



Республика Таджикистан
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(19) **TJ** (11) 1109
(51) C01B6/24

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001433

(22) 24.04.2020

(46) Бюл. 163, 2020

(71) Агенство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан (TJ)

(72) Мирсаидов У.М. (TJ); Мирзоев Д.Х. (TJ); Каюмов А.М. (TJ); Отаев Ш.Д. (TJ); Азизов О.А. (TJ); Бадалов А. (TJ); Аъзамов Ш.О. (TJ).

(73) Агенство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан (TJ)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД**

(56) 1. Авторское свидетельство № 259060.

2. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. - Л.: Химия, 1969. - С. 525.

3. Журнал общей химии. -1972. -Т.Х. -Вып.7. -С.1564.

4. Авторское свидетельство № SU 1043105 А. Способ получения алюмогидридов щелочноземельных металлов / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, М.С. Пулатов, Т.Н. Дымова.

(57) Изобретение относится к способам получения алюмогидридов щелочноземельных металлов, используемых в качестве восстановителей органических функциональных групп и в качестве эффективных источников водорода.

Сущность изобретения заключается в том, что алюмосиликатную руду (нефелиновые сиениты, каолиновые глины и алуниты) измельчают до размера частиц 0,1 мм, и для удаления железа руду обрабатывают минеральными кислотами (HCl, H₂SO₄), затем обработанную руду помещают в реактор, где её смешивают с восстановителем (углём) в шихте (30%), проводят хлорирование при температуре 800-900°C, и получают исходный реагент AlCl₃, затем полученный парообразный AlCl₃ взаимодействует с суспензией бинарных гидридов (МН или МН₂, где М – щелочной или щелочноземельный металл) в среде органических растворителей, в том числе диэтиловом эфире, тетрагидрофуране и диглиме, и получают алюмогидриды щелочных металлов.

Изобретение относится к способам получения алюмогидридов щелочноземельных металлов, используемых в качестве восстановителей органических функциональных групп и в качестве эффективных источников водорода.

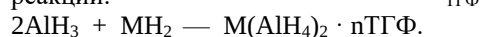
Известен способ получения алюмогидридов щелочных металлов – калия, рубидия, цезия [1] – путем нагревания смеси металлического алюминия и щелочного металла с атомным соотношением 1,01-1,05:1 при давлении водорода 175-200 атм. и температуре 250-300°C.

Однако при этом используют дорогие и трудные в обращении щелочные металлы и возможно возгорание продуктов реакции.

Известен способ получения алюмогидридов щелочноземельных металлов [2] взаимодействием алюмогидрида натрия с хлоридами соответствующих металлов в среде сольватирующего тетрагидрофурана (ТГФ).

Однако таким способом получить алюмогидрид щелочноземельного металла в чистом виде не удастся из-за прочности связи ТГФ с алюмогидридом. Кроме того, конечный продукт щелочноземельного металла содержит примеси - NaAlH_4 .

Известен способ получения алюмогидридов щелочноземельных металлов [3] взаимодействием гидроксида щелочноземельного металла и раствора гидроксида алюминия в ТГФ по реакции:



Однако известным способом нельзя получить чистые алюмогидриды щелочноземельных металлов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к изобретению является способ получения алюмогидридов щелочноземельных металлов [4], при котором взаимодействие бинарных гидридов алюминия и щелочноземельного металла проводится в диэтиловом эфире при добавлении комплексного гидроксида лития и перемешивании, осветлённый раствор вливается в ароматический растворитель в объёмном соотношении 1-3:5, соответственно, при 80-100°C, полученный осадок промывают эфиром и сушат.

Известный способ имеет ряд недостатков, так как каждый компонент синтеза: AlCl_3 и $\text{MH}(\text{MH}_2)$ имеют отдельные стадии получения и являются дорогостоящими. Полученный AlCl_3 является дорогостоящим реагентом, необходимо иметь чистые реагенты (металлический алюминий или соединения алюминия).

Целью изобретения является получение алюмогидридов металлов MAlH_4 (где М – щелочные или щелочноземельные металлы) из местных сырьевых алюмосодержащих материалов Таджикистана (нефелиновые сиениты, каолиновые глины, алунисты и др.) при непосредственном взаимодействии полученного из алюмосиликатных руд AlCl_3 с суспензией

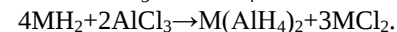
гидридов металлов (MH или MH_2) в среде органических растворителей (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диглим).

Техническое решение направлено на разработку нового способа получения алюмогидридов металлов при взаимодействии с AlCl_3 , который непосредственно получают из алюмосиликатных руд в процессе хлорирования. В процессе синтеза алюмогидридов металлов добавляют в качестве инициатора 0,5-1,0 г сольвата гидроксида алюминия.

Процесс получения безводного хлористого алюминия проводился на модернизированной нами установке (Фиг 1).

Для получения исходного реагента проводилось хлорирование оксидов алюминия из состава алюмосиликатных руд, газообразный хлор подавался из баллона (1) через осушительные склянки (2,3). Регулировка подачи хлора осуществлялась реометром (4), предварительно отградуированным по сухому хлору. Далее алюмосиликатную руду (5) измельчали до размера частиц 0,1 мм и обрабатывали минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4) для удаления железа из руды (6). Затем обработанную руду помещали в реактор (7), где она смешивается с восстановителем (углём) в шихте (30%). Реактор помещался в электрическую печь (8) сопротивления. Температура в печи и зоне реакции измерялась термометром (9), и нагрузка электричества регулировалась с помощью автотрансформатора. Газообразный хлор поступал в нижнюю часть реактора, проходил через навеску алюмосиликатной руды и вступал в реакцию с оксидами алюминия, входящими в её состав. Продукты возгона конденсировались в холодной части реактора (11) на выходе. Отходящие газы после реакции улавливались в поглотителе (12) с 10% раствором щелочи (NaOH). Необходимая температура для получения исходного безводного AlCl_3 составляла от 800 до 900°C.

Полученный парообразный AlCl_3 непосредственно взаимодействует с суспензией бинарных гидридов (MH или MH_2 , где М – щелочной или щелочноземельный металл) в среде органических растворителей (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диглим) по реакции:



Алюмогидриды металлов (MAlH_4) используют в различных сферах неорганического и органического синтеза, а также как компонент твёрдого ракетного топлива.

Ярким примером использования соединений MAlH_4 является алюмогидрид лития – LiAlH_4 . Алюмогидрид лития является очень важным восстановителем, как в неорганической, так и органической химии (Фиг 2). Кроме того, LiAlH_4 является основным источником для получения ценных комплексных гидридов и

гидрида алюминия – компонента твёрдого ракетного топлива.

5

1109

6

Пример 1

200 г нефелинового сиенита подвергается процессу хлорирования при температуре 800-900°C, предварительно из руды удаляется железо. Руда смешивается с 30 г угля. Полученный $AlCl_3$ непосредственно взаимодействует с 10 г LiH в среде диэтилового эфира. В процесс синтеза добавляется 0,5-1,0 г сольвата $AlCl_3$, как инициатора реакции. Общий выход – 93%. Получено 44.2 г $LiAlH_4$.

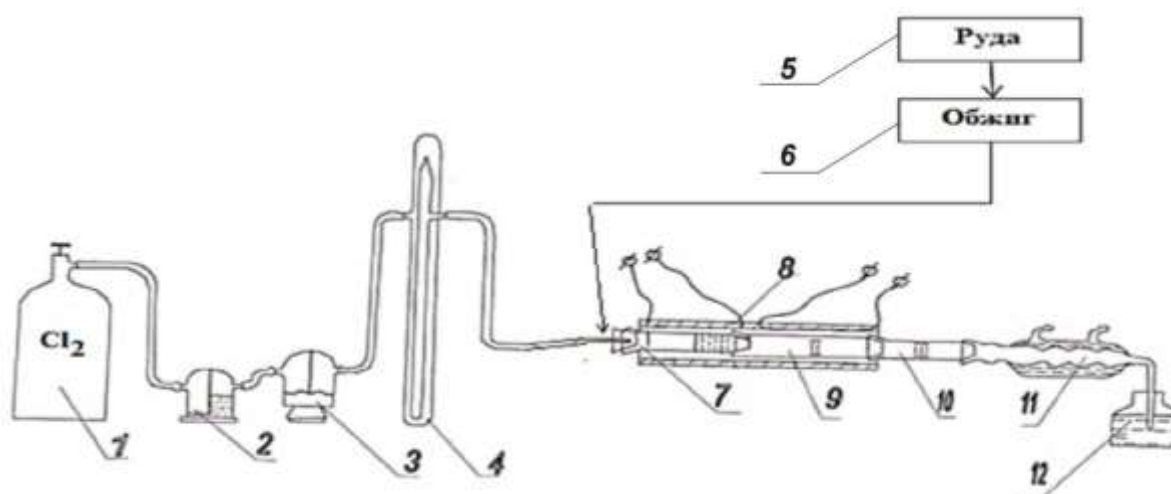
Пример 2

Берём 200 г нефелинового сиенита. Условия проведения процесса, как в примере 1, в среде тетрагидрофурана (ТГФ). С использованием CaH_2 . Выход – 91,5%. Получено 94.2 г $Ca(AlH_4)_2 \cdot 2ТГФ$.

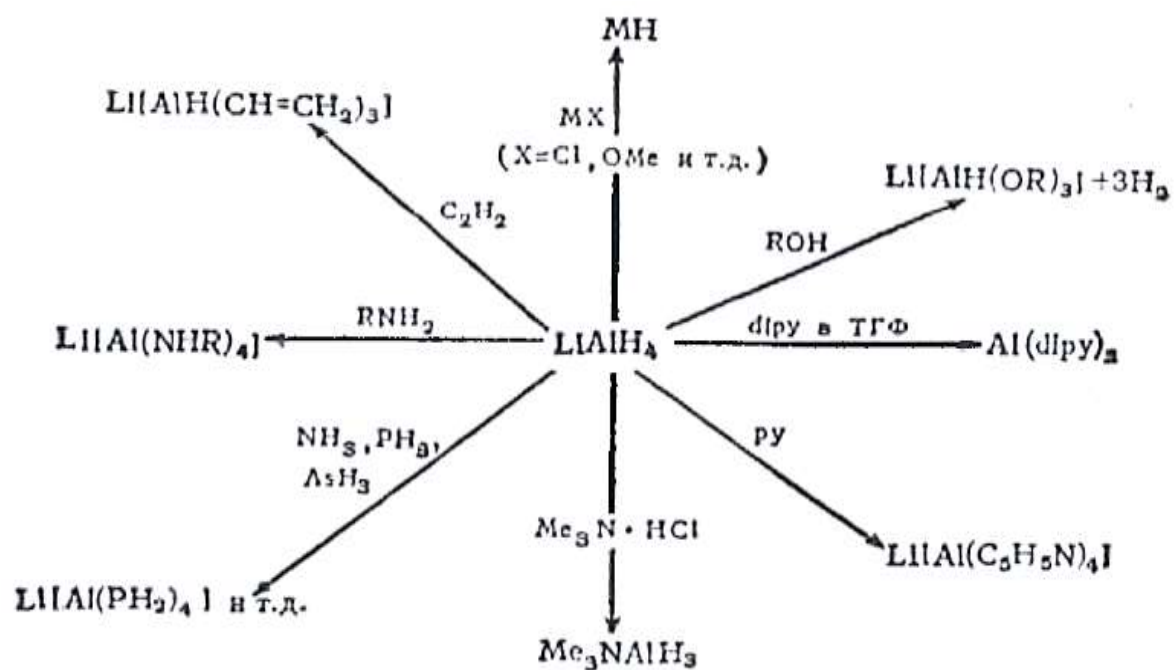
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения алюмогидридов металлов, включающий получение алюмогидридов щелочных металлов в среде органического растворителя, **отличающийся тем, что** алюмосиликатную руду (нефелиновые сиениты, каолиновые глины и алуниты) измельчают до размера частиц 0,1 мм, и для удаления железа руду обрабатывают минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4), затем обработанную руду помещают в реактор, где смешивают с восстановителем (углём) в шихте

(30%), проводят хлорирование при температуре 800-900°C, и получают исходный реагент $AlCl_3$, затем полученный парообразный $AlCl_3$ взаимодействует с суспензией бинарных гидридов (MH или MH_2 , где M – щелочной или щёлочноземельный металл) в среде органических растворителей (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран и диглим), и получают алюмогидриды щелочных металлов.



Фиг.1



Фиг.2

Компьютерный набор: Нигораи А.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ734042, г. Душанбе,
ул. Айни, 14а