

硼氢化钠及其 新能源氢气的制造

PENGQINGHUANA JIQI

XINNENGYUAN QINGQI DE ZHIZAO

钱 烽 张国光 尹嘉琦 编著
李洪岭 刘述平 郑学家

第十卷



冶金工业出版社

www.cnmp.com.cn

硼氢化钠及其 新能源氢气的制造

钱 烽 张国光 尹嘉琦 编著
李洪岭 刘述平 郑学家



北 京
冶金工业出版社
2018

内 容 简 介

本书主要介绍了硼氢化钠的国内外发展状况、合成工艺及产品规格、储氢制氢技术、硼氢化钠及其制氢产业化、硼氢化钠分析测试方法、硼氢化钠发展前景、硼氢化钠工业卫生及其物理化学性能和其他硼氢化盐储氢制氢研究等。

本书可供从事硼氢化钠及其新能源氢气研发与制造的科研人员、技术人员阅读,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

硼氢化钠及其新能源氢气的制造/钱烽等编著. —北京:冶金工业出版社, 2018. 1

ISBN 978-7-5024-7648-9

I. ①硼… II. ①钱… III. ①硼化合物 ②制氢 III. ①O613.8
②TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 259792 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 李培禄 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7648-9

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2018 年 1 月第 1 版, 2018 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 7.25 印张; 139 千字; 106 页

50.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

虽然远在 19 世纪末至 20 世纪初就有化学家开始研究硼氢化合物，但一直到 1912 年，德国化学家 Stock 发明了在高真空中制备挥发物的技术才制成了丁硼烷，接着得到一系列的硼烷。Stock 为硼烷化学的发展奠定了基础。他把 1933 年以前的研究成果都总结在一部书中，书名是《硼和硅的氢化物》(Hydrides of Boron and Silicon)。

所谓硼的双氢化合物如硼氢化钠，它是一种极为重要的金属硼氢化合物。20 世纪 40 年代以来，硼氢化钠一直是制造二硼烷的重要原料，它又以当时作为火箭推进剂而著名。硼氢化钠是已经商品化的重要还原剂，多年来它的用途也在逐渐扩大，如作为高效纸漂白剂等。

由于硼氢化合物特殊的化学性质和特殊的化学结构，所以化学家们在原子价学说领域发现存在新的问题，但是直到 1946 年左右这类化合物才找到了实际用途。近几年来硼氢化合物已投入工业化生产，在高能燃料方面得到了应用。

本书是作者多年来在科研和实际工业生产中积累的大量数据资料、科技信息文献资料和实践经验的基础上编写的。本书的编写我们先后酝酿了多年。本书内容主要包括两大部分。一是硼氢化钠在诸多硼化物中的重要性、它的特性及合成工艺；二是硼氢化钠制取氢气的技术及产业化。书中所引用的硼氢化钠及其储氢和制氢产业化资料均为国内的实际数据。

本书由钱烽、张国光、尹嘉琦、李洪岭、刘述平（中国地质科学院矿产综合利用研究所）、郑学家编著。担任本书审稿的是辽宁省石油化工信息中心原主任、原全国硼化物协作组理事长、教授级高级工程师张吉昌。在此向关心和支持本书出版的人们，表示深切的谢意！

本书可能存在许多不足之处，恳请读者批评指正。

郑学家

于大连小平岛

2017年10月

目 录

1 硼氢化钠发现简史及国内外发展状况	1
2 硼氢化钠特性及合成制取工艺	5
2.1 硼氢化钠特性	5
2.2 制取工艺概述	5
2.2.1 氢化钠硼酸酯法	5
2.2.2 三卤化硼与氟硼酸钠法	6
2.2.3 硼烷或有机硼法	6
2.2.4 氧化硼、磷酸硼及硼酸盐法	6
2.2.5 金属氢化物法	7
2.2.6 电解法	7
2.2.7 机械和化学还原结合法	8
2.3 硼酸三甲酯-氢化钠制取硼氢化钠工艺	8
2.3.1 工艺流程及产物性质	8
2.3.2 工艺过程及物料衡算	11
2.4 MgH_2 与脱水硼砂室温下球磨反应合成硼氢化钠工艺	12
2.5 从偏硼酸钠制取硼氢化钠的循环工艺	14
2.6 硼砂法制取硼氢化钠——国外另一条硼氢化钠制取工艺	14
2.7 电化学法-电解法制取硼氢化钠	15
2.7.1 电解法的原理	15
2.7.2 电极材料	16
3 硼氢化钠储氢及制氢开发研究	18
3.1 硼氢化物热分解制氢研究	20
3.2 硼氢化钠水解制氢储氢研究	21
3.2.1 硼氢化钠强碱溶液水解制氢储氢	23
3.2.2 固体硼氢化钠水解制氢	40

4 硼氢化钠制氢产业化	43
4.1 硼氢化钠强碱溶液制氢工艺	44
4.1.1 硼氢化钠水解制氢工艺流程	44
4.1.2 硼氢化物水解制氢装置	47
4.2 固体硼氢化物制氢工艺	51
4.3 硼氢化钠水解制氢工艺及控制系统的开发	53
4.3.1 产品规格及原料气规格	53
4.3.2 工艺设计	54
4.3.3 工艺技术参数及技术特点	62
4.3.4 装置布置与占地	63
4.3.5 装置主要消耗及运行成本	63
4.3.6 主流工艺设备选型及制氢装置投资成本	65
4.3.7 硼氢化钠制氢所用主要原料	67
5 硼氢化钠和硼氢化钾的分析测试方法	70
5.1 硼氢化钠的分析测试方法	70
5.1.1 范围	70
5.1.2 要求	70
5.1.3 试验方法	70
5.1.4 检验规则	72
5.1.5 标志、包装、运输和储存	73
5.1.6 安全要求	73
5.2 硼氢化钾的分析测试方法	73
5.2.1 范围	73
5.2.2 要求	73
5.2.3 试验方法	74
5.2.4 检验规则	75
6 硼氢化钠制（储）氢发展前景	77
7 硼氢化钠的工业卫生和硼氢化物的物理化学性能	79
7.1 硼氢化钠的工业卫生	79
7.2 硼氢化物的物理化学性能	79

8 其他硼氢化盐储氢及制氢的研究	84
8.1 硼氢化锂	84
8.1.1 硼氢化锂水解制氢	84
8.1.2 硼氢化锂热分解释氢	84
8.2 硼氢化钾	85
8.2.1 物理化学性质	86
8.2.2 生产工艺方法	86
8.2.3 硼氢化钾的用途	87
8.3 硼氢化铝	88
8.4 硼氢化铍	88
8.5 硼氢化钙	89
8.6 硼氢化镁	92
8.6.1 硼氢化镁的晶体结构	92
8.6.2 硼氢化镁的热分解	93
8.6.3 硼氢化镁的制备方法	95
8.6.4 硼氢化镁配合物	97
8.7 硼氢化锆	98
8.7.1 硼氢化锆的特性	98
8.7.2 硼氢化锆的制备	99
8.7.3 硼氢化锆的用途	100
8.8 硼氢化钇	101
8.8.1 硼氢化钇的特性	101
8.8.2 硼氢化钇的制备	102
企业介绍	104
参考文献	105

1

硼氢化钠发现简史及 国内外发展状况

虽然远在 19 世纪末~20 世纪初就有化学家开始研究氢化合物，但一直到 1912 年，德国化学家 Stock 发明了在高真空中制备挥发物的技术才制成了丁硼烷，接着得到一系列的硼烷。Stock 为硼烷化学的发展奠定了基础。他把 1933 年以前的研究成果都总结在一部书中，书名是《硼和硅的氢化物》(Hydrides of Boron and Silicon)。

所谓硼的双氢化合物如硼氢化钠，它是一种极为重要的金属硼氢化合物。20 世纪 40 年代以来，硼氢化钠一直是制造二硼烷的重要原料，它又以当时作为火箭推进剂而著名。它是已经商品化的重要还原剂，多年来它的用途逐渐扩大，如作为高效纸漂白剂等。

由于硼氢化合物特殊的化学性质和特殊的化学结构，所以化学家们在原子价学说领域发现存在新的问题，但是直到 1946 年左右这类化合物才找到了实际用途。近几年来，硼氢化合物已投入工业生产，在 高能燃料方面得到应用。

美国的 Burg (1942 年) 发现的硼氢化钠随着高能材料 (硼烷) 的发展需用量增加很快。

西欧各国 20 世纪中末期硼氢化钠消耗量约在 2500 万吨/年。据不完全统计，我国目前硼氢化钠生产量在 4000t/a 左右。产品主要是水溶液，也有固体产品。主要用处是还原剂 (制药)，几乎所有的激素都需要硼氢化钠作还原剂。硼氢化钠应用在造纸行业，为新型漂白剂，国内应抓住这个潜在的市场。另外，硼氢化钠作为新的氢气源还有远大的发展前景。

硼氢化钠 NaBH_4 是一种已经商品化的还原性的硼化物。它是一种有选择用途和特殊效果的强还原剂，极大鼓励着美国对硼氢化钠的制造及各种性质的研究，从 20 世纪 40 年代以后对它的各种情况进行讨论。它是制造二硼烷和其他硼氢化物的重要原料，曾作为火箭推进剂。最佳的生产路线是氢化钠与三甲基硼酸盐相互反应。反应分为两步进行：第一步，非常细的钠分散在矿物油中氢化，接着和硼酸酯在 $250\sim 270^\circ\text{C}$ 反应，然后由液氨萃取分离；第

二步，由氢氧化钾沉淀而转化为硼氢化钾。除了以固体形式使用以外，使用含有9%硼氢化钠的碱性溶液也是有效的。它的商品名称为“Boroeon”。在有机合成（即药品工业）中小批量使用硼氢化钠作为还原剂。

目前硼氢化钠在国外广泛应用于造纸行业，据美国罗门哈斯公司和芬兰化学公司报道，国外50%以上的硼氢化钠用在纸浆漂白上，我们预计仅北美地区用量就在1.8万~2万吨/年，而国内主要应用在甾酮类化合物的立体选择性还味剂、抗生素的合成，如氯霉素、双氢链霉素、甲砒霉素、维生素A以及前列腺素、阿托品、东莨菪碱和香料等的生产，其大概占据需求的87%。目前我国每年硼氢化钠的需求量为3000~4000t，每年仍需进口800~1000t，预计国内未来硼氢化钠产能将会有较大幅度增长，以适应需求量日益增长的需要。

随着我国医药行业的发展，硼氢化钠需求也出现大幅增长，2003~2006年其复合增长率已经达到67%，随着未来高档纸浆需求的增加，以及氢燃料电池行业的发展，硼氢化钠需求增速维持在15%~20%，2015年需求量突破了1万吨（见图1-1）。这个产品的应用展示了可喜的前景。

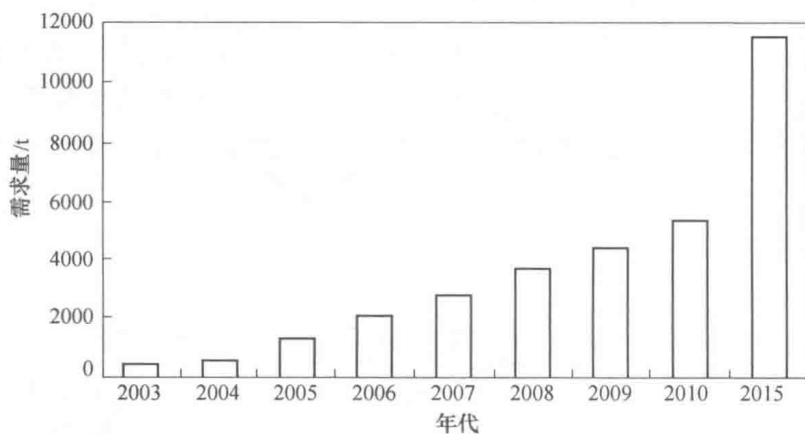


图 1-1 硼氢化钠需求变化情况

美国早期的硼氢化钠是 Metal Hydrides 公司生产量大，后来美国较大的生产公司主要是凡特朗（Ventrion）公司。

硼氢化钠储氢量高，残液可循环应用，有望成为未来质子交换膜燃料电池主要应用原料。国际能源署指出：实用的储氢系统必须达到5%（质量分数）及 $62\text{kg}/\text{m}^3$ （体积储氢量）指标。硼氢化钠自身储氢质量分数为10.6%，在释放氢气时， NaBH_4 使水成为氢源，其理论储氢质量分数达

21.2%。在实际应用中，以 35% 的硼氢化钠碱溶液为例，其储氢效率达 7.4%，体积储氢量达 $78\text{kg}/\text{m}^3$ ，通过改变储存条件可以进一步提高其储氢质量分数接近其理论值 21.2%，目前已成为质子交换膜燃料电池 PEMFC 的重要储氢原料。

硼氢化钠制氢原理是：



对于残液 NaBO_2 ，目前采用电化学方法，无须引入还原剂， NaBO_2 在阴极还原得到 NaBH_4 ，实现 PEMFC 的循环应用，后期有望实现电流效率达到 60% 以上， NaBO_2 回收率达到 80% 以上， NaBH_4 应用综合生产成本降低 20% 以上。应用 PEMFC 的“Hydrogen on Demand”系统已经嫁接于戴姆勒-克莱斯勒、标致-雪铁龙公司的燃料电池汽车上，并与美国 Protonex Technology Corporation 公司 PEM 燃料电池系统相匹配，为美国军队开发了新一代电源。随着该项技术大规模工业化应用的逐步成熟，未来新型燃料电池对硼氢化钠的需求有望快速增长，成为需求的主推动力。

硼氢化钠双氢化物氢气发生量：

双氢化物	氢气发生量/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
NaBH_4	2370
LiBH_4	4130
LiAlH_4	2369
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	3761
LiH	2820
CaH_2	1064

如上所述，硼氢化钠的工业用途是作为药物、染料和其他有机合成产品烯烃聚合的催化剂、还原剂，用于木材纸浆和黏土漂白的硼氢化钠消费量正在增长。硼氢化钠也可用作火箭燃料添加剂，制取泡沫塑料的发泡剂，皮革生产的漂白剂，还可用于脱除污水中的重金属（铅、汞）。硼氢化钠具有较强的去污特性。

20 世纪中末期，国外如美国硼氢化钠生产量约有几千吨，其中 90% 是由凡特朗公司（Ventro Corp.）生产的，德国的拜耳公司（Bayer AG Corp.）也有少量生产。产品主要以稳定的氢氧化钠水溶液出售。固体硼氢化钠用包装在金属容器内的聚乙烯袋装运。在工艺路线上，德国较早开发了第二种生产方法，相继日本也采用了这种工艺。日本的生产厂家有川岩、茂岛公司等。德国早在 60 年代就用这种工艺建立了年产 40t 的生产装置。而美国主要是采

用第一种工艺。

德国固体物产品规格为：硼氢化钠含量 96%~99%。美国水溶液产品规格为： NaBH_4 含量 9%， NaBO_2 含量 17.1%，其他为大量的 CaO 和 CaH_2 。其中精制品规格为： NaBH_4 含量 99.2%， NaBO_2 含量 0.8%；液体硼氢化钠（商品名 SWS）水溶液规格为： NaBH_4 含量 9%，苛性钠含量 30%。

2

硼氢化钠特性及合成制取工艺

2.1 硼氢化钠特性

化学名：硼氢化钠（俗名钠硼氢）。分子式： NaBH_4 。相对分子质量：37.83。物化性质：白色结晶粉末或颗粒，吸湿性强，溶于水并分解释放出氢气，在酸性条件下分解相对较快，在碱性条件下相对稳定。质量标准： NaBH_4 含量不小于 98.0%。

NaBH_4 是碱金属硼氢化物的代表，并且是最重要的硼氢化物之一。

金属硼氢化物的分子中含有很大比例的氢原子，在不便于应用压缩气体时，它是氢气的一种方便的来源。所有的硼氢化物与水反应都可生成硼氢盐与氢：



硼氢化物的还原能力与硼氢离子 BH_4^- 所结合的金属离子的特性有很大关系，通常随金属电负性的增加而增强。不同硼氢化物挥发、热稳定、氧化及水解等性质的差异是很大的。其热稳定性和氧化的难易程度，大致随金属的电负性增加而下降。

NaBH_4 为白色结晶粉末，相对密度 1.074，熔点 505°C ，在干燥空气中当温度达到 300°C 或在真空中达 400°C 时仍是稳定的，不会挥发。硼氢化钠易溶于水。

硼氢化钠的水解作用与温度和溶液的 pH 值关系很大，故能从冷水中以 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式部分回收；但在 100°C 时几分钟内就能完全水解。

2.2 制取工艺概述

2.2.1 氢化钠硼酸酯法

在无溶剂存在时，氢化钠与气态硼酸三甲酯反应生成 NaBH_4 和甲醇钠。这一过程需严格控制温度，使用高沸点分散的氢化钠在油介质中与硼酸三甲酯反应，可减小温度的波动。水解甲醇钠蒸馏出甲醇，得到含 12% NaBH_4 和

40%NaOH 的碱液，以液氨或异丙醇萃取得固态产品。该工艺在美国、日本及我国有不同程度的工业化应用。在四氢呋喃等溶剂中，硼酸三甲酯与氢化钠反应生成三甲氧基硼氢化钠，它在溶液中发生歧化反应，生成不溶的 NaBH_4 及可溶的四甲氧基硼酸钠，在一定条件下，产率可达 99.5%，而硼酸三甲酯与氢化钠按化学计量投料时，产率只有 54%。四甲氧基硼酸钠与活性铝及氢气在二缩乙二醇二甲醚中反应也能生成 NaBH_4 。

近年来该方法又有新发展，用烷基硼、硼酸酯等与铝粉、金属钠在一定氢气压力下反应亦可得到 NaBH_4 。B(Ⅲ) 与 H^- 比 Al(Ⅲ) 与 H^- 有较强的结合力，由 NaAlH_4 与烷基硼或硼酸酯进行复分解可制得大晶粒、高纯度的 NaBH_4 。

2.2.2 三卤化硼与氟硼酸钠法

在加热时，氢化钠在烷氧基钠、硼酸三甲酯、烷基硼烷及烷基铝作用下与三氟化硼反应生成 NaBH_4 。三氯化硼的胶合物、醚合物与氢化钠反应生成 NaBH_4 。在合适的条件下可用气态三氟化硼或三氯化硼。另外，钠、氢气和三氟化硼或氢化钠、氢气和氟硼酸钠分别在惰性介质中反应亦可生成 NaBH_4 。

2.2.3 硼烷或有机硼法

用硼烷类原料可通过多种反应得到 NaBH_4 ，如在惰性溶剂中，氢化钠与烷基硼烷反应可生成 NaBH_4 ，乙硼烷与三甲氧基硼氢化钠、甲醇钠、四甲氧基硼酸钠反应亦可生成 NaBH_4 。

2.2.4 氧化硼、磷酸硼及硼酸盐法

在不锈钢球磨反应器内，氢化钠与活性氧化硼在高于 300°C 下反应生成 NaBH_4 和偏硼酸钠，产率可达 80%。但在反应过程中，19.5%的氢化钠消耗掉而没有转化为 NaBH_4 。氧化硼的粒度对产率有较大影响。当氧化硼、氢化钠与石英砂在 450°C 和 0.4MPa 下反应时，产率达 92.5%。磷酸硼在高沸点矿物油中与氢化钠在 280°C 下反应，生成 NaBH_4 及磷酸钠，产率为 50%。偏硼酸钠与氢化钙在 3MPa、 450°C 下发生反应，生成 NaBH_4 及氧化钙，产率达 89.2%。

该方法又发展成偏硼酸钠与铝在 100°C 、10MPa 氢气压力下反应生成 NaBH_4 及氧化铝。以硼砂为原料合成 NaBH_4 最初被德国 Bayer 公司采用，故该方法又称为 Bayer 法。当硼砂与氢化钠摩尔比为 1:2 时，在 0.3~1.3kPa

压力及 400~410℃ 温度下反应，产率可达 90% 以上。尽管硼砂的利用率低，但却有反应温度低、压力小及反应时间短等特点。当硼砂与氢化钠摩尔比为 1:16 时，在相同条件下反应时产率相当低。硼砂与钠和氢气反应亦生成 NaBH_4 。为了提高的 NaBH_4 产率，向体系中加入二氧化硅，可使生成的氧化钠转化为硅酸钠。

该工艺的物料消耗标定为硼砂（工艺品）3.4t/t，金属钠（工业级）3.47t/t，氢气（工业级）300 瓶（小型），石英砂（工业级）3.97t/t。

在工业生产中，该反应分两步进行，首先令 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 SiO_2 在高温下生成硼硅酸盐熔体，再令熔体与金属钠、氢气在 400~500℃ 下反应，将产物在一定压力下用液氨抽提 NaBH_4 ，蒸出氨得 NaBH_4 ，产率可达 93%。除此之外，也可以首先让无水硼砂与钠在 300℃、0.4MPa 下氢化，再将生成的氯化钠与无水硼砂的混合物与石英砂在 450℃、0.4MPa 氢压下反应。该反应合成 NaBH_4 的产率较高，但反应所需的压力要求高性能的设备。如在特制的反应釜内，以无水硼砂、石英砂、钠和氢气于 350℃ 左右、常压下反应， NaBH_4 的产率达 90%。石英砂的粒度对产率有较大影响，石英砂粒度过大时反应速度慢，石英砂粒度小时反应速度加快，但当粒径小于 60 μm 时，石英砂被还原成棕色无定形硅。

在上述反应中， CaB_4O_7 、 NaCaB_5O_9 、 NaBO_2 、 $\text{CaB}_6\text{O}_{11}$ 可代替无水硼砂；铝或硅可代替部分钠，同时作为氧化钠的结合剂。在 0.4MPa、500℃ 时，无水硼砂与铝粉及钠发生反应，有较高的产率。在高于 3MPa、420℃ 时，硅与无水硼砂和钠按以下反应式进行：



2.2.5 金属氢化物法

有人研究了一种在室温下由 MgH_2 与 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 在钠的化合物作催化剂的条件下，用球磨法制备 NaBH_4 的方法。它是用氢化镁高温制备 NaBH_4 的方法，在 7MPa、550℃ 下 NaBH_4 的产率为 97%。近年来国外还开发了通过加入还原剂，如 MgH_2 、 MgSi 、C 和 CH_4 等制备硼氢化钠的工艺。

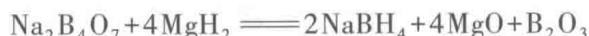
2.2.6 电解法

电解偏硼酸钠碱性水溶液亦可制备 NaBH_4 。该方法使用阳离子交换膜将电解池分隔为阴极室和阳极室。电解时，阴极产生新生态原子氢，这种原子氢还原偏硼酸根离子生成硼酸根离子，其优点是成本低，且无需使用大量的

金属 Na。对这种方法中的关键材料阳离子选择隔膜的研究仍没有文献公开。国内外对该方法进行了大量的开发性研究工作，我国有的科研单位也对此工艺进行了开发研究。

2.2.7 机械和化学还原结合法

为了使反应在常温下即可进行，日本学者提出了加入还原剂后再通过球磨的方法。以向硼砂和 KBO_2 中加入还原剂 MgH_2 为例，反应方程式为：



为了弥补钠的不足，加入 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 和 Na_2O_2 等钠盐，结果表明 Na_2CO_3 效果最好。该反应与反应物中水的含量有关，当 KBO_2 中水的质量分数超过 24.8% 时反应不会发生。

2.3 硼酸三甲酯-氢化钠制取硼氢化钠工艺

在合成工艺上，本章将分别详细介绍国内外生产硼氢化钠的几种方法。

目前，硼氢化钠的工业生产方法主要有硼酸三甲酯-氢化钠法，该方法是国内外企业较为普遍采用的生产方法。国外企业采用的硼氢化钠生产方法见表 2-1。

表 2-1 国外企业采用的硼氢化钠生产方法

国外企业	生产方法
美国罗门哈斯公司 (Rohm&Haas)	硼酸三甲酯-氢化钠法
美国 Mont Chem 公司	硼酸三甲酯-氢化钠法
美国 Eagle-Picher 公司	硼酸三甲酯-氢化钠法
荷兰化学公司	硼酸三甲酯-氢化钠法
德国拜耳公司	金属氢化还原法 (拜耳法)
日本茂岛公司	金属氢化还原法 (拜耳法)

硼酸三甲酯-氢化钠法以硼酸三甲酯为原料经与氢化钠反应而制得硼氢化钠。

2.3.1 工艺流程及产物性质

先用硼酸和甲醇反应合成硼酸三甲酯：



将金属钠分散于石蜡油中，通氢气合成氢化钠：



然后硼酸三甲酯和氢化钠在石蜡油介质中合成硼氢化钠：



一般工业上主要是用所谓的湿法生产硼氢化钠，整个工艺过程可分为以下四个步骤。

(1) 酯化。在粗馏釜中加入经过计量的硼酸及甲醇，缓慢加热。在 54℃ 全回流 2h 之后，开始收集硼酸三甲酯与甲醇的共沸液，控制温度在 54~55℃，超过 55℃ 时停止收集。在 56~69℃ 温度下回收甲醇。粗馏残液可回收硼酸。共沸液在酸洗槽中用硫酸脱醇，然后进行精馏，得到较纯的硼酸三甲酯。精馏后的残液回收硼酸三甲酯和甲醇。

(2) 氢化。在氢化釜中放入石蜡油，经搅拌、静置后，在温度低于 100℃ 时将切成小块的金属钠投入石蜡油中，搅拌、升温。当温度升至 200℃ 时，停止加热。通入氢气，与分散于石蜡油中金属钠进行反应，反应温度控制在 300℃ 以下，温度若高于 300℃，应向氢化釜中加入冷石蜡油调节。待反应完成后，停止通入氢气，金属钠基本上能全部转化成氢化钠。

(3) 缩合。将氢化反应完成后的石蜡油料液送入缩合器，开动搅拌。加热至 220℃ 时，开始加入硼酸三甲酯，这时温度明显上升，当温度上升至 260℃ 时停止加热，加料进程中温度不应超过 280℃。硼酸三甲酯加完后，继续搅拌使其充分反应。反应温度最好控制在 275℃ 左右，反应完成后产率可达 90%。将物料冷却至 100℃ 以下，进行离心分离，得到硼氢化钠滤饼。分离出的石蜡油回收利用。

(4) 水解。在水解器中加入经过计量的水，将上述硼氢化钠滤饼徐徐加入水解器中，加料时水温控制在 50℃ 以下。加料完毕后温度升至 80℃。这时发生如下水解反应：



水解时甲醇钠分解成氢氧化钠和甲醇，溶液呈强碱性，水解温度稍高，硼氢化钠亦无明显分解。将此水解液离心分离，清液送入分层器中，静置 1h 后自动分层，下层水解液中含硼氢化钠和氢氧化钠，这种硼氢化钠碱性水溶液即可作为商品出售，其中硼氢化钠含量要求不低于 5%。

湿法的主要技术经济指标为收率 87.25%；消耗定额：金属钠 2.786 (t/t)；硼酸 1.184 (t/t)，石蜡油 0.426 (t/t)，甲醇 3.298 (t/t)，氢气 (9.8%) 1.794m³。

若要制取固体 NaBH₄ 产品，可在硼氢化钠碱性水溶液中加入异丙胺