

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039523**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.07**

(51) Int. Cl. **C01B 6/00** (2006.01)  
**C10J 3/00** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**202000109**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.03.05**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

---

(31) **1901338**

(32) **2019.08.05**

(33) **TJ**

(43) **2021.02.28**

(96) **202000004 (TJ) 2020.03.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ГАЙБУЛЛАЕВА ЗУМРАТ  
ХАБИБОВНА (TJ)**

(72) Изобретатель:  
**Гайбуллаева Зумрат Хабибовна,  
Насымов Голибшо Такдирович,  
Шарифов Абдумумин (TJ)**

(56) **US-A1-20200263274  
US-A1-20100028241  
US-A1-20090151250  
RU-C2-2240341  
RU-C2-2573837**

(57) Изобретение относится к химии и химической технологии, а именно к способам получения гидридов металлов. В способе получения гидридов металлов, включающем использование водорода для образования гидридов металлов, уголь нагревают до температуры 700°C нагретым водяным газом в тепловом реакторе, полученным газификацией угля, очищают от всех летучих веществ и осуществляют паровую газификацию углеродистого материала при соотношении  $C:H_2O=1:1$ , образующийся при этом водяной газ предварительно используют для нагрева угля и получения углеродистого материала, охлаждают до температуры 300°C водой с образованием водяного пара, который используют для паровой конверсии углеродистых веществ, охлажденный водяной газ смешивают с водяным паром в соотношении  $CO:H_2O=1:1$  и подают в реактор конверсии оксида углерода, где осуществляют каталитическую конверсию оксида углерода при температуре 300-340°C, образующийся конвертированный газ охлаждают до 18-20°C и выделяют из его состава двуокись углерода абсорбцией растворами щелочей. Оставшийся газ, состоящий из водорода с парами воды, охлаждают в аммиачном холодильнике, выделенный от конденсировавшихся паров воды чистый водород используют в качестве газовой среды в плазмотроне для осуществления плазмохимических реакций образования гидридов металлов из их неорганических солей.

**B1**

**039523**

**039523**

**B1**

Изобретение относится к химии и химической технологии, а именно к способам получения водорода и водородосодержащих веществ и гидридов металлов.

Известен электролитический способ получения водорода [1], выразившийся в проведении процесса диссоциации молекул воды в присутствии электролита. Однако данный способ отличается высоким расходом энергии для получения водорода и сложностью технологического процесса. Для получения 1 кг водорода электролизом воды надо затратить 570 мДж/кг тепловой энергии, что на порядок выше, чем при получении водорода из других видов сырья.

Наиболее близким к заявленному изобретению является способ получения гидридов переходных металлов [2]. Согласно известному способу гидрирование металлов проводят смесью инертного газа и водорода с содержанием водорода в инертном газе не более 7% в потоке газа через аппарат типа "с проходным слоем" с гидрируемым металлом.

Недостатком известного способа является то, что для получения гидридов металлов водород находится в составе инертных газов. Эффективность реализации известного способа низка, поскольку всего до 7% объёма газа участвует в образовании гидридов металлов, в то же время больше 93% потока газа ввиду инертности к реакции образования гидридов блокирует зону реакции образования гидридов и тормозит скорости реакции взаимодействия водорода с металлом. Использование водорода для получения гидридов металлов в составе смеси с большим содержанием инертных газов также увеличивает объёмы потока газа, оборудования и транспортных линий, это усложняет аппаратное оформление способа и увеличивает эксплуатационные расходы, приводящие к повышению себестоимости способа получения гидридов металлов.

Цель изобретения - повышение эффективности производства и применение водорода для осуществления плазмохимических реакций получения гидридов металлов, безотходное использование тепла технологических процессов и получение чистых и высококачественных химических веществ.

Поставленная цель достигается тем, что в заявленном способе получения гидридов металлов, включающем использование водорода для образования гидридов металлов, уголь нагревают до температуры 700°C нагретым водяным газом в тепловом реакторе, полученным газификацией угля, очищают от всех летучих веществ и осуществляют паровую газификацию углеродистого материала при соотношении  $C:H_2O=1:1$ , образующийся при этом водяной газ предварительно используют для нагрева угля и получения углеродистого материала, затем охлаждают до температуры 300°C водой с образованием водяного пара, который используют для паровой конверсии углеродистых веществ, охлаждённый водяной газ смешивают с водяным паром в соотношении  $CO:H_2O=1:1$  и подают в реактор конверсии оксида углерода, где осуществляют каталитическую конверсию оксида углерода при температуре 300-340°C, образующийся конвертированный газ охлаждают до температуры 18-20°C и выделяют из его состава двуокись углерода абсорбцией растворами щелочей. Оставшийся газ, состоящий из водорода с парами воды, охлаждают в аммиачном холодильнике, выделенный от конденсировавшихся паров воды чистый водород используют в качестве газовой среды в плазмотроне для осуществления плазмохимических реакций образования гидридов металлов из их неорганических солей.

На чертеже показана технологическая схема предложенного способа.

Предлагаемый способ получения водорода и гидридов металлов осуществляется следующим образом.

В тепловом реакторе (1) через поверхности внутренней стенки двухслойного корпуса осуществляют нагрев угля до температуры 700°C нагретым водяным газом газификацией угля. В тепловом реакторе (1) уголь очищают от всех летучих веществ своего состава. Летучие вещества охлаждают в теплообменнике-холодильнике (2) для перевода их в жидкое состояние и собирают в сборнике (3) для последующего их разделения на отдельные компоненты. В реакторе (1) остаётся смесь углеродистого материала и смолистых веществ. После реактора данную смесь подвергают механическому разделению в разделителе (4), смолистые вещества используют для получения угольного пека, а нагретый до температуры 700°C углеродистый материал направляют для газификации в газогенератор (5). В газогенераторе (5) подают в качестве окислителя углерода насыщенный водяной пар при соотношении  $C:H_2O=1:1$ . Дополнительный нагрев углеродистого материала до температуры газификации в газогенераторе осуществляют через стенку, поэтому в газогенераторе протекает аллотермический процесс газификации очищенного от примесей углеродистого материала. В газогенераторе в результате газификации углеродистого материала образуется водяной газ, состоящий только из водорода и оксида углерода.

Из газогенератора (5) водяной газ направляют в межстенное пространство реактора предварительного нагрева (1) для обогрева поступающего в реактор угля.

Из теплового реактора (1) водяной газ направляют в котёл-утилизатор (7), где за счёт части тепла образуется насыщенный водяной пар, который используют в газогенераторе (5) в качестве окислителя углерода. При снятии части тепла водяного газа в котле-утилизаторе (7) его охлаждают до 300°C и смешивают с водяным паром в количестве, эквивалентном количеству оксида углерода  $CO$  в соотношении  $CO:H_2O=1:1$  и направляют в реактор оксида углерода (8), где на низкотемпературном катализаторе осуществляют полную конверсию оксида углерода при температурах 300-340°C. Конвертированный газ из реактора оксида углерода (8) направляют в теплообменник-холодильник (9), где охлаждают до темпера-

туры 18-20°C, далее направляют в абсорбер (10), где из его состава выделяют CO<sub>2</sub>. Выделение CO<sub>2</sub> осуществляют его связыванием щелочами в виде твердых продуктов, например поглощением CO<sub>2</sub> щелочью NaOH получают соду Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, или применяя гашеную известь Ca(OH)<sub>2</sub> получают кальцит CaCO<sub>3</sub>, используемый в производствах искусственного камня, минеральных красок и т.п. Применяя аммиачную воду NH<sub>4</sub>OH получают карбонат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, если использовать раствор этаноламинов, то можно получить чистую двуокись углерода.

Оставшийся влажный водород подают в аммиачный холодильник (11), где при температуре до -5°C водяные пары полностью конденсируют, далее чистый водород отправляют в плазмотрон (12), где осуществляют плазмохимическую реакцию солей металлов в потоке водорода для получения гидридов металлов.

Выделяемую в газогенераторе (5) золу охлаждают в теплообменнике-холодильнике (6) до температуры 18-20°C, который используют в производстве строительных материалов (кирпич, вяжущие вещества, бетон и т.п.), а также для переработки с целью выделения таких оксидов, как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и другие. Получаемые при охлаждении золы горячая вода и водяной пар используют для технологических нужд производства.

Пример. Для получения гидрида металла использовали пробу угля Фон-Ягнобского месторождения следующего состава, мас. %: С - 81,0; Н - 5,2; N - 1,0; О - 2,0; S - 1,4; зола - 5,3; влажность угля - 4,0, причём содержание летучих веществ 0,98%, содержание смолы 4,5%. Газификацию углеродистого материала осуществляют при температуре 1050°C. В качестве окислителя используют насыщенный водяной пар, образующийся в котле-утилизаторе (7). Расход окислителя на единицу количества углеродистого материала, количества образующихся компонентов и состав водяного газа определяют способом расчёта материального баланса, а количество тепла определяют расчётом теплового баланса всего цикла предложенного способа. Из 100 кг угля вышеуказанного состава в тепловом реакторе образуется 81 кг углеродистого материала.

В газогенераторе (5) осуществляют паровую газификацию углеродистого материала при соотношении C:H<sub>2</sub>O=1:1. Для превращения 81 кг углеродистого материала израсходовано 121,5 кг водяного пара. В результате газификации из 81 кг углеродистого материала образовалось 13,5 кг или 151,2 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, 189 кг или 151,2 м<sup>3</sup> CO. Водяной газ состоял по объёму, %: H<sub>2</sub> - 50; CO - 50. Температура водяного газа 1050°C.

Водяной газ в количестве 302,4 м<sup>3</sup> и с температурой 1050°C, поступивший в межстенное пространство теплового реактора (1), нагревает поступающий уголь до температуры 700°C. В тепловом реакторе при температурах до 350°C из состава угля выделяли летучие вещества, которые отводили в теплообменник-холодильник (2), охладили водой для их превращения в жидкость, которые собирали в сборнике (3).

При дальнейшем нагревании уголь перешел в пластическое состояние, при температурах 380-500°C из его состава выделились смолы. При температурах до 700°C углеродистый материал полностью освободился от летучих и смолистых примесей, в разделителе (4) произошло выделение углеродистого материала от смолистых веществ.

Способ осуществляют при следующем температурном режиме: газификацию углеродистого материала осуществляют при температуре 1050°C, с этой температурой водяной газ поступил в реактор предварительного нагрева угля (1), из реактора предварительного нагрева угля водяной газ с температурой 640°C поступил в котёл-утилизатор тепла (7), а углеродистый материал с температурой 700°C поступил в газогенератор, где за счёт дополнительного внешнего нагрева его температура повысилась до 1050°C, при которой осуществилась водяная газификация углеродистого материала.

Выделенные летучие вещества в тепловом реакторе (1) в количестве 0,98 кг и с температурой 350°C поступили в теплообменник-холодильник (2), где охлаждались до 18°C и собирались в сборнике (3) для дальнейшего разделения на отдельные компоненты.

Из газогенератора (5) нагретая зола угля в количестве 5,3 кг поступила в теплообменник-холодильник (6), где охладилась водой до температуры 20°C, при этом образующийся водяной пар с температурой выше 100°C использовалась в технологическом производстве.

В котле-утилизаторе (7) за счёт охлаждения газа водой и образования насыщенного водяного пара температура водяного газа снижалась до 300°C, при этом образовалась 63,4 кг насыщенного водяного пара. Водяной газ с температурой 300°C поступил в реактор конверсии оксида углерода (8), к нему добавили водяной пар при соотношении CO:H<sub>2</sub>O=1:1, в реакторе конверсии оксида углерода осуществили низкотемпературную каталитическую конверсию оксида углерода, за счёт теплоты реакции температура конвертированного газа повысилась до 340°C. Из реактора конверсии оксида углерода вышло 453,7 м<sup>3</sup> конвертированного газа состава, об. %: H<sub>2</sub> - 66,7; CO<sub>2</sub> - 33,3. Количество газов составляет: H<sub>2</sub> - 302,5 м<sup>3</sup> и CO<sub>2</sub> - 151,2 м<sup>3</sup>.

Конвертированный газ с температурой 340°C поступает в котёл-утилизатор (9), где освобождается от остаточного тепла и с температурой до 20°C поступает в щелочной абсорбер для выделения из его состава CO<sub>2</sub>. При охлаждении конвертированного газа в котле-утилизаторе тепла (9) образовалось 92,6 кг водяного пара с температурой выше 100°C.

В абсорбере (10) CO<sub>2</sub> состава конвертированного газа поглощается раствором щелочи. В зависимо-

сти от применяемого вида щелочи образуется: 1) в случае использования гидратоксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - 675 кг  $\text{CaCO}_3$ ; 2) в случае использования едкого натрия  $\text{NaOH}$  - 715,5 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 18 кг  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3) в случае использования  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 648 кг  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и 18 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Для образования этих карбонатсодержащих солей, соответственно, расходуются  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - 499,5 кг;  $\text{NaOH}$  - 540 кг и  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 472,5 кг.

Оставшийся газ, состоящий из водорода с парами воды, поступает в аммиачный холодильник (11), где пары воды полностью конденсируются и выделяются от водорода. После очистки от паров воды осталось 302,4 м<sup>3</sup> чистого водорода. Водород использовали в плазмотроне (12), где осуществляли плазмохимическую реакцию солей металлов в потоке водорода для получения гидридов металлов.

Осуществили плазмохимическую реакцию образования гидридов цинка, кадмия, олова из их хлористых солей. Получили пленки гидридов данных металлов на поверхности кварцевого стекла. Хлоридная соль металла в количестве  $2 \cdot 10^{-3}$  кг на кварцевой подложке поместили в плазмотрон, через него пропустили водород под определенным давлением. Молекулярный водород, проходя зону электрического разряда плазмотрона, диссоциировался на атомарный водород и поток атомизированного водорода, и направлялся на подложку с обрабатываемой солью. На поверхности стеклянной кварцевой подложки образовалась пленка гидрида металла.

В таблице приведены примеры получения гидридов цинка, олова и кадмия из их хлористых солей. В зависимости от давления потока водорода и времени обработки образца атомарным водородом образовались пленки соответствующего гидрида металла толщиной от 9 до 60 нм.

Пленки гидридов указанных металлов применяются в различных областях техники, в частности, для защиты металлов от коррозии, в приборостроении для создания приборов на гетеропереходах, для нанесения конверсионных покрытий полупроводниковой техники и т.п.

Предлагаемый способ получения гидридов металлов является сравнительно простым и безотходным, всё выделяемое тепло технологических процессов используется для нагрева угля и газификации углеродистого материала, а также для получения водяного пара. Способ позволяет попутно еще получить двуокись углерода и карбонатсодержащие соли, ценные химические вещества для использования в различных отраслях промышленности.

Источники информации.

1. Курс технологии связанного азота. Атрощенко В.И. и др. М., Химия, 1968, 384 с.
2. Патент RU № 2229433, C01B 6/02, 27.01.2004 г.

Параметры процесса образования пленки гидридов металлов и толщина пленки

Пример	Давление водорода в реакторе, Па	Площадь подложки для нанесения соли металла, см <sup>2</sup>	Масса нанесенной соли, г	Время обработки соли водородом в реакторе, мин	Толщина плёнки гидрида металла, нм
Получение гидрида цинка					
1	2.0	3.0	2.0	30	30
2	2.0	3.0	2.0	60	50
Получение гидрида олова					
1	2.0	3.0	2.0	30	40
2	2.0	3.0	2.0	60	60
Получение гидрида кадмия					
1	1.0	3.0	2.0	30	25
2	2.0	3.0	2.0	60	20
3	3.0	3.0	2.0	90	15
4	4.0	3.0	2.0	120	90
5	1.0	3.0	2.0	120	31

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения гидридов металлов, включающий использование водорода для образования гидридов металлов, отличающийся тем, что уголь нагревают до температуры 700°C полученным газификацией угля нагретым водяным газом в тепловом реакторе (1), очищают от всех летучих веществ и осуществляют паровую газификацию углеродистого материала (5) при соотношении  $\text{C}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ , образующийся при этом водяной газ предварительно используют для нагрева угля и получения углеродистого материала в тепловом реакторе (1), затем его охлаждают до температуры 300°C водой в котле-утилизаторе (7) с образованием водяного пара, который используют для паровой газификации углеродистых веществ, охлажденный водяной газ смешивают с водяным паром в соотношении  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1:1$  и подают в реактор конверсии оксида углерода (8), где осуществляют каталитическую конверсию оксида углерода при температуре 300-340°C, образующийся конвертированный газ охлаждают до температуры 18-20°C (9) и выделяют из его состава двуокись углерода абсорбцией растворами щелочей (10), оставшийся газ, состоя-

щий из водорода с парами воды, охлаждают в аммиачном холодильнике (11), и выделенный от конденсировавшихся паров воды чистый водород используют в качестве газовой среды в плазмотроне (12) для осуществления плазмохимических реакций образования гидридов металлов из их неорганических солей.

