

氢化钠的合成、性质及应用

侯殿保¹ 李海民¹ 党 亚^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 氢化钠是一种十分重要的无机及有机合成试剂, 在精细化工领域应用广泛。由于其反应活性与纯度和分散度密切相关, 近年来人们对合成高活性氢化钠的研究日趋重视。氢化钠的制备已有多种方法的报道, 其中以油液分散金属钠法是可以实现工业化的重要工艺。论述了氢化钠的几种合成方法, 叙述了氢化钠的性质, 并简介了其应用情况。

关键词: 离子型氢化物; 氢化钠; 合成

中图分类号: TQ122.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)04-0049-04

前 言

氢化钠是一种盐型氢化物^[1-2], 纯品为银白色针状晶体, 还原性强。在氢化钠中, 氢以 H^- 形式存在。氢化钠的熔点高于 $800^\circ C$, 为无色立方晶系结晶, 与水反应后生成氢气并溶解。此为剧烈的放热反应, 易引起燃烧爆炸, 极具危险性, 常以 50% ~ 80% 分散在液体石蜡中, 可做还原剂, 亦是制取硼氢化钠的原料。

但是, 由于原料和生产工艺等原因导致氢化钠价格昂贵, 从而限制了它的广泛应用。如何降低氢化钠的生产成本已经成为该领域的研究重点。在氢化钠合成方法中, 将金属钠分散在矿物油中与氢气反应制备氢化钠的方法是主要工业化方法。

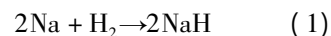
1 氢化钠的合成工艺

氢化钠是由金属钠与氢气在高温下直接作用而合成的。钠大约在 $200^\circ C$ 时开始吸氢, 吸收过程进行得速度很快。在通常的反应温度

时, 氢化钠是固体化合物, 并在金属钠的表面形成薄膜。如果不用特别的办法来分散液体金属钠, 吸收反应就不能进行到底。常见的合成方法有以下几种。

1.1 工业合成方法

氢化钠的工业合成是通过金属钠与氢气直接化合来完成的。



首先将反应釜预热, 然后将金属钠和表面活性剂加入, 在高温高压作用下, 合成氢化钠^[3-5]。但由于金属表面生成一层致密的氢化物膜, 阻碍氢气的扩散, 造成反应变慢甚至终止, 为此常使用钠在矿物油的分散液作为原料。随着技术的发展, 金属钠的氢化由高压改为常压氢气进行, 对设备的要求降低了, 安全性能提高了, 能耗降低使得成本大幅下降。具体操作为, 首先在氮气氛围下将钠熔融, 熔融完毕后, 将熔融钠分散到液体石蜡中, 高速搅拌, 升温通氢, 在常压氢气下, 当温度升至 $200^\circ C$ 时, 开始吸氢, 氢化反应高峰在 $260^\circ C \sim 290^\circ C$, 氢化完毕, 可以得到氢化钠的浓度在 25% ~ 75% 之

收稿日期: 2013-08-23; 修回日期: 2013-10-14

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要项目(KZCX2-EW-307)

作者简介: 侯殿保(1981-), 男, 硕士, 主要从事盐湖资源综合利用和无机材料制备工作。Email: houdb@isl.ac.cn。

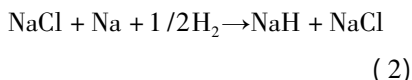
通信作者: 李海民。Email: yhsken@yahoo.com.cn。

间,纯度达 98% 以上^[6-13]。李辉等^[14]以石蜡油做分散剂,金属钠和氢气为原料,在反应温度 300 ℃ ~ 320 ℃,反应时间 1 h,常压氢气的条件下,可得到钠转化率 80% 以上,比表面积测定值为 5.8 m²/g 的高活性的氢化钠。王晓梅等^[15]采用合成—降温—静置—压滤的工艺流程得到浓度在 50% ~ 65%,纯度 ≥ 95% 的氢化钠产品,液体石蜡回收利用,极大地提高了氢化钠产品的市场竞争力。

此法得到的氢化钠便于储运,液体石蜡可以循环利用,产品收率高。利用此法合成的油液氢化钠可直接作为原料合成硼氢化钠。使用此类氢化钠有操作方便的优点,但其活性较差,若用有机溶剂洗去矿物油,这又给使用造成不便,加之氯化物的活性与其状态、纯度和分散度密切相关,市售氢化钠在许多反应中的活性不能满足市场需求,因而有关氢化钠的合成研究一直非常活跃。

1.2 固体盐分散法

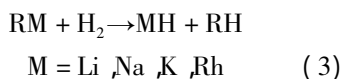
申泮文等^[16-19]采用固体盐分散法合成氢化钠,具体方程式如下。



此法具体操作是,NaCl 在使用前要充分干燥脱水,研细过筛,金属钠在投料前切成小块,反应在密闭的金属反应罐中,于氢气氛围下在 300 ℃ ~ 400 ℃ 进行,可得到 NaH 含量高达 80%,钠转化率达 98% 以上。目前此方法还未实现工业化应用。

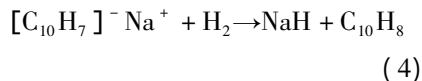
1.3 利用金属有机物的氢解反应制备氢化钠

早在 1938 年, Gilman 等^[20]就报道过利用碱金属有机化合物的氢解反应可以制备碱金属氢化物。



R = 烷基或芳基,反应在室温下进行,根据金属的不同,氢气压力从 1 atm 到 7 atm 不等,用苯或石油醚作溶剂,反应活性与金属的活性顺序相同。另一种利用有机金属化合物氢解反应制备活性氯化物的方法是由 Bank 等^[21]在 1968

年提出的。以 THF 为溶剂,萘钠在 25 ℃ ~ 40 ℃,常压氢气下,可发生氢解反应,生成氢化钠。



产物为高活性的氢化钠,纯度大于 90%^[22]。Tamelen 等人^[23-24]发现,如果反应中引入 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 作为催化剂,使用催化量的萘便可使金属钠在常温常压下氢化,产物纯度 89%。张一平^[25]以 THF 为溶剂,萘作为催化剂,利用金属钠和氢气合成氢化钠,在合成过程中发现,金属钠容易团聚,即使剧烈搅拌,金属钠仍不能氢化完全。李辉^[26]以四氯化锆—萘为催化剂,THF 为分散剂,金属钠与氢气为原料得到比表面积在 110.3 m²/g,转化率在 80% 以上。

2 氢化钠的性质及应用

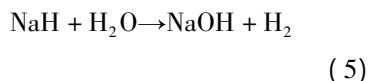
氢化钠不能在大气压力下熔化,因为它会分解为氢和金属钠。氢化钠不溶于液氨、二硫化碳、四氯化碳和其它有机溶剂,但能溶于不具有氧化性的熔盐中[如氯化锂和氯化钾之低共熔混合物中(352 ℃)或熔融的氢氧化钠],氢化钠在此等溶剂中离解。当氢化钠在熔盐溶液中电解时,因为氢在氢化钠中是以 H⁻ 的形式存在的,氢就在阳极析出^[27-29]。

将氢化钠在干燥空气中或氧气中加热约超过 230 ℃ 时,就发生燃烧;而在较低的温度下,它是稳定的。在潮湿空气中,氢化钠迅速分解;并会引起自燃。

2.1 氢化钠的还原性质^[30] 及其应用

1) 氢化钠对无机物的还原及其应用

i. 水的还原



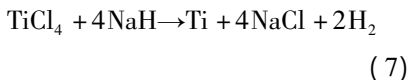
氢化钠与水作用,较之金属钠与水的作用要激烈得多,氢气常常会因反应热而燃烧。据估算 1 kg 氢化钠可释放出约 940 L 氢气,它是一种良好的储氢材料;此外氢化钠还可作为干燥剂除去有机溶剂中痕量的水分。

ii. 液氨和 TiCl_4 的还原

氢化钠不溶于液态氨;但在高温下,它能与氨起反应生成胺化钠。



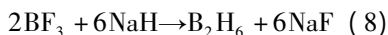
氢化钠是强还原剂,尤其是在高温时还原能力更强。它能与很多氧化剂起作用,于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,氢化钠能还原四氯化钛为金属钛。



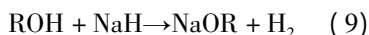
2) 氢化钠对有机物的还原及其应用

i. 卤化硼的还原

将卤化硼(如三氟化硼或三氯化硼)的蒸汽通到氢化钠上,于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生还原及氢化,生成双硼烷和相应的卤化钠。



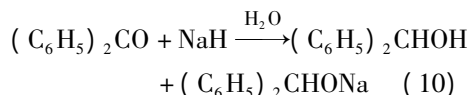
ii. 醇的还原



此反应的优点可以制备较纯的醇化钠,其中不含有过剩的醇;而利用金属钠时,就难以做到这一点。除此之外,某些不饱和的醇类,如糠醇,用金属钠还原时会转变为饱和化合物,而用氢化钠时就不会这样。

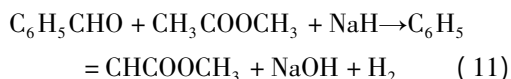
iii. 酯类和羰基化合物的还原

当温度约 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 或更高时,氢化钠能还原某些酯类或羰基化合物为醇类,在这些反应中,利用氢化钠比金属钠产率更高。例如在 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 时,二苯酮可被还原为二苯基甲醇。



2.2 氢化钠的缩合性质及其应用

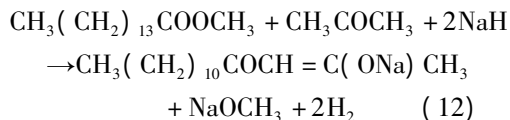
氢化钠特别适用于有机物质的还原及缩合反应^[31]。在这一方面,它的作用是与金属钠或醇化钠相似的。可是在比较缓和的条件下,氢化钠不能还原羰基化合物。可以利用氢化钠来缩合苯甲醛与羧酸酯。



在许多乙酰乙酸酯的制取中,为了引起缩合反应,往往要用相应于该酯的醇化钠。在所有这些合成中,都可以用氢化钠来代替在各种

情况下所用的醇化钠,并能有着良好的效果。

氢化钠也可用于其它类型的缩合反应中,例如酯与酮的缩合,这样缩合的结果生成 β -二酮。例如,由癸酸甲酯与丙酮缩合,可以制取钠代十五-2- β -二酮。



2.3 氢化钠在其它方面的应用

氢化钠是高附加值精细化工产品,在有机合成中可用作烷基化试剂、氢化催化剂、克莱逊试剂及释氢剂,还可广泛应用于医药、香料、农药、染料增白剂、除锈剂及其它有机合成中。

3 结 语

综上所述,合成氢化钠的方法很多,多数需要在非水或无水介质中进行,并控温控压,但能实用于工业化生产的只有油液分散金属钠法。氢化钠生产工艺多采用合成、离心、萃取、蒸馏、冷凝多步工序,反应温度容易控制,反应及萃取分离过程均呈流态化特点,在设备上易于连续化和规模化生产,但也存在设备多、路线长、污染环境、生产成本高等缺点。与此相比,固体盐分散法得到的是氢化钠和固体盐的混合物,难以分离提纯,应用受限,而且需要高温、高压,对设备要求较高,难以实现工业化。金属有机物氢解法虽然可降低反应温度,但此方法所用有机溶剂及催化剂均为剧毒,易燃易爆,污染环境,因此只适用于少量氢化钠产品的制备。

鉴于氢化钠应用广泛,国内外市场需求量很大,而国内生产厂家少,规模小,使得总体处于供不应求状态,市场前景较好。目前国内需求只能通过进口商品级氢化钠来满足国内需求,由于进口价格较高,进一步限制了氢化钠的应用。因此今后的工作重点是在目前氢化钠工业化方法的基础上,通过加入一定量的表面活性剂及催化剂,降低反应温度、氢气压力,提高液体石蜡的循环利用率,实现节能、减排、降耗、增效,从而降低生产成本,增强国内氢化钠的市场竞争力,满足国内的氢化钠需求。

参考文献:

- [1] 车荣睿. 氯化钠及其应用[J]. 无机盐工业, 1982(4): 39-40.
- [2] 车荣睿. 氯化物还原剂[J]. 广东化工, 1982(2): 20-23.
- [3] Vita J, Prochazka V, Strouf O. Method of preparing sodium hydride: USP 3595617 [P]. 1971-07-27.
- [4] Landa S, Lebl B. Process for the production of sodium hydride: USP, 3535078 [P]. 1970-10-20.
- [5] Sullivan E A, Wade R C. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [M]. 3rd Ed. New York: Wiley Interscience, 1980, 12: 772.
- [6] Banus M D, Bragdon R W. Method for preparing borohydrides of alkali metals: USP, 2720444 [P]. 1955-10-11.
- [7] Fedor W S, Banus D M, Ingalls D P. Potassium borohydride manufacture [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1957, 49(10): 1664-1672.
- [8] Šubrt J, Kríž P, Skrivánek J, et al. Kinetic model for the hydrogenation of sodium to sodium hydride [J]. J. Am. Chem. Soc., 1975, 40(12): 3766-3773.
- [9] Banus M D, Hinckley A A. Handling and uses of the alkali metals [M]. New York: American chemical society, 1957: 106-117.
- [10] Jenkner H. Preparation of sodium hydride: USP, 3116112 [P]. 1963-12-31.
- [11] Hansley V L, Morgan F K. Process for preparing sodium hydride: USP, 3222288 [P]. 1965-12-07.
- [12] Rittmeyer P, GmbH C. Hydrides-ullmann's encyclopedia of industrial chemistry [M]. New York: Wiley Interscience, 2000: 5-6.
- [13] Andreasen A. Predicting formation enthalpies of metal hydrides [R]. Roskilde: Ris National Laboratory, 2004: 10-19.
- [14] 李辉, 迟玉兰. 活性催化剂 NaH 直接合成方法的研究[J]. 抚顺石油学院学报, 1997, 17(4): 5-8.
- [15] 王晓梅, 邵全毅. 氯化钠工艺研究[J]. 天津化工, 2011, 25(3): 37-38.
- [16] 申泮文, 张允什, 车云霞, 等. 惰性盐分散 NaH 合成的研究[J]. 化学通报, 1985(7): 24-25.
- [17] 申泮文, 车云霞. 金属还原氯化反应的研究[J]. 化学通报, 1984(10): 24-25.
- [18] 袁华堂, 高学平. 我国金属氯化物化学研究[J]. 化学通报, 1999(11): 7-13.
- [19] Elansari L, Antoine L, Janot R, et al. Preparation of alkali metal hydrides by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001(329): L5-L8.
- [20] Gilman H, Jacoby A L, Ludeman H. Relative reactivities of organometallic compounds. XIX. Hydrogenolysis of RM Compounds [J]. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60(10): 2336-2338.
- [21] Bank S, Lois T A. Reactions of aromatic radical anions. II. A moderate-temperature reaction of sodium naphthalene and molecular hydrogen [J]. J. A. Chem. Soc., 1968, 90(16): 4505-4506.
- [22] 刘和众, 廖世健. 主族金属在常温常压下的催化加氢[J]. 化学通报, 1984, (4): 27-28.
- [23] Van Tamelen E E, Fechter R B. Titanium-naphthalene-catalyzed synthesis of sodium hydride from the elements at room temperature and atmospheric pressure [J]. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90(24): 6854.
- [24] Van Tamelen E E, Hills L A, Fechter R B, et al. Catalytic synthesis of metallic hydrides: USP, 3617218 [P]. 1971-11-02.
- [25] Zhang Y P, Liao S J, Xu Y. Highly active alkali metal hydride; their catalytic syntheses and properties [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1993(84): 211-221.
- [26] 李辉, 迟玉兰, 于红军. 温和条件下四氯化锆-萘催化合成活性氯化钠 [J]. 抚顺石油学院学报, 1997, 17(3): 15-17, 21.
- [27] 范荫恒, 廖世健, 余道容. 纳米氯化钠的热稳定性和化学反应活性[J]. 物理化学学报, 1998, 14(12): 1057-1060.
- [28] 大角泰章. 金属氯化物的性质与应用 [M]. 吴永宽, 苗艳秋, 译. 北京: 化学工业出版社, 1990: 19-32.
- [29] Fan Y H, Li W N, Zou Y L, et al. Chemical reactivity stability of nanometric alkali metal hydrides [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2006(8): 935-942.
- [30] 郝尔德 D T. 氯化物化学导论 [M]. 燕正曜, 译. 北京: 科学出版社, 1959: 28-32.
- [31] 车荣睿. 氯化钠在有机物缩合反应中的应用 [J]. 广东化工, 1984(2): 37-39.

(下转第 59 页)

Surface Modification of Magnesium Hydroxide with Silane Coupling Agent and Its Application

WANG Nian-yi^{1,2}, LIU Zhi-qi², LI Li-juan², ZHU Li-xia¹, SHI Dong²,
SONG Xue-xue², JI Lian-min², ZHANG Bo²

(1. Xidian University, Xi'an 710071, China;

2. Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Magnesium Hydroxide is an important non-halogenated flame retardants. In order to improve the low fire retardancy efficacy and poor compatibility with substrate, endeavors will be focused on developing a magnesium hydroxide package using flame retardant additives. This paper mainly introduce the advantages and disadvantages of magnesium hydroxide and its flame retardant mechanism, the methods and mechanism of the surface modification of magnesium hydroxide with silane coupling agent, the influence of factors and the evaluation methods of modification effect, and the application of magnesium hydroxide were also introduced.

Key words: Silane coupling agent; Magnesium hydroxide; Surface modification; Flame retardant

(上接第52页)

Synthesis Properties and Application of Sodium Hydride

HOU Dian-bao¹, LI Hai-min¹, DANG Ya^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: As a very important inorganic and organic synthesis reagents, sodium hydride is widely used in the field of fine chemicals. Due to its reactivity and purity closely related to dispersion, the synthesis of highly reactive sodium hydride was aroused attention in recent years. Several synthetic methods of sodium hydride have been reported, in which the best method of synthesis is to react molten sodium with hydrogen in mineral oil. The article discusses several synthesis methods of sodium hydride, and describes a brief account on its properties and application.

Key words: Ionic hydrides; Sodium hydride; Synthesis