

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 3/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827058.4

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1319850C

[22] 申请日 2002.11.13 [21] 申请号 02827058.4

[30] 优先权

[32] 2001.11.13 [33] US [31] 60/337,878

[86] 国际申请 PCT/US2002/037320 2002.11.13

[87] 国际公布 WO2003/042096 英 2003.5.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.13

[73] 专利权人 蒙哥马利化学品有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 C·A·卢姆斯登 T·H·埃文斯

[56] 参考文献

US 3562019A 1968.4.12

US 5336479A 1994.8.9

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 谭明胜

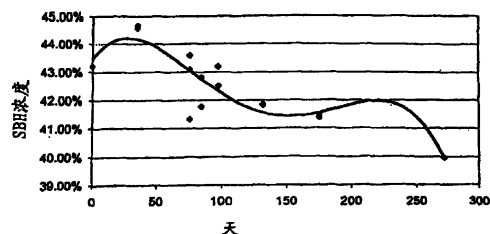
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

产生氢的含水燃料和提供能量的方法

[57] 摘要

一种产生氢的含水燃料，该燃料包含约 17 - 37 摩尔%的氢硼化钠和约 0.001 - 1 摩尔%的氢氧化钠的碱性含水组合物。



1. 一种产生氢的含水燃料，该含水燃料包含一种碱性含水组合物，该组合物包含 17—37 摩尔%的碱金属氢硼化物和 0.001—1 摩尔%的强碱。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的含水燃料，该碱性含水组合物包含 24—30 摩尔%的氢硼化钠和 0.025—0.3 摩尔%的强碱。
3. 如权利要求 2 所述的含水燃料，该强碱选自碱金属和碱土金属的氢氧化物。
4. 如权利要求 3 所述的含水燃料，该碱金属氢氧化物是氢氧化钠。
- 10 5. 如权利要求 1 所述的含水燃料，该碱性含水组合物包含 44.0 重量%的氢硼化钠、0.2 重量%的氢氧化钠和 55.8 重量%的水。
6. 如权利要求 4 所述的含水燃料，该碱性含水组合物包含 27.27 摩尔%的氢硼化钠、0.12 摩尔%的氢氧化钠和 72.61 摩尔%的水。
7. 如权利要求 1 所述的含水燃料，其中碱与氢硼化钠的摩尔比是
15 0.0043。
8. 如权利要求 1 所述的含水燃料，其温度为 10°C—30°C。
9. 如权利要求 1 所述的含水燃料，其进一步包含有效量的减粘添加剂。
10. 如权利要求 9 所述的含水燃料，其中该添加剂选自异丙醇、乙二醇、2-乙基己醇和氯化钠。
- 20 11. 如权利要求 10 所述的含水燃料，其中该添加剂包含 1.4%w/w 的异丙醇。
12. 一种向燃料电池、蓄电池、用于运输和能量产生的内燃机和外燃机提供能量的方法，该方法包括向用于分解氢硼化钠的装置提供碱性水溶液作为氢或质子源，并使用释放的氢作为能源，该碱性水溶液包含
25 17—37 摩尔%的氢硼化钠和 0.001—1 摩尔%的强碱。
13. 如权利要求 12 所述的方法，其中使用催化剂实现氢硼化钠的化学分解以产生氢。
14. 如权利要求 13 所述的方法，其进一步包括在内燃机或外燃机中点燃氢。
15. 如权利要求 13 所述的方法，其中该催化剂是钌。
- 30 16. 如权利要求 12 所述的方法，该碱性含水组合物包含 24—30 摩尔%

的氢硼化钠和 0.025—0.3 摩尔%的强碱。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 该强碱选自碱金属和碱土金属的氢氧化物。
18. 如权利要求 17 所述的方法, 该碱金属氢氧化物是氢氧化钠。
- 5 19. 如权利要求 12 所述的方法, 该碱性含水组合物包含 44.0 重量%的氢硼化钠, 0.2 重量%的氢氧化钠和 55.8 重量%的水。
20. 如权利要求 18 所述的方法, 该碱性含水组合物包含 27.27 摩尔%的氢硼化钠、0.12 摩尔%的氢氧化钠和 72.61 摩尔%的水。
21. 如权利要求 12 所述的方法, 其中碱与氢硼化钠的摩尔比是 0.0043。
- 10 22. 如权利要求 12 所述的方法, 该碱性含水组合物的温度为 10°C—30°C。
23. 如权利要求 12 所述的方法, 该碱性含水组合物进一步包含有效量的减粘添加剂。
24. 如权利要求 23 所述的方法, 其中该添加剂选自异丙醇、乙二醇、2-
15 乙基己醇和氯化钠。
25. 如权利要求 24 所述的方法, 其中该添加剂包含 1.4%w/w 的异丙醇。
26. 一种制备碱性含水氢硼化钠组合物的方法, 该方法包括:
- a) 将氢硼化钠的稀碱性水溶液原料与极性的非水溶剂混合, 该溶剂对氢硼化钠而言是良溶剂, 对碱而言是劣溶剂或非溶剂;
- 20 b) 将氢硼化钠从该碱性水溶液中萃取到非水相中;
- c) 将氢硼化钠的非水溶液与水相分离;
- d) 通过蒸发该非水溶剂来浓缩氢硼化钠的初始非水溶液, 以提供预定浓度的氢硼化钠; 和
- e) 向该浓缩的氢硼化钠非水溶液中加入预定量的碱性稳定剂以提供产品。
- 25 27. 如权利要求 26 所述的方法, 其中该碱性稳定剂包含氢氧化钠的稀碱性溶液。
28. 如权利要求 27 所述的方法, 其中该产品包含剩余的非水溶剂, 该方法进一步包括将该剩余的非水溶剂与该产品分离以提供浓缩的产品。
29. 一种制备连二亚硫酸钠水溶液的方法, 该方法包括:
- 30 a) 提供包含一种含水组合物的第一组分, 该含水组合物包含碱金属氢硼化

物和氢氧化钠;

b)提供选自(i)亚硫酸氢钠和(ii)二氧化硫和苛性物质的第二组分;

c)非必要地提供包含硫酸的第三组分;

d)将这些组分混合;

- 5 其中该含水组合物包含 17—37 摩尔%的碱金属氢硼化物和 0.001—1 摩尔%的氢氧化钠。

30. 如权利要求 29 所述的方法,其中该含水组合物包含 24—30 摩尔%的氢硼化钠和 0.025—0.3 摩尔%的氢氧化钠。

产生氢的含水燃料和提供能量的方法

5 发明背景

对相关申请的参考

本申请与2001年11月13日申请的美国临时申请60/337,878相关。

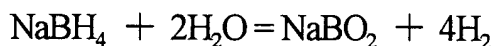
10 技术领域

本申请涉及含水氢硼化物组合物、和它作为氢基燃料的用途、将该燃料转化为能源的方法、在有机化合物的纯化、重金属和贵金属的回收以及废水流的脱色、药物化合物的合成和造纸、皮革和纺织品制造业中连二亚硫酸钠的生产中的应用。

15

相关技术简述

燃料电池被认为是一种能源。已知有各种类型的燃料电池，包括质子交换膜、熔融碳酸盐、碱、磷酸和固体氧化物。虽然已经对如直接甲醇法的技术有所研究，但这种电池经常以氢气作为化学能的来源，并在电机驱动交通工具等
20 中将化学能转化为用于提供动力的电能。氢气可通过在生产设备中电解水获得，将其存储然后作为燃料传送给交通工具，并在例如合适的罐中高压存储。该方法的明显可能的缺点是不得不存储大量的氢这种高度可燃物质。另一种方法是，可用其它原料原位生产氢气。例如，使用 on-board 重整反应器从天然气中生产氢，或在使用汽油经过一系列化学转化步骤提取氢的自热重整反应器中
25 从普通汽油中生产氢。除了如汽油等有机化合物，其它可能的氢源是无机氢化合物，例如金属氢化物。一个例子是氢硼化钠 NaBH_4 。作为燃料电池中的水溶液，氢硼化钠在合适的催化剂存在下与水反应从而将氢释放出来：



常规实践中，将含约20%氢硼化钠和约5%苛性钠的在水中的含水溶液作
30 为推进剂。该燃料在合理的期间内是稳定的，但是，常规配制剂中的高浓度苛

性物质缩短了钨催化剂的有效寿命，并引起处理和回收废氢硼化钠燃料配制剂时带来的环境问题。另外，高 pH 值的燃料可能会对提供氢的氢硼化钠的分解中使用的催化剂或对氢与合适氧化剂反应使用的催化剂产生负面影响。因此，很显然工业需要比常规配制剂提供的推进剂更安全、更有效、更利于环保的推进剂。因此，虽然近来与燃料电池相关的技术已经迅速发展，但对在这种电池中使用的稳定的、高质量的燃料仍存在持续的需求。

连二亚硫酸钠是自燃的，因此认为是一种运输危险的物质。尽管如此，在造纸和纺织业中还是大量使用连二亚硫酸钠。为了避免运输连二亚硫酸钠，近些年来，利用氢硼化钠、氢氧化钠溶液和亚硫酸氢钠反应，原位制备连二亚硫酸钠。因此例如在这里作为参考文献引入的美国专利 US5094833 公开的，在造纸和纺织业中，为制备连二亚硫酸钠，普遍使用了氢硼化钠。但是固体氢硼化钠本身是可自燃的物质，这影响了它在工业生产中的使用。另一方面，常规氢硼化钠的水溶液是不可自燃的，但稳定性非常有限，除非用苛性物质使其稳定。溶液中的水不利地增加了装运氢硼化物的成本，同时为了稳定使用的苛性物质，在后处理中需要增加步骤。因此，在当今使用氢硼化钠的许多常规应用中需要一种稳定的、低碱液体形式的氢硼化钠，这些应用包括重金属和贵金属的回收、有机醇和胺的纯化、药物化合物的合成、纺织品、皮革和造纸工业中的连二亚硫酸钠的生成。

20 发明概述

本发明的一个目的是提供一种稳定的、更有效的燃料配制剂，该配制剂的碱金属氢硼化物的浓度始终比目前使用的常规配制剂高。本发明的另一个目的是提供一种燃料配制剂，该配制剂最低程度地使用苛性钠来稳定水溶液配制剂中存在的碱金属氢硼化物，从而提高了催化剂的效率，并不存在废燃料的环境处理问题。本发明的又一个目的是提供一种稳定的、高浓度的碱金属氢硼化物溶液或浆料。本发明的另一个目的是提供一种高浓度的碱金属氢硼化物溶液或浆料，其能在现有的氢硼化钠的工业应用中使用，这些应用包括但不限于重金属和贵金属的回收、染料废液的脱色、有机化合物例如醇和胺的纯化、用于造纸、皮革和/或纺织品处理的连二亚硫酸钠的生产和这些溶液和浆料的使用方法。这些目的通过本发明的碱性水溶液来实现。

本发明提供了一种用于燃料电池、内燃机和蓄电池的水溶液和燃料，以及使用这种含水燃料用于例如运输和产生动力的方法。更特别地，本发明提供了一种包含高浓度碱金属氢硼化物，优选氢硼化钠，和低浓度苛性钠的含水组合

5 物。本发明提供了一种稳定的、低碱性溶液，该溶液比包含低浓度氢硼化物因而必须用高浓度苛性物质来稳定的常规配制剂更有效、更安全并利于环保。本发明提供了用于推动燃料电池、内燃机和外燃机、蓄电池和用于传统工业应用的碱性含水组合物，其中在传统的工业应用中，氢硼化钠被用于例如重金属和

10 贵金属的回收、废水的脱色、有机化合物的纯化、药物的合成以及连二亚硫酸钠的生产，该含水组合物包含碱金属氢硼化物、优选氢硼化钠、苛性物质和水，其中氢硼化物浓度高，苛性物质浓度低。

令人惊奇地，弱碱性、高浓度的氢硼化钠溶液表现出可接受水平的用作含水燃料的稳定性。本发明的碱性含水组合物在需氧和厌氧条件下均极其稳定，这种燃料的使用没有产生明显的必须作为危险废料处理的副产品。

优选地，本发明的含水组合物包含一种碱性水溶液或浆料，该碱性水溶液

15 或浆料包含约 17—37 摩尔%的碱金属氢硼化物如氢硼化钠和约 0.001—1 摩尔%的强碱。更优选地，本发明的含水组合物包含约 24—30 摩尔%氢硼化钠和约 0.025—0.3 摩尔%强碱例如苛性钠的碱性水溶液或浆料。特别优选本发明的含水组合物包含约 44.0 重量%的氢硼化钠、约 0.2 重量%的苛性钠和约 55.8 重量%的水。浓缩的碱性水溶液以摩尔百分比计优选包含约 27.27 摩尔%的氢

20 硼化钠、约 0.12 摩尔%的氢氧化钠和约 72.61 摩尔%的水，氢氧化钠与氢硼化钠的摩尔比约是 0.0043。

优选地，本发明的含水组合物包含温度为约 10—约 30°C 的含水浆料。

本发明也提供了一种制备连二亚硫酸钠水溶液的方法。该连二亚硫酸钠水溶液的制备方法包括提供包含含水组合物的第一组分，该含水组合物包含碱金

25 属氢硼化物如氢硼化钠和氢氧化钠、包含亚硫酸氢钠的第二组分、包含硫酸的第三选择性组分，并将这些组分混合。另外，可用苛性物质和二氧化硫代替亚硫酸氢钠组分。含水组合物包含约 17—37 摩尔%的碱金属氢硼化物和约 0.001—1 摩尔%的氢氧化钠，更优选包含约 24—30 摩尔%的氢硼化钠和约 0.025—0.3 摩尔%的氢氧化钠。

30 本发明包括以下技术方案：

1. 一种产生氢的含水燃料，该含水燃料包含一种碱性含水组合物，该组合物包含 17—37 摩尔%的碱金属氢硼化物和 0.001—1 摩尔%的强碱。
2. 上述 1 所述的含水燃料，该碱性含水组合物包含 24—30 摩尔%的氢硼化钠和 0.025—0.3 摩尔%的强碱。
- 5 3. 上述 2 所述的含水燃料，该强碱选自碱金属和碱土金属的氢氧化物。
4. 上述 3 所述的含水燃料，该碱金属氢氧化物是氢氧化钠。
5. 上述 1 所述的含水燃料，该碱性含水组合物包含 44.0 重量%的氢硼化钠、0.2 重量%的氢氧化钠和 55.8 重量%的水。
6. 上述 4 所述的含水燃料，该碱性含水组合物包含 27.27 摩尔%的氢硼
- 10 化钠、0.12 摩尔%的氢氧化钠和 72.61 摩尔%的水。
7. 上述 1 所述的含水燃料，其中碱与氢硼化钠的摩尔比是 0.0043。
8. 上述 1 所述的含水燃料，其温度为 10℃—30℃。
9. 上述 1 所述的含水燃料，其进一步包含有效量的减粘添加剂。
10. 上述 9 所述的含水燃料，其中该添加剂选自异丙醇、乙二醇、2-乙基
- 15 己醇和氯化钠。
11. 上述 10 所述的含水燃料，其中该添加剂包含 1.4%w/w 的异丙醇。
12. 一种向燃料电池、蓄电池、用于运输和能量产生的内燃机和外燃机提供能量的方法，该方法包括向用于分解氢硼化钠的装置提供碱性水溶液作为氢或质子源，并使用释放的氢作为能源，该碱性水溶液包含 17—37 摩尔%的
- 20 氢硼化钠和 0.001—1 摩尔%的强碱。
13. 上述 12 所述的方法，其中使用催化剂实现氢硼化钠的化学分解以产生氢。
14. 上述 13 所述的方法，其进一步包括在内燃机或外燃机中点燃氢。
15. 上述 13 所述的方法，其中该催化剂是钌。
- 25 16. 上述 12 所述的方法，该碱性含水组合物包含 24—30 摩尔%的氢硼化钠和 0.025—0.3 摩尔%的强碱。
17. 上述 16 所述的方法，该强碱选自碱金属和碱土金属的氢氧化物。
18. 上述 17 所述的方法，该碱金属氢氧化物是氢氧化钠。
19. 上述 12 所述的方法，该碱性含水组合物包含 44.0 重量%的氢硼化钠，
- 30 0.2 重量%的氢氧化钠和 55.8 重量%的水。

20. 上述 18 所述的方法，该碱性含水组合物包含 27.27 摩尔%的氢硼化钠、0.12 摩尔%的氢氧化钠和 72.61 摩尔%的水。
21. 上述 12 所述的方法，其中碱与氢硼化钠的摩尔比是 0.0043。
22. 上述 12 所述的方法，该碱性含水组合物的温度为 10°C—30°C。
- 5 23. 上述 12 所述的方法，该碱性含水组合物进一步包含有效量的减粘添加剂。
24. 上述 23 所述的方法，其中该添加剂选自异丙醇、乙二醇、2-乙基己醇和氯化钠。
25. 上述 24 所述的方法，其中该添加剂包含 1.4%w/w 的异丙醇。
- 10 26. 一种制备碱性含水氢硼化钠组合物的方法，该方法包括：
- a) 将氢硼化钠的稀碱性水溶液原料与极性的非水溶剂混合，该溶剂对氢硼化钠而言是良溶剂，对碱而言是劣溶剂或非溶剂；
- b) 将氢硼化钠从该碱性水溶液中萃取到非水相中；
- c) 将氢硼化钠的非水溶液与水相分离；
- 15 d) 通过蒸发该非水溶剂来浓缩氢硼化钠的初始非水溶液，以提供预定浓度的氢硼化钠；和
- e) 向该浓缩的氢硼化钠非水溶液中加入预定量的碱性稳定剂以提供产品。
27. 上述 26 所述的方法，其中该碱性稳定剂包含氢氧化钠的稀碱性溶液。
28. 上述 27 所述的方法，其中该产品包含剩余的非水溶剂，该方法进一步
- 20 步包括将该剩余的非水溶剂与该产品分离以提供浓缩的产品。
29. 一种制备连二亚硫酸钠水溶液的方法，该方法包括：
- a) 提供包含一种含水组合物的第一组分，该含水组合物包含碱金属氢硼化物和氢氧化钠；
- b) 提供选自 (i) 亚硫酸氢钠和 (ii) 二氧化硫和苛性物质的第二组分；
- 25 c) 非必要地提供包含硫酸的第三组分；
- d) 将这些组分混合；
- 其中该含水组合物包含 17—37 摩尔%的碱金属氢硼化物和 0.001—1 摩尔%的氢氧化钠。
30. 上述 29 所述的方法，其中该含水组合物包含 24—30 摩尔%的氢硼化
- 30 化钠和 0.025—0.3 摩尔%的氢氧化钠。

附图简介

图1是表示本发明的含水碱性组合物的制备过程的流程示意图。

图2是表示本发明组合物稳定性的示意图。

5

详细描述

本发明的碱性含水组合物是含水浆体或含水溶液形式的流体组合物。本发明的碱性含水组合物包含碱金属氢硼化物，该氢硼化物优选选自氢硼化锂、氢硼化钠和氢硼化钾，特别优选氢硼化钠。

10 本发明的碱性含水组合物在需氧和厌氧条件下是极其稳定的，并且包含低含量的碱性副产品或稳定剂，这些物质否则被认为是危险废物。

本发明的碱性含水组合物可按常规方式制备。例如，将氢硼化钠固体物质溶解于所述的苛性物质和水中以产生燃料。

15 另一种方式，可通过浓缩含水氢硼化钠溶液，随后添加苛性钠和水来制备该组合物。例如，在连续的流动溶剂萃取柱中，通过使12%w/w的氢硼化钠和苛性物质的碱性水溶液分批地与异丙胺混合，浓缩该12%w/w的氢硼化钠和苛性物质的碱性水溶液，从而将氢硼化钠从苛性物质和水中分离出来以制备6.0%的氢硼化钠在异丙胺中的溶液。然后将适量的DI水和12%w/w的氢硼化钠和苛性物质的碱性水溶液加回到氢硼化钠/异丙胺中，以获得一种水和异丙胺混合
20 溶剂中的氢硼化钠的浓缩碱性溶液。最后，通过用常规方式蒸发异丙胺来浓缩该氢硼化钠溶液。

本发明的碱性含水组合物可通过本发明的方法制备，例如图1表示的方法流程图示意图。在本发明的方法中，通过将氢硼化钠的稀碱性溶液10与极性非水溶剂12例如异丙胺在混合装置12中混合，对氢硼化钠的稀碱性水溶液10，
25 例如包含约6%w/w—约20%w/w氢硼化钠的水溶液进行浓缩，该极性非水溶剂对氢硼化钠而言是良溶剂，而对碱而言是劣溶剂或非溶剂，该浓缩的目的是将氢硼化钠从碱性水溶液中提取到非水相16中，留下含氢氧化钠的水相。包含最初的氢硼化钠非水溶液的非水相16随后从水相中分离出来。然后在合适的蒸发装置20中，通过采用例如真空蒸发技术或步骤蒸发掉非水溶剂对最初的
30 的氢硼化钠非水溶液进行浓缩，以提供一种预定浓度的氢硼化钠。然后在混合

装置 28 中将预定量的水 24 和碱性稳定剂 26 例如氢氧化钠添加到浓缩的氢硼化钠非水溶液 22 中。优选地，该碱性稳定剂包含较富含氢氧化钠的其它原料。然后将得到的混合物 30 转移到合适的蒸发装置 32 处，除去剩余的非水溶剂以获得浓缩产品 34。非水溶剂的气体流 36 在合适的冷凝器 38 中冷凝以提供一种能在该方法中再循环的液体非水溶剂。或者，预定量的水 50，例如蒸馏 (DI) 水和优选包含原料的碱性稳定剂 52 与最初的氢硼化钠非水溶液 16 在合适的混合装置 54 中混合，然后在合适的蒸发装置 58 中通过蒸发掉非水溶剂对所得的溶液 56 进行浓缩以获得一种具有预定浓度的氢硼化钠和稳定剂 60 的碱性含水组合物，同时得到的气相非水溶剂 62 在合适的冷凝装置 64 中冷凝，这样液体非水溶剂 66 可得以再循环。

本发明提供了向燃料电池、内燃机和外燃机以及用于运输和能量产生的蓄电池提供能量的方法。本发明的方法包括向分解氢硼化钠的合适装置提供本发明的碱性水溶液作为氢源，并使用释放的氢作为能源。例如，氢硼化钠的分解可在合适的催化剂如钌的作用下用化学方法进行以产生在内燃机和外燃机中可点燃的氢。另外，可将该碱性水溶液用于燃料或在阴极完成氢硼化钠分解的蓄电池。

另外，如在引入作为参考文献的美国专利 US4788041 中所公开的，本发明的氢硼化钠溶液可在为制备用于纺织方法，皮革和造纸中的连二亚硫酸钠而进行的亚硫酸氢钠的还原中应用。通常使用 12% 的氢硼化钠和 40% 的氢氧化钠溶液。在本发明的方法中，提供了包含含水组合物的第一组分，该含水组合物包含氢硼化钠和氢氧化钠、包含亚硫酸氢钠溶液的第二组分、可选择的包含硫酸的第三组分，并将这些组分混合，从而产生了含水连二亚硫酸钠。可选择地，为了在原位产生亚硫酸氢盐，可用二氧化硫和苛性物质的混合物替代亚硫酸氢钠溶液。在该方法中使用的含水氢硼化物组合物包含约 17—37 摩尔%的碱金属氢硼化物和约 0.001—1 摩尔%的氢氧化钠，优选包含约 24—30 摩尔%的氢硼化钠和约 0.025—0.3 摩尔%的氢氧化钠。

由于例如 44% 的溶液约是传统配制剂浓度的 4 倍，这使其运输不再昂贵，因此使用根据本发明的氢硼化钠溶液有利地降低了运输费用。另外，在常规方法中，为了保证效率必须用酸中和 40% 的苛性物质。该 44% 的溶液几乎不含苛性物质，因此降低或消除了与酸的使用相关的资金和材料成本。

由于固体氢硼化钠是可自燃的，因此，本发明的浓缩溶液有利地提供了在各种环境、有机化学、药物和电子应用中使用的非自燃氢硼化钠浓缩源。

提供下列实施例以便更好地公开和说明本发明的方法和组合物。这些实施例仅仅是为了举例说明的目的，必须认识到在本质上不影响所附权利要求书所
5 列举的本发明的实质和范围的前提下，可以进行微小的变换和改变。

实施例 1

氢硼化钠溶液（12%w/w 氢硼化钠、40%w/w 氢氧化钠、和 48%w/w 水）
和异丙胺（IPA）以约 2 体积份 IPA 和 1 份氢硼化钠溶液的比例加入逆流萃取塔
10 中。氢硼化钠溶解在 IPA 中并从萃取塔顶部流出，同时氢氧化钠和水从底部流
出。IPA/氢硼化钠溶液含有约 6%氢硼化钠和仅仅千分之几的氢氧化钠。然后
将 IPA/氢硼化钠溶液送至蒸发器中以将 IPA 从该溶液中除去，并将 IPA/氢硼化
钠溶液浓缩至氢硼化钠溶液基本上不含 IPA 的程度。然后将该浓缩的氢硼化钠
溶液送至混合槽。在混合槽中，将浓缩的氢硼化钠溶液、水和 12%w/w 含水氢
15 硼化钠溶液混合至合适的比例以生成 44%w/w 的氢硼化钠、0.2%w/w 的氢氧化
钠和 55.8%w/w 的水。然后可选择地将得到的溶液经最终的蒸发器处理以将剩
余的 IPA 从该溶液中除去。

实施例 2

20 按照下列表 A 所示的比例用氢氧化钠作为苛性材料制备碱性氢硼化钠水
溶液。溶液在表 A 所示的温度下储存，并且通过析氢来确定氢硼化钠的分解速
率。表 A 也显示了得到的分解速率。表 A 记录的结果表明用极低浓度的苛性
物质就可以稳定氢硼化钠溶液从而防止其分解。

表A

含水的	溶液	温度	分解速率
% NaBH ₄	% 苛性物质	°C	%NaBH ₄ /小时
12.0	40.0	25.0	0.00
9.3	0.0	25.0	2.50
9.3	0.5	25.0	0.30
44.0	0.0	40.0	0.06
44.0	0.1	40.0	0.01
44.0	0.2	40.0	0.00
47.0	0.7	50.0	0.03
47.0	1.0	50.0	0.02
50.0	0.3	60.0	0.17
50.0	0.5	60.0	0.10
50.0	0.7	60.0	0.03

5 实施例3

根据实施例1的方法制备的44%氢硼化钠溶液样品在25°C下储存表B所示的时间段。样品中的氢硼化钠浓度由滴定法或析氢,通过使用 Davis, W.D.; Mason, L.S.; Stegeman, G.在1949年的J American Chemical Society, 71, 2775上的试验方法的改进来确定,结果记录在表B中并绘制于图1上。表B记录的

10 和图1显示的结果表明甚至在储存了约1年之后,44%氢硼化钠溶液仍惊人地保持了它最初活性的约90%。

表B

氢硼化钠的重量百分比	方法 (滴定/析氢)	时间消耗 (天)
43.21%	T	0
44.60%	T	35
44.70%	T	35
43.60%	T	76
43.10%	T	76
41.33%	E	76
42.83%	E	85
41.79%	E	85
42.50%	E	98
43.20%	E	98
41.86%	E	132
41.83%	E	132
41.37%	E	176
41.45%	E	176
39.96%	E	272

实施例4

- 5 通过用异丙胺 (IPA) 和水溶液从市场上可购买的氢硼化钠溶液 (Boromet 1240, Montgomery Chemical, Conshohocken, PA) 中萃取氢硼化钠 (SBH) 制备 44%w/w 的氢硼化钠溶液。溶液中萃取的 SBH 与适量的水和 Boromet 1240 再次混合, 从而当所有的 IPA 被除去时, 得到的产品是下列组成的高浓度氢硼化钠溶液 (“Borojet 442”):

- 10 44%w/w 氢硼化钠
0.2%w/w 氢氧化钠
平衡水 (Balance water)

按照下列方式进行该方法的 4 个实验室规模的试验:

通过将 IPA 与水混合生成 88%w/w IPA 溶液来制备 IPA 萃取溶液。然后该

溶液用于从 Boromet 1240 中萃取 SBH。在分离漏斗中以 2: 1 的体积比, 即 2 份 IPA 溶液:1 份 Boromet 1240, 使 IPA 溶液与 Boromet 1240 混合。形成了两相。将重相, 即苛性水溶液排出放至一边。将轻相, 即 IPA 中的萃取的 SBH 收集并通过碘酸盐滴定法进行分析。

5 发现每个试验的 IPA 萃取物中的 SBH 含量如下:

试验	IPA 萃取溶液中的 SBH%w/w
A1	7.30%w/w
B1	6.44%w/w
C1	9.30%w/w
D1	6.89%w/w

利用分析和每个样品的重量, 来计算每个样品中含有的 SBH 的质量。试验 D1 的样品计算如下:

$$10 \quad (\text{样品重量}) \times (\%w/w\text{SBH}) = \text{SBH 质量}$$

$$(70.245 \text{ 克}) \times (6.89\%) = 4.84 \text{ 克 SBH}$$

为产生期望的 Borojet 442 组合物, 所需的水和 Boromet 1240 的量计算如下:

$$(4.84 \text{ 克 SBH}) / (44\%\text{SBH}) = 11.0 \text{ 克 Borojet 442}$$

$$15 \quad (11.0 \text{ 克 Borojet 442}) (0.2\%w/w\text{NaOH}) = 0.022 \text{ 克 NaOH}$$

$$(0.022 \text{ 克 NaOH}) / (40\%w/w\text{NaOH}) = 0.055 \text{ 克 Boromet 1240}$$

然后将 0.055 克 Boromet 1240 添加到 IPA 溶液中的萃取的 SBH 中以提供必须的 NaOH 量。注意: 由于 SBH 和水也存在于 Boromet 1240 中, 因此当较大规模实施该方法时必须考虑它们对最终产品的影响。但是, 如下所示, 由于在这些试验中使用的量小, 因此由 Boromet 1240 引入的 SBH 和水的影响可以忽略不计:

$$(0.055 \text{ 克 Boromet 1240}) \times (12\%w/w\text{SBH}) = 0.007 \text{ 克 SBH}$$

需要的水量计算为:

$$11.0 \text{ 克 Borojet 442} - 4.84 \text{ 克 SBH} - 0.055 \text{ 克 Boromet 1240} = 6.105 \text{ 克水}$$

将 IPA 中的萃取的 SBH, Boromet 1240 和水混合, 并再次用碘酸盐滴定分析 SBH 的含量, 结果如下:

试验	再次混合后 IPA 中的 SBH%w/w
A1	6.87%w/w
B1	6.32%w/w
C1	6.64%w/w
D1	6.48%w/w

然后将每个样品放置到简单蒸馏装置中以除去 IPA 和任何多余的水。这可通过各种方法完成，但针对这些实验目的，使用简单蒸馏法。将样品放置在真空下并加热。

试验 A2 和 B2 在 15Hg 的真空下进行。将样品置于加热状态下，IPA 被除去并通过冷凝蒸汽的方式被收集。由于已知期望产品的实际重量，因此定期从装置中移出样品并在相同的已知重量的长颈烧瓶中称重，直到足够的 IPA 和多余的水被除去。当认为 IPA 和剩余的水已被除去时，基于样品重量，用碘酸盐滴定法分析样品的 SBH 浓度。结果如下：

试验	SBH 的浓度%w/w
A2	40.7%w/w
B2	39.7%w/w

对 IPA 的物理除去步骤如何发生有了较好的理解后，进行试验 C2 和 D2。在适度真空下开始试验 C2 和 D2 以防止 IPA 的极度闪蒸 (extreme flashing)。随时间记录温度和真空度，并当温度升高时提高真空度以防止在高温下操作。下列是试验 C2 记录的数据。

时间	温度 (°C)	真空 (以 Hg 计)
8:30	23	17
8:36	26	17
8:38	28	15
8:51	36.5	15
9:03	42	15
9:13	50	15
9:23	85	15
9:32	96	15
9:45	99	15
9:47	81	25
10:06	90	25

在 10:06 时，用碘酸盐滴定分析样品，结果为 32.95%w/wSBH。但是，由于两个原因认为该分析是不准确的。首先，当称重样品时发现从样品中除去了
5 额外的 1.1 克水，第二，样品是结晶形式。在 90°C 时，Borojet 442 应是液体形式。这两项观察表明样品是过浓的，并具有大于 44%w/w 的 SBH 浓度。

然后通过析氢重复该分析，发现 SBH 的浓度是 46.4%w/w。由于作为目前使用方法的碘酸盐法最初是用于分析 Boromet 1240 的，因此认为它不能准确地测定 Borojet 442 中高浓度的 SBH。

10 Borojet 442 样品每单位质量所含的 SBH 约是 Boromet 1240 的 3.7 倍。对较低浓度的氢硼化钠，碘酸盐法仍是可行的分析方法。针对较高浓度应使用另一种方法。因此，虽然试验 A2 和试验 B2 使用碘酸盐法所测的最终产品的 SBH 浓度分别为 40.7 和 39.7%w/w，但由于使用的是碘酸盐分析法，现在认为这些分析不能看作是准确的。

15 根据相同的方法进行试验 D2，但是认识到合适的浓度将在 25Hg 的真空和低于 90°C 的温度下获得。试验 D2 的数据如下：

时间	温度 (°C)	真空 (以 Hg 计)
1:44	23	16
1:51	29	16
1:57	34	16
2:05	41	18
2:11	51	18
2:16	73	21
2:19	89	21
2:21	84	23
2:26	80	25
2:30	84	25
2:34	86	25

在 2:34 时将样品移走、称重并分析。样品重量表明 SBH 浓度将略微高于 44%w/w。根据析氢发现 SBH 浓度是 44.5%w/w。确定 SBH 质量的计算表明在
5 样品中含有 4.80 克 SBH。与开始的 SBH 含量相比较，发现在该方法中损失了 0.8%的 SBH:

$$[(4.84 - 4.80) / 4.84] \times 100\% = 0.83\%$$

可对本发明的方法、组合物和制品的不同实施方式的细节进行各种变换，只要所有变换均在本发明和附加权利要求书定义的范围和实质内。

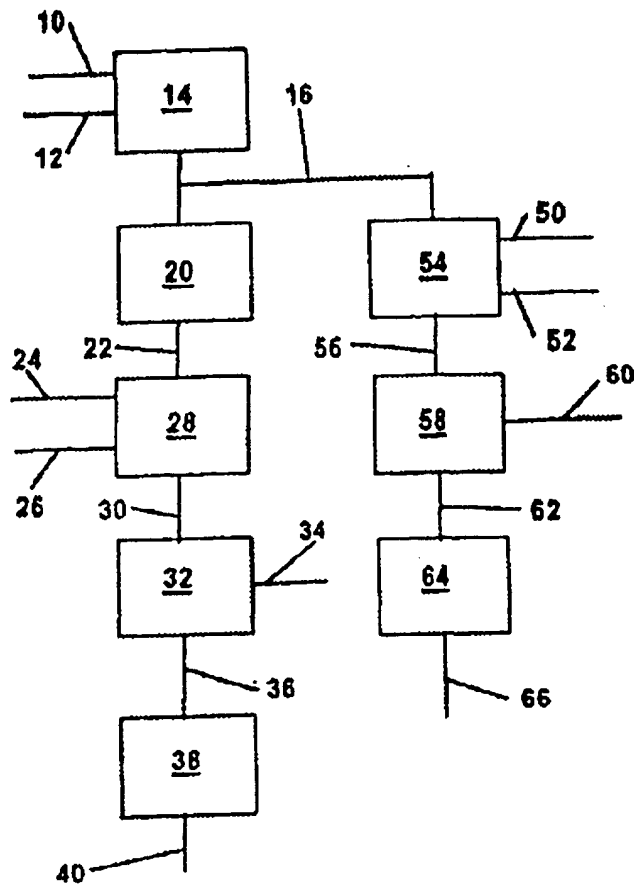


图 1

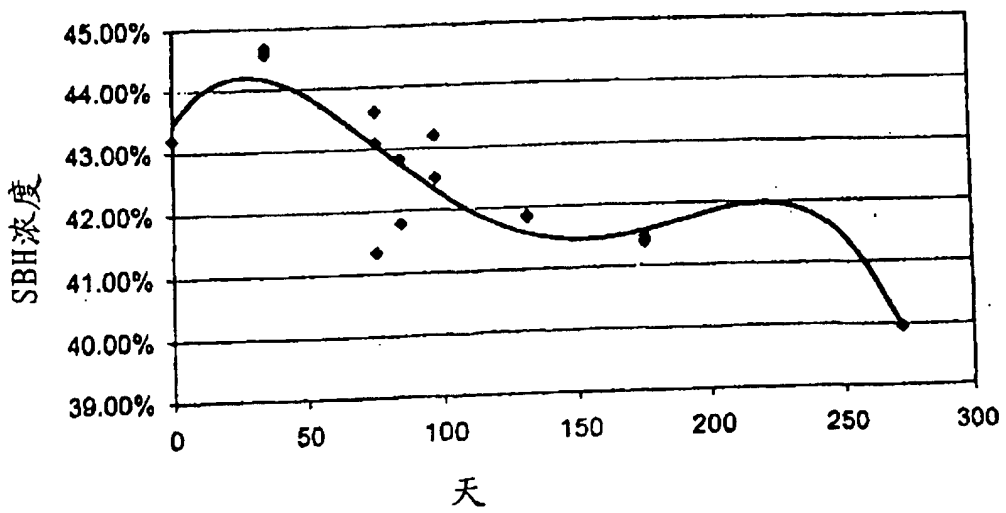


图 2