

用于产生氢气的组合物、反应器、装置及生产氢气的方法

技术领域

本发明涉及产氢技术，尤其涉及用于产生氢气的硼氢化钠组合物、装置及生产氢气的方法。

背景技术

氢气是一种具有良好前景的新能源。但是，氢气的高密度储运存在很多技术瓶颈。另一种方法是采用化学方式现场制备氢气以满足应用要求。

采用硼氢化物（尤其是硼氢化钠）溶于水，配制成产氢溶液，加入少量强碱防止其过快水解。将所述产氢溶液注入填充有催化剂的固定床反应器，可以迅速产生氢气， $\text{NaBH}_4 + (2+n)\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$ 。这种方法具有启停控制方便等优点，在 22% 浓度且反应充分的情况下，理论计算产氢重量密度为 4.6%。除了产氢重量密度较低以外，还有其它很多缺点，发明并推广应用此项技术的美国千年公司已经倒闭。

于是，采用固态硼氢化物与水反应，成为了本领域研究的重要方向。

中国专利 02121472.7 提供了一种车载氢气采用固态物水解制备方法；固态反应物为 CaH_2 、含有催化剂的 NaBH_4 或其混合物，与水直接进行水解反应，催化剂含有活性物质 Fe、Co、Ni、Cu、Mn； NaBH_4 、 NaBH_4 与 CaH_2 的混合物，与含有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 助剂的水溶液进行水解反应。在该领域的较后的专利申请中，对这种方法的不足之处有较多的论述，此处不再讨论。

美国罗门哈斯公司的“用硼氢化物生成氢气的方法”（中国申请号 200710006384.8，美国申请号 US 60/774,258）提供了一种通过将包含硼氢化物和碱的固体组合物与酸的水溶液混合而制备氢气的方法。与不加入碱的背景技术相比，可以使得氢气的生成较快停止。其主要的发明目的是快速停

止反应，没有测试 NaBH_4 的反应充分度，也没有测试实现 NaBH_4 的充分反应所需要的水量。

美国罗门哈斯公司的专利申请“产生氢气的方法”（美国申请号 US 61/201,390，中国申请号 200910258540.9），提供了一种在减少起泡的情况下产生氢气的方法，该方法为在过渡金属催化剂的存在下，将水与包含硼氢化物化合物和碱的固体组合物混合。其主要的发明目的是防止起泡，没有测试 NaBH_4 的反应充分度，也没有测试实现 NaBH_4 的充分反应所需要的水量。

中国专利申请 201010261788.3 提供了一种产氢速度快，安全性高的硼氢化物产氢方法及便携式氢气发生器，其特征是产氢硼氢化物为与硼氧化合物，按照 B 原子摩尔比为 1：4-0.5 混合的混合物，产氢装置在存放产氢混合物密闭容器中，产氢混合物下方有气囊和/或利用气压变化驱动的机械搅动装置。其克服了硼氢化物强碱溶液水解制氢，及使用催化剂制氢的不足，与水反应产氢速度很快，反应可以在 3-10 秒内结束，产氢混合物常温常压下安全稳定不会自放氢，因而可长期存放。其在背景技术部分中提到，美国专利 US7438732B2 提供了 NaBH_4 和固体酸（例如 H_3BO_3 ）粉末活化剂混合，再与水反应可产氢。并且进一步指出：在 NaBH_4 /固体活化剂加水反应体系中，如果产氢过程中生成的固体生成物不加以破碎，它会生成大的结块，阻止水和反应物接触，使反应停止；这样只有加入足够多的水，等结块溶解后，才能继续反应；然而过多水突然和反应物接触，造成反应速度太快，会有发生爆炸的危险。

中国专利申请 201010114398.3，提供了一种硼氢化锂-多孔碳水解发生氢气的方法与反应系统，通过机械球磨 LiBH_4 和多孔碳材料制备水解材料，控制与水解材料反应的液态水的进水速率或水蒸气的饱和蒸汽压从而对反应的放氢量、放氢速度等进行有效控制。无需催化剂加速；可持续稳定放氢；控制方便；且放氢效率较 NaBH_4 水解制氢体系高。所述硼氢化锂与多孔碳的质量百分比为 93~90%：7~10%。其在背景技术中指出， NaBH_4 与水反应放

氢化物中的氢不能完全释放，会在固体反应产物中残留，需要催化剂加速。其在发明内容中指出，该发明的放氢效率较 NaBH_4 水解放氢系统高，并可持续稳定地放氢。

中国专利申请 201010258192.8 提供了一种氢气产生装置，包括：容纳槽，用来容纳反应溶液；多孔隙结构，其中固态反应物分布于所述多孔隙结构中；导引结构，其连接所述容纳槽，其中所述导引结构用来将所述容纳槽内的所述反应溶液导引至所述多孔隙结构，使所述反应溶液与所述固态反应物反应产生氢气。提供所述多孔隙结构的一种方法是，将固体反应物的溶液导引至所述多孔隙结构，并加热所述多孔隙结构，使固体反应物析出。提供所述多孔隙结构的方法还可包括，将催化剂溶液导引至所述多孔隙结构，并加热所述多孔隙结构，以使所述催化剂溶液析出固态催化剂，分布在所述多孔隙结构中。所述固态反应物包括硼氢化钠、氢化镁、氢化钙或铝。所述催化剂溶液包括氯化钴水溶液、氯化亚铁水溶液、硫酸钴水溶液或氯化亚镍水溶液，所述固态催化剂包括氯化钴、氯化亚铁、硫酸钴或氯化亚镍。所述反应溶液包括液态水、苹果酸、柠檬酸、硫酸、小苏打水、石灰水、氯化亚钴水溶液、氯化钴水溶液、氯化亚铁水溶液、硫酸钴水溶液或氯化亚镍水溶液。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是为了克服现有的硼氢化物制氢技术中，产氢重量密度低，产氢反应不充分，使用强碱或有毒催化剂而不环保，或者成本高等问题，而提供了一种硼氢化钠产氢组合物、反应器及生产氢气的方法，具有产氢重量密度高、反应充分、环境友好、成本相对较低而实用、便于暂停重启的优点。由于采用本发明提供的技术，耗水量降到很低，在与燃料电池结合使用，循环回收燃料电池输出水的情况下，还能够进一步提高产氢重量密度；并且不再需要外部补充水，显著提高使用维护的便利性，显著降低对环境使用环境的依赖。

本发明人经过大量研究、思考和分析，认为：

背景技术 US 60/774,258 要求加入的液体中含有一定浓度的酸，这就导致酸溶液需要专门配制，不便简单地使用水。实施例中使用的碱为强碱，用量较大，因此环保性较差。

背景技术 US 61/201,390 优选的催化剂是氯化钴，因此环保性较差且增加了成本。优选的实施方式中，要求加入的液体中含有一定浓度的酸，这就导致酸溶液需要专门配制，不便简单地使用水。实施例中使用的碱为强碱，用量较大，因此环保性较差。

背景技术 201010261788.3 由于使用气囊和/或利用气压变化驱动的机械搅动装置，一定程度上增加了系统的重量、体积及复杂度。按照反应产生 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 推算，在即使采用 B_2O_3 的情况下，最优的 NaBH_4 对 B_2O_3 的重量比为 38: 35， B_2O_3 导致的增重仍较为可观。由于 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 可以结合最多达 10 个结晶水，所以可以推测其对水的消耗量仍然较为可观。因此其产氢重量密度仍然有限。在其实施例 1 中，1.0g NaBH_4 产氢 1.2 升，其认为反应完全。但是按照 $\text{NaBH}_4 + (2+n)\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$ 的反应式，可以推算，完全反应的产氢量应该达到 2.35 升，可见其反应远不完全；即使采用其实施例 1 提供的反应式计算，结论也相同。同时，其实施例 1 还披露，反应产物经 100℃ 脱水后，仍有 5 个结晶水。即使真的能 100% 反应完全，在以 B_2O_3 计算，硼原子比 1:1，仅吸收 5 个结晶水等优化假设下，其产氢重量密度也仅为 $16/(76+70+162)=5.2\%$ 。

在背景技术 201010114398.3 中， LiBH_4 的市场价格极高，其实施例中使用的单壁碳纳米管的市场价格也较高，因此缺乏实用性。但是该专利文件没有将此技术覆盖到价格较低的 NaBH_4 。本发明人经研究认为，主要是因为 NaBH_4 的溶解度极高，且其反应产物 NaBO_2 吸附结晶水而导致板结的能力极强。发明人进一步的研究认为，该背景技术将 LiBH_4 与多孔碳在球磨机中球磨，导致 LiBH_4 颗粒较细，颗粒之间的距离较小，如果将此方法移植到

NaBH₄ 的使用中，将难于阻止 NaBH₄ 及其反应产物的颗粒团聚板结；除非提供很大的堆积体积，才能避免上述问题。另外，该文件没有测量经所述碾磨工艺以后的 LiBH₄、多孔碳的平均粒径，不排除 LiBH₄ 的平均粒径小于多孔碳的可能性，如果将此工艺移植到 NaBH₄ 领域，不排除形成 NaBH₄ 小颗粒包围多孔碳大颗粒的结构的可能性，这种结构较易导致 NaBH₄ 及其反应产物的颗粒团聚板结。另外，其实例 4 采用 0.93 克 LiBH₄，反应产生氢气 1.44L，其认为与理论容量一致。但是按照 $\text{LiBH}_4 + (2+n)\text{H}_2\text{O} = \text{LiBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$ 的公式计算，理论容量应该是 3.78L，因此其反应充分度较为可疑。另外，其提供的反应温度较低，在这样的反应温度下，即使只是接触气态水，NaBH₄ 也很容易大量吸水而液化流淌，并在反应暂停后团聚板结，无法继续使用。

背景技术 201010258192.8 的研究缺乏针对性、深入性，固态反应物可以包括硼氢化钠、氢化镁、氢化钙或铝，还可以涉及多种固态催化剂，反应溶液的种类也很多。其虽然声称可以提升固体反应物与反应溶液产氢的效率，但是在其泛泛而谈的实施例中，没有提供反应充分度、反应速度、反应物及多孔隙结构的比重、反应产物的重量、反应溶液的消耗量等实验数据，因此难于供后人借鉴学习、分析改进、扬长避短。

该背景技术的固态反应物 60a 以粉末、粒子、晶体或其它形式分布于多孔隙结构 120 中（如：分布于多孔隙结构 120 的孔洞中，孔径大小约 5~200 微米）。本发明人经研究认为，在使用硼氢化钠的情况下，过小的粒径会导致在一定的堆积体积下，颗粒之间的距离过小，在反应过程中容易发生团聚板结；除非提供很大的堆积体积，才能避免上述问题。

该背景技术的多孔隙结构是预先形成，然后再加入固态反应物的，因此向其担载固态反应物的过程较为复杂，工艺成本较高。如果在推荐的四种固态反应物硼氢化钠、氢化镁、氢化钙或铝中，选用了硼氢化钠，那么其推荐的溶剂是液氨或者水，如果是液氨，其加热析出固态反应物的过程将涉及液氨的回收工艺或者排出液氨污染环境；如果采用水，本发明人经研究认为，

在加热析出固态反应物的过程中，将发生水解反应而导致部分储能损失。在其另一实施例中，由于在向多孔隙结构加入固态反应物之前，先向其中加入固态催化剂，而为了防止这些固态催化剂导致水解反应，其固态反应物先溶于低浓度氢氧化钠溶液后再导入多孔隙结构；但是本发明人经研究认为，在硼氢化钠、催化剂及水三者共存的情况下，低浓度氢氧化钠的存在并不能阻止剧烈的水解反应，填充有固态催化剂的多孔隙结构实际上充当了美国千年公司所提供的固定床反应器的作用。因此，该背景技术是否经过实验验证，存在很大的疑问！

该背景技术使用了液态的水基的反应溶液，在使用硼氢化钠的情况下，难于避免反应产物 NaBO_2 吸附结晶水（通常可多达 4 个），因此其耗水量较高，产氢重量密度较低。而且，在低于 100°C 的温度下， NaBH_4 及其反应产物很可能会液化流淌团聚板结，并在反应暂停后堵塞孔隙，无法继续使用。而且反应溶液需要预先配制，也降低了使用的便利性及对环境的适应性。另外，反应溶液的部分选项的环保性较差。

与背景技术 201010258192.8 相比，本发明的研究具有显著的针对性与深入性。本发明提供的组合物及方法具有实验结果清晰定量、有据可查、反应充分度高、耗水量低、产氢重量密度高、环保性高、制备工艺成本低等优点。

因此，为解决上述技术问题，本发明提供了下述技术方案：

本发明首先提供了一种用于产生氢气的硼氢化钠组合物，其包含硼氢化钠和填充剂；所述填充剂是在碱性或中性条件中，且在 130°C 到 140°C 的温度下，仍保持化学稳定，且溶解度小于 $10\text{g}/100\text{g}$ 水的物质；所述化学稳定，是指物质本身不会分解，也不会与硼氢化钠或水发生化学反应；所述填充剂的堆积体积，是所述硼氢化钠的堆积体积的 0.02 倍~16 倍；所述填充剂相对于所述硼氢化钠的质量比，小于或等于 2: 1；所述的填充剂的堆积比重小于 16；所述的填充剂的平均粒径，小于所述硼氢化钠的平均粒径。

所述的碱性，是指 NaBH_4 或其反应产物 NaBO_2 吸潮水解所能达到的碱

性程度。

所述的化学反应，不包括简单的水合反应。例如，本发明用到了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，普通技术人员可以很容易地想到 MgO ，而 MgO 可以部分或全部与水发生简单的水合反应成为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，但是其性状不会发生明显变化，对实现本发明的发明意图并不构成明显的影响，这显然也在本发明的保护范围之内。

同理，所述的分解，不包括简单的脱水反应。例如，某些氢氧化物在一定的温度下，会脱水成为氧化物，但是其性状不会发生明显变化，对实现本发明的发明意图并不构成明显的影响，这显然也在本发明的保护范围之内。

其中，所述填充剂的堆积体积为所述硼氢化钠的堆积体积的 0.02 倍~16 倍，是指所述填充剂与所述硼氢化钠在混合前或混合后的堆积体积的比例。

在这里，填充剂的作用并不是化学反应物或催化剂，而是物理结构支撑体，用于隔开硼氢化钠颗粒，防止团聚板结。因此不难理解，填充剂的选择范围较广；质量比、体积比、堆积比重的范围也较广。

所述填充剂相对于所述硼氢化钠的质量比，优选为小于或等于 1:1，进一步优选为小于或等于 0.5:1，最优选为小于或等于 0.1:1。较小的质量比，有助于降低组合物的重量，提高产氢重量密度。较大的质量比，并不会影响反应充分度等技术效果，但是会提高组合物的重量，从而损害产氢重量密度，降低实用性。例如，当质量比达到 3:1 时，组合物的重量能量密度降为 NaBH_4 的四分之一，显著降低了实用性。

所述的填充剂，优选堆积比重小于 2，进一步优选小于 0.5 的填充剂，如氢氧化镁（堆积比重 0.4）；进一步优选堆积比重小于 0.1；最优选为发泡塑料微球（已知所有的发泡塑料微球，经发泡后的堆积比重，均远小于 0.1）。极轻的比重，有利于提高组合物的产氢重量密度。较大的比重，并不会影响反应充分度等技术效果，但是会提高组合物的重量，从而损害产氢重量密度，降低实用性。例如按照实施例 7 的填充剂堆积体积，但是选用堆积比重超过

16 的填充剂，可以算出填充剂的重量将超过硼氢化钠的重量，达到 2g 以上，从而导致组合物的重量能量密度减半，降低了实用性。堆积比重，又可以称为堆积密度，是指处于堆积状态的固体物质的密度，其单位是 g/cm^3 。发泡塑料微球，通常是以空心塑料球包裹受热能够膨胀的液体或气体，在一定的温度下体积膨胀约数十倍，因此具有极轻的堆积比重；其在传统工业中的一个应用领域是盲文，未发泡的塑料微球与油墨混合后印刷成文字，然后加温膨胀，文字凸起，使得盲人可以凭借手指触觉阅读。

本发明的硼氢化钠组合物中，所述填充剂的堆积体积，较佳的为所述硼氢化钠的堆积体积的 0.2 倍~8 倍，进一步优选 2 倍~4 倍。硼氢化钠颗粒之间的距离较远，有助于防止团聚板结。此倍数太小（小于 0.02 倍），不利于保持硼氢化钠颗粒的距离；倍数太大（大于 16 倍），并不会影响反应充分度等技术效果，但会使得组合物的体积太大，不利于储运，且增大了填充剂的重量与成本，还会增大反应器壳体的体积、重量与成本。例如达到 20 倍时，实施例中的组合物体积将由原来的 4cc 左右提高到 80cc 左右，显著降低了实用性。

所述的填充剂的平均粒径，优选为小于所述硼氢化钠的平均粒径的 0.5 倍。这有利于形成填充剂颗粒包围硼氢化钠颗粒的结构，从而阻止硼氢化钠颗粒的团聚板结。

所述的硼氢化钠的平均粒径，较佳的为大于或等于 0.1mm，小于或等于 2mm。所述的硼氢化钠的平均粒径进一步优选为大于或等于 0.2mm，小于或等于 2mm；再进一步优选为大于或等于 0.2mm，小于或等于 1mm。粒径太大时（大于 2mm），内层与表面的距离太大，不利于传质交换，将导致反应不充分。粒径太小时（小于 0.1mm），在同样的组合物堆积体积下，颗粒之间的距离太小，容易发生团聚板结。

所述填充剂在所述条件中的溶解度，优选为 1g/100g，进一步优选为 0.1g/100g。溶解度越低，越能够很好地保持固态、分隔硼氢化钠颗粒，避免

液化流淌团聚板结。反应过程中产生的 $\text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 就是一种“不合格的填充剂”，因其溶解度较高，不能很好地阻止液化流淌团聚板结；不加填充剂的对比实施例，也可以视为自动地加了 $\text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 这种“不合格的填充剂”的实验。

本发明中，所述的组合物为各组分混合前的套装组合物形式，或者为各组分混合后的形式。本发明的组合物还可包含少量水，或者水和硼氢化钠反应得到的物质。例如，硼氢化钠在某些情况下也许会出现吸潮现象，吸潮后，少量水和硼氢化钠进行反应，形成了一种组合物，其包含硼氢化钠、填充剂、以及水和硼氢化钠进行反应后得到的物质，这种组合物当然也在本发明的组合物所涵盖范围之内。

本发明还提供了一种生产氢气的方法，其包含下列步骤：将上述硼氢化钠组合物置于 $110\sim 160^\circ\text{C}$ 的温度范围，并使其接触水蒸气，即可。该方法中，所消耗的水，相对于产生的氢气，其摩尔计量比小于 0.9:1。

所述的生产氢气的方法中，所述的温度范围，优选 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 。温度太高时，颗粒过于干燥，不利于反应速度及充分度；温度太低时，颗粒过于潮湿，容易发生液化流淌团聚板结。

所述的生产氢气的方法中，较佳的，反应温度在 $110\sim 160^\circ\text{C}$ 的范围内，并且逐渐降温。反应后期的温度，低于反应前期的温度。这既能避免反应初期的液化流淌团聚板结，又能减少反应初期的暂停时的残余反应量而提高系统的响应速度，还能提高反应后期的速度及充分度；而在反应后期，由于颗粒表面主要是 NaBO_2 ，其液化流淌的能力弱于 NaBH_4 ，所以相对来说，能够接受稍低的温度。而反应前期不宜采用太低的温度。本发明实施例 5、6 提供了充分的证据。

所述的生产氢气的方法中，消耗的水，包括被组合物吸收的结晶水，不包括流过所述组合物但是没有反应而被氢气流带走的水蒸气，因为这部分水可以冷凝回收。从本发明实施例中反应结束后产物的净重接近 3.30g 可以计

算出，实际的反应式接近于 $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$ 。因此，消耗的水，相对于产生的氢气，其摩尔计量比约为 0.5: 1。

本发明提供的技术，在燃料电池的供氢领域，具有较大的应用价值。根据公知知识，燃料电池消耗氢气后能够回收的生成水，相对于消耗的氢气，理论的摩尔计量比为 1: 1。但是实际上，由于燃料电池的阴极排气流会带走气态水；阳极密封面较大而难免有轻微漏氢；为了防止阳极氢气中杂质的富集而要少量排氢。所以实际的比例小于 1: 1。只有氢气发生器部分的摩尔耗水量少于摩尔产氢量，才有可能实现不需补水的回收水循环，从而在提高能量密度的同时，提高使用维护的便利性，降低对环境的依赖性。而现有的金属氢化物制氢技术，往往很难实现这一点，例如 $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2$ 。背景技术 201010114398.3 的反应充分度虽然存在疑点，但是其它实施例提供的输入水与输出氢气的流速比似乎符合上述要求，但却是用价格极高的 LiBH_4 实现的，并且其明确指出， NaBH_4 的产氢效率较差。

按照本发明最优实施例的反应充分度 95% 计算，在系统设计从燃料电池或其它用氢装置回收水的情况下，产氢重量密度高达 $8/38 \times 0.95 = 20\%$ 。在系统简陋，不能从燃料电池或其它用氢装置回收水的情况下，产氢重量密度也达到 $8/(38+36) \times 0.95 = 10.3\%$ 。

正是所述方法，使得所述组合物能够良好地发挥作用，从而解决了本发明要解决的技术问题，取得了本发明的积极进步效果。

本发明人还曾经试图将上述技术覆盖到 KBH_4 ，但在实验中发现，当温度超过 110°C 时，反应速度极慢，缺乏实用性；而当温度低于 110°C 时，极易发生液化流淌变形，使得实验无法持续稳定进行。所以，本发明人找到的是一个为 NaBH_4 “量身定制”的“机会窗口”。

本发明还提供了一种用于产生氢气的反应器，其中，所述反应器内填充有本发明所述的硼氢化钠组合物，其中组合物的成分、含量及优选条件均同前所述；所述反应器上设有流体进出口。

本发明进一步提供了一种用于产生氢气的装置，其包含上述用于产生氢气的反应器，液体容器以及加热器，所述液体容器与反应器直接或间接连接，所述的连接为固定或可拆卸连接，所述液体容器可以含有水，可以是管状的；所述加热器的位置优选为靠近或内嵌于所述反应器。

由于硼氢化钠的水解反应是放热反应，在充分保温的情况下，所述加热器仅用于启动升温，进入正常运行时可以不消耗能量。

该反应装置是为配合本发明的制氢方法而特别设计的，液体容器中的水蒸发并进入反应器，与本发明的组合物发生反应，从而产生氢气，实现本发明制备氢气的方法。

在不违背本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

本发明所用试剂和原料均市售可得。

本发明的积极进步效果在于：

本发明的方法具有产氢重量密度高、反应充分、环境友好、成本相对较低而实用、便于暂停重启的优点。由于采用本发明提供的技术，耗水量降到很低，在与燃料电池结合使用，循环回收燃料电池输出水的情况下，还能够进一步提高产氢重量密度；并且不再需要外部补充水，可显著提高使用维护的便利性，并显著降低对使用环境的依赖。

附图说明

图1为本发明的具体实施方式中所用的用于产生氢气的装置图。其中，1为液体容器，2为液泵，3为反应器，4为加热器，5为温度传感器。

具体实施方式

下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照

常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

本发明涉及到的原料均市售可得：

名称	规格	供应商
NaBH ₄	粒径范围 0.2~1.0mm	市售可得
NaBH ₄	粒径范围 0.1~0.2mm	从市售粒径分布较宽的产品中筛选，要求环境干燥。
NaBH ₄	粒径范围 1.0~1.5mm	从市售粒径分布较宽的产品中筛选，要求环境干燥。
Mg(OH) ₂	白色轻质粉末，100~200 目，堆积比重约 0.4	上海统亚化工科技
发泡塑料微球	型号 H850D，壳体材料 Acrylonitrile/ Methacrylonitrile/ Methylmethacrylate co-polymer，内部发泡剂 C ₅ H ₁₂ 、C ₈ H ₁₈ 混合。开始发泡温度约 125℃，最高发泡温度约 180℃。发泡前平均粒径约 30 微米，发泡后平均粒径约 120 微米。本发明实施例使用经 175℃ 约 5 分钟发泡后的产品，堆积比重约 0.002。	日本 Dainichi seika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd. 生产，上海焦微化工经销
一次性医用注射器	10ml 塑料外壳	圣光医用制品

所有实施例的共同点是：

由盛有水的烧杯充当液体容器 1，由蠕动泵充当液泵 2，由填充了所述组合物的所述一次性医用注射器充当反应器 3。所述反应器 3 浸泡于盛有丙三醇的玻璃杯中，玻璃杯的内部下方靠近反应器 3，还设有加热器 4，还设有温度传感器 5，所述加热器 4 及温度传感器 5 与外部的温控器及电源相连。如附图 1 所示。

一次性医用注射器的外壳充当反应器外壳。不使用针头，将外壳与针头连接的接口充当进水口，并与蠕动泵的出水口经内径 0.8mm 硅胶管连接。将其推杆拔出，取下推杆上的橡胶活塞，塞在原推杆插入口，充当出气口密封塞。并在橡胶活塞中央开一小孔，充当出气口以便引出氢气。所述内径 0.8mm 硅胶管，至少有 150mm 长度浸泡于所述丙三醇中，以便使得水在进入所述反应器之前已充分气化。所述反应器垂直放置，上进下出。

将所述组合物（或在对比实施例中的 NaBH_4 ）填充在所述反应器中，尽可能贴近进水口，并以另一个相同的开有小孔的橡胶活塞加上普通滤纸从下向上顶住以免下落。

测量氢气产量的方法是排水容积法。

由于硼氢化钠颗粒表面的传质过程是反应的控制步骤，反应过程中，大部分水蒸气随氢气流出。因此，蠕动泵的流量与产氢的流量不成计量比。但在实用系统设计中，本领域技术人员可以很容易地回收利用这部分水蒸气包含的质量及热量，例如采用热交换器。

升温阶段的产氢可以理解为组合物不够干燥所致。

除特殊注明以外，采用的 NaBH_4 的粒径为 0.2~1.0mm。

实施例 1:

1.9g（约 0.05Mol） NaBH_4 ，堆积体积约 4cc；0.95g 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，堆积体积约 2.4cc；均匀混合后堆积体积 5.5cc，填充反应器时，以橡胶活塞压缩至 5cc。

丙三醇的温度控制在 $130 \pm 5^\circ\text{C}$ ，蠕动泵流量 0.01g/min 。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 195cc 。蠕动泵运行后，产氢速度从 350cc/hour 左右开始，5 小时后缓缓下降。累计 7 小时后，关泵暂停 8 小时，暂停期间产氢 135cc 。此后又运行了 6 小时，即累计运行 13 小时，产氢速度降至约 150cc/hour ，停止实验。

累计产氢 4050cc ，相对于理论极限 4480cc ，反应充分度 90.4% 。

反应后的组合物毛重 4.40g ，去除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的重量后，净重 3.45g 。

实施例 2:

与例 1 类似，差别是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的用量为 1.3g ，堆积体积约 3.2cc ；组合物堆积体积 6cc ，未压缩。

累计产氢 4090cc ，相对于理论极限 4480cc ，反应充分度 91.3% 。

反应后的组合物毛重 4.55g ，去除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的重量后，净重 3.25g 。

实施例 3:

1.9g （约 0.05mol ） NaBH_4 ，堆积体积约 4cc ；堆积体积约 10cc 的发泡塑料微球，重量极轻难于测量；组合物堆积体积约 11cc ，填充反应器时，以橡胶活塞压缩至 8cc 。

丙三醇的温度控制在 $130 \pm 5^\circ\text{C}$ ，蠕动泵流量 0.03g/min 。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 190cc 。蠕动泵运行后，产氢速度从 900cc/hour 左右开始缓缓下降。3 小时后，关泵暂停 8 小时，暂停期间产氢 290cc 。此后又运行了 3 小时，即累计运行 6 小时，产氢速度降至约 270cc/hour ，停止实验。

累计产氢 4270cc ，相对于理论极限 4480cc ，反应充分度 95.3% 。

反应后的组合物毛重 3.35g ，由于发泡塑料微球的重量忽略不计，毛重就是硼氢化物反应产物的净重。

实施例 4:

与例 3 类似，差别是丙三醇的温度控制在 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 190cc。蠕动泵运行后，产氢速度从 500cc/hour 左右开始缓缓下降。5 小时后，关泵暂停 8 小时，暂停期间产氢 20cc。此后又运行了 7.5 小时，即累计运行 12.5 小时，产氢流量降至约 150cc/hour，停止实验。

累计产氢 4240cc，相对于理论极限 4480cc，反应充分度 94.6%。

反应后的组合物毛重（即净重）3.3g。

实施例 5:

与例 3 类似，差别是丙三醇的温度控制在 $150\pm 5^{\circ}\text{C}$ （反应初期及中期）， $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ （反应后期）。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 330cc。

蠕动泵运行后，产氢速度从 200cc/hour 左右开始缓缓下降。运行 16 小时后，降至 120cc/hour。关泵暂停 8 小时，期间产氢 10cc。又运行 18 小时后，产氢速度降至 50cc/hour。这一阶段可以称为反应初期及中期。

此时将温度控制降至 $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，一小时产氢 150cc，停止实验。这一阶段可以称为反应后期。

累计产氢 4220cc，相对于理论极限 4480cc，反应充分度 94.2%。

反应后的组合物毛重（即净重）3.55g，可能是因为在 120°C 左右更容易吸水所致。

可以合理地推测，如果采用自适应算法的控制系统，在反应过程中缓缓降低反应温度，将得到比较均匀的产氢速度。

实施例 6:

与例 3 类似，差别是丙三醇的温度控制在 $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

反应进行 1~2 小时后，组合物开始发生液化流淌滴落，停止实验。

结合本发明实施例 5，可以看到，较低的反应温度，较适合反应后期，不适合反应初期。

实施例 7

以 1.9g (约 0.05Mol) NaBH_4 , 堆积体积约 4cc; 0.05g 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 堆积体积约 0.125cc; 均匀混合后堆积体积仍为 4cc, 填充反应器。

丙三醇的温度控制在 $130 \pm 5^\circ\text{C}$, 蠕动泵流量 0.01g/min。

在蠕动泵运行前的升温阶段, 产氢 160cc。蠕动泵运行后, 产氢速度缓缓升到 400cc/hour 左右, 再缓缓下降。运行 6 小时后, 关泵暂停 8 小时, 暂停期间产氢 110cc。此后又运行了 7 小时, 即累计运行 13 小时后, 产氢速度降至约 150cc/hour, 停止实验。

累计产氢 3760cc, 相对于理论极限 4480cc, 反应充分度 83.9%。

反应后的组合物毛重 3.05g, 扣除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的重量后, 净重 3.0g。

实施例 8

以 1.9g (约 0.05Mol) NaBH_4 , 堆积体积约 4cc; 0.4g 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 堆积体积约 1cc; 均匀混合后堆积体积仍为 4cc, 填充反应器。

丙三醇的温度控制在 $140 \pm 5^\circ\text{C}$, 蠕动泵流量 0.03g/min。

在蠕动泵运行前的升温阶段, 产氢 160cc。蠕动泵运行后, 产氢速度从 400cc/hour 左右开始, 缓缓下降。运行 4 小时后, 关泵暂停 8 小时, 暂停期间产氢 20cc。此后又运行了 8 小时, 即累计运行 12 小时后, 产氢速度降至约 150cc/hour, 停止实验。

累计产氢 3910cc, 相对于理论极限 4480cc, 反应充分度 87.3%。

反应后的组合物毛重 3.6g, 扣除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的重量后, 净重 3.2g。

实施例 9

与例 4 相似, 区别是 NaBH_4 采用粒径分布 0.1~0.2mm 的。

在蠕动泵运行前的升温阶段, 产氢 220cc。蠕动泵运行后, 产氢速度从 500cc/hour 左右开始缓缓下降。5 小时后, 关泵暂停 8 小时, 暂停期间产氢 20cc。此后又运行了 6.5 小时, 即累计运行 11.5 小时, 产氢流量降至约 150cc/hour, 停止实验。

累计产氢 4040cc, 相对于理论极限 4480cc, 反应充分度 90.2%。

反应后的组合物毛重（即净重）3.2g。

实施例 10

与例 4 相似，区别是 NaBH_4 采用粒径分布 1.0~1.5mm 的。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 120cc。蠕动泵运行后，产氢速度从 400cc/hour 左右开始缓缓下降。5 小时后，关泵暂停 8 小时，暂停期间产氢 20cc。此后又运行了 7.5 小时，即累计运行 12.5 小时，产氢流量降至约 150cc/hour，停止实验。

累计产氢约 3700cc，相对于理论极限 4480cc，反应充分度 82.6%。

反应后的组合物毛重（即净重）3.1g。

对比实施例 1

以 1.9g（约 0.05Mol） NaBH_4 ，堆积体积约 4cc，填充反应器。

丙三醇的温度控制在 $130 \pm 5^\circ\text{C}$ ，蠕动泵流量 0.01g/min。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 40cc。蠕动泵运行后，产氢速度从 200cc/hour 左右开始，缓缓升至 400cc/hour 左右。7 小时以后，固体反应物发生液化流淌变形滴落，停止实验。

与本发明的多个 $130 \pm 5^\circ\text{C}$ 实施例比较，可以看到，仅使用本发明提供的反应条件，不使用本发明提供的组合物，反应无法顺利进行到底。

对比实施例 2

以 1.9g（约 0.05Mol） NaBH_4 ，堆积体积约 4cc；0.02g 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，堆积体积约 0.05cc；均匀混合后堆积体积仍为 4cc，填充反应器。

丙三醇的温度控制在 $130 \pm 5^\circ\text{C}$ ，蠕动泵流量 0.01g/min。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 130cc。蠕动泵运行后，产氢速度缓缓升到 400cc/hour 左右，再缓缓下降。运行 5 小时后，关泵暂停 8 小时，暂停期间产氢 80cc。此后又运行了 7 小时，即累计运行 12 小时后，产氢速度降至约 150cc/hour，停止实验。

累计产氢 3260cc，相对于理论极限 4480cc，反应充分度 72.8%。

反应后的组合物形状发生显著的收缩变形，并有轻微的流挂滴落。

与本发明的多个 $130\pm 5^{\circ}\text{C}$ 实施例比较，可以看到，仅使用本发明提供的反应条件，但是组合物中填充剂的量太少而没有达到本发明要求的量，反应的充分度较差，并且由于流挂滴落而给应用系统的流道管路带来堵塞的可能。

对比实施例 3

以 1.9g（约 0.05Mol） NaBH_4 ，堆积体积约 4cc，填充反应器。

丙三醇的温度控制在 $140\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，蠕动泵流量 0.03g/min。

在蠕动泵运行前的升温阶段，产氢 120cc。蠕动泵运行后，产氢速度从 400cc/hour 左右开始，4 小时后缓缓下降。运行 5 小时后，关泵暂停 8 小时，暂停期间产氢 10cc。此后又运行了 6 小时，即累计运行 11 小时后，产氢速度降至约 150cc/hour，停止实验。

累计产氢 3300cc，相对于理论极限 4480cc，反应充分度 73.7%。

固体产物净重 2.95g。

与本发明的多个 $140\pm 5^{\circ}\text{C}$ 实施例比较，可以看到，仅使用本发明提供的反应条件，不使用本发明提供的组合物，反应充分度较低，不能得到满意的结果。

本领域技术人员熟知的简单变换，均在本发明的保护范围之内。

权利要求

1、一种用于产生氢气的硼氢化钠组合物，其特征在于：其包含硼氢化钠和填充剂；所述填充剂是在碱性或中性条件中，且在 130°C 到 140°C 的温度下，仍保持化学稳定，且溶解度小于 10g/100g 水的物质；所述化学稳定，是指物质本身不会分解，也不会与硼氢化钠或水发生化学反应；所述填充剂的堆积体积，是所述硼氢化钠的堆积体积的 0.02 倍~16 倍；所述填充剂相对于所述硼氢化钠的质量比，小于或等于 2: 1；所述的填充剂的堆积比重小于 16；所述填充剂的平均粒径小于所述硼氢化钠的平均粒径；所述的碱性，是指 NaBH_4 或其反应产物 NaBO_2 吸潮水解所能达到的碱性程度；所述的化学反应不包含简单的水合反应；所述的分解不包括简单的脱水反应。

2、如权利要求 1 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述填充剂相对于所述硼氢化钠的质量比，为小于或等于 0.5:1。

3、如权利要求 1 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述的填充剂为堆积比重小于 0.5 的填充剂。

4、如权利要求 3 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述的填充剂为堆积比重小于 0.1 的填充剂；或者，所述的填充剂为氢氧化镁。

5、如权利要求 3 或 4 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述的填充剂为发泡塑料微球。

6、如权利要求 1 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述的硼氢化钠的平均粒径为大于或等于 0.1mm，小于或等于 2mm。

7、如权利要求 6 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述的硼氢化钠的平均粒径为大于或等于 0.2mm，小于或等于 1mm。

8、如权利要求 1 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述的填充剂的堆积体积，是所述硼氢化钠的堆积体积的 0.2 倍~8 倍；和/或，所述的填充剂的平均粒径，小于所述硼氢化钠的平均粒径的 0.5 倍。

9、如权利要求 8 所述的硼氢化钠组合物，其特征在于：所述的填充剂的堆积体积，是所述硼氢化钠的堆积体积的 2 倍~4 倍。

10、一种生产氢气的方法，其特征在于包含下列步骤：将权利要求 1~9 任一项所述的硼氢化钠组合物置于 110~160℃的温度范围，并使其接触水蒸气，即可。

11、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于：所述的生产氢气的方法中，所述的温度范围为 120~150℃。

12、如权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于：所述的生产氢气的方法中，反应温度在 110~160℃的范围内逐渐降温。

13、一种用于产生氢气的反应器，其特征在于：所述反应器内填充有权利要求 1~9 任一项所述的硼氢化钠组合物；所述反应器上设有流体进出口。

14、一种用于产生氢气的装置，其特征在于：其包含权利要求 13 所述的用于产生氢气的反应器，以及液体容器和加热器，所述液体容器与反应器直接或间接连接，所述的连接为固定或可拆卸连接。

15、如权利要求 14 所述的装置，其特征在于：所述液体容器含有水；和/或，所述的液体容器为管状；和/或，所述加热器的位置为靠近或内嵌于所述反应器。