



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901338

(22) 05.08.2019

(46) Бюл.156, 2019

(71) Гайбуллаева З.Х. (ТД).

(72) Гайбуллаева З.Х. (ТД); Насымов Г.Т. (ТД);

Шарифов А. (ТД).

(73) Гайбуллаева З.Х. (ТД).

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ
МЕТАЛЛОВ**

1. Курс технологии связанного азота, Атрошенко В.И. и др. - М.: Химия, 1968, 384с.

2. Патент RU №2229433, C01B 6/02, 27.01.2004г.

(57) Изобретение относится к химии и химической технологии, а именно, к способам получения водорода и водородсодержащих веществ и 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, полученного 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, 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 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.

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°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 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°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 $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ и направляют в реактор оксида углерода (8), где на низкотемпературном катализаторе осуществляют полную конверсию оксида углерода при температурах 300-340°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_2 . Выделение CO_2 осуществляют его связыванием щелочами в виде твердых продуктов, например, поглощением CO_2 щелочью NaOH получают соду Na_2CO_3 , или применяя гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получают кальцит CaCO_3 , используемый в производствах искусственного камня, минеральных красок и т.п. Применяя аммиачную воду NH_4OH , получают карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 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_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 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. %: C-81,0; H-5,2; N-1,0; O-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 $\text{C}:\text{H}_2\text{O}=1:1$. 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 м³ H_2 , 189 кг или 151,2 м³ CO. Водяной газ состоял по объёму, %: H_2 -50; CO-50. Температура водяного газа 1050°C.

Водяной газ в количестве 302,4 м³ 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 нагревание 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 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 м³ конвертированного газа состава, об. %: H_2 -66,7; CO_2 -33,3. Количество газов составляет: H_2 -302,5 м³

и CO_2 - 151,2м³. Конвертированный газ с температурой 340°С поступил в котёл-утилизатор (9), где освобожден от остаточного тепла и с температурой до 20°С поступает в щелочной абсорбер для выделения из его состава CO_2 . При охлаждении конвертированного газа в котле-утилизаторе тепла (9) образовался 92,6 кг водяного пара с температурой выше 100°С.

В абсорбере (10) CO_2 состава конвертированного газа поглощается раствором щелочи. В зависимости от применяемого вида щелочи образуется:

1) в случае использования гидроксидов кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -675 кг CaCO_3 ;

2) в случае использования едкого натрия NaOH -715,5 кг Na_2CO_3 и 18 кг H_2O ;

3) в случае использования NH_4OH - 648 кг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 18 кг H_2O .

Для образования этих карбонатсодержащих солей соответственно расходуются: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 499,5 кг; NaOH -540 кг и NH_4OH - 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 м³ 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.

Формула изобретения

Способ получения гидридов металлов, включающий использование водорода для образования гидридов металлов, **отличающийся тем, что** уголь нагревают до температуры 700°С 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°С 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°С, образующийся конвертированный газ охлаждают до температуры 18-20°С 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.

Параметры процесса образования пленки гидридов металлов и толщина пленки

Пример	Давление водорода в реакторе, Па	Площадь подложки для нанесения соли металла, см ²	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

Компьютерный набор: Назарова Дж.

Заказ

Тираж

Подписное

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