



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

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

(11)



1-0047354

(51)^{2020.01} C01B 6/21; C01B 3/00

(13) B

(21) 1-2022-00606

(22) 05/08/2020

(86) PCT/JP2020/030034 05/08/2020

(87) WO2021/025068 11/02/2021

(30) 2019-144883 06/08/2019 JP; 2020-114417 01/07/2020 JP

(45) 25/06/2025 447

(43) 25/04/2022 409A

(73) NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD. (JP)

1-1-13, Shimbashi, Minato-ku, Tokyo 105-8681 Japan

(72) SUGITA, Kaoru (JP); OOTA, Yuji (JP); ABE, Rene Yo (JP); HACHISU, Takuma (JP); MATSUNAGA, Takehiro (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NATRI BOHYDRUA

(21) 1-2022-00606

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất natri bohydrua, trong đó phương pháp này bao gồm các bước trộn natri borat, bột nhôm và bột florua với nhau trong bình kín được nạp khí hydro, và cho hỗn hợp này phản ứng ở nhiệt độ không nhỏ hơn 410°C và không lớn hơn 560°C .

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất natri bohydrua, và cụ thể hơn nữa là đến phương pháp sản xuất natri bohydrua từ natri metaborat.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiên liệu hydro đã thu hút sự chú ý dưới dạng năng lượng thay thế cho các nhiên liệu dầu mỏ. Natri bohydrua (sodium borohydride, SBH) là chất mang hydro hứa hẹn đối với sự bảo quản và vận chuyển hydro và còn là nguồn hydro. Sự gia tăng có tính chất xã hội về natri bohydrua dưới dạng chất mang hydro đòi hỏi việc thiết lập phương pháp tối ưu để sản xuất natri bohydrua có lưu ý đến kỹ thuật sản xuất hàng loạt.

Các quy trình sản xuất natri bohydrua đã được nghiên cứu thông thường. Chẳng hạn, tài liệu sáng chế 1 bộc lộ phương pháp sản xuất natri bohydrua bằng cách cho trialkyl borat phản ứng với natri nhôm hydrua.

Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ phương pháp sản xuất natri bohydrua bao gồm bước cho natri metaborat và hạt nhôm phản ứng trong môi trường khí hydro, trong lúc xoay tròn đảo lộn và nghiền natri metaborat và hạt nhôm bằng cách sử dụng máy nghiền, để thu được natri bohydrua.

Hơn nữa, tài liệu phi sáng chế 1 bộc lộ phương pháp sản xuất natri bohydrua trong đó natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) và natri oxit (Na_2O) được cho phản ứng với nhôm và hydro ở trạng thái nóng chảy ở nhiệt độ cao (855K (581°C), tốt hơn là 873K (599°C)) để tạo ra natri bohydrua.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2809666 B

Tài liệu sáng chế 2: WO 2015/190403 A

Tài liệu phi sáng chế

Tài liệu phi sáng chế 1: Bin Hong LIU, et al., “Sodium Borohydride Synthesis by Reaction of Na_2O contained Sodium Borate with Al and Hydrogen”, Energy & Fuels, 2007, Vol. 21, No. 3, pp. 1707-1711.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đáng tiếc là, kỹ thuật được đề xuất trong tài liệu sáng chế 1 có nhược điểm ở chỗ quy trình sản xuất phức tạp do trước đó cần đến quá trình tổng hợp trialkyl borat từ axit boric, và natri nhôm hydrua từ natri, nhôm và hydro.

Theo kỹ thuật được đề xuất trong tài liệu sáng chế 2, một phần phản ứng được bố trí quay trong bình phản ứng dạng hình trụ được nạp natri metaborat (NaBO_2) khan đã được làm khô và các hạt nhôm có đường kính khoảng 3mm; máy nghiền (bi thép có đường kính khoảng 30mm) được đặt trong bình phản ứng; và các nguyên liệu được cho phản ứng trong lúc được xoay tròn đảo lộn và nghiền để tạo ra natri bohydrua. Với việc kéo dài thời gian xoay tròn đảo lộn và nghiền, các hạt nhôm được nghiền đến kích thước cực nhỏ nên việc nghiền tiếp trở nên khó khăn và phản ứng dừng lại.

Theo kỹ thuật được đề xuất trong tài liệu phi sáng chế 1, natri hydroxit được bổ sung vào natri metaborat, hỗn hợp được gia nhiệt trong nước để tạo ra dung dịch nước, mà sau đó được loại nước bằng nhiệt để tạo ra natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) bao gồm natri oxit (Na_2O) hoặc natri metaborat, và hỗn hợp này được phản ứng ở trạng thái nóng chảy ở áp suất cao bằng 2,3MPa. Natri diborat cần được gia nhiệt đến nhiệt độ cao (khoảng 855K (581°C), tốt hơn là 873K (599°C)) để nóng chảy. Để thu được hiệu suất phản ứng cao bằng 65,8%, tỷ lệ mol của natri metaborat với natri oxit cần bằng 3:2. Nếu tỷ lệ mol này bị giảm xuống, hiệu suất phản ứng giảm mạnh và giảm đến 0 đối với natri metaborat tinh khiết mà vẫn còn là chất rắn ở nhiệt độ nêu trên.

Sáng chế đã được thực hiện dựa trên các vấn đề trong lĩnh vực kỹ thuật đã mô tả ở trên. Do đó mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất natri bohydrua có

khả năng tổng hợp natri bohydrua với cấu hình đơn giản.

Phương pháp sản xuất natri bohydrua theo khía cạnh thứ nhất có dấu hiệu bao gồm: trộn natri borat, bột nhôm và bột florua cùng nhau trong bình kín được nạp khí hydro, và cho hỗn hợp này phản ứng ở nhiệt độ không nhỏ hơn 410°C và không lớn hơn 560°C .

Theo khía cạnh thứ nhất, natri borat có thể là một hoặc nhiều chất được chọn từ natri metaborat, natri tetraborat và natri diborat.

Theo khía cạnh thứ nhất, florua có thể là một hoặc nhiều chất được chọn từ natri florua (NaF), natri hexafluorua (Na_3AlF_6), kali florua (KF), kali nhôm florua (KAlF_4), nhôm florua (AlF_3) và lithi florua (LiF).

Theo khía cạnh thứ nhất, tỷ lệ mol của nhôm trong bột nhôm với bo trong natri borat có thể không nhỏ hơn $4/3$.

Theo khía cạnh thứ nhất, tỷ lệ mol của kim loại kiềm bất kỳ cộng natri trong natri borat với bo trong natri borat có thể nằm trong khoảng lớn hơn 1 và không lớn hơn 4.

Khía cạnh thứ nhất có thể tạo ra phương pháp sản xuất natri bohydrua mà không yêu cầu bất kỳ nhà máy quy mô lớn hoặc phức tạp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ công nghệ của quá trình tổng hợp natri bohydrua (SBH) từ natri borat dưới dạng thành phần;

Fig.2A là hình vẽ phản ứng sơ lược minh họa một bước trong phản ứng tổng hợp natri bohydrua (SBH);

Fig.2B là hình vẽ phản ứng sơ lược minh họa một bước trong phản ứng tổng hợp natri bohydrua (SBH);

Fig.2C là hình vẽ phản ứng sơ lược minh họa một bước trong phản ứng tổng hợp natri bohydrua (SBH);

Fig.2D là hình vẽ phản ứng sơ lược minh họa một bước trong phản ứng tổng hợp natri bohydrua (SBH);

Fig.2E là hình vẽ phản ứng sơ lược minh họa một bước trong phản ứng tổng hợp natri bohydrua (SBH);

Fig.2F là hình vẽ phản ứng sơ lược minh họa một bước trong phản ứng tổng hợp natri bohydrua (SBH);

Fig.3 là hình ảnh minh họa kết quả của phép phân tích vẽ bản đồ nhôm bởi phép phân tích tia X phân tán năng lượng sử dụng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope-energy dispersive X-ray, SEM-EDX);

Fig.4 là hình vẽ phóng to của phần trung tâm của Fig.3;

Fig.5 là hình ảnh minh họa kết quả của phép phân tích vẽ bản đồ flo bởi SEM-EDX;

Fig.6 là hình vẽ phóng to của phần trung tâm của Fig.5;

Fig.7 là hình ảnh minh họa kết quả của phép phân tích vẽ bản đồ nhôm bởi SEM-EDX;

Fig.8 là hình vẽ mặt cắt một phần minh họa một ví dụ của các bình kín được sử dụng theo một phương án;

Fig.9 là hình vẽ mặt cắt một phần minh họa một ví dụ khác của các bình kín được sử dụng theo một phương án;

Fig.10A là hình vẽ mặt cắt một phần minh họa một ví dụ khác của các bình kín được sử dụng theo một phương án;

Fig.10B là hình vẽ mặt cắt một phần minh họa một ví dụ khác của các bình kín được sử dụng theo một phương án;

Fig.11 là đồ thị minh họa các tác dụng của việc bổ sung florua vào natri metaborat;

Fig.12 là đồ thị minh họa các nhiệt độ thay đổi đối với quá trình bổ sung florua

vào natri metaborat;

Fig.13 là đồ thị minh họa các tác dụng của việc bổ sung florua vào natri metaborat hoặc natri tetraborat;

Fig.14 là đồ thị minh họa các tác dụng của việc bổ sung florua vào natri tetraborat hoặc natri diborat;

Fig.15A là hình ảnh điện tử tán xạ ngược SEM của các sản phẩm khi hoàn thành phản ứng trong ví dụ thử nghiệm 19; và

Fig.15B là hình ảnh tia X $FK\alpha$ vẽ bản đồ flo bởi SEM.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương án thứ nhất

Fig.1 là sơ đồ công nghệ của quá trình tổng hợp natri bohydrua (SBH) từ natri borat dưới dạng thành phần.

Theo phương pháp sản xuất natri bohydrua theo phương án thứ nhất, natri borat, bột nhôm và bột florua được trộn với nhau trong bình kín được nạp khí hydro, và hỗn hợp được phản ứng ở nhiệt độ không nhỏ hơn 410°C và không lớn hơn 560°C . Mỗi trong số natri borat và bột nhôm trải qua phản ứng ở trạng thái rắn. Như được minh họa trên Fig.1, phương pháp sản xuất natri bohydrua theo phương án thứ nhất bao gồm bước thứ nhất (S-11) đến bước thứ ba (S-13).

Natri borat 51 dưới dạng thành phần borat ở bước thứ nhất là oxit kép thu được từ borax dưới dạng chất ban đầu bằng cách bổ sung natri hydroxit. Cụ thể, natri borat là oxit kép như vậy bao gồm dibo trioxit (B_2O_3) và natri oxit (Na_2O) với tỷ lệ Na/B nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,0. Các ví dụ cụ thể của các natri borat bao gồm borax (natri tetraborat: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), natri metaborat (NaBO_2 ($= \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$)) và natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$), nhưng không chỉ giới hạn ở đó như sẽ được mô tả dưới đây.

Bảng 1 liệt kê các cấu hình trong đó dibo trioxit (B_2O_3) và natri oxit (Na_2O) có

mặt. Như được liệt kê trong bảng 1, mỗi trong số các thành phần natri borat A đến F (sau đây, còn được gọi là “các thành phần A đến F”) bao gồm natri borat gồm dibotrioxit (B_2O_3) và natri oxit (Na_2O) xuất hiện theo cấu hình xác định khi natri oxit (Na_2O) được phát triển thành borax (natri tetraborat: $Na_2B_4O_7$) dưới dạng chất ban đầu.

Bảng 1

Các thành phần	A	B	C	D	E	F
Natri borat	Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		Natri metaborat (NaBO_2)		Natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$)	
Na/B	$\text{Na/B} = 0,5$	$0,5 < \text{Na/B} < 1$	$\text{Na/B} = 1$	$1 < \text{Na/B} < 2$	$\text{Na/B} = 2$	$2 < \text{Na/B}$
Các cấu hình	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	Hỗn hợp gồm $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ và N_2O	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	Hỗn hợp gồm $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ và $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	Hỗn hợp gồm $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ và Na_2O

Trong bảng 1, thành phần A là borax. Borax tồn tại ở dạng natri tetraborat (khan), natri tetraborat (pentahydrat) và natri tetraborat (decahydrat). Borax decahydrat xuất hiện trong tự nhiên dưới dạng tinh thể. Do đó, thành phần A có thể được tách riêng dưới dạng tinh thể bằng cách kết tinh hydrat từ dung dịch, và tách và làm khô hydrat.

Thành phần C là natri metaborat (NaBO_2 ($= \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$)), là natri borat với Na/B (theo mol) = 1,0 thu được bằng cách bổ sung natri hydroxit ($\text{NaOH}(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})$) vào borax. Natri metaborat là thành phần C có thể được tách riêng dưới dạng tinh thể bằng cách kết tinh hydrat từ dung dịch, và tách và làm khô hydrat.

Ở đây, Na/B (theo mol) là tỷ lệ mol của tổng kim loại kiềm bất kỳ cộng natri trong natri borat, so với bo (sau đây, còn được gọi là “ Na/B ”).

Thành phần E là natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) là natri borat với $\text{Na/B} = 2,0$ thu được bằng cách bổ sung natri hydroxit ($\text{NaOH}(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})$) vào natri metaborat. Natri diborat là thành phần E không thể được kết tinh ra khỏi dung dịch hydrat và do đó không thể được tách riêng dưới dạng tinh thể ra khỏi dung dịch nước.

Hơn nữa, thành phần B là natri borat với $0,5 < \text{Na/B} < 1,0$. Ban đầu, borat này chủ yếu gồm borax, và dần dần chứa natri oxit (Na_2O) với tỷ lệ tăng dần. Thành phần B là hỗn hợp gồm borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) và natri oxit (Na_2O).

Thành phần D là natri borat với $1,0 < \text{Na/B} < 2,0$. Ban đầu, borat này chủ yếu gồm natri metaborat, và dần dần chứa natri oxit (Na_2O) với tỷ lệ tăng dần để thành hỗn hợp gồm natri metaborat (NaBO_2) và natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$). Thành phần D là chất lỏng chứa hydrat, nhưng hydrat có thể không được kết tinh và do đó có thể không được tách riêng dưới dạng tinh thể.

Thành phần F là natri borat với $2,0 < \text{Na/B}$. Ban đầu, borat này chủ yếu gồm natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$), và dần dần chứa natri oxit (Na_2O) với tỷ lệ tăng dần để thành hỗn hợp gồm natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) và natri oxit (Na_2O). Natri diborat là tinh thể chính của thành phần F này, nhưng có thể không được kết tinh ra khỏi dung dịch nước và do đó

có thể không được tách riêng dưới dạng tinh thể natri diborat. Khi giá trị Na/B cao, natri oxit (Na_2O) dư xuất hiện. Khi Na/B lớn hơn hoặc bằng 2, thành phần F tồn tại ở trạng thái tự do.

Từ những điều nêu trên, natri borat theo sáng chế là oxit kép chứa dibor trioxit (B_2O_3) và natri oxit (Na_2O) theo tỷ lệ xác định. Như đã mô tả ở trên, chẳng hạn, natri metaborat (NaBO_2) là thành phần C ($\text{Na/B (theo mol)} = 1,0$; $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$), và natri diborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) là thành phần E ($\text{Na/B (theo mol)} = 2,0$; $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 2:1$). Tuy nhiên, các hỗn hợp khác gồm Na_2O và B_2O_3 theo tỷ lệ thích hợp mà không có các tên xác định có thể cũng được sử dụng làm các thành phần trong quá trình sản xuất natri bohydrua (SBH).

Theo sáng chế, Na/B (theo mol) trong natri borat tốt hơn là nằm trong khoảng từ lớn hơn 0,5 và không lớn hơn 6, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ lớn hơn 1,0 và không lớn hơn 3.

Các bước sẽ được mô tả chi tiết dưới đây. Natri borat được sử dụng ở các bước dưới đây là tinh thể tách được của natri metaborat.

Bước thứ nhất

Ở bước thứ nhất (S-11), natri borat 51 là natri metaborat với kích thước hạt không lớn hơn $100\mu\text{m}$, bột nhôm 52 và florua 54 được nạp vào bình kín, và sau đó khí không oxy hóa 53 được đưa vào trong bình kín để điền đầy phần bên trong bằng môi trường khí không oxy hóa. Bình kín có thể đã được nạp khí không oxy hóa trước khi nạp các thành phần.

Bước thứ nhất chủ yếu cung cấp các thành phần và nạp chúng.

Ở bước thứ nhất, phần bên trong của bình kín được nạp khí không oxy hóa để ngăn chặn sự gỉ của nước trong không khí vào natri borat và vào màng oxit trên bề mặt của nhôm. Bình kín có thể được nạp khí không oxy hóa trước hoặc sau khi các thành phần được nạp vào bình kín.

Ở đây, khí không oxy hóa 53 có thể là, chẳng hạn, khí hydro hoặc khí hiếm (như, chẳng hạn, khí heli hoặc khí argon). Theo cách khác, bước thứ nhất có thể là bước trong đó natri borat với kích thước hạt không lớn hơn $100\mu\text{m}$ và nhôm được nạp vào bình kín, và bình kín được hút chân không trước hoặc sau khi nạp các thành phần.

Bình kín được sử dụng bình có tính chịu nhiệt và tính chịu áp đủ để chịu được các nhiệt độ cao (chẳng hạn, 560°C) và các áp suất cao (chẳng hạn, 10MPa) và có không gian kín để được nạp khí. Có thể sử dụng bình ít nhất được trang bị thiết bị khuấy trộn.

Các chi tiết về bình kín sẽ được mô tả sau đây.

Natri borat dưới dạng thành phần tốt hơn là một hoặc nhiều chất được chọn từ natri metaborat, natri tetraborat và natri diborat.

Dưới đây, một phương án sẽ được mô tả bằng cách sử dụng bột natri metaborat làm một ví dụ về các natri borat.

Theo phương án của sáng chế, bột natri metaborat có kích thước hạt không lớn hơn $100\mu\text{m}$. Nếu kích thước hạt của bột natri metaborat lớn hơn $100\mu\text{m}$, hiệu suất trong quá trình tổng hợp natri bohydrua có thể bị giảm xuống. Bột natri metaborat là thành phần thu được bằng cách nghiền natri metaborat đến một độ mịn nhất định, rây các hạt qua rây có các lỗ $100\mu\text{m}$, và thu hồi các hạt đã đi qua rây. Để đạt được sự gia tăng hơn nữa về hiệu suất trong quá trình tổng hợp natri bohydrua, ưu tiên sử dụng bột natri metaborat có kích thước hạt nhỏ hơn. Bột natri metaborat như vậy có thể thu được bằng cách rây qua rây có kích thước lỗ nhỏ hơn $100\mu\text{m}$ (chẳng hạn, rây có kích thước lỗ nhỏ hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$).

Ở bước thứ nhất, natri metaborat có thể được nạp với khối lượng được xác định một cách thích hợp phù hợp với lượng mong muốn của natri bohydrua cần được tổng hợp. Bất ngờ là, khối lượng lớn hơn ước tính cần được bổ sung dựa trên sự thực tế là natri metaborat chứa nước và khối lượng nước sẽ bị mất đi.

Nhôm được sử dụng dưới dạng thành phần có thể là, chẳng hạn, các mẫu nhỏ như

bột hoặc mảnh vụn. Chẳng hạn, các mẫu nhỏ như vậy của nhôm có thể là các mảnh vụn như các phoi mảnh vụn và phế phẩm. Khi có thể, được ưu tiên là chọn nhôm chứa các lượng nhỏ của các kim loại tạp chất quý hơn nhôm.

Tốt hơn là, nhôm được nạp có kích thước hạt trung bình, chẳng hạn, không nhỏ hơn $1\mu\text{m}$, và kích thước hạt tối đa không lớn hơn 10mm . Nếu kích thước hạt trung bình của nhôm nhỏ hơn $1\mu\text{m}$, các hạt khó xử lý do sự nổi bụi được tạo điều kiện thuận lợi, và còn dính bám với nhau dễ dàng để tạo ra các chất kết tụ trong một số trường hợp. Nếu kích thước hạt trung bình lớn hơn 10mm , diện tích bề mặt riêng trên khối lượng bị giảm đến mức diện tích phản ứng bị giảm xuống có thể gây ra sự giảm đáng kể tốc độ phản ứng ở giai đoạn ban đầu của phản ứng. Kích thước hạt trung bình tốt hơn nữa là không nhỏ hơn $10\mu\text{m}$ và không lớn hơn 5mm .

Kích thước hạt trung bình thu được dưới dạng đường kính tương đương hình tròn được xác định bằng thiết bị phân tích phân bố kích thước hạt nhiễu xạ laser.

Florua dưới dạng thành phần có thể là một hoặc nhiều chất được chọn từ natri florua (NaF), natri hexafluoroaluminat (Na_3AlF_6), kali florua (KF), kali nhôm florua (KAlF_4), nhôm florua (AlF_3) và lithi florua (LiF). Trong số chúng, natri florua là florua kim loại kiềm là được đặc biệt ưu tiên.

Ở đây, việc bổ sung florua nhằm mục đích gia tăng hiệu suất phản ứng của natri bohydrua. Ở các bước phản ứng, florua tạo ra lớp nhôm florua kiềm và kim loại kiềm trong quá trình phản ứng khử oxit kim loại kiềm xảy ra trên bề mặt của nhôm. Natri florua có năng lượng hình thành tự do thấp và bền, và do đó lớp florua có tác dụng giữ phần bên trong của các hạt nhôm trong môi trường khí florua. Hơn nữa, florua làm tăng bền cấu trúc tinh thể của nhôm oxit.

Khi natri oxit được khuếch tán vào trong màng nhôm oxit, nó thay đổi thành natri nhôm dioxit. Natri nhôm dioxit tiếp tục được tạo thành β'' -nhôm oxit do tác động thúc đẩy quá trình kết tinh của florua.

β'' -Nhôm oxit cho phép các ion kim loại được khuếch tán trong đó. Đặc biệt, các ion natri được khuếch tán dễ dàng. Do đó, natri florua và natri oxit trở nên có thể thấm qua lớp β'' -nhôm oxit.

Khi natri oxit đi đến bề mặt nhôm, hoạt tính của các ion natri được tăng lên bởi sự phối hợp của natri oxit và lớp natri florua còn lại. Tiếp theo, natri oxit được khử bởi nhôm để tạo ra kim loại natri và nhôm oxit, và natri liên kết với hydro để tạo ra natri hydrua. Khi bề mặt của hạt nhôm được gọi là bờ, natri hydrua được khuếch tán đến vùng xa bờ cách xa bờ (đến vùng cách xa bề mặt của hạt nhôm, sau đây được gọi là, “xa bờ”), hoặc phản ứng với dibor trioxit khuếch tán đến đó để tạo ra natri bohydrua và natri oxit. Nhôm oxit liên kết với natri oxit để tạo ra natri nhôm dioxit, mà sau đó tạo thành β'' -nhôm oxit giải phóng natri oxit. Nhôm oxit được làm ổn định dưới dạng β'' -nhôm oxit, và hoạt tính của các ion nhôm giảm xuống.

Florua và lớp florua làm tăng tốc động khử của nhôm đến cuối cùng để thúc đẩy sự hình thành của natri hydrua, và do đó hiệu suất của natri bohydrua được tăng lên. Môi trường khí florua góp phần vào sự ổn định của natri bohydrua và do đó cho phép phản ứng diễn ra ngay cả ở áp suất khí hydro thấp. Do đó, như sẽ được mô tả sau đây trong các ví dụ thử nghiệm, việc bổ sung florua ngăn chặn sự phân hủy của natri bohydrua trong quá trình phản ứng, và do đó mang lại hiệu suất phản ứng gia tăng.

Khi florua được bổ sung, natri oxit (Na_2O) được khuếch tán qua lớp màng oxit trên bề mặt hạt nhôm để tạo ra lớp natri nhôm dioxit ($\text{NaAlO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) trên bề mặt của nhôm, và florua sử dụng tác động thúc đẩy hình thành β'' -nhôm oxit để cho phép lớp vỏ cứng tương ứng với β'' -nhôm oxit được tạo ra trên bề mặt hạt nhôm.

Bên trong lớp vỏ cứng, natri oxit (Na_2O) được giải phóng bởi sự hình thành β'' -nhôm oxit được khử bởi nhôm để tạo ra natri kim loại (Na) và nhôm oxit (Al_2O_3). Tiếp theo, natri kim loại (Na) được tạo thành natri hydrua (NaH), phản ứng tiếp với dibor trioxit (B_2O_3) để tạo ra natri bohydrua (SBH) và natri oxit (Na_2O).

Lớp vỏ cứng bền ngay cả khi việc khuấy trộn được thực hiện bằng cách sử dụng môi trường, và do đó các phản ứng nêu trên diễn ra ở phía bên trong của các hạt nhôm. Cụ thể, phần bên trong của các hạt nhôm được bao phủ bằng lớp vỏ cứng đang ở tình trạng tĩnh và sự hình thành β'' -nhôm oxit có thể diễn ra. Tuy nhiên, nếu việc khuấy trộn là hoạt động sử dụng ứng lực mạnh hơn như xoay tròn đảo trộn và nghiền, có nguy cơ là các lớp vỏ cứng có thể bị biến dạng và các phản ứng nêu trên có thể bị ức chế.

Natri florua (NaF) thúc đẩy sự chuyển hóa của $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ được tạo ra, thành β'' -nhôm oxit và do đó cho phép lớp vỏ cứng được tạo ra trên ngoại biên của các hạt nhôm. Các ion natri được phép thẩm thấu chọn lọc qua lớp vỏ cứng để tạo ra sự gia tăng lượng natri oxit (Na_2O) trong lớp vỏ cứng. Do đó, có thể thu được tỷ lệ chuyển hóa natri bohydrua (SBH) cao ngay cả ở tỷ lệ Na/B thấp.

Các lớp natri nhôm oxit ($x\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $0 < x < 1$) gồm β'' -nhôm oxit ($0,17\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) hoặc β -nhôm oxit ($0,09\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) được gọi là các chất điện phân rắn beta-nhôm oxit. Các chất điện phân rắn beta-nhôm oxit là chất dẫn các ion cực kỳ tốt mà có các ion natri được phân bố giữa các lớp hai chiều được làm từ các khối nhôm oxit, và các ion natri chuyển động ở tốc độ cao giữa các lớp này.

Tiếp theo, việc mô tả chi tiết sẽ được thể hiện dựa vào các hình vẽ phản ứng sơ lược (Fig.2A đến Fig.2F) minh họa các bước để tổng hợp natri bohydrua (SBH) trong lúc liên quan đến natri florua (NaF) dưới dạng florua để đạt được hiệu suất gia tăng của oxit kim loại (natri oxit (Na_2O)).

Fig.2A đến Fig.2F là các hình vẽ phản ứng sơ lược minh họa các bước trong phản ứng tổng hợp natri bohydrua (SBH).

Ở đây, florua (chẳng hạn, natri florua: NaF) được bổ sung cho mục đích, như được mô tả ở trên, gia tăng hiệu suất phản ứng của natri bohydrua. Florua sử dụng hai tác động trên nhôm. Tác động thứ nhất là để thúc đẩy quá trình kết tinh của nhôm oxit. Thứ hai, florua kiềm (chẳng hạn, natri florua: NaF) thúc đẩy quá trình khử bởi nhôm. Tương

tự, oxit kiềm bao gồm florua thể hiện tác động xúc tác để tăng khả năng khử của nhôm trên oxit kiềm.

Trên bề mặt của hạt nhôm (Al) 101, như được minh họa trên Fig.2A, có màng oxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 102A được tạo ra bởi quá trình oxy hóa tự nhiên. Màng oxit 102A này tạo ra từ quá trình oxy hóa tự nhiên là màng dày với độ dày khoảng $0,01 \mu\text{m}$. Màng oxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dày 102A trên bề mặt hạt nhôm giải phóng nước ở nhiệt độ cao (lên đến 300°C). Màng này, phối hợp với tác động thúc đẩy quá trình kết tinh của natri florua (NaF), tạo ra màng oxit (Al_2O_3) dày hơn 102B.

Khi nhiệt độ được tăng đến lớn hơn hoặc bằng 400°C , như được minh họa trên Fig.2B, natri oxit (Na_2O) trong natri borat trở nên được khuếch tán qua màng oxit bên 102B, và natri oxit (Na_2O) 105 thâm nhập vào trong hạt. Màng oxit bên (Al_2O_3) 102B sau đó dần dần biến đổi theo thời gian thành lớp vỏ cứng 108 là lớp β'' -nhôm oxit. Lớp β'' -nhôm oxit này là chất điện phân rắn có khả năng dẫn ion rất tốt đối với các ion natri. Các ion khác như, chẳng hạn, O^{2-} , B^{3+} , Al^{3+} và F^- có thể thấm qua lớp này, mặc dù chậm hơn các ion natri.

Trong lớp vỏ cứng 108 là lớp β'' -nhôm oxit, như được minh họa trên Fig.2C, natri florua (NaF) 120 chuyển động đến phần bên trong của lớp β'' -nhôm oxit vỏ cứng 108, và bị khử một phần bởi nhôm thành nhôm florua (AlF_3) 121 để tạo ra lớp natri florua-nhôm florua 122. Hơn nữa, natri oxit (Na_2O) 105 có thể dễ dàng thấm qua lớp β'' -nhôm oxit cũng đi qua lớp vỏ cứng 108 và ở lại gần hạt nhôm (Al). Trên Fig.2C, số 125 cho biết sai hỏng tinh thể như biên hạt.

Như được minh họa trên Fig.2D, natri oxit (Na_2O) 105 đã đi qua lớp β'' -nhôm oxit vỏ cứng 108 vào bên trong được khử bởi nhôm với sự có mặt của florua để tạo ra natri kim loại (Na) 109. Natri kim loại (Na) 109 được tạo ra bởi tác dụng xúc tác của florua sau đó được chuyển hóa hiệu quả thành natri hydrua (NaH) 110 như được minh họa trên Fig.2E. Theo cách này, có thể thu được hiệu suất phản ứng cao. Các phản ứng

này được thể hiện bởi các công thức phản ứng (1) và (2) dưới đây. Natri kim loại (Na) 109 xuất hiện từ quá trình khử có độ hòa tan rất thấp trong nhôm, và tích tụ ở bề mặt nhôm và các sai hỏng tinh thể 125.



Như được minh họa trên Fig.2E, natri kim loại (Na) 109 được tích tụ trong nhôm như ở các sai hỏng 125 phản ứng với hydro (H) đã di chuyển dưới dạng khí hydro đến bề mặt và dưới dạng các nguyên tử hydro trong tinh thể nhôm, do đó tạo ra natri hydrua (NaH) 110 như được thể hiện bởi công thức phản ứng (3) dưới đây.

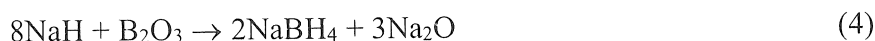


Nghĩa là, trong các kim loại, hydro không tồn tại dưới dạng các phân tử (không được liên kết cộng hóa trị) mà tồn tại dưới dạng các nguyên tử hydro (H, không phải H₂). Do đó, hydro trải qua phản ứng $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}$ trên bề mặt nhôm, tạo ra một rào chắn yếu. Sau khi hydro phản ứng với natri kim loại (Na) 109 thành natri hydrua (NaH) 110, hydrua có thể không ở trong kim loại và được thải ra bề mặt hoặc ra các sai hỏng.

Trong các phản ứng được minh họa trên Fig.2B đến Fig.2E nêu trên, màng oxit 102B biến đổi thành β-nhôm oxit. Do đó, sự thẩm chọn lọc của các ion natri tạo ra sự gia tăng nồng độ của natri oxit bên trong lớp vỏ cứng 108. Lớp vỏ cứng 108 cũng cho phép natri florua (NaF) 120 đi qua, và nồng độ của natri florua 120 bên trong lớp vỏ cứng 108 cũng được tăng lên. Do đó, lớp natri florua-nhôm florua 122 được tạo ra bên trong lớp vỏ cứng 108. Natri florua có ái lực cao đối với nhôm kim loại và được gắn vào nhôm. Kết quả của quá trình này là, hoạt tính của các hợp chất natri rất cao gần lớp natri florua-nhôm florua 122, và natri oxit có năng lượng hình thành tự do cao hơn natri florua được khử bởi nhôm để tạo ra kim loại natri và nhôm oxit. Natri kim loại (Na) 109 sau đó tạo ra natri hydrua (NaH) 110 và khuếch tán ra xa.

Tiếp theo, như được minh họa trên Fig.2F, natri hydrua (NaH) 110 tạo ra được

khuếch tán và chuyển động ra khỏi bề mặt của nhôm và các sai hỏng 125 của nhôm đến pha sản phẩm. Tương tự, dibor trioxit (B_2O_3) 111 chuyển động nhờ sự khuếch tán. Khi hai chất này gặp và phản ứng với nhau, natri bohydrua (SBH) 112 và natri oxit (Na_2O) 105 được tạo ra như được thể hiện trong công thức phản ứng (4) dưới đây.



Các sản phẩm phản ứng này xảy ra nhiều hơn trên bề mặt của nhôm và ở các sai hỏng 125 của nhôm tại đó nồng độ của natri hydrua (NaH) 110 cao. Hơn nữa, natri oxit (Na_2O) 105 được tạo ra bởi phản ứng có mặt gần nhôm và được khử tiếp thành kim loại natri như được minh họa trên Fig.2E.

Natri hydrua (NaH) 110 có kích thước phân tử nhỏ hơn và tốc độ di chuyển khuếch tán cao hơn dibor trioxit (B_2O_3) 111, và do đó có thể dễ dàng chuyển động xa bờ và có thể phản ứng với dibor trioxit (B_2O_3) 111 có mặt ở đó để tạo ra natri bohydrua (SBH) 112. Việc khuấy trộn với môi trường mang lại mức độ trộn cao của các nguyên liệu xa bờ, và có thể đạt được hiệu suất phản ứng cao.

Các phản ứng thực sẽ được mô tả dựa trên các kết quả của phép phân tích vẽ bản đồ bởi SEM-EDX. Trong ví dụ thử nghiệm này, bột natri metaborat, bột nhôm và natri florua được phản ứng để tổng hợp natri bohydrua. Ở đây, bột nhôm là bột có kích thước hạt trung bình bằng $30\mu m$, và phép phân tích được thực hiện khi các thành phần đã được khuấy trộn bằng cách sử dụng môi trường ở nhiệt độ gia nhiệt bằng $495^\circ C$ và tỷ lệ chuyển hóa SBH đạt khoảng 40% trong quá trình phản ứng. Ở đây, Fig.3 là hình ảnh minh họa kết quả của phép phân tích vẽ bản đồ của nhôm bởi SEM-EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy). Fig.4 là hình vẽ phóng to của phần trung tâm của Fig.3. Fig.5 là hình ảnh minh họa kết quả của phép phân tích vẽ bản đồ flo bởi SEM-EDX. Fig.6 là hình vẽ phóng to của phần trung tâm của Fig.5. Fig.7 là hình ảnh thu được bằng cách chồng các kết quả vẽ bản đồ của các nguyên tố Al, Na, B, F và O ở cùng một vị trí như Fig.4.

Như được minh họa trên Fig.3, các vùng màu trắng ở trung tâm là nhôm (Al), và các màu trung gian là các sản phẩm phản ứng bao gồm nhôm oxit. Trên Fig.4 và Fig.7 là các hình vẽ phóng to phần trung tâm của Fig.3, nhôm màu trắng nằm ở trung tâm, được bao quanh bởi các vùng giàu nhôm oxit (Al_2O_3) là sản phẩm phản ứng. Các vùng màu xám được vẽ đường bao bởi lớp màu trắng chắc chắn có nguồn gốc từ màng oxit có nồng độ nhôm cao hơn một chút. Từ Fig.7, lớp florua có mặt bên trong lớp màng oxit ngoại biên ngoài cùng, và tạo ra lớp giữa lớp màng oxit và nhôm. Trên Fig.4, nhôm bị lõm vào một phần ở hình dạng giống vịnh biển cho thấy tiến triển của phản ứng, và vùng này tương ứng với vùng có nồng độ florua thấp. Ước tính rằng các ion kim loại được khuếch tán chậm qua lớp florua và được khuếch tán ở tốc độ cao qua màng oxit và các sản phẩm.

Vùng màu xám có mặt ở trung tâm của hạt nhôm lớn trên Fig.3, và gần trung tâm của nhôm trên Fig.4. Natri và oxy được phát hiện từ vùng này. Có các sai hỏng nhôm. Có thể natri đã được tạo ra được liên kết với hydro để tạo ra natri hydrua, natri oxit và dibo trioxit đi vào và được khử thành kim loại natri, mà sau đó được tạo thành natri hydrua, và một phần natri hydrua phản ứng với dibo trioxit để tạo ra natri bohydrua, nhôm oxit và natri oxit. Ngược lại với phương pháp xoay tròn đảo trộn và nghiền theo các kỹ thuật thông thường, môi trường khuấy trộn làm cho nhôm gần như không biến dạng.

Từ các hình ảnh vẽ bản đồ được minh họa trên các Fig.5 và 6, flo hoạt động theo cách mà trước tiên gắn vào ngoại biên của các hạt nhôm và sau đó di chuyển vào bên trong của màng oxit và tích tụ. Phản ứng diễn ra ở mức độ lớn nhất gần lớp florua, và do đó lớp florua chắc chắn đóng vai trò xúc tác.

Ở bước thứ nhất (S-11), nhiệt độ trong bình kín ở thời điểm bổ sung các thành phần không bị giới hạn miễn là dưới 100°C . Đặc biệt không cần gia nhiệt trong bình kín, và do đó nhiệt độ có thể là nhiệt độ môi trường xung quanh. Để ngăn chặn phản ứng của

natri metaborat với nước trong không khí, cần thiết là bình được đậy chặt ngay sau khi các thành phần được nạp.

Trong quá trình sản xuất natri bohydrua, nhôm được tiêu thụ bằng sự oxy hóa. Theo quan điểm này, nhôm được nạp vào trong bình kín ở bước thứ nhất theo tỷ lệ mol của nhôm với bo trong natri metaborat không nhỏ hơn 4/3.

Được ưu tiên là lượng của thành phần bột nhôm được nạp lớn hơn tỷ lệ mol cần thiết cho phản ứng từ 20% trở lên. Một phần nhôm dư được tiêu thụ bởi phản ứng với nước, và phần còn lại góp phần gia tăng cơ hội tiếp xúc với natri metaborat khi thành phần nhôm được tiêu thụ khi phản ứng diễn ra, do đó làm cho có thể gia tăng hiệu suất phản ứng.

Bước thứ hai (bước loại nước)

Như được minh họa trên Fig.1, bước thứ hai (S-12) là bước trong đó phần bên trong của bình kín được gia nhiệt đến nhiệt độ không nhỏ hơn 280°C và không lớn hơn 560°C, và nước dư được chứa trong natri metaborat và bột nhôm được phản ứng với nhôm và được chuyển hóa thành khí hydro và nhôm oxit.

Cụ thể, bước này loại nước ra khỏi hệ phản ứng bằng cách cho nước bay hơi, nghĩa là, nước dư trong bình kín phản ứng với nhôm, hoặc hút chân không bình bằng bơm chân không.

Khi bước này được thực hiện bằng cách cho nhôm và nước phản ứng, nhôm oxit và khí hydro được tạo ra. Chi tiết hơn là, hơi nước bay hơi đi qua màng nhôm oxit, và nước phản ứng với nhôm, tạo ra nhôm oxit và khí hydro. Phản ứng giữa nước và nhôm được thể hiện bởi công thức phản ứng (5) dưới đây.



Màng oxit trên nhôm thường có các sai hỏng cho phép sự đi vào của khí. Hơi nước đi đến phần nhôm bị lộ ra và oxy hóa nhôm, tạo ra khí hydro.

Ở bước thứ hai, các điều kiện gia nhiệt trong quá trình làm bay hơi này có thể không nhỏ hơn 280°C để bảo đảm rằng natri metaborat hydrat sẽ được loại nước một cách hoàn toàn. Dựa trên sự thực tế là bột natri borat đã nghiền dễ hấp thụ nước hơn và nhiệt độ tách bị tăng lên, quá trình làm khô loại nước cần được thực hiện ở nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 400°C . Theo cách này, nước trong môi trường khí có thể được loại bỏ trong một khoảng thời gian ngắn.

Bước thứ ba

Theo phương án của sáng chế, như được minh họa trên Fig.1, bước thứ hai (S-12) được mô tả ở trên được tiếp theo bằng bước thứ ba (S-13) trong đó natri bohydrua được tổng hợp.

Theo phương án của sáng chế, các phản ứng để tổng hợp natri bohydrua được thực hiện bằng cách đưa các hạt bột tiếp xúc với nhau để chúng phản ứng ở trạng thái rắn trên bề mặt của nhôm, và sau đó cho phép các sản phẩm và các thành phần di chuyển nhờ sự khuếch tán để tiếp tục các phản ứng. Bước khuấy trộn có thể được thực hiện để sử dụng năng lượng động học để giúp di chuyển các nguyên liệu. Bước khuấy trộn có thể được thực hiện bằng cách sử dụng môi trường khuấy trộn, hoặc có thể được thực hiện theo cách mà một phần của các thành phần được xoay tròn đảo trộn và được nghiền.

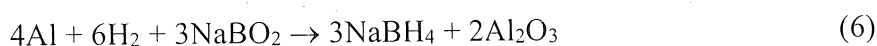
Các ví dụ về môi trường khuấy trộn được sử dụng ở đây bao gồm các hình dạng như bi và que, với bi là được ưu tiên. Đường kính của bi tốt hơn là lớn hơn kích thước hạt của nhôm được nạp. Các vật liệu của môi trường khuấy trộn có thể được chọn thích hợp từ các vật liệu hiện có như gốm và thép không gỉ. Đặc biệt, bi gốm không bị nhiễm kim loại và tốt hơn là được sử dụng làm môi trường khuấy trộn. Cụ thể, bi gốm tốt hơn là bi nhôm oxit hoặc bi mulit. Nhôm oxit là sản phẩm được tạo ra trong quá trình các phản ứng tổng hợp, nhưng nhôm oxit hoặc gốm bao gồm nhôm oxit đã được nung ở nhiệt độ cao bền và không ảnh hưởng bất lợi đến các phản ứng tổng hợp.

Ở đây, đường kính của môi trường khuấy trộn có thể khoảng nhỏ hơn 30mm, tốt

hơn là không nhỏ hơn 2mm và không lớn hơn 20mm, và tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 3mm và không lớn hơn 10mm.

Khi việc khuấy trộn được thực hiện bằng cách sử dụng môi trường khuấy trộn, tốc độ khuấy trộn chấp nhận được có thể nằm trong khoảng từ tốc độ quay thấp trong đó vận tốc chu vi của máy khuấy khoảng từ 13cm/giây đến tốc độ quay cao trong đó máy khuấy có vận tốc chu vi lớn hơn hoặc bằng 90cm/giây và môi trường nhận năng lượng va chạm có thể biến dạng, và xoay tròn đảo lộn và nghiền nhôm. Tuy nhiên, nếu vận tốc chu vi lớn hơn hoặc bằng 90cm/giây, nhôm được xoay tròn đảo lộn và được nghiền thành các hình dạng mỏng và kéo dài mà có xu hướng dính vào các thành bình cùng với các thành phần và các sản phẩm. Kết quả là, ít vật liệu được trộn và hiệu suất phản ứng bị giảm xuống. Do đó, tốc độ khuấy trộn tốt hơn là ở mức sao cho vận tốc chu vi của máy khuấy không lớn hơn 70cm/giây, không gây ra sự biến dạng của nhôm.

Lượng hydro trong bình phản ứng giảm xuống với tiến triển của quá trình tổng hợp natri bohydrua. Tốc độ phản ứng có thể được tăng lên bằng cách gia tăng áp suất khí hydro. Phản ứng ở đây được thể hiện bởi công thức phản ứng (6) dưới đây.



Ở bước thứ ba, bình kín có thể là bình kín được sử dụng ở bước thứ nhất và bước thứ hai, hoặc có thể là một bình kín khác. Nghĩa là, bước thứ nhất đến bước thứ ba có thể được thực hiện trong một bình kín duy nhất hoặc trong các bình kín riêng biệt.

Ở bước thứ ba, áp suất khí hydro tốt hơn là được duy trì nằm trong khoảng từ không nhỏ hơn 0,3MPa và không lớn hơn 10MPa, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ không nhỏ hơn 1MPa và không lớn hơn 10MPa. Bằng cách duy trì áp suất khí hydro không nhỏ hơn 0,3MPa và không lớn hơn 10MPa, natri bohydrua có thể được tổng hợp với hiệu suất vượt trội, và các chi phí cơ sở vật chất có thể được giảm xuống do việc không cần đến các bình phản ứng, các dụng cụ chịu siêu áp suất và tương tự.

Để bảo đảm rằng các phản ứng ở bước thứ ba sẽ diễn ra đến một mức độ đủ, nhiệt

độ gia nhiệt tốt hơn là không nhỏ hơn 410°C và không lớn hơn 560°C . Các nhiệt độ gia nhiệt không nhỏ hơn 410°C và không lớn hơn 560°C tạo ra tốc độ phản ứng đủ, tạo ra hiệu suất vượt trội trong quá trình tổng hợp natri bohydrua, và bảo đảm rằng natri bohydrua được tổng hợp sẽ được ngăn không cho thăng hoa và sẽ được thu hồi với tỷ lệ đủ

Natri bohydrua có thể được tổng hợp nhờ bước thứ nhất đến bước thứ ba được mô tả ở trên.

Theo phương án của sáng chế đã mô tả ở trên, natri metaborat và bột nhôm có thể được nạp riêng rẽ vào trong bình kín theo cách lần lượt, hoặc có thể được nạp vào trong bình kín dưới dạng hỗn hợp của chúng. Khi các thành phần này được nạp dưới dạng hỗn hợp, bước thứ nhất tốt hơn là trước bước trong đó natri metaborat và bột nhôm được trộn với nhau để tạo ra hỗn hợp, và hỗn hợp gồm natri metaborat và bột nhôm tốt hơn là được nạp vào trong bình phản ứng ở bước thứ nhất. Tốc độ phản ứng ban đầu có thể được tăng lên bằng cách trộn bột nhôm và natri metaborat trước và bằng cách sử dụng hỗn hợp gồm các thành phần.

Khi bột nhôm và natri metaborat được sử dụng dưới dạng hỗn hợp, chúng có thể được phân tán và được trộn với nhau trước và được nén trong khuôn để tạo ra các hạt. Các hạt mang lại các lợi thế như độ hút ẩm thấp hơn và dễ xử lý hơn dạng bột.

Florua và natri metaborat và bột nhôm có thể được nạp riêng rẽ vào trong bình kín theo cách lần lượt, hoặc có thể được nạp theo cách mà florua và nhôm được trộn với nhau trước tiên gắn florua vào bề mặt nhôm, và sau đó natri metaborat được đưa vào. Chúng có thể còn được nạp dưới dạng hỗn hợp.

Bằng cách bổ sung natri florua (NaF) làm florua vào bột natri metaborat, tỷ lệ mol của kim loại kiềm bất kỳ cộng natri trong natri borat trở nên lớn hơn hoặc bằng 1 so với bo trong natri borat (sau đây, tỷ lệ này sẽ được gọi là Na/B (theo mol)), và hiệu suất phản ứng của natri bohydrua có thể được gia tăng.

Ở đây, Na/B (theo mol) tốt hơn là nằm trong khoảng từ lớn hơn 1 và không lớn hơn 4.

Trong phương pháp của phương án theo sáng chế, hệ phản ứng gồm bột nhôm (rắn), bột natri metaborat (rắn), florua (rắn), và hydro (khí). Trong hệ phản ứng này, sự tiến triển tốt của các phản ứng đòi hỏi hai điều kiện. Thứ nhất là màng oxit trên bề mặt của các hạt nhôm được loại bỏ, và thứ hai là năng lượng di chuyển được cung cấp để làm đồng đều nồng độ của các thành phần hoặc các sản phẩm trong chất rắn để các phản ứng sẽ diễn ra.

Việc hạn chế sự ảnh hưởng của màng oxit ban đầu có mặt trên nhôm đòi hỏi là màng oxit trên bề mặt nhôm được nứt ra bằng bước khuấy trộn môi trường để lộ ra một bề mặt mới, và các thành phần được tiếp xúc với nhôm ở đó để khơi mào phản ứng, hoặc là natri oxit được khuếch tán và thấm qua màng oxit để tạo ra β'' -nhôm oxit cho phép các ion kim loại khuếch tán qua đó. Khoảng thời gian để bắt đầu phản ứng là khoảng thời gian cảm ứng.

Nhôm oxit xuất hiện một khi phản ứng bắt đầu, nhưng nó không tạo ra màng oxit vì natri bohydrua (SBH) xuất hiện ở cùng thời điểm. Với việc không tạo ra màng oxit, các phản ứng diễn ra phù hợp với các tốc độ khuếch tán của các thành phần qua chất rắn.

Trong chất rắn, các hợp chất khuếch tán chậm. Do đó, tốc độ trao đổi giữa sản phẩm (NaH) được tạo ra trên bề mặt nhôm và các thành phần phụ thuộc vào khoảng cách của vùng tại đó sản phẩm (SBH) đã được tổng hợp đến bề mặt nhôm, và tốc độ khuếch tán. Năng lượng cơ học do khuấy trộn là yếu tố xác định độ lớn của khoảng cách khuếch tán này.

Hơn nữa, tốc độ khuếch tán là hàm của nhiệt độ, và do đó tốc độ phản ứng sẽ được xác định bởi nhiệt độ và lực khuấy trộn (năng lượng di chuyển).

Tiếp theo, một số ví dụ về các bình kín có thể được sử dụng theo phương án của sáng chế sẽ được mô tả, nhưng các bình kín theo phương án của sáng chế không bị giới

hạn ở đó.

Fig.8 là hình vẽ mặt cắt một phần minh họa một ví dụ của các bình kín được sử dụng theo phương án của sáng chế.

Như được minh họa trên Fig.8, bình kín 10A có thân bình chính hình trụ đáy tròn 12, và nắp dạng đĩa tháo ra được 14 đóng kín chặt thân bình chính 12. Thiết bị gia nhiệt có thể điều chỉnh nhiệt độ 16 được bố trí ở phần bên ngoài thấp hơn của thân bình chính 12, và lượng chứa trong thân bình chính 12 được gia nhiệt bằng thiết bị gia nhiệt 16. Hơn nữa, vòng hình chữ O 18 được bố trí ở mặt đầu trên của thân bình chính 12, và bảo đảm tính kín khí bên trong bình bằng cách được đặt để tiếp xúc chặt với nắp 14. Khi nắp 14 được đóng, nắp 14 tiếp xúc chặt với thân bình chính 12 nhờ vòng hình chữ O 18.

Nắp 14 có lỗ trung tâm và phần hình trụ kéo dài dọc theo lỗ. Động cơ 20 được bố trí ở trên phần hình trụ. thiết bị khuấy trộn gồm động cơ 20, thanh khuấy 22 nối với trục quay của động cơ 20, và nhiều phần khuấy trộn 22A kéo dài theo hướng vuông góc với trục của thanh khuấy 22. Khi nắp 14 được gắn vào thân bình chính 12, đầu mút của thanh khuấy 22 đi đến vùng thấp hơn trong không gian bên trong thân bình chính 12. Nghĩa là, động cơ 20 được dẫn động để quay thanh khuấy 22 cùng với các phần khuấy trộn 22A để khuấy trộn lượng chứa trong thân bình chính 12.

Nắp 14 được trang bị thêm ống thứ nhất 24 và ống thứ hai 30 liên tục vào phần bên trong của thân bình chính 12. Ống thứ nhất 24 được nối với nguồn cung cấp khí hydro (không thể hiện) qua van cung cấp khí hydro 26, và với bơm chân không (không thể hiện) qua van xả 28. Nghĩa là, khí hydro được cung cấp vào trong thân bình chính 12 khi van cung cấp khí hydro 26 được mở, và thân bình chính 12 được hút chân không khi van xả 28 được mở. Hơn nữa, ống thứ hai 30 được nối với áp kế 32, và áp suất bên trong thân bình chính 12 được thể hiện trên áp kế 32.

Fig.9 là hình vẽ mặt cắt một phần minh họa các ví dụ khác về các bình kín có thể được sử dụng theo phương án của sáng chế. Bình kín 10B khác với bình kín trên Fig.8

ở chỗ, như được minh họa trên Fig.9, bình kín 10B chứa một lượng lớn môi trường khuấy trộn 40 bên trong thân bình chính 12. Khi các thành phần được nạp vào thân bình chính 12 và thanh khuấy 22 được quay, môi trường khuấy trộn 40 được khuấy để thúc đẩy sự di chuyển thành phần natri borat và chất trung gian natri hydrua. Lượng của môi trường khuấy trộn 40 có thể được tăng hoặc được giảm một cách thích hợp để tốc độ phản ứng sẽ được tăng lên.

Fig.10A là hình vẽ mặt cắt một phần minh họa một ví dụ khác của các bình kín có thể được sử dụng theo phương án của sáng chế.

Bình kín 10C khác với bình kín trên Fig.9 ở chỗ, như được minh họa trên Fig.10A, bình kín 10C có phần khuấy trộn hình chữ J 22B được uốn cong theo mặt chu vi bên trong của đáy 12a của thân bình chính 12. Khi các thành phần được nạp vào thân bình chính 12 và thanh khuấy 22 được quay, các thành phần có cơ hội nhỏ hơn khi bám vào các thành bình bên trong trong quá trình khuấy trộn do phần khuấy 22B được làm cong hình chữ J theo mặt chu vi bên trong của đáy 12a. Môi trường khuấy trộn 40 như môi trường được minh họa trên Fig.9 có thể được bổ sung một cách thích hợp. Trong bình kín 10C như được minh họa trên Fig.10B, hai môi trường khuấy trộn 40 được bổ sung bên trong thân bình chính 12.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương án theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây bằng cách thể hiện các ví dụ thử nghiệm minh họa các tác dụng có lợi của phương án theo sáng chế. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng phương án theo sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Trong phần dưới đây, ví dụ thử nghiệm 1 đến ví dụ thử nghiệm 18 sử dụng bột natri metaborat (NaBO_2) làm natri borat, và liên quan đến việc bổ sung florua. Ví dụ so sánh 1 sao chép lại ví dụ thử nghiệm 2 mà không cần bổ sung florua.

Ở đây, ví dụ thử nghiệm 1 đến ví dụ thử nghiệm 11 sử dụng natri florua làm florua, và ví dụ thử nghiệm 12 đến ví dụ thử nghiệm 18 được sử dụng florua khác với natri

florua. Ở đây, florua được sử dụng trong ví dụ thử nghiệm 12 và ví dụ thử nghiệm 13 là natri hexafluorid (Na₃AlF₆). Lithi florua (LiF) được sử dụng trong ví dụ thử nghiệm 14. Kali florua (KF) được sử dụng trong ví dụ thử nghiệm 15. Ví dụ thử nghiệm 16 và ví dụ thử nghiệm 17 sử dụng kali nhôm florua (KAlF₄). Nhôm florua (AlF₃) được sử dụng trong ví dụ thử nghiệm 18.

Ví dụ thử nghiệm 19 đến ví dụ thử nghiệm 22 sử dụng natri diborat (Na₂B₂O₅) làm bột natri borat, và natri florua làm florua. Ví dụ so sánh 2 sao chép lại ví dụ thử nghiệm 19 mà không cần bổ sung florua.

Ví dụ thử nghiệm 23 và ví dụ thử nghiệm 24 sử dụng natri tetraborat (Na₂B₄O₇) làm bột natri borat, và natri florua làm florua. Ví dụ so sánh 3 sao chép lại ví dụ thử nghiệm 23 mà không cần bổ sung florua.

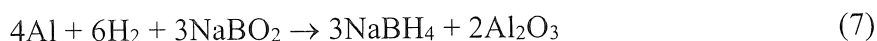
Ví dụ thử nghiệm 25 sử dụng hỗn hợp gồm natri diborat (Na₂B₂O₅) và natri tetraborat (Na₂B₄O₇) làm bột natri borat, và sử dụng natri florua làm florua. Ví dụ so sánh 4 sao chép lại ví dụ thử nghiệm 25 mà không cần bổ sung florua.

Ví dụ thử nghiệm 1

(a) Bước thứ nhất

Thành phần borat được sử dụng trong ví dụ thử nghiệm 1 là bột natri metaborat.

Hỗn hợp được điều chế bằng cách trộn 1,94g natri metaborat đã được nghiền và rây qua rây có lỗ 100µm, 1,060g bột nhôm (kích thước hạt trung bình: 30µm) có tỷ lệ mol của nhôm với bo theo khối lượng nêu trên của natri metaborat bằng 4/3 như được thể hiện trong công thức phản ứng (7) dưới đây, và 0,826g natri florua. Ở nhiệt độ trong phòng, hỗn hợp được nạp vào trong bình kín 10A được minh họa trên Fig.8. Tiếp theo, bình kín được nối với bơm chân không và được hút chân không, và sau đó được nạp khí hydro (khí không oxy hóa).



(c) Bước thứ ba

Phần bên trong của bình kín được gia nhiệt đến 470°C , và bộ phận khuấy trộn trong bình kín được hoạt động để khuấy trộn hỗn hợp ở tốc độ quay bằng 300 vòng/phút (round per minute, rpm). Trong lúc giữ nhiệt độ gia nhiệt ở 470°C , bước khuấy trộn được thực hiện trong 2,8 giờ. Ở cuối bước thứ ba, việc khuấy trộn được dừng lại khi sự tăng áp suất trong bình kín dừng lại, và lượng chứa được làm nguội.

Áp suất khí hydro ban đầu trong quy trình nêu trên bằng 0,862MPa. Khi áp suất được giảm đến 0,45MPa trong quá trình thử nghiệm, khí hydro bổ sung được cung cấp đến 0,50MPa. Áp suất khí hydro cuối cùng bằng 0,483MPa.

Theo cách đã mô tả ở trên, thu được natri bohydrua (sau đây, còn được gọi là SBH).

Sau khi hoàn thành bước thứ ba, hiệu suất phản ứng được tính từ thể tích chuẩn của khí hydro được bổ sung, và lượng giảm áp suất khí hydro. Lượng giảm được xác định bằng cách lấy áp suất tối đa trừ đi áp suất tối thiểu trong các điều kiện phản ứng, và chuyển hóa mức chênh lệch thành thể tích (lượng mol) của khí hydro. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 44,7%. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 1 bằng 1,67.

Hơn nữa, hàm lượng của natri bohydrua trong các sản phẩm phản ứng được xác định là 45,2% bằng phương pháp chuẩn độ iot được mô tả dưới đây. Hiệu suất natri bohydrua được chuẩn độ cao hơn hiệu suất tính được từ lượng giảm khí hydro, chắc chắn là nhờ việc có nhiều hydro hơn so với trước đây nhờ sự tạo ra khí hydro từ nước có mặt.

Phương pháp chuẩn độ iot

- (1) Mẫu (các sản phẩm phản ứng) được cân với lượng 50mg trong bình cân, và trọng lượng được đọc đến chữ số thập phân đầu tiên (đến 0,1mg).
- (2) Mẫu đã được cân ở bước (1) được cho vào bình nón có nút dung tích 200ml. 40ml

dung dịch NaOH 20g/l được bổ sung vào bình nón có nút này, và hỗn hợp được làm ấm trên chậu nước để phân hủy hoàn toàn bột nhôm chưa phản ứng.

(3) Sản phẩm phân hủy từ bước (2) được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, và 20,0ml dung dịch iot 0,05M được bổ sung bằng cách sử dụng pipet đo thể tích. Bình này được đậy nút và được để yên ở chỗ tối trong 15 phút.

(4) 3ml axit clohydric được bổ sung vào bình ở bước (3), và bình này được lắc kỹ. Hỗn hợp được chuẩn độ bằng dung dịch natri thiosulfat 0,1M.

(5) Việc chuẩn độ được dừng lại khi màu tím của iot chuyển thành không màu.

(6) Một thử nghiệm trống được thực hiện mà không có mẫu. Hàm lượng natri bohydrua được tính bằng cách sử dụng công thức sau đây.

Công thức để tính hàm lượng natri bohydrua

$$\text{NaBH}_4 (\% \text{ khối lượng}) = \{(A - B) \times 0,1 \times f \times 37,83/8\} / C \times 100$$

Các biến số và các hằng số trong công thức là như được mô tả dưới đây.

A: Thể tích (ml) của dung dịch natri thiosulfat 0,1M được chuẩn độ trong mẫu trống

B: Thể tích (ml) của dung dịch natri thiosulfat 0,1M được chuẩn độ cho dung dịch mẫu

f: Hệ số của dung dịch natri thiosulfat 0,1M

C: Lượng (mg) mẫu được cân

37,83: Khối lượng mol (g/mol) của natri bohydrua

8: Nồng độ đương lượng (N) của dung dịch natri bohydrua 1mol/l

Ví dụ thử nghiệm 2

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng ở bước thứ ba trong ví dụ thử nghiệm 1, nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 495°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 4,9 giờ.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 59,9%. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 2 bằng 1,67.

Ví dụ thử nghiệm 3

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng ở bước thứ ba trong ví dụ thử nghiệm 1, nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 520°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 4,1 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 3 bằng 1,67.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 56,9%.

Ví dụ thử nghiệm 4

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng ở bước thứ ba trong ví dụ thử nghiệm 1, nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 545°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 1,8 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 4 bằng 1,67.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 54,5%.

Ví dụ thử nghiệm 5

Lượng của thành phần bột nhôm trong ví dụ thử nghiệm 1 được tăng lên bởi 20% khối lượng đến 1,276g. Ở bước thứ ba, khí hydro được cấp vào bình phản ứng đến 0,5MPa ở nhiệt độ trong phòng, và bước khuấy trộn được thực hiện trong 7 giờ ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 417°C và tốc độ khuấy trộn bằng 300rpm. Hỗn hợp được để yên và để nguội đến nhiệt độ trong phòng. Tiếp theo, khí hydro được nạp đến 0,5MPa. Sau đó, việc khuấy trộn được thực hiện trong 7 giờ ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 417°C và tốc độ khuấy trộn bằng 300rpm, và hỗn hợp được để yên lần nữa. Phản ứng được dừng lại sau khi các quy trình tương tự được lặp lại một lần nữa. Ở giai đoạn cuối cùng, sự giảm khí hydro chậm nhưng phản ứng vẫn xảy ra. Sau tổng cộng 21 giờ gia nhiệt và khuấy trộn, thu được natri bohydrua (SBH). Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 5 bằng 1,67, và hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 57,9%.

Ví dụ thử nghiệm 6

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng lượng natri florua được bổ sung ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1 được thay đổi đến 0,206g, và ở bước thứ ba việc khuấy trộn được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 520°C trong 2,8 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 6 bằng 1,21.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 48,0%.

Ví dụ thử nghiệm 7

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng lượng của thành phần bột nhôm trong ví dụ thử nghiệm 1 được tăng lên bởi 20% khối lượng đến 1,276g, và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 495°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 13,7 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 7 bằng 1,67.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 79,1%.

Ví dụ thử nghiệm 8

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng lượng của thành phần bột nhôm trong ví dụ thử nghiệm 1 được tăng lên bởi 40% khối lượng đến 1,470g, và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 495°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 13,3 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 8 bằng 1,67.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 79,6%.

Hiệu suất natri bohydrua được xác định bằng cách chuẩn độ là 81,9%. Hiệu suất natri bohydrua chuẩn độ cao hơn hiệu suất tính được từ mức giảm khí hydro do có sẵn nhiều hydro hơn theo tính toán nhờ sự tạo ra khí hydro từ nước.

Ví dụ thử nghiệm 9

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 8 ngoại trừ rằng bình được sử dụng trong ví dụ thử nghiệm 8 được thay thế bằng bình kín 10C được minh họa trên Fig.10B, chứa hai bi dạng trụ (đường kính: 10mm, chiều dài: 10mm, vật liệu: gốm nhôm oxit) làm môi trường khuấy trộn 40, và bước khuấy trộn được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 495°C trong 5 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 9 bằng 1,67. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 77,9%.

Ví dụ thử nghiệm 10

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng lượng thành phần natri florua trong ví dụ thử nghiệm 1 được tăng lên đến 1,65g, và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 520°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi thành 3,2 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 10 bằng 2,33. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 60,8%.

Ví dụ thử nghiệm 11

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng lượng của thành phần bột nhôm trong ví dụ thử nghiệm 1 được tăng lên bởi 60% khối lượng đến 1,680g, và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 495°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 14,9 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 11 bằng 2,36. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 82,8%.

Ví dụ thử nghiệm 12

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng natri florua ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1 được thay thế bằng 1,376g natri hexafloraluminat (Na_3AlF_6), và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 495°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 11 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 12 bằng 1,67. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất

SBH) bằng 62,4%.

Ví dụ thử nghiệm 13

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 14 ngoại trừ rằng lượng của thành phần bột nhôm trong ví dụ thử nghiệm 12 được tăng lên bởi 20% khối lượng đến 1,276g, và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 499°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 7,44 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 13 bằng 1,67. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 63,0%.

Ví dụ thử nghiệm 14

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng natri florua được sử dụng ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1 được thay thế bằng 0,53g lithi florua (LiF), và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 500°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 9,95 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 14 bằng 1,69. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 61,3%.

Ví dụ thử nghiệm 15

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng natri florua được sử dụng ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1 được thay thế bằng 1,142g kali florua (KF), và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 495°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 10 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 15 bằng 1,67. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 48,0%.

Ví dụ thử nghiệm 16

Ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1, natri florua được thay thế bằng 0,93g kali nhôm florua (KAlF_4), và hỗn hợp ở bước thứ ba được khuấy trộn ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 495°C trong 5,2 giờ và được để yên và để nguội đến nhiệt độ trong phòng

mà không cần gia nhiệt và khuấy trộn. Trong quá trình này, áp suất khí hydro ban đầu ở nhiệt độ trong phòng bằng 0,5MPa ở thời điểm đưa khí hydro vào, áp suất tối đa sau khi gia nhiệt ở 495°C bằng 0,927MPa, áp suất trước khi dừng lại bằng 0,57MPa, và áp suất khi hỗn hợp trở lại nhiệt độ trong phòng bằng 0,32MPa. Sau đó, khí hydro được cấp vào đến 0,5MPa ở nhiệt độ trong phòng, và bước khuấy trộn được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 495°C trong 3,5 giờ. Sự giảm áp suất khí hydro gần dừng lại sau quá trình khuấy trộn này, và thử nghiệm được dừng lại. Thu được natri bohydrua (SBH). Áp suất khí hydro trong quá trình thử nghiệm sau khi dừng lại tối đa bằng 0,874MPa và 0,704MPa khi kết thúc quá trình thử nghiệm. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 16 bằng 1,22. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 54,2%.

Ví dụ thử nghiệm 17

Ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 16, 0,05g kali nhôm florua (KAlF_4) được bổ sung, và ở bước thứ ba việc khuấy trộn được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 560°C trong 1,6 giờ. Hoạt động này được dừng lại khi sự giảm áp suất khí hydro gần như dừng lại. Thu được natri bohydrua (SBH). Áp suất khí hydro trong bình phản ứng trong quá trình thử nghiệm tối đa bằng 1,07MPa và 0,72MPa ở thời điểm kết thúc thử nghiệm. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 17 bằng 1,01. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 31,6%.

Ví dụ thử nghiệm 18

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng natri florua ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1 được thay thế bằng 0,55g nhôm florua (AlF_3), và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 495°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 9 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 18 bằng 1,00. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 35,3%.

Các kết quả được liệt kê trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 1

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 2 ngoại trừ rằng bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 2 không liên quan đến việc bổ sung natri florua và liên quan đến 1,940g bột natri metaborat dưới dạng thành phần borat, và bước gia nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 495°C trong 8,7 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ so sánh 1 bằng 1,00. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 27,3%.

Bảng 2

Ví dụ thử nghiệm	Thành phần [g]	Các thành phần phân borat [g]			Chất phụ gia [g]	Nhiệt độ [°C]	Áp suất khí hydro [MPa] Tối đa-cuối cùng	Hiệu suất phản ứng [%]	Na/B [theo mol]
		NaBO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₄ B ₂ O ₅					
Ví dụ thử nghiệm 1	1,060	1,940	-	-	NaF: 0,826	470	0,862-0,483	44,7	1,67
Ví dụ thử nghiệm 2	1,060	1,940	-	-	NaF: 0,826	495	0,872-0,489	59,9	1,67
Ví dụ thử nghiệm 3	1,060	1,940	-	-	NaF: 0,826	520	0,896-0,493	56,9	1,67
Ví dụ thử nghiệm 4	1,060	1,940	-	-	NaF: 0,826	545	0,918-0,468	54,5	1,67
Ví dụ thử nghiệm 5	1,276	1,944	-	-	NaF: 0,824	417	0,8-0,5	57,9	1,67
Ví dụ thử nghiệm 6	1,060	1,940	-	-	NaF: 0,206	520	0,925-0,483	48,0	1,21
Ví dụ thử nghiệm 7	1,276	1,940	-	-	NaF: 0,826	495	0,893-0,554	79,1	1,67
Ví dụ thử nghiệm 8	1,470	1,940	-	-	NaF: 0,826	495	0,882-0,478	79,6	1,67
Ví dụ thử nghiệm 9	1,480	1,940	-	-	NaF: 0,826	495	0,887-0,727	77,9	1,67
Ví dụ thử nghiệm 10	1,060	1,940	-	-	NaF: 1,65	520	0,883-0,487	60,8	2,33
Ví dụ thử nghiệm 11	1,680	1,940	-	-	NaF: 1,65	495	0,903-0,627	82,8	2,36
Ví dụ thử nghiệm 12	1,060	1,940	-	-	Na ₃ AlF ₆ : 1,376 g	495	0,885-0,707	62,4	1,67
Ví dụ thử nghiệm 13	1,270	1,940	-	-	Na ₃ AlF ₆ : 1,376 g	499	0,896-0,705	63,0	1,67
Ví dụ thử nghiệm 14	1,060	1,940	-	-	LiF: 0,53 g	500	0,883-0,716	61,3	1,69
Ví dụ thử nghiệm 15	1,060	1,940	-	-	KF: 1,142 g	495	0,927-0,701	48,0	1,67
Ví dụ thử nghiệm 16	1,060	1,940	-	-	KAlF ₄ : 0,93 g	495	0,927-0,698	54,2	1,22
Ví dụ thử nghiệm 17	1,070	1,950	-	-	KAlF ₄ : 0,05 g	560	1,07-0,72	31,6	1,01
Ví dụ thử nghiệm 18	1,061	1,942	-	-	AlF ₃ : 0,55 g	495	0,885-0,772	35,3	1,00
Ví dụ so sánh 1	1,060	1,940	-	-	-	495	0,877-0,68	27,3	1,00

Như được liệt kê trong bảng 2, hiệu suất phản ứng ở nhiệt độ phản ứng bằng 495°C thấp trong ví dụ so sánh 1 trong đó natri bohydrua được tạo ra bằng cách sử dụng natri metaborat làm natri borat mà không cần bổ sung florua. Ngược lại, ví dụ thử nghiệm 1 đến ví dụ thử nghiệm 18 liên quan đến việc bổ sung florua dẫn đến các hiệu suất phản ứng tốt cao hơn hiệu suất phản ứng trong ví dụ so sánh 1 (27,3%).

Đặc biệt, khi natri florua được sử dụng làm florua, như được minh họa trên Fig. 11, ví dụ thử nghiệm 8 đạt được sự gia tăng rõ rệt hiệu suất phản ứng so với ví dụ thử nghiệm 2 do lượng bột nhôm được tăng 40% khối lượng so với ví dụ thử nghiệm 2. Hơn nữa, ví dụ thử nghiệm 11 đạt được sự gia tăng rõ rệt hiệu suất phản ứng so với ví dụ thử nghiệm 2 do lượng bột nhôm được tăng 60% khối lượng so với ví dụ thử nghiệm 2.

Khi nhiệt độ phản ứng được thay đổi đến 470°C (ví dụ thử nghiệm 1), 495°C (ví dụ thử nghiệm 2), 520°C (ví dụ thử nghiệm 3), và 545°C (ví dụ thử nghiệm 4), như được minh họa trên Fig. 12, thu được hiệu suất phản ứng tốt ở nhiệt độ phản ứng dưới 500°C và gần 495°C.

Hơn nữa, như được thể hiện trong ví dụ thử nghiệm 12 đến ví dụ thử nghiệm 18 trong bảng 1, thu được các hiệu suất phản ứng tốt ngay cả khi florua là florua khác với natri florua. Đặc biệt, natri hexafluorua (Na_3AlF_6), kali florua (KF), kali nhôm florua (KAlF_4) và lithi florua (LiF) được sử dụng làm các florua mang lại hiệu suất phản ứng tốt như khi natri florua được sử dụng.

Ví dụ thử nghiệm 19

Ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1, 2,942g bột natri diborat được sử dụng làm thành phần borat, và 0,825g natri florua được trộn với nó.

Ở bước thứ hai, bình kín đã được hút chân không được đưa đến 400°C, và nhờ đó nước bám vào natri diborat và bột nhôm, và nước của quá trình hydrat hóa trong natri diborat được giải phóng và được làm bay hơi. Bước gia nhiệt chân không ở 400°C này được thực hiện trong 4 giờ và loại bỏ nước (đến 1 Torr (133,3Pa)). Sau đó, bước thứ ba

được thực hiện bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng bước gia nhiệt được thực hiện trong bình kín ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 495°C trong 14,5 giờ trong lúc hoạt động bộ phận khuấy trộn. Thu được natri bohydrua (SBH). Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 19 bằng 2,65.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 99,5%.

Ví dụ thử nghiệm 20

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 19 ngoại trừ rằng áp suất ở bước thứ ba trong ví dụ thử nghiệm 19 được thay đổi đến áp suất thấp hơn (0,12MPa) và bước gia nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 501°C trong 3 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 20 bằng 2,65.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 31,1%.

Ví dụ thử nghiệm 21

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 19 ngoại trừ rằng ở bước thứ ba trong ví dụ thử nghiệm 19, bước gia nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 518°C trong 14,2 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 21 bằng 2,65.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 95,0%.

Ví dụ thử nghiệm 22

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 19 ngoại trừ rằng lượng thành phần natri florua trong ví dụ thử nghiệm 19 được tăng lên đến 2,48g, và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 501°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 14 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 22 bằng 3,94.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 93,3%.

Ví dụ so sánh 2

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 19 ngoại trừ rằng bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 19 không liên quan đến việc bổ sung natri florua và liên quan đến 2,940g bột natri diborat dưới dạng thành phần borat, và bước gia nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 495°C trong 7,08 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ so sánh 2 bằng 2,00.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 60,4%.

Các kết quả được liệt kê trong bảng 3.

Bảng 3

Bảng 3										
Ví dụ thử nghiệm	Thành phần [g]	Các thành phần borat [g]			Chất phụ gia [g]	Nhiệt độ [°C]	Áp suất khí hydro [MPa]		Hiệu suất phản ứng [%]	Na/B [theo mol]
	Al	NaBO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₄ B ₂ O ₅			Tối đa-cuối cùng			
Ví dụ thử nghiệm 19	1,280	-	-	2,942	NaF: 0,825 g	495	0,848-0,606		99,5	2,65
Ví dụ thử nghiệm 20	1,272	-	-	2,942	NaF: 0,826 g	501	0,133-0,12		31,1	2,65
Ví dụ thử nghiệm 21	1,280	-	-	2,942	NaF: 0,826 g	518	0,917-0,668		95,0	2,65
Ví dụ thử nghiệm 22	1,270	-	-	2,942	NaF: 2,48 g	501	0,893-0,635		93,3	3,94
Ví dụ so sánh 2	1,060	-	-	2,940	-	495	0,892-0,649		60,4	2,00

Như được liệt kê trong bảng 3, hiệu suất phản ứng ở nhiệt độ phản ứng 495°C bằng 60,4% trong ví dụ so sánh 2 trong đó natri bohydrua được tạo ra bằng cách sử dụng natri diborat làm natri borat mà không cần bổ sung florua. Ngược lại, ví dụ thử nghiệm 19, ví dụ thử nghiệm 21 và ví dụ thử nghiệm 22 liên quan đến việc bổ sung florua dẫn đến các hiệu suất phản ứng tốt cao hơn ở trên.

Các kết quả thu được khi natri florua được bổ sung vào natri metaborat và vào natri diborat sẽ được thảo luận. Như được minh họa trên Fig.13, ví dụ thử nghiệm 19 được sử dụng natri diborat dẫn đến hiệu suất phản ứng bằng 99,5%, rất gần với 100%, và tốt hơn mỗi trong số ví dụ thử nghiệm 2 và ví dụ thử nghiệm 7 sử dụng natri metaborat. Hiệu suất phản ứng của natri bohydrua được tăng rõ rệt bằng cách sử dụng natri diborat thay cho natri metaborat.

Ở đây, các kết quả của phép phân tích vẽ bản đồ SEM khi hoàn thành phản ứng trong ví dụ thử nghiệm 19 được thể hiện dưới dạng hình ảnh điện tử tán xạ ngược trên Fig.15A và dưới dạng hình ảnh phân tích vẽ bản đồ flo trên Fig.15B. Fig.15A là hình ảnh điện tử tán xạ ngược SEM của các sản phẩm khi hoàn thành phản ứng (độ chuyển hóa SBH bằng 99,5%) trong ví dụ thử nghiệm 19. Fig.15B là hình ảnh tia X $\text{FK}\alpha$ vẽ bản đồ flo bởi SEM.

Như được minh họa trên Fig.15A, toàn bộ gần như có màu xám cho thấy sự phân bố đồng đều của các hợp chất được tạo ra, ngoại trừ các sự phân tách SBH cục bộ xuất hiện ở dạng màu xám đậm. Tuy nhiên, như được minh họa trong hình ảnh phép phân tích vẽ bản đồ flo trên Fig.15B, flo được phân bố không đồng đều, tạo ra lớp NaF xung quanh các hạt nhôm.

Ví dụ thử nghiệm 23

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng ở bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1, 1,484g bột natri tetraborat dưới dạng thành phần borat được trộn với 0,414g natri florua, và bước gia

nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 500°C trong 13 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 23 bằng 0,88. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 42,6%.

Ví dụ thử nghiệm 24

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 23 ngoại trừ rằng lượng thành phần natri florua trong ví dụ thử nghiệm 23 được tăng lên đến 0,826g, và ở bước thứ ba nhiệt độ gia nhiệt được thay đổi đến 501°C và thời gian khuấy trộn được thay đổi đến 14 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 24 bằng 1,17. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 83,9%.

Ví dụ so sánh 3

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 23 ngoại trừ rằng bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 23 không liên quan đến việc bổ sung natri florua và liên quan đến 1,980g bột natri tetraborat dưới dạng thành phần borat, và bước gia nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 514°C trong 2,49 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ so sánh 3 bằng 0,5. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 4,8%.

Các kết quả được liệt kê trong bảng 4.

Bảng 4

Bảng 4										
Ví dụ thử nghiệm	Thành phần [g]	Các thành phần phân borat [g]			Chất phụ gia [g]	Nhiệt độ [°C]	Áp suất khí hydro [MPa]		Hiệu suất phản ứng [%]	Na/B [theo mol]
		NaBO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₄ B ₂ O ₅			Tối đa-cuối cùng			
Ví dụ thử nghiệm 23	Al									
	1,270	-	1,484	-	NaF: 0,414 g	500	0,872-0,641		42,6	0,88
Ví dụ thử nghiệm 24	1,270	-	1,484	-	NaF: 0,826 g	501	0,872-0,641		83,9	1,17
	1,060	-	1,980	-	-	514	0,858-0,815		4,8	0,5

Như được liệt kê trong bảng 4, hiệu suất phản ứng ở nhiệt độ phản ứng 514°C bằng 4,8% trong ví dụ so sánh 3 trong đó natri bohydrua được tạo ra bằng cách sử dụng natri tetraborat làm natri borat mà không cần bổ sung florua.

Ngược lại, ví dụ thử nghiệm 23 và ví dụ thử nghiệm 24 liên quan đến việc bổ sung florua dẫn đến các hiệu suất phản ứng tốt hơn ở trên. Hơn nữa, sự gia tăng rõ rệt hiệu suất phản ứng đạt được bởi sự gia tăng Na/B (theo mol) do việc sử dụng lượng lớn natri florua.

Ví dụ thử nghiệm 25

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 1 ngoại trừ rằng bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 1 liên quan đến 0,975g bột natri tetraborat và 0,990g bột natri diborat dưới dạng các thành phần borat, và 0,826g natri florua, và bước gia nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ gia nhiệt bằng 501°C trong 14 giờ. Na/B (theo mol) trong ví dụ thử nghiệm 25 bằng 1,68. Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 94,4%.

Ví dụ so sánh 4

Thu được natri bohydrua (SBH) bằng cách lặp lại các quy trình trong ví dụ thử nghiệm 25 ngoại trừ rằng bước thứ nhất trong ví dụ thử nghiệm 25 không liên quan đến việc bổ sung natri florua. Na/B (theo mol) trong ví dụ so sánh 4 bằng 1,02.

Kết quả là, hiệu suất phản ứng (hiệu suất SBH) bằng 37,5%.

Các kết quả được liệt kê trong bảng 5.

Bảng 5

Ví dụ thử nghiệm	Thành phần [g]	Các thành phần borat [g]			Chất phụ gia [g]	Nhiệt độ [°C]	Áp suất khí hydro [MPa]		Hiệu suất phản ứng [%]	Na/B [theo mol]
		NaBO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₄ B ₂ O ₅			Tối đa-cuối cùng			
	Al									
Ví dụ thử nghiệm 25	1,274	-	0,975	0,990	NaF: 0,826 g	501	0,853-0,630		94,4	1,68
Ví dụ so sánh 4	1,270	-	0,975	0,990	-	495	0,887-0,735		37,5	1,02

Như được liệt kê trong Bảng 5, hiệu suất phản ứng bằng 37,5% trong ví dụ so sánh 4 không liên quan đến việc bổ sung florua. Ngược lại, ví dụ thử nghiệm 25 liên quan đến việc bổ sung florua đạt được hiệu suất phản ứng tốt cao hơn ở trên.

Hơn nữa, như được minh họa trên Fig.14, ví dụ thử nghiệm 25, phối hợp natri diborat và natri tetraborat, nằm ở giữa ví dụ thử nghiệm 24 sử dụng natri tetraborat và ví dụ thử nghiệm 19 sử dụng natri diborat. Điều này xác nhận các tác dụng của việc bổ sung natri diborat vào natri tetraborat.

Danh sách các ký hiệu tham chiếu

10A, 10B, 10C BÌNH KÍN

12 THÂN BÌNH CHÍNH

14 NẮP

16 THIẾT BỊ GIA NHIỆT

18 VÒNG HÌNH CHỮ O

20 ĐỘNG CƠ

22 THANH KHUẤY

22A PHẦN KHUẤY TRỘN

22B PHẦN KHUẤY TRỘN HÌNH CHỮ J

24 ỐNG THỨ NHẤT

26 VAN CUNG CẤP KHÍ HYDRO

28 VAN XẢ

30 ỐNG THỨ HAI

32 ÁP KẾ

40 MÔI TRƯỜNG KHUẤY TRỘN

51 NATRI BORAT

52 BỘT NHÔM

53 KHÍ KHÔNG OXY HÓA

54 FLORUA

101 HẠT NHÔM

102A MÀNG OXIT DÀY

102B MÀNG OXIT BỀN

105 NATRI OXIT (Na_2O)

108 LỚP VỎ CỨNG

109 NATRI KIM LOẠI (Na)

110 NATRI HYDRUA (NaH)

111 DIBO TRIOXIT (B_2O_3)

112 NATRI BOHYDRUA (SBH)

120 NATRI FLORUA (NaF)

121 NHÔM FLORUA (AlF_3)

122 LỚP NATRI FLORUA-NHÔM FLORUA

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất natri bohydrua, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:
trộn natri borat, bột nhôm và bột florua cùng nhau trong bình kín được nạp khí hydro, và cho hỗn hợp này phản ứng ở nhiệt độ không nhỏ hơn 410°C và không lớn hơn 560°C .
2. Phương pháp sản xuất natri bohydrua theo điểm 1, trong đó natri borat là một hoặc nhiều chất được chọn từ natri metaborat, natri tetraborat và natri diborat.
3. Phương pháp sản xuất natri bohydrua theo điểm 1 hoặc 2, trong đó florua là một hoặc nhiều chất được chọn từ natri florua (NaF), natri hexafluoroaluminat (Na_3AlF_6), kali florua (KF), kali nhôm florua (KAlF_4), nhôm florua (AlF_3) và lithi florua (LiF).
4. Phương pháp sản xuất natri bohydrua theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó tỷ lệ mol của nhôm trong bột nhôm với bo trong natri borat không nhỏ hơn $4/3$.
5. Phương pháp sản xuất natri bohydrua theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tỷ lệ mol của kim loại kiềm bất kỳ cộng natri trong natri borat với bo trong natri borat nằm trong khoảng lớn hơn 1 và không lớn hơn 4.

FIG.1

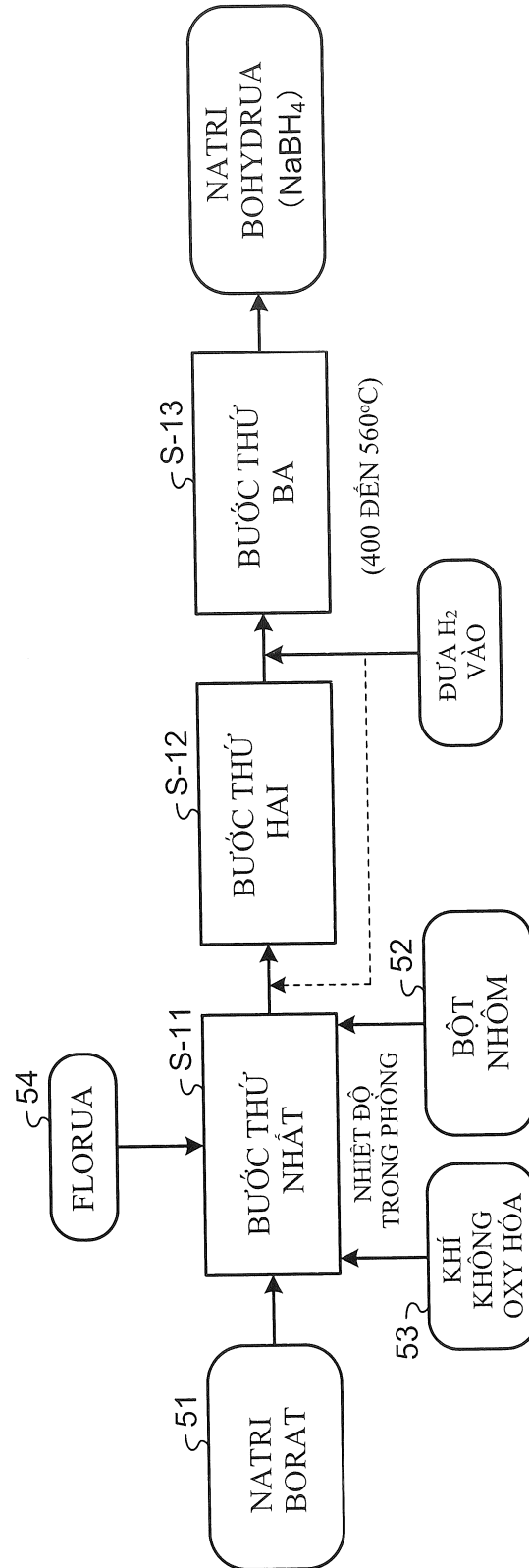


FIG.2A

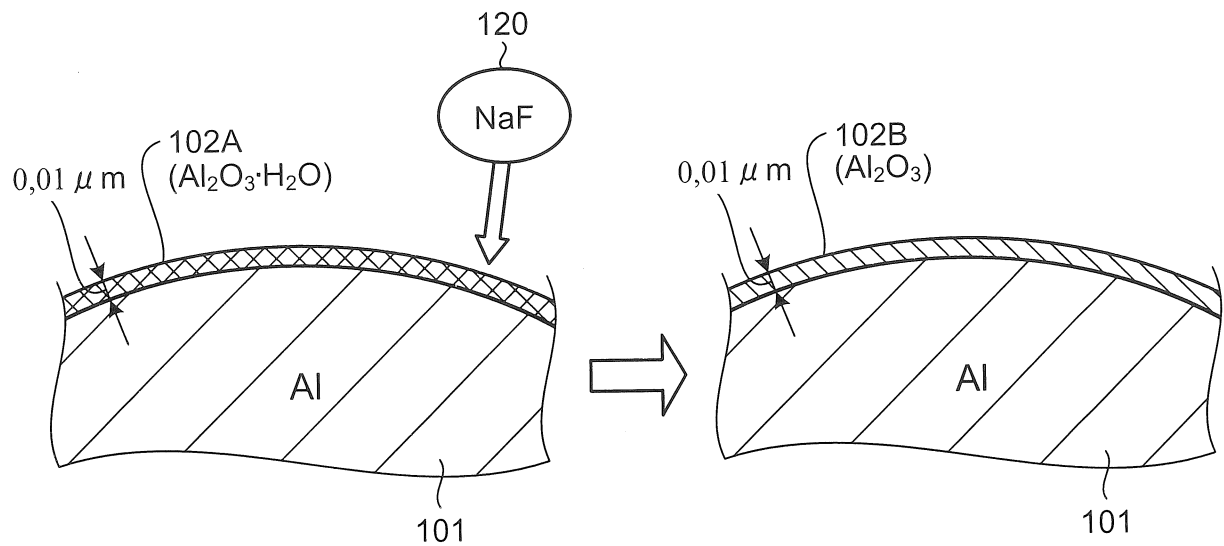


FIG.2B

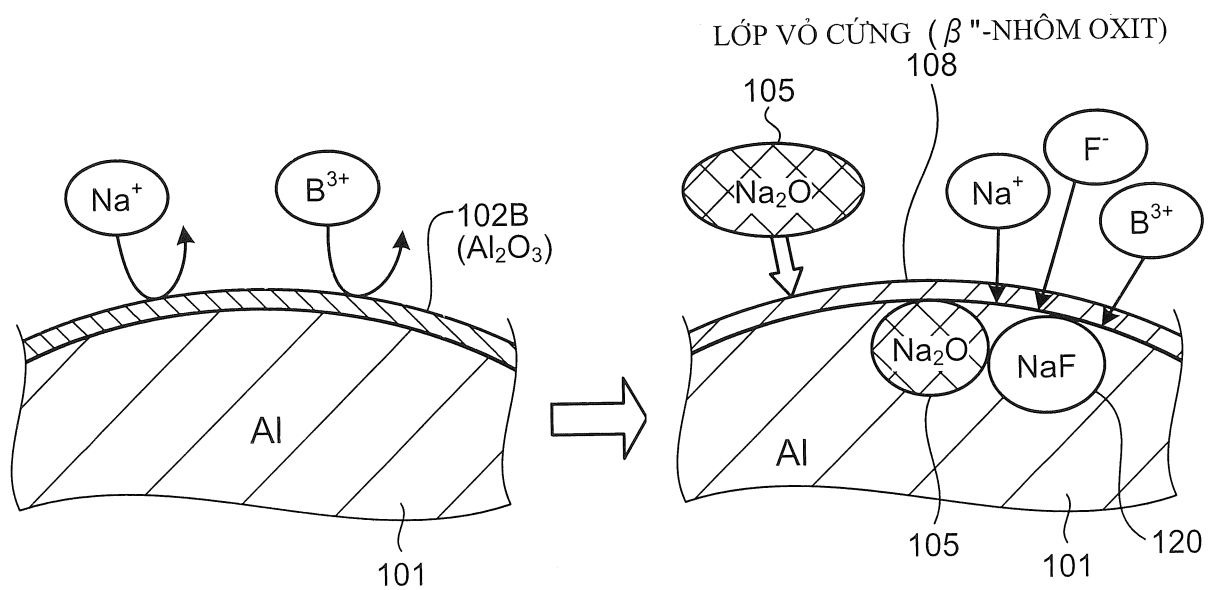


FIG.2C

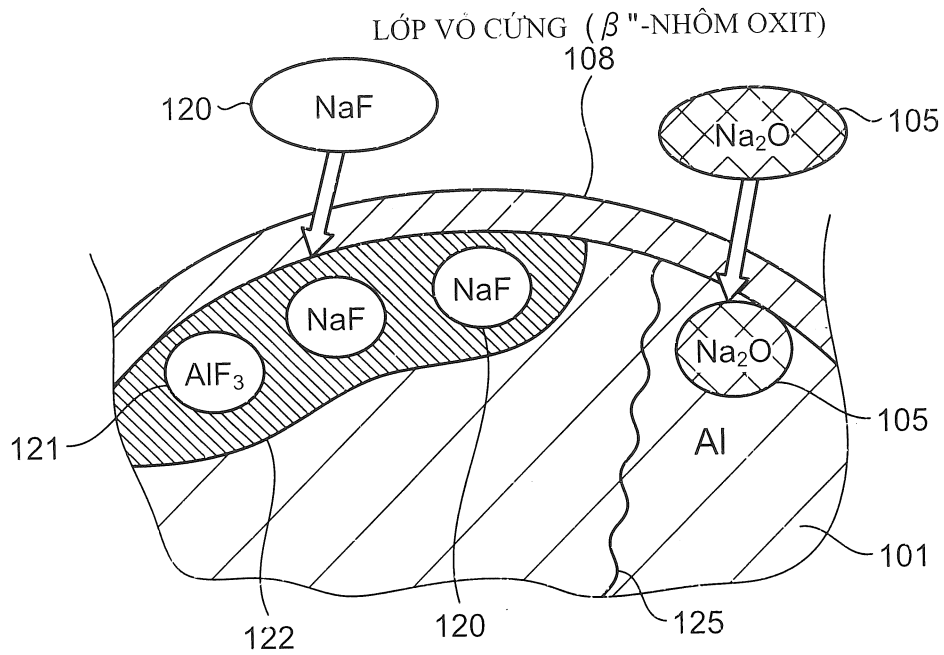


FIG.2D

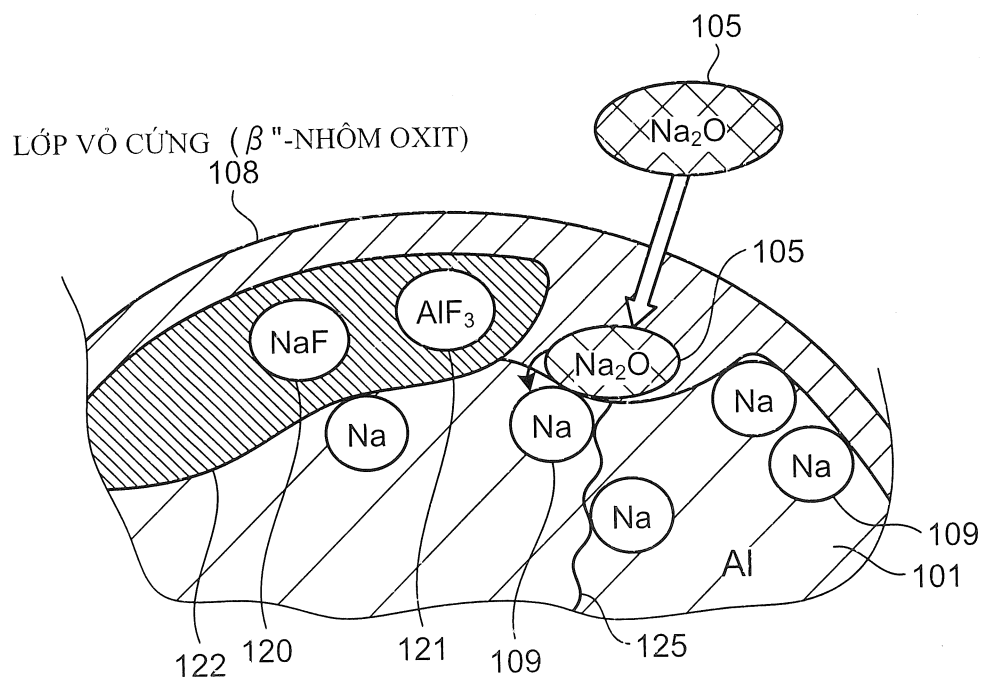


FIG.2E

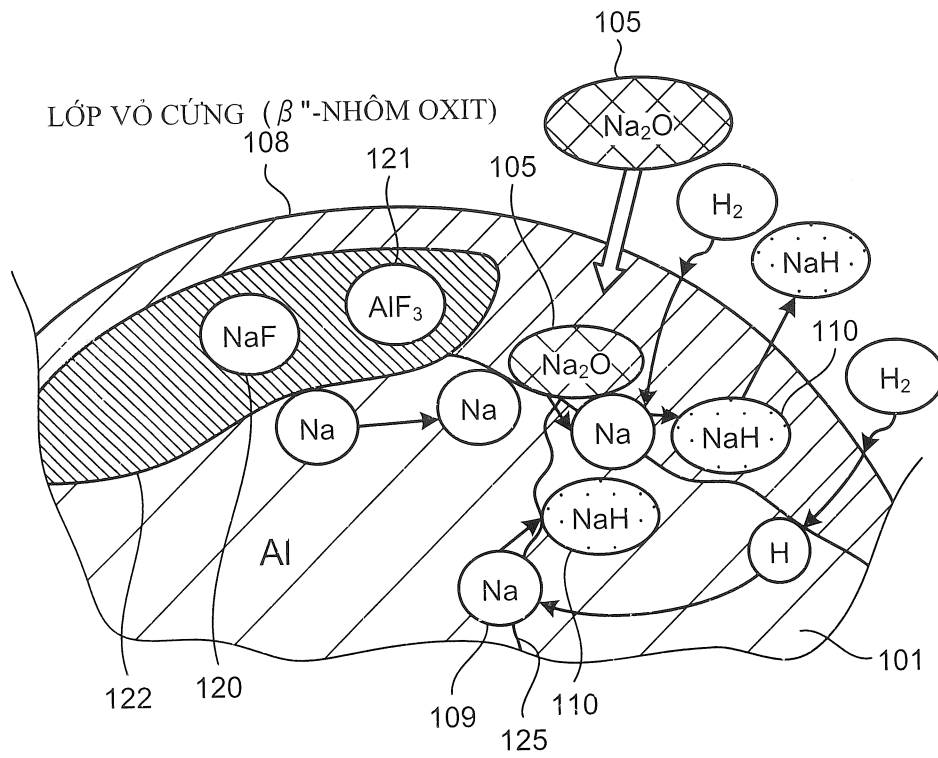


FIG.2F

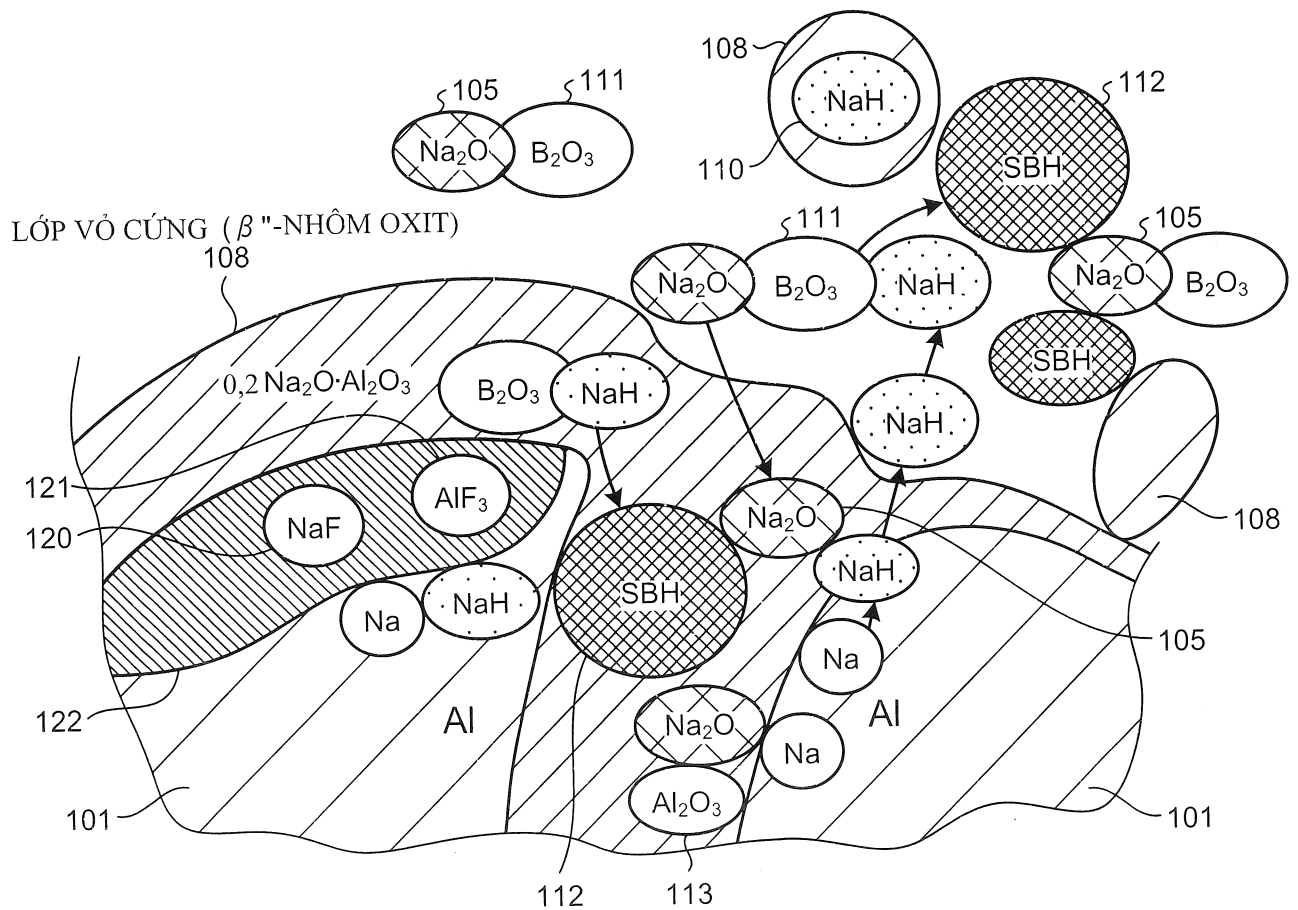


FIG.3

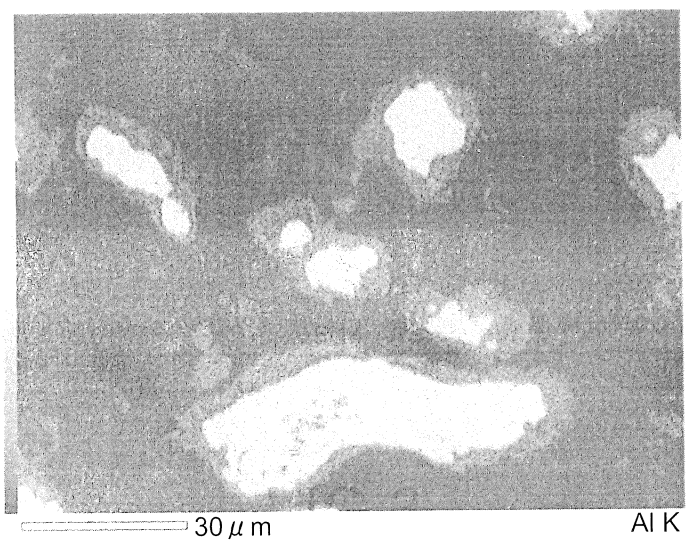


FIG.4

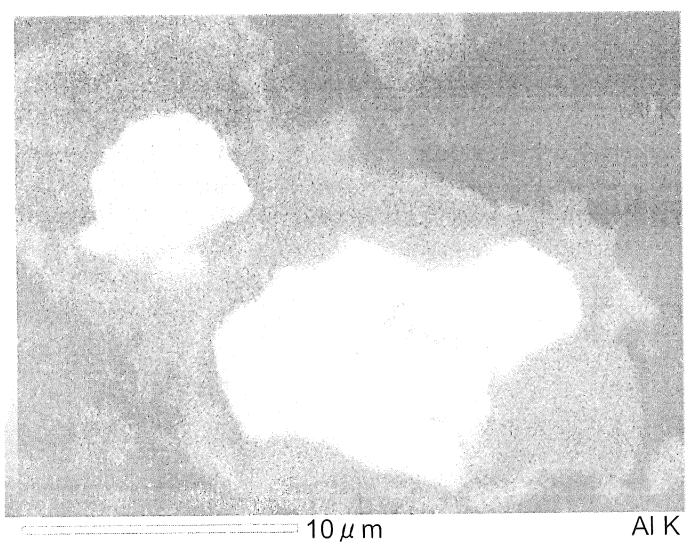


FIG.5

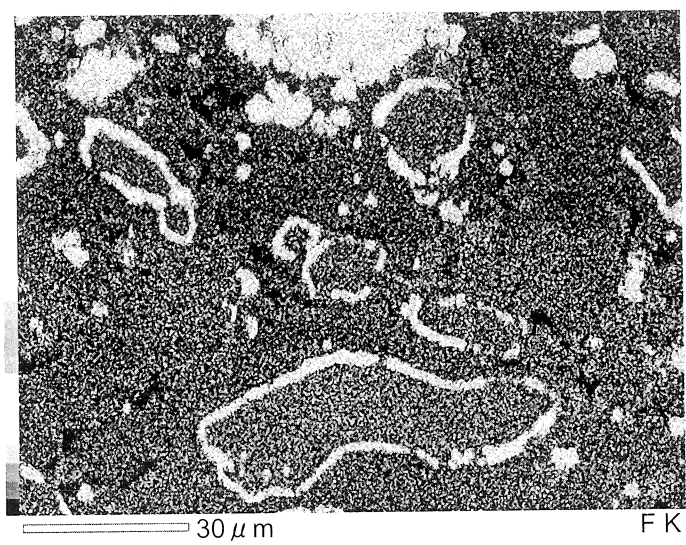


FIG.6

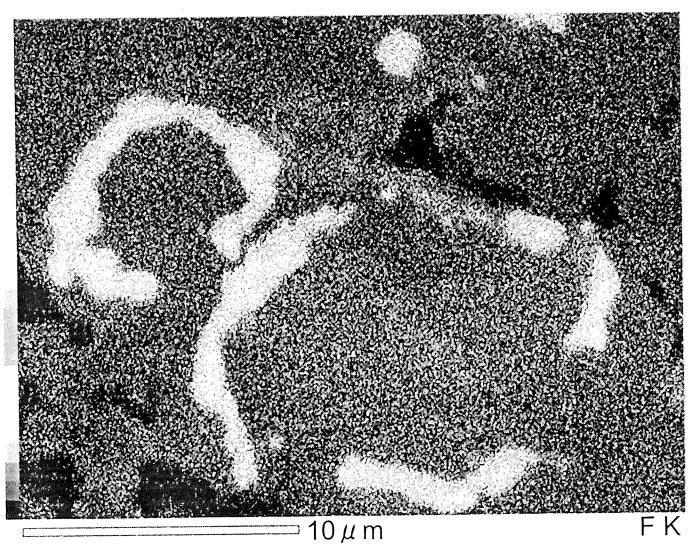


FIG.7

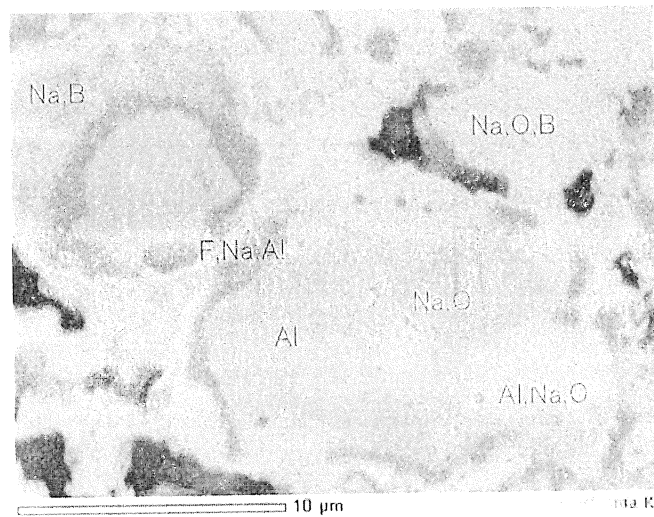


FIG.8

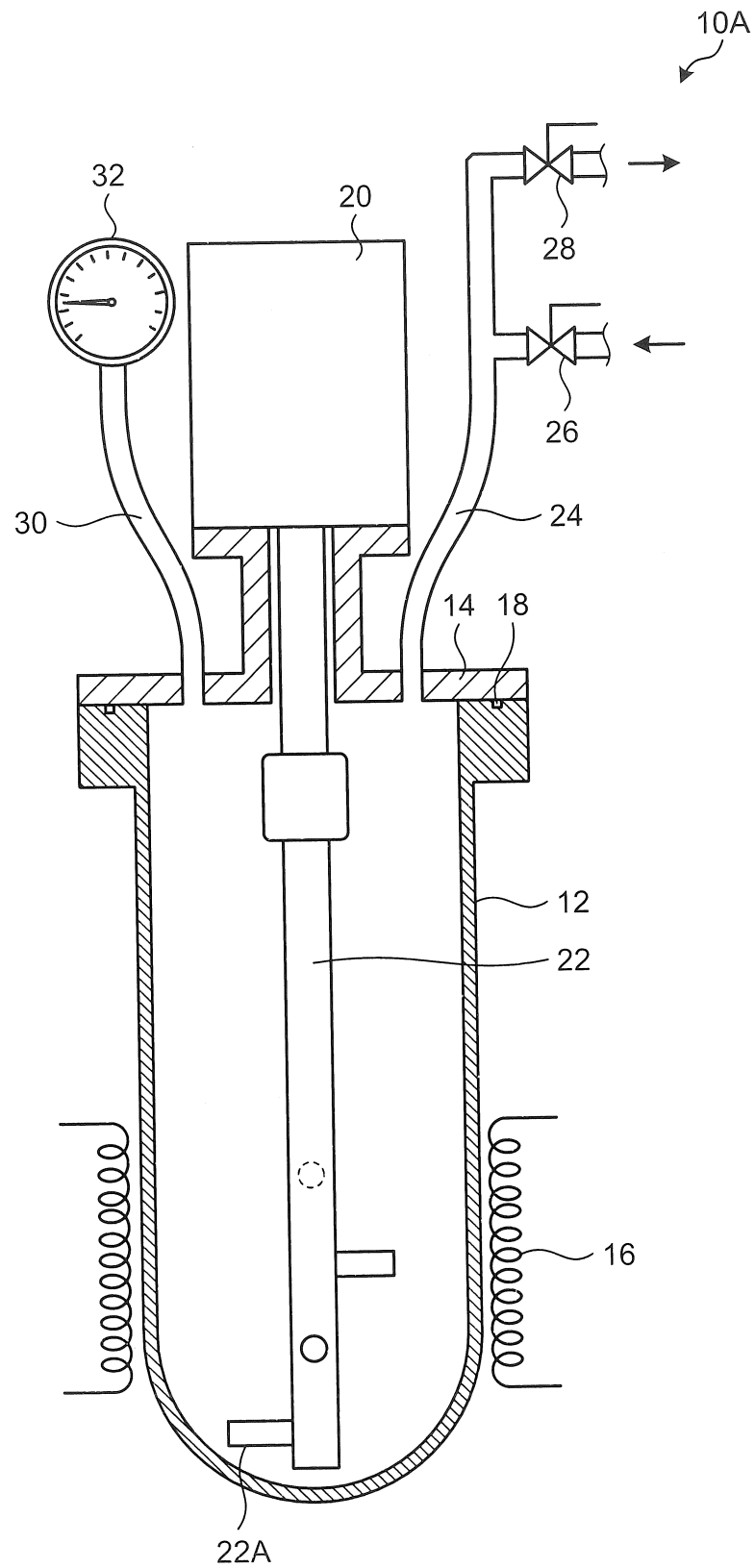


FIG. 10A

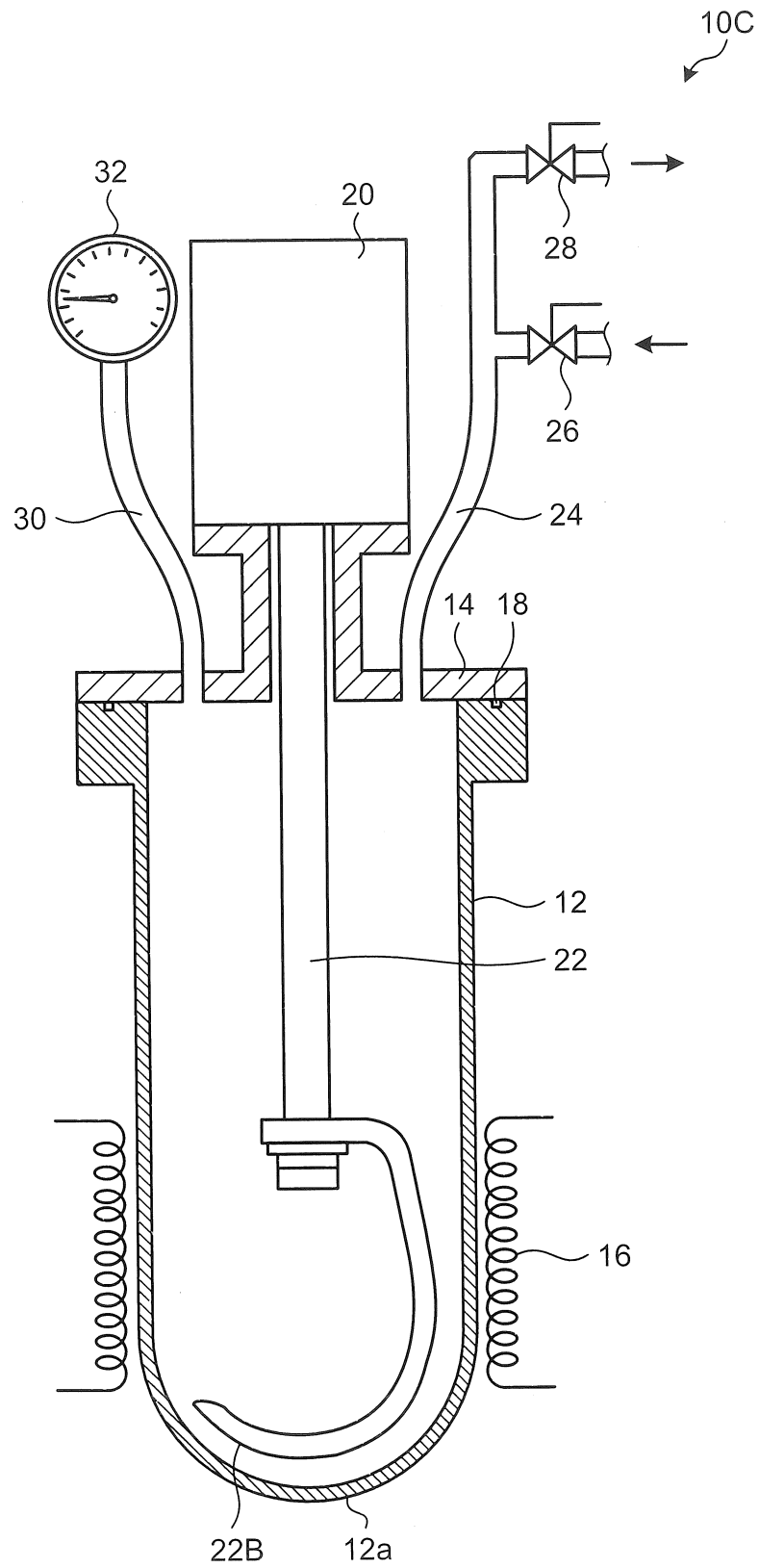


FIG. 10B

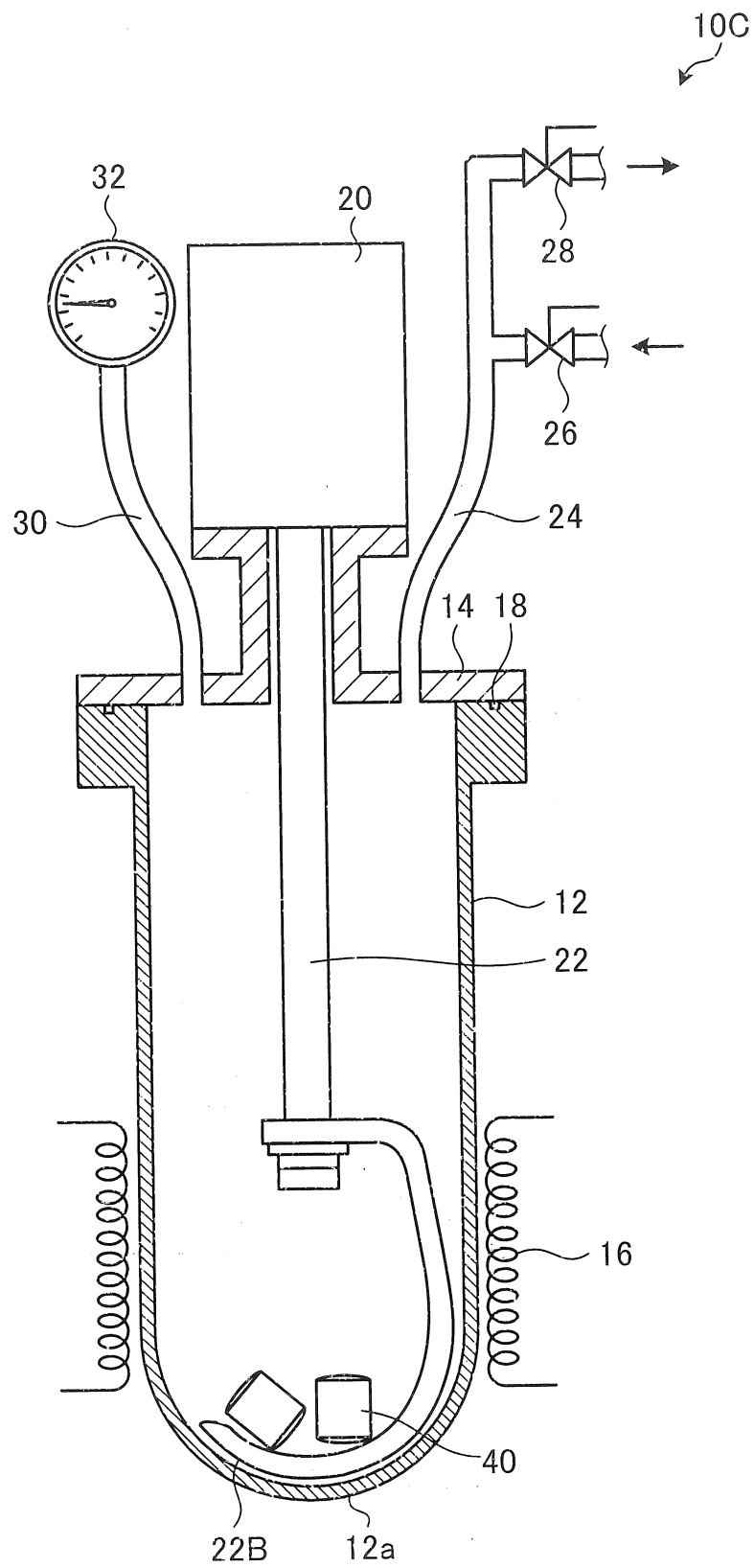


FIG.11

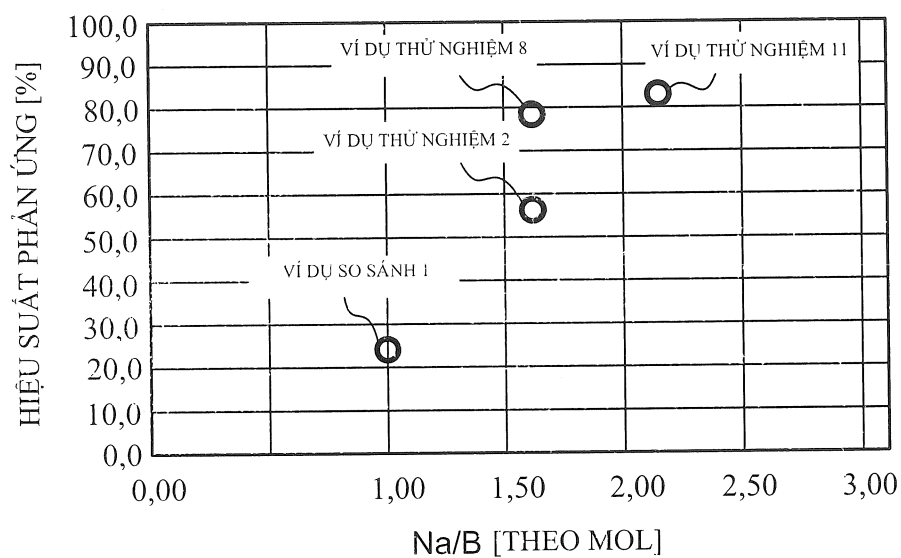


FIG.12

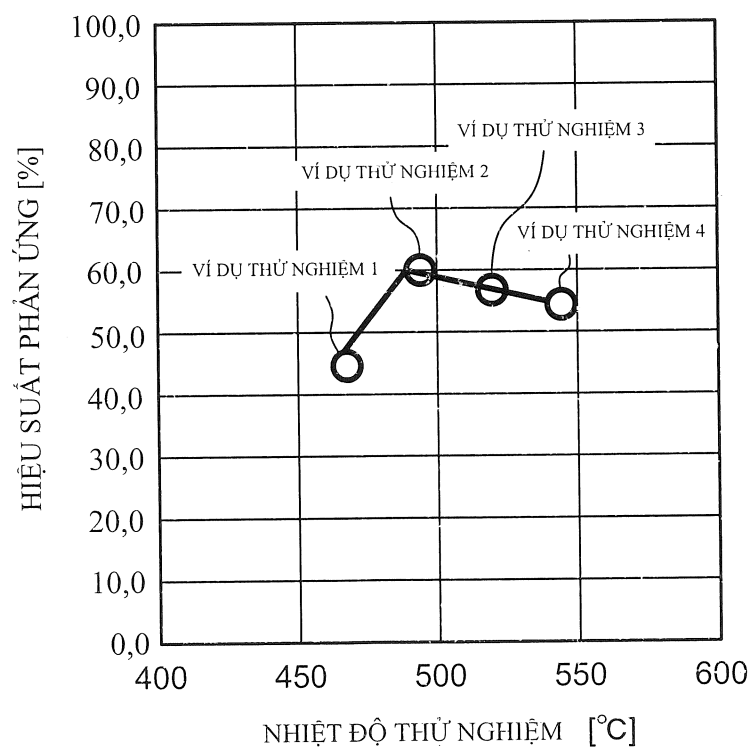


FIG.13

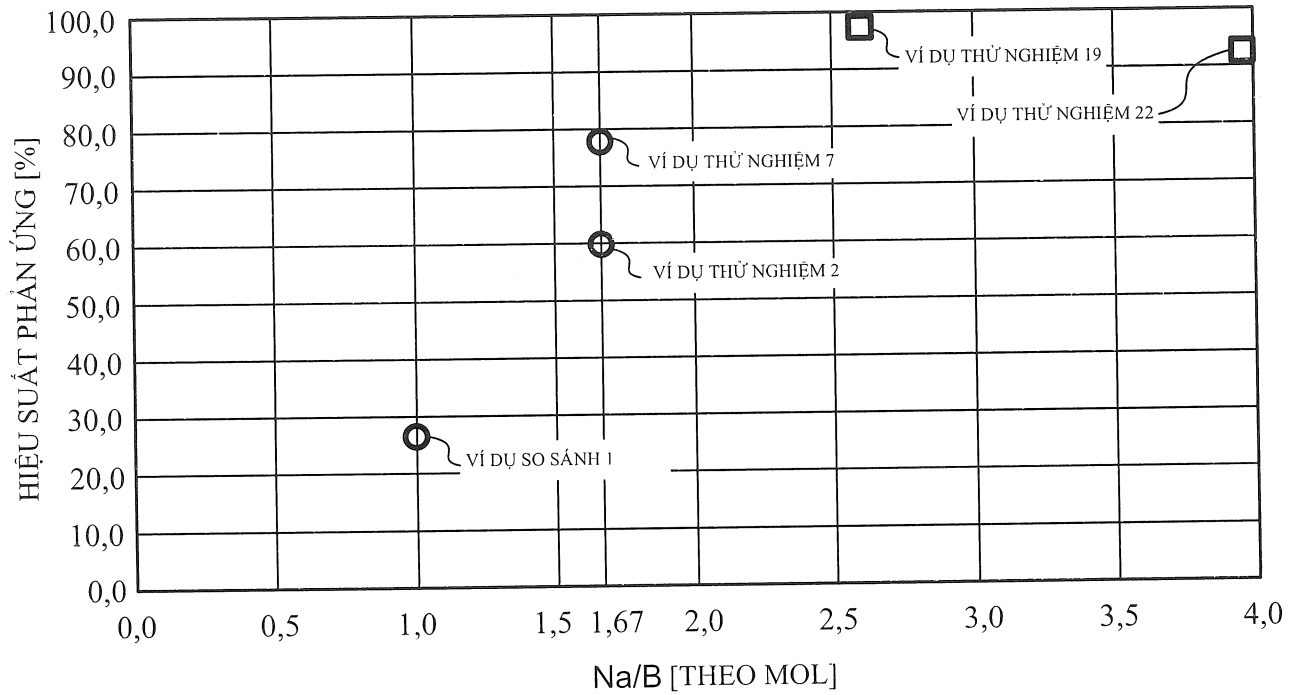


FIG.14

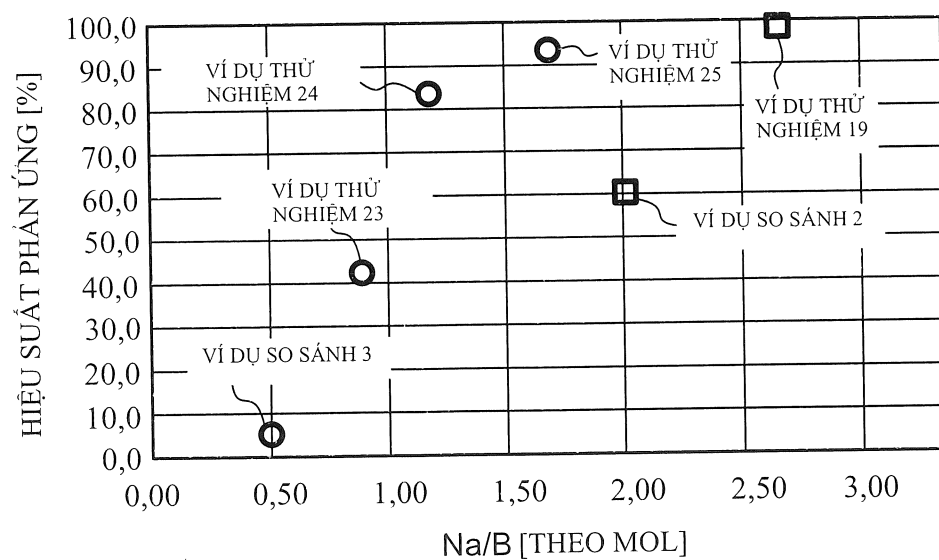


FIG.15A

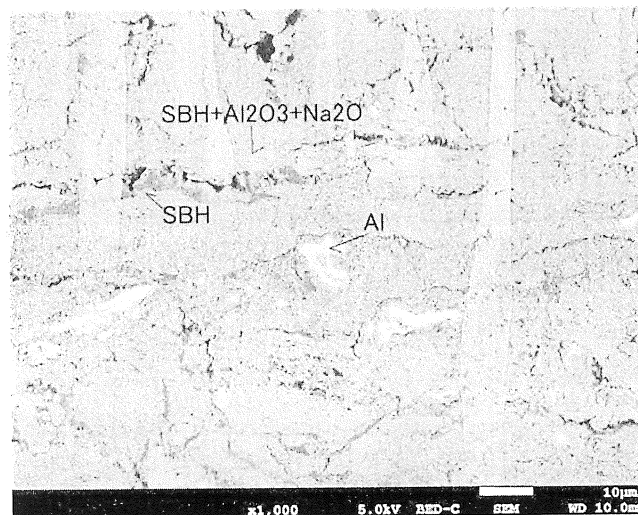


FIG.15B

