

复分解法制备硼氢化钾

卞祥,王日杰,杨晓霞
(天津大学化工学院,天津300072)

摘要:为了减少 Schlesinger 法生产固体硼氢化钠的母液循环所带来的水解损失和设备负荷,以目前工业硼氢化钠生产典型结晶母液(25% NaBH₄、5% NaOH、70% H₂O)和氢氧化钾为原料,采用复分解法直接制备固体硼氢化钾。利用 X-射线粉末衍射、光学显微分析和碘量滴定法研究了氢氧化钾用量、反应温度、结晶温度、溶剂蒸发量等因素对产品组成和收率的影响。结果表明,氢氧化钾/硼氢化钠摩尔比为 1.10,反应温度低于 60℃,结晶温度低于 10℃时,硼氢化钾粗产品粒度分布均匀,纯度可以达到 86%,收率 > 80%。

关键词:硼氢化钾;硼氢化钠;复分解;反应结晶;储氢材料

中图分类号:TQ128.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0095-04

Preparation of potassium borohydride by double decomposition

BIAN Xiang, WANG Ri-jie, YANG Xiao-xia

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In the production of solid sodium borohydride by Schlesinger method, the crystallization mother liquor must recycle to upstream, resulting in hydrolysis loss of NaBH₄ and increase of involved materials. To minimize the problems, a direct double decomposition reaction producing solid potassium borohydride from a typical mother liquor which comprises of 25% NaBH₄, 5% NaOH and 70% H₂O, and potassium hydroxide is studied. The effects of potassium hydroxide dosage, reaction temperature, crystallization temperature and solvent evaporation on KBH₄ purity and yield are also investigated by using X-ray diffraction, optical microscopy and iodometric titration. The results show that when the molar ratio of KOH to NaBH₄ is 1.10, with reaction temperature below 60℃ and crystallization temperature below 10℃, the purity of crude product with uniform size distribution reaches 86% and the yield of the reaction is over 80%.

Key words: potassium borohydride; sodium borohydride; double decomposition; reactive crystallization; hydrogen storage material

碱金属硼氢化物(MBH₄, M = Li、Na、K)是由美国芝加哥大学的 Schlesinger 等^[1]在 20 世纪 40 年代首次合成得到的,其含氢量较高,可用作火箭和导弹的高能燃料,具有重要军事价值,曾被美国国防部视作“关键的国防技术”^[2]。此后真正推动其工业化生产的原因是负一价氢具有强还原性,可广泛用作有机合成中的还原剂^[3-4]。近年来硼氢化物作为一种高效环保的储氢材料再次受到研究者的关注^[5-6]。以硼氢化物为能源的燃料电池可用作汽车、航天器、潜艇等的动力^[7-9],具有巨大的市场潜力。

以氢化钠和硼酸三甲酯为原料的 Schlesinger 法是工业生产硼氢化钠的主要方法^[10]。通过有机胺萃取从氢氧化钠溶液中分离硼氢化钠,再经萃取剂蒸发、冷却结晶和干燥后得到固体产品^[11]。0℃结晶母液仍含有 25% NaBH₄,在低浓度碱液中水解释氢(NaBH₄ + 2H₂O = 4H₂ + NaBO₂),水解速度高达 0.1% NaBH₄/h^[12-14]。为减少偏硼酸钠对产品纯度的影响,工业上通常将结晶母液返回萃取工段,

这不仅增加了萃取、蒸发设备的负荷和操作费用,也导致部分硼氢化钠水解损失。

除早期专利^[15-16]公开过复分解法制备硼氢化钾的过程,迄今还未该过程的详细研究报道。因此,笔者对影响硼氢化钠结晶母液经复分解直接制备固体硼氢化钾过程的有关因素进行研究。

1 实验部分

1.1 实验依据

相比硼氢化钠,硼氢化钾在水中溶解度小,水解速度慢。基于二者性质差异,利用复分解反应(NaBH_{4(aq)} + KOH_(aq) = KBH_{4(s)} + NaOH_(s)),将硼氢化钠结晶母液直接与氢氧化钾反应制备硼氢化钾,能有效减少母液循环,降低水解损失。

Churikov 等^[17]测定了一系列温度下硼氢化物、氢氧化物和水的三元相图。笔者根据这些相平衡数据,做出了以摩尔浓度表示的 0℃下 NaBH₄-NaOH-H₂O 和 KBH₄-KOH-H₂O 两个三元相图(图 1),以便更清楚地比较两者溶解度差异。图 1(a)中曲线

ABCD 和图 1(b) 中曲线 FG 分别为对应的液-固平衡线, 据此可确定溶解状态的硼氢化钠经复分解反应制备硼氢化钾的操作范围。A、B、C、D 和 E 点所包围的面积比 F、G 和 H 点所包围的面积大, 可见向硼氢化钠结晶母液中加入氢氧化钾, 可使溶解硼氢化钠转化为硼氢化钾。

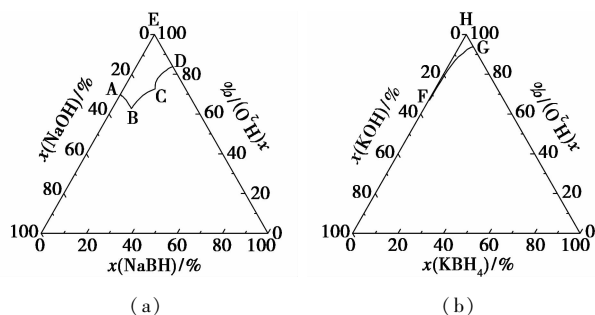


图 1 0°C 下 NaBH₄-NaOH-H₂O 和 KBH₄-KOH-H₂O 三元相图

1.2 主要试剂与仪器

硼氢化钠, 纯度 >96.0%, 江苏华昌化工股份有限公司生产; 氢氧化钾、氢氧化钠, 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司生产; 碘酸钾, 化学纯, 天津市天大化工实验厂生产; 碘化钾、硫代硫酸钠, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司生产; 硫酸, 分析纯, 北京化工厂生产。

X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (Co K α 靶, $\lambda = 1.79$ nm, 扫描范围 10° ~ 90°, 扫描步长 0.02°), 荷兰 Panalytical 公司生产; BK-300 型光学显微镜, 重庆奥特光学仪器有限公司生产; KH-7700 型数字三维视频显微镜, 日本浩视 HIROX 公司生产。

1.3 硼氢化钠溶液的配制

按目前工业生产中 0°C 硼氢化钠结晶母液的组成 (25% NaBH₄, 5% NaOH, 70% H₂O) 配制溶液。称取 5.0 g 氢氧化钠, 置于 250 mL 四口烧瓶中, 加入 70.0 g 蒸馏水溶解, 冷却至 20°C 得澄清溶液。不断搅拌下将 25.0 g 硼氢化钠分次加入, 确保每次加入的硼氢化钠完全溶解后再继续添加, 最终得到澄清溶液, 分析组成后备用。

1.4 固体硼氢化钾的制备

将装有新制硼氢化钠溶液的四口烧瓶置于恒温水浴, 待母液温度稳定后, 调高搅拌转速到设定值。用自制流量控制器将按一定比例配制的氢氧化钾溶液以 1 mL/min 的速度加入母液中。加料结束后, 维持温度和搅拌转速不变, 继续搅拌 1 h。恒温搅拌结束后开始降温, 控制降温速度在 10°C/h, 达到设定结晶温度后, 停止搅拌。过滤混合物得到固体硼氢

化钾湿料, 移入旋蒸仪, 在 80°C、 -9.1×10^4 Pa 件下真空干燥 10 h, 得到硼氢化钾粗产品。为考察溶剂蒸发对收率的影响, 在氢氧化钾进料结束后, 将四口烧瓶连接冷凝管和真空泵, 控制一定真空度蒸发部分水, 然后再控制降温结晶。

1.5 硼氢化钾的分析

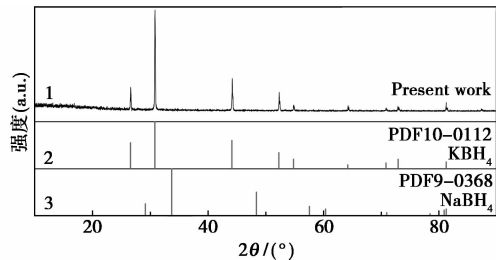
采用碘量法^[18-19]测定硼氢化钾含量。硼氢化钾在碱性条件下与一定量碘酸钾标准溶液反应, 过量的碘酸钾在酸性条件下与碘化钾反应, 析出的碘单质用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 得到硼氢化钾含量。

采用酸碱滴定法^[20]测定氢氧化物含量。硼氢化钾和氢氧化物消耗的硫酸总量, 扣除硼氢化钾所消耗的量后, 得到以 NaOH 计的氢氧化物含量。

2 结果与讨论

2.1 产物鉴定

笔者所制 KBH₄ 及粉末衍射标准联合会 (JCPDS) 的 KBH₄ 和 NaBH₄ 的衍射数据 (PDF#10-0112 和 PDF#9-0386) 如图 2 所示。



1—笔者所制硼氢化钾; 2—JCPDS 的 KBH₄; 3—JCPDS 的 NaBH₄

图 2 制备硼氢化钾的 XRD 图

比较峰位置及相对强度可见, 图 2 中谱图 1 与谱图 2 一致, 而与谱图 3 不符。结合体系中物种 (Na⁺、K⁺、OH⁻、BH₄⁻), 可充分证明制备固体就是硼氢化钾晶体。

自然环境条件下利用 BK-300 型光学显微镜观察的固体硼氢化钠和未洗涤自制硼氢化钾的照片如图 3 所示。硼氢化钠在空气中极易吸潮释氢, 表面形成大量气泡, 见图 3(a) 中近圆形部分。硼氢化钾则相对稳定, 同样条件下不吸潮, 仍保持规则立方晶貌, 如图 3(b) 所示。制备的硼氢化钾粒度不均, 颗粒边长主要集中在 80 ~ 120 μm 范围内。图 3(c) 为使用 KH-7700 型数字三维视频显微镜观察的单个硼氢化钾颗粒 (放大倍数 1 400 倍), 其边角清晰, 符合立方晶系特点, 其二维尺寸为 100 μm \times 82 μm 。

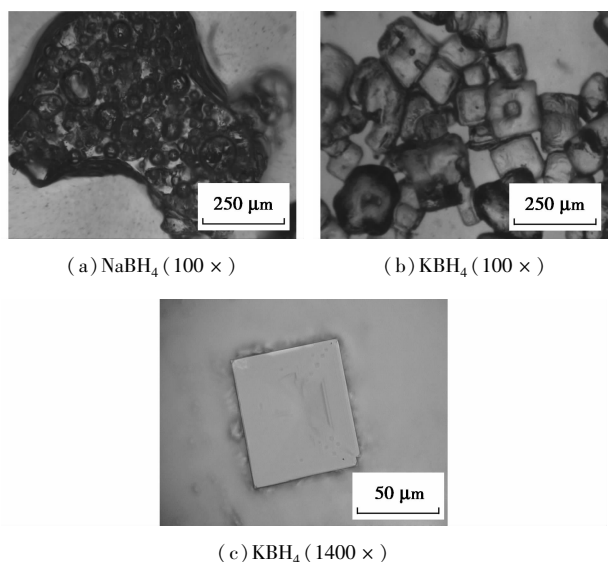


图 3 自然环境条件下 NaBH_4 和 KBH_4 的光学显微镜照片

2.2 沉淀剂用量的影响

在反应温度为 60°C , 结晶温度为 15°C 的条件下, 按不同 KOH/NaBH_4 摩尔比配置氢氧化钾溶液进行实验, 考察沉淀剂质量分数对产品纯度和收率的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 沉淀剂用量对产品纯度和收率的影响

$n(\text{KOH}):$ $n(\text{NaBH}_4)$	固体组成/%		母液组成/%		KBH_4 收率/%
	KBH_4	NaOH	KBH_4	NaOH	
1.05	89.60	6.91	6.13	17.54	76.1
1.10	87.03	7.90	5.52	18.31	77.6
1.15	85.78	9.14	5.28	18.67	78.6
1.20	84.55	9.42	4.87	19.08	82.2

由表 1 可见, 随着氢氧化钾用量增加, 产品收率提高而纯度降低。据图 1(b), 随着混合物中 KOH 质量分数增加, 固液平衡点沿平衡线 FG 由点 G 向点 F 方向移动, 对应液相 KBH_4 质量分数减小, 即溶液中 BH_4^- 离子以 KBH_4 结晶形式析出。增大 KOH/NaBH_4 摩尔比相当于提高了体系中硼氢化钾过饱和度和, 有助于晶体析出和提高收率。

实验发现, 增加 KOH/NaBH_4 摩尔比导致溶液黏度变大, 过滤时滞留母液增多, 氢氧化物附着在硼氢化钾晶体上。 KOH/NaBH_4 摩尔比为 1.20 时, 产品聚结现象严重, 且吸湿能力增大。硼氢化钾本身不吸潮, 但混杂的氢氧化物提高了其吸湿性能。随着 KOH/NaBH_4 摩尔比增加, 固体含水量从 3.59% 增加至 6.03%, 证明增加 KOH 用量不利于提高

纯度。

由表 1 可知, 氢氧化钾过量 10%、15%、20% 时, 对应收率较过量 5% 时分别提高 2.0%、3.3%、8.0%, 但产品碱含量却增加 14.3%、32.3%、36.3%。增加沉淀剂用量对提高收率影响不显著, 且造成产品吸湿性能增强和原料氢氧化钾的浪费。因此, 控制 KOH/NaBH_4 摩尔比在 1.10 为宜。

2.3 反应温度的影响

控制结晶温度为 20°C , 考察反应温度对产品纯度和收率的影响, 结果见表 2。

表 2 反应温度对产品纯度和收率的影响

反应 温度/ $^\circ\text{C}$	固体组成/%		母液组成/%		KBH_4 收率/%
	KBH_4	NaOH	KBH_4	NaOH	
50	88.01	8.89	6.34	17.71	75.3
60	86.19	9.17	6.49	17.62	73.9
70	87.75	9.41	6.59	17.68	72.3
80	88.86	8.04	6.40	17.93	71.9

由表 2 可知, 随着温度增加, 母液组成变化不大, 但收率明显下降。这主要是由于高温下硼氢化物水解速度加快^[21]。反应温度为 80°C 时制备的产品中可以观察到三斜晶系的偏硼酸钾晶体。可见, 反应温度是导致收率降低的重要原因。

实验发现, 低温 50°C 下制备的产品粒度均匀, 尺寸均在 $120\ \mu\text{m}$ 以下。随着温度升高, 产品中出现粒度在 $150\sim 250\ \mu\text{m}$ 之间的大颗粒。反应温度为 80°C 时出现了粒度在 $400\ \mu\text{m}$ 左右的颗粒。高温下制备的产品粒度分布极不均匀, 出现双峰分布。这主要是由于提高反应温度相当于降低了整个体系中的过饱和度。低过饱和度时晶体生长速率大于成核速率, 有利于形成大颗粒。同时, 从高温开始降温结晶, 延长了晶体在高温下的生长时间。结合其对收率的影响, 反应温度低于 60°C 时, 硼氢化物水解损失少, 且制得的产品粒度分布均匀。

2.4 结晶温度的影响

比较 Churikov 等^[17]测定的多个温度下 $\text{KBH}_4-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元相图可以发现, 随着温度降低, 液相区面积减小, 据此可通过降温使溶液中的硼氢化钾超过平衡含量, 形成过饱和。控制反应温度为 60°C , 考察不同结晶温度对于产品纯度和收率的影响, 结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 母液中氢氧化钠质量分数稳定在 17.80% 左右, 表明母液中氢氧化钠尚未达到饱和。随着结晶温度降低, 硼氢化钾质量分数显著降低。

结晶温度从 30℃ 降低至 20、10、0℃ 时,收率分别提高 7.1%、18.3%、21.4%。降温提高了溶液整体过饱和度,对提高收率影响显著,温度低于 10℃ 时收率可达 80% 以上。

表 3 结晶温度对产品纯度和收率的影响

结晶温度/℃	固体组成/%		母液组成/%		KBH ₄ 收率/%
	KBH ₄	NaOH	KBH ₄	NaOH	
30	82.70	10.98	7.58	17.58	69.0
20	86.19	9.17	6.53	17.79	73.9
10	86.68	8.76	5.32	17.85	81.6
0	87.17	8.59	4.75	17.96	83.8

由表 3 还可知,随着温度降低,产品纯度增加,碱的质量分数降低。这是由于硼氢化钾的溶解度受温度影响较氢氧化钠更显著,降温没有导致碱的析出。实验还发现,随着结晶温度降低,晶体粒度分布变化不大,包夹和滞留在晶体中的母液量相近,引入产品中的碱量变化不大,但析出的硼氢化钾显著增多,故产品纯度相对提高。因此,结晶温度以低于 10℃ 为佳。

2.5 溶剂蒸发量的影响

在反应温度为 50℃,结晶温度为 30℃ 下,以接近饱和的氢氧化钾溶液进料,反应后等温蒸发部分溶剂,考察溶剂蒸发量对产品纯度和收率的影响,结果如表 4 所示。

表 4 溶剂蒸发量对产品纯度和收率的影响

溶剂蒸发量/%	固体组成/%		母液组成/%		KBH ₄ 收率/%
	KBH ₄	NaOH	KBH ₄	NaOH	
0	87.35	7.27	6.90	18.06	74.4
10	89.41	7.66	6.19	19.64	78.4
20	84.59	16.27	5.22	22.00	87.4
30	72.18	18.06	4.20	24.58	93.4

由表 4 可知,随着溶剂蒸发量增大,固体和母液的组成都发生明显变化,产品收率显著增加。据图 1(b),减小体系中 H₂O 含量,固液平衡点沿点 G 到点 F 的方向变化,即液相中 BH₄⁻ 含量降低,有助于提高收率。溶剂蒸发导致氢氧化钠析出,当溶剂蒸发量 > 10% 时,产品纯度急剧下降,碱质量分数骤增。产品中存在大量碱,不利于后续提纯。实验还发现,蒸发过程中溶液上方饱和蒸汽压的变化使得溶液沸点降低,溶液中鼓泡导致晶粒与器壁和搅拌桨之间碰撞机会增加,晶粒生长遭破坏,形成近似球状晶粒。可见,蒸发溶剂虽能提高收率,但溶剂脱离

过程中析出杂质氢氧化物使得产品严重聚结,对产品纯度和晶貌的影响非常大,且蒸发溶剂的操作条件严苛,故不宜通过蒸发溶剂来改善收率。

3 结论

以氢氧化钾为沉淀剂,采用复分解法处理硼氢化钠结晶母液,能够有效减缓硼氢化物水解,提高母液中硼氢化物收率,获得稳定性更佳的硼氢化钾。控制氢氧化钾过量 10%,反应温度低于 60℃,结晶温度低于 10℃,得到的硼氢化钾粗产品粒度分布均匀,纯度可控制在 86% 以上,收率可达 80% 以上。该方法切实可行,对于减少实际生产过程中硼氢化物的水解损失具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] Schlesinger H I, Burg A B. Recent developments in the chemistry of the boron hydrides[J]. Chemical Reviews, 1942, 31(1): 1-41.
- [2] Fedor W S, Banus M D, Ingalls D P. Potassium borohydride manufacture[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1957, 49(10): 1664-1672.
- [3] Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E, et al. Sodium borohydride and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen[J]. Journal of the American Chemical Society, 1953, 75(1): 215-219.
- [4] Periasamy M, Thirumalaikumar M. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 609(1): 137-151.
- [5] Liu B H, Li Z P. Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(2): 291-297.
- [6] 方朝君, 闫常峰, 郭常青. 硼氢化钠制氢的技术路线与发展前景[J]. 电源技术, 2011, 35(1): 116-120.
- [7] Elder J P, Hickling A. Anodic behaviour of the borohydride ion[J]. Transactions of the Faraday Society, 1962, 58: 1852-1864.
- [8] Amendola S C, Sharp-Goldman S L, Janjua M S, et al. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25(10): 969-975.
- [9] 李宏伟, 李大鹏, 张晓东. 国外潜艇硼氢化钠水解制氢的研究与进展[J]. 舰船科学技术, 2012, 34(7): 135-143.
- [10] Schlesinger H I, Brown H C. Methods of preparing alkali metal borohydrides; US, 2534533[P]. 1950-12-19.
- [11] Banus M D, Gibb Jr Thomas R P. Method of purifying borohydrides of the alkali metals; US, 2542746[P]. 1951-02-20.
- [12] Minkina V G, Shabunya S I, Kalinin V I, et al. Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(20): 5629-5635.

大试管中,以质量分数为 50% 的乙醇溶液滴定,振荡混合至恰好浑浊,记录消耗的乙醇溶液体积 V ,加 1 mL 水使试管中的混合液再次澄清,继续滴加乙醇溶液至浑浊,重复上述步骤。计算每次出现浑浊时体系中乙醇和 K_2HPO_4 的质量分数 ω 并作图,即得到 EtOH/ K_2HPO_4 的双水相相图。

2.2 正交试验设计及上、下相组成测定

采用正交试验方法并选择双水相体系考察各因素对萃取收率的影响。正交设计如表 1 所示。

表 1 正交试验 $L_{16}(4^5)$ 因素水平表

水平	因素			
	[A] $\omega_{EtOH}/\%$	[B] $\omega_{K_2HPO_4}/\%$	[C] 提取时间/h	[D] 提取温度/ $^{\circ}C$
1	15	15	0.5	20
2	20	20	1.0	35
3	25	25	1.5	45
4	30	30	2.0	55

按照正交设计配制双水相体系,采用烘干法测定上、下相 K_2HPO_4 的质量分数,根据相图读出上、下相乙醇的质量分数^[13],从而得出体系上、下相溶液的组成。

2.3 分离方法

按正交表配制双水相体系,分别加入 10 mg 大豆异黄酮固体,按照正交设计的提取温度和时间进行浸提。分离上、下相,并分别测定上、下相的体积和 大豆异黄酮浓度。计算相比 R 、分配系数 K 和 大豆异黄酮在上相的萃取收率 $Y\%$ 。

$$R = V_t/V_b \quad (1)$$

$$K = C_t/C_b \quad (2)$$

$$Y\% = C_t \cdot V_t/M \quad (3)$$

式中, V_t 、 V_b 分别为上相和下相的体积; C_t 、 C_b 分别

为上相和下相中大豆异黄酮的浓度; M 为加入的待萃取固体中大豆异黄酮的总质量。

2.4 浓度测定方法

以 50% 乙醇溶解大豆异黄酮 (99%) 配制 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,取 1.0 mL 标准溶液,用去离子水定容至 10 mL,采用紫外分光光度计在 200 ~ 400 nm 做全波段扫描,选定最大吸收峰波长 260 nm 作为测定大豆异黄酮浓度的分析波长^[14]。绘制大豆异黄酮质量浓度与吸光度的线性曲线。

将双水相分离后的上、下相各取 1 mL,稀释到一定的倍数,在 260 nm 下测定吸光值,根据标准曲线计算上、下相浓度。

2.5 验证试验

根据正交试验结果选择合适的工艺条件对粗品大豆异黄酮进行浸提纯化。在相同固液比条件下,采用一定质量分数的乙醇溶液直接浸取大豆异黄酮,并与双水相萃取进行比较。

3 结果与讨论

3.1 双水相相图

由浊点法滴定结果计算每个混浊点体系中 K_2HPO_4 和 EtOH 的质量分数,所作相图如图 1 所示。曲线的上方为两相区,下方为均相区,双水相萃取体系必须在两相区选点,如图 1 中 M 点。

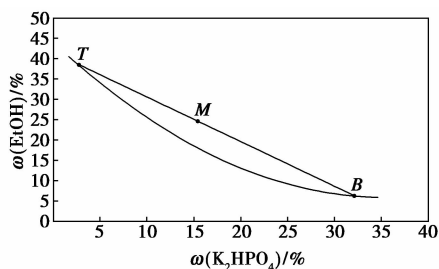


图 1 EtOH/ K_2HPO_4 双水相相图

(上接第 98 页)

[13] Churikov A V, Gamayunova I M, Zapsis K V, et al. Influence of temperature and alkalinity on the hydrolysis rate of borohydride ions in aqueous solution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 335 - 344.

[14] Martelli P, Caputo R, Remhof A, et al. Stability and decomposition of NaBH_4 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(15): 7173 - 7177.

[15] Banus M D, Bragdon R W. Method for preparing borohydrides of alkali metals; US, 2720444 [P]. 1955 - 10 - 11.

[16] Societe des usines chimiques Rohne-Poulenc. Improvements in or relating to the production of potassium borohydride; GB, 717451 [P]. 1954 - 10 - 27.

[17] Churikov A V, Zapsis K V, Ivansichev A V, et al. Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56: 2543 - 2552.

[18] Šljukić B, Santos D M F, Sequeira C A C, et al. Analytical monitoring of sodium borohydride [J]. Analytical Methods, 2013, 5(4): 829 - 839.

[19] 中国石油和化学工业联合会. HG/T 3584—2011 硼氢化钾 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

[20] 中国石油和化学工业协会. HG/T 3585—2009 工业硼氢化钠 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[21] Brown J B, Svensson M. The Stability of Potassium borohydride in alkaline solutions [J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79(15): 4241 - 4242. ■