

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202000109 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.02.26(51) Int. Cl. C01B 6/00 (2006.01)  
C10J 3/00 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2020.03.05

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

(31) 1901338

(72) Изобретатель:

(32) 2019.08.05

Гайбуллаева Зумрат Хабибовна,

(33) TJ

Насымов Голибшо Такдирович,

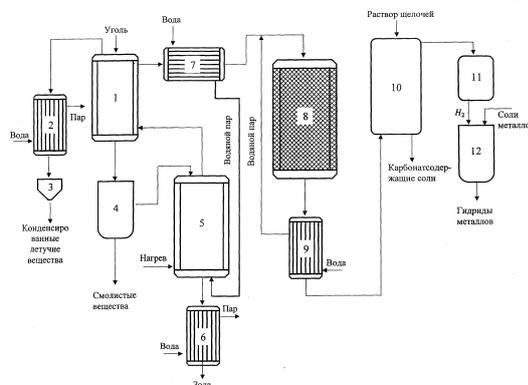
(96) 2020000004 (TJ) 2020.03.05

Шарифов Абдумумин (TJ)

(71) Заявитель:

ГАЙБУЛЛАЕВА ЗУМРАТ  
ХАБИБОВНА (TJ)

(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.



A1

202000109

202000109

A1

## Способ получения гидридов металлов

МПК: С 01В 6/02

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

**Известен электролитический способ получения водорода [1]**, выразившийся в проведение 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 получение 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.

Недостатками известного способа являются 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  $700^{\circ}\text{C}$  нагретым водяным газом в тепловом реакторе, полученного газификацией угля, очищают от всех летучих веществ и осуществляют паровую газификацию углеродистого материала 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, затем охлаждают до температуры  $300^{\circ}\text{C}$  водой с образованием водяного пара, который используют для паровой конверсии 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, где осуществляют каталитическую конверсию оксида углерода при температуре  $300-340^{\circ}\text{C}$ , образующийся конвертированный газ охлаждают до температуры  $18-20^{\circ}\text{C}$  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 рисунке 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  $700^{\circ}\text{C}$  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  $700^{\circ}\text{C}$  углеродистый материал направляют для газификации в газогенератор (5). В газогенераторе (5) подают в качестве окислителя углерода насыщенный водяной пар при соотношении  $\text{C}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ . 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  $300^{\circ}\text{C}$  и смешивают с водяным паром в количестве, эквивалентном количеству оксида углерода  $\text{CO}$  в соотношении  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  и направляют в реактор оксида углерода (8), где на низкотемпературном катализаторе осуществляют полную конверсию оксида углерода при температурах  $300\text{-}340^{\circ}\text{C}$ . Конвертированный газ из реактора оксида углерода (8) направляют в

теплообменник-холодильник (9), где охлаждают до температуры 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 чистый 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. Получаемая при охлаждении зола горячая вода и водяной пар используют для технологических нужд производства.

**Пример.** Для получения гидрида металла использовали пробу угля Фон-Ягнобского месторождения следующего состава, масс. %: 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  $C:H_2O=1:1$ . 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  $151,2 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ , 189 кг или  $151,2 \text{ м}^3 \text{ CO}$ . Водяной газ состоял по объёму, %:  $\text{H}_2$  -50;  $\text{CO}$ -50. Температура водяного газа  $1050^\circ\text{C}$ .

Водяной газ в количестве  $302,4 \text{ м}^3$  и с температурой  $1050^\circ\text{C}$  поступивший в межстенное пространство теплового реактора (1) нагревает поступающий уголь до температуры  $700^\circ\text{C}$ . В тепловом реакторе при температурах до  $350^\circ\text{C}$  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  $380\text{-}500^\circ\text{C}$  из его состава выделились смолы. При температурах до  $700^\circ\text{C}$  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  $1050^\circ\text{C}$ , с этой температурой водяной газ поступил в реактор предварительного нагрева угля (1), из реактора предварительного нагрева угля водяной газ с температурой  $640^\circ\text{C}$  поступил в котёл-утилизатор тепла (7), а углеродистый материал с температурой  $700^\circ\text{C}$  поступил в газогенератор, где за счёт дополнительного внешнего нагрева его температура повысилась до  $1050^\circ\text{C}$ , при которой осуществилась водяная газификация углеродистого материала.

Выделенные летучие вещества в тепловом реакторе (1) в количестве 0,98 кг и с температурой 350°C поступило 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  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ , 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. %:  $\text{H}_2$ -66,7;  $\text{CO}_2$ -33,3. Количество газов составляет:  $\text{H}_2$ -302,5 м<sup>3</sup> и  $\text{CO}_2$ -151,2 м<sup>3</sup>.

Конвертированный газ с температурой 340°C поступил в котёл-утилизатор (9), где освободился от остаточного тепла и с температурой до 20°C поступает в щелочной абсорбер для выделения из его состава  $\text{CO}_2$ . При охлаждении конвертированного газа в котле-утилизаторе тепла (9) образовался 92,6 кг водяного пара с температурой выше 100°C.

В абсорбере (10)  $\text{CO}_2$  состава конвертированного газа поглощается раствором щелочи. В зависимости 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, поступив в аммиачный холодильник (11), где пары воды полностью конденсируются и выделяются от водорода. После очистки от паров воды осталось  $302,4 \text{ м}^3$  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 направлялись на подложку с обрабатываемой солью. На поверхности стеклянной кварцевой подложки образовалась пленка гидроксида 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 гидроксида 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, 384с.
2. Патент RU №2229433, C01B 6/02, 27.01.2004г.

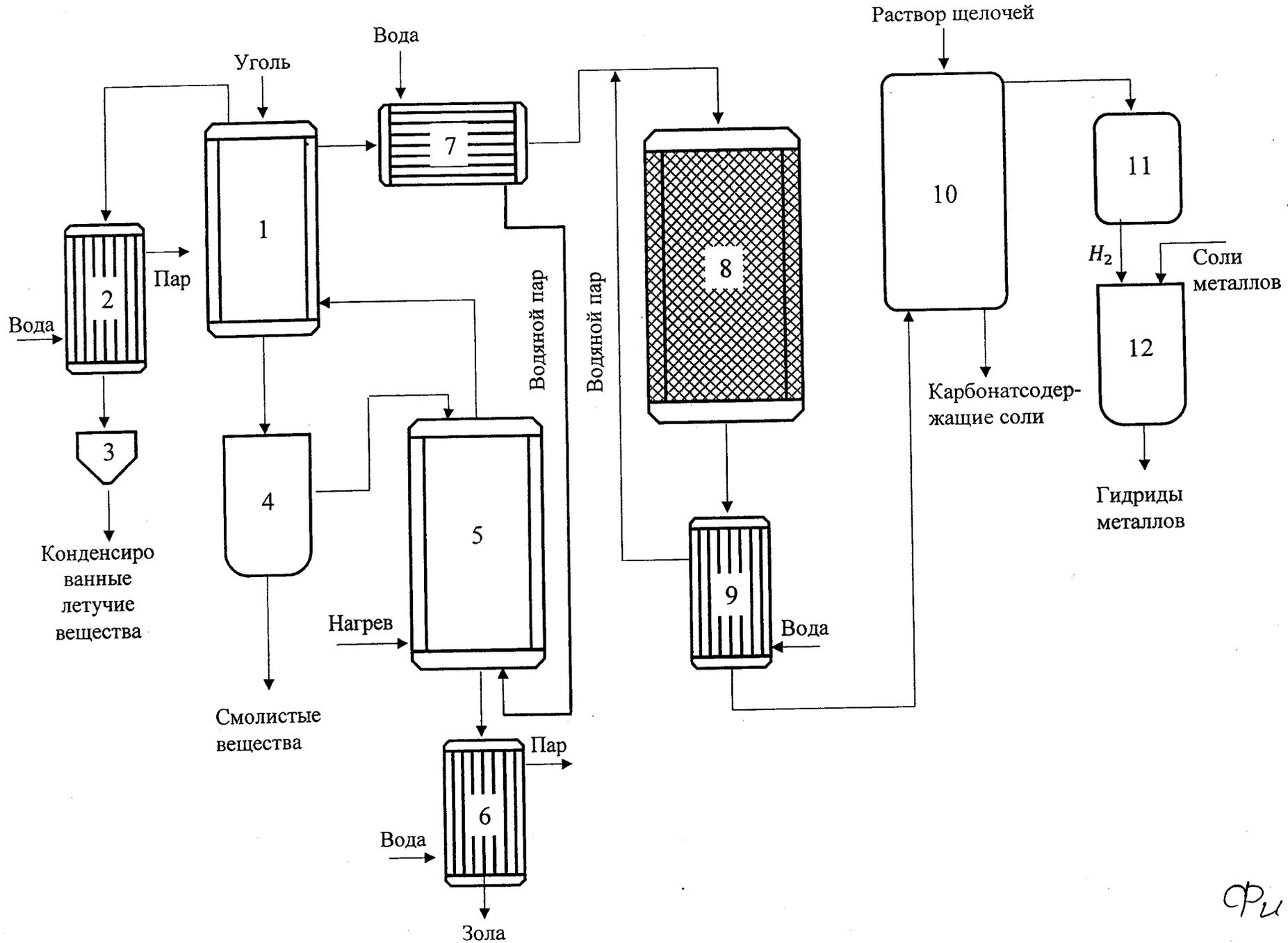
**Таблица. Параметры процесса образования пленки гидридов металлов и толщина пленки**

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  $700^{\circ}\text{C}$  нагретым водяным газом в тепловом реакторе, полученного газификацией угля, очищают от всех летучих веществ и осуществляют паровую газификацию углеродистого материала 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, затем охлаждают до температуры  $300^{\circ}\text{C}$  водой с образованием водяного пара, который используют для паровой конверсии углеродистых веществ, охлаждённый водяной газ смешивают с водяным паром в соотношении  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1:1$  и подают в реактор конверсии оксида углерода, где осуществляют каталитическую конверсию оксида углерода при температуре  $300\text{-}340^{\circ}\text{C}$ , образующийся конвертированный газ охлаждают до температуры  $18\text{-}20^{\circ}\text{C}$  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.

# СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ



Фиг.

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202000109**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

**C01B 6/00 (2006.01)**

**C10J 3/00 (2006.01)**

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C01B 6/00, C10J 3/00, C08K 3/12, F23G 5/027

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
EAPATIS, WIPO, ESPACENET

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 2020/0263274 A1 (SE CORP) 2020.08.20, формула, фиг.1, [0072]-[0082].	1
A	US 2010/0028241 A1 (SAXENA SURENDRA) 2010.02.04, формула, фиг.1, 12, 13, [0012], [0013], [0046], [0064], [0074], [0091]-[0101].	1
A	US 2009/0151250 A1 (AGRAWAL RAVINDRA K, KELLOGG BROWN & ROOT LLC) 2009.06.18, формула, фиг.3-5, [0018], [0028], [0031], [0052], [0062], [0064], [0065].	1
A	RU 2240341 C2 (ДР.МЮЛЕН ГМБХ УНД КО.КГ) 2004.11.20, формула, фиг.1, стр.9.	1
A	RU 2573837 C2 (ДЖЕНЕРАЛ ЭЛЕКТРИК КОМПАНИ) 2013.04.27, фиг.1, стр.8.	1

последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

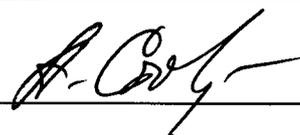
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **08/10/2020**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины



А.В.Чебан