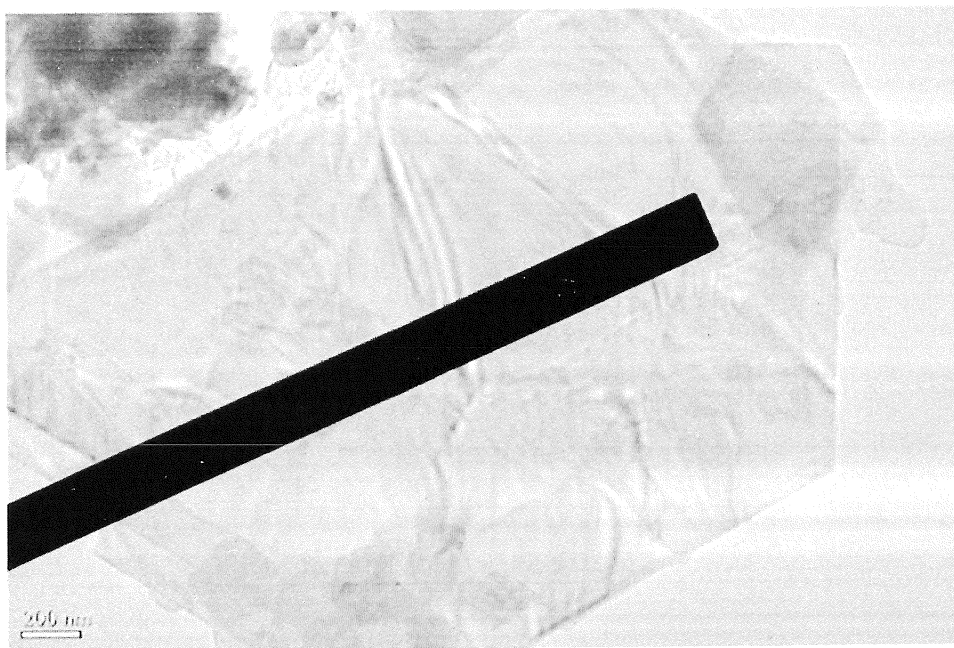


Fig. 13