

## 分离提取技术

## 高纯试剂环己烷的提纯方法

田洪旭, 曲健, 倪余文\*, 陈吉平

(中国科学院 大连化学物理研究所 分离分析化学重点实验室, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 环己烷作为一种重要的有机试剂, 在工业生产、实验室分析等领域有着广泛的应用。利用环己烷的熔点与其杂质差异较大的特点, 通过重结晶-过滤提纯-萃取除醇-干燥脱水等步骤, 获得了纯度为 99.998% 的高纯环己烷, 各项指标优于 T/CRIAC 0072—2022《化学试剂高效液相色谱用试剂环己烷》中相关指标要求。解决了环己烷试剂痕量杂质除去难度大、成本高等问题。降低了环己烷的提纯成本, 减少了环境污染。所获得的高纯试剂环己烷在光谱分析、痕量污染物分析、化工合成等领域有着广泛的应用前景。

**关键词:** 高纯试剂; 环己烷; 重结晶; 提纯; 乙醇

**中图分类号:** O65      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0258-3283(2023)10-0083-05

**DOI:** 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0423

**Purification Methods of High-purity Reagent Cyclohexane** TIAN Hong-xu, QU Jian, NI Yu-wen\*, CHEN Ji-ping (CAS Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract:** As an important organic reagent, cyclohexane has been widely used in industrial production and laboratory analysis. In this work, a recrystallization-filtration purification-extraction alcohol removal-drying and dehydration method was adopted to obtain 99.998% cyclohexane based on the distinct melting points between cyclohexane and other impurities. The indicators are better than the relevant requirements in T/CRIAC 0072—2022 “Chemical reagent cyclohexane for high-performance liquid chromatography”. It solves the problems of difficulty and high cost of removing trace impurities of cyclohexane reagent. It reduces the purification cost of cyclohexane and reduces environmental pollution. The obtained high-purity cyclohexane has broad application prospects in spectral analysis, trace contaminant analysis, chemical synthesis, and other fields.

**Key words:** high purity solvent; cyclohexane; recrystallization; purification; alcohol

随着现代科技的持续进步, 各领域对高纯度化学试剂的需求越来越高。全球范围内, 化学试剂正朝着高纯度和超高纯度的方向发展。高纯试剂产品更新迭代快, 研发成本高, 研发难度大, 产品附加值和价格高, 用量相对较少<sup>[1]</sup>。近年来, 国内市场需求增长较快的高纯试剂、生化试剂等缺口较大。目前, 大部分高纯度试剂仍需依赖进口<sup>[2-5]</sup>。

多年来国内外在研究和开发无毒或低毒的中性试剂上投入了大量资源。以环己烷为例, 它是一种重要的有机试剂和化工原料, 在工业生产、有机合成、实验室分析等领域有广泛应用。目前, 环己烷的工业生产主要通过石油馏分分离和苯加氢反应生成, 但这两种方法都会产生较多的杂质<sup>[6-9]</sup>。这些杂质主要包括正己烷、己烷异构体、甲基环戊烷、苯、甲苯等物质。这些物质与环己烷沸点接近, 尤其苯和环己烷沸点相近(一个大气

压下  $\Delta T_b = 0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、分子体积近似相等、易形成二元共沸物, 通过常规精馏提高环己烷纯度, 成本和损耗极大<sup>[6]</sup>。

本文利用环己烷和共存杂质理化性质的差异, 探讨一种通过重结晶技术提高环己烷纯度的方法, 最终实现 99.998% 的纯度。这种高纯度环己烷在化学分析与精密仪器分析的通用溶剂、电子工业的清洗剂、天然药物提取溶剂等场景下, 具有广泛的应用前景<sup>[10-12]</sup>。

收稿日期: 2023-06-19; 网络首发日期: 2023-07-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1804702)。

作者简介: 田洪旭(1983-), 男, 辽宁大连人, 学士, 工程师, 主要研究方向为环境检测分析。

通讯作者: 倪余文, E-mail: yuwenni@dicp.ac.cn。

引用本文: 田洪旭, 曲健, 倪余文, 等. 高纯试剂环己烷的提纯方法[J]. 化学试剂, 2023, 45(10): 83-87。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

A90 型气相色谱仪(上海仪盟电子科技有限公司);AEG-120 型天平(日本 SHIMADZU 公司);UV5 型紫外分光光度计(瑞士 Mettler-Toledo 公司);Nicolet iS5 型红外分光光度计(美国 Thermo 公司)。

环己烷、二氯甲烷、四氢呋喃、甲醇(分析纯,广东光华科技股份有限公司);乙醇、乙醚、丙酮(分析纯,北京化工厂有限责任公司);无水硫酸钠(分析纯,天津大茂化学试剂厂);弗罗里硅土(60~100 目,北京百灵威科技有限公司);硅胶(60~100  $\mu\text{m}$ ,日本富士株式会社)。

### 1.2 气相色谱条件

气相色谱柱:UF-5(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ,中国科学院大连化学物理研究所现代分析中心);

载气:高纯氮气;流速:1.0 mL/min(恒流模式);

进样口温度:240  $^{\circ}\text{C}$ ;分流进样:分流比 30:1;进样量:1.0  $\mu\text{L}$ ;

程序升温条件:初始温度 40  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min,以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 100  $^{\circ}\text{C}$ ;

FID 检测器,检测器温度 240  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3 理化性质

根据相关文献以及通过 GC-MS 分析,环己烷及其主要杂质有正戊烷、正己烷、甲基环戊烷、苯、正庚烷等,这些物质的理化性质见表 1。

表 1 不同溶剂的理化性质表

Tab.1 Physicochemical properties of different solvents

| 物质    | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 沸点/ $^{\circ}\text{C}$ | 极性指数 <sup>[13]</sup> |
|-------|------------------------|------------------------|----------------------|
| 正戊烷   | -129.8                 | 36.1                   | 0                    |
| 正己烷   | -95.6                  | 68.7                   | 0.06                 |
| 环己烷   | 6.5                    | 80.7                   | 0.10                 |
| 甲基环戊烷 | -142.5                 | 71.8                   | 0.20                 |
| 正庚烷   | -90.5                  | 98.5                   | 0.20                 |
| 乙醚    | -116.2                 | 34.5                   | 2.90                 |
| 苯     | 5.5                    | 80.1                   | 3.00                 |
| 二氯甲烷  | -97.0                  | 39.8                   | 3.40                 |
| 四氢呋喃  | -108.5                 | 66.0                   | 4.20                 |
| 乙醇    | -114.0                 | 78.0                   | 4.30                 |
| 丙酮    | -94.9                  | 56.5                   | 5.40                 |
| 乙醇    | -114.1                 | 78.3                   | 6.20                 |

由表 1 可知,苯的熔点和沸点与环己烷接近,

但分子极性高于环己烷,因此苯更易溶于极性溶剂中。相反正己烷、甲基环戊烷等物质的极性与环己烷相似,但熔点与环己烷差异较大。这表明相同极性的分子中,分子间作用力的大小会影响熔点的大小<sup>[14]</sup>。因此通过重结晶方法,可以从表 1 中的杂质中分离出环己烷,获得纯度更高的环己烷。

重结晶是物质溶于溶剂或熔融后,又重新从溶液或熔融体中结晶的过程。重结晶可以使不纯净的物质获得纯化,或使混合在一起的物质彼此分离。利用重结晶可提纯固体物质。重结晶是通过物质在溶剂中不同温度溶解度不同的性质,将物质溶于溶剂后,通过降温将目标物析出,因此需要选取与环己烷极性相差较大并且熔沸点有差别的物质作为重结晶溶剂<sup>[15]</sup>。环己烷是非极性物质,需要选取极性溶剂作为环己烷的重结晶溶剂。可选择的常用溶剂理化性质见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环己烷的重结晶实验

为了选择合适的环己烷重结晶溶剂,考察了环己烷在甲醇、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、丙酮等溶剂中,在不同温度环境下的溶解度情况,相关实验现象见表 2。结果表明,环己烷的醇溶液溶解度随温度变化较大,在低温的环境下能够形成环己烷晶体。而实验中环己烷的其它溶液在低温环境下,环己烷的溶解度仍然很大,无法稳定形成环己烷晶体,不适合作为环己烷的重结晶溶剂。因此本实验确定甲醇和乙醇作为重结晶溶剂。

表 2 环己烷在不同溶剂中的重结晶情况

Tab.2 Recrystallization of cyclohexane in different solvents

| 溶剂   | 25 $^{\circ}\text{C}$ | 0 $^{\circ}\text{C}$ | -18 $^{\circ}\text{C}$ |
|------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| 甲醇   | 混溶                    | 结晶                   | 结晶                     |
| 乙醇   | 混溶                    | 无结晶                  | 结晶                     |
| 乙醚   | 混溶                    | 无结晶                  | 无结晶                    |
| 四氢呋喃 | 混溶                    | 无结晶                  | 无结晶                    |
| 二氯甲烷 | 混溶                    | 无结晶                  | 无结晶                    |
| 丙酮   | 混溶                    | 无结晶                  | 无结晶                    |

### 2.2 环己烷-醇溶液的重结晶实验

由于物质在溶剂中的溶解度随温度降低而减小,因此重结晶的温度是重要的实验参数<sup>[16]</sup>。考察了环己烷在不同浓度甲醇或乙醇溶液中,不同温度环境下的溶解度情况,结果见表 3。结果表明环己烷浓度较低时,需要较低温度才能够析出,

形成结晶。当醇溶液中的环己烷含量为 30%时,在常温环境下即能完全溶解,且结晶温度较高,有利于重结晶实验的进行。继续提高环己烷浓度后,环己烷不再能够更好地溶于醇溶液中。因此将实验条件定为 30%的环己烷-醇溶液。

表 3 环己烷-醇溶液的重结晶情况

| Tab.3 Recrystallization of cyclohexane-alcohol solution |      |     |       |
|---------------------------------------------------------|------|-----|-------|
| 溶剂                                                      | 25 ℃ | 0 ℃ | -18 ℃ |
| 40% 环己烷-甲醇溶液                                            | 加热溶解 | 结晶  | 结晶    |
| 30% 环己烷-甲醇溶液                                            | 混溶   | 结晶  | 结晶    |
| 20% 环己烷-甲醇溶液                                            | 混溶   | 结晶  | 结晶    |
| 10% 环己烷-甲醇溶液                                            | 混溶   | 无结晶 | 结晶    |
| 40% 环己烷-乙醇溶液                                            | 混溶   | 无结晶 | 结晶    |
| 30% 环己烷-乙醇溶液                                            | 混溶   | 无结晶 | 结晶    |
| 20% 环己烷-乙醇溶液                                            | 混溶   | 无结晶 | 结晶    |
| 10% 环己烷-乙醇溶液                                            | 混溶   | 无结晶 | 无结晶   |

2.3 环己烷 0 ℃ 的重结晶实验

考察了 30%的环己烷-甲醇溶液在 0 ℃时重结晶的效果,以及重复利用甲醇溶液,环己烷纯度变化。结果见表 4。通过气相色谱仪分析,测定环己烷含量和过滤后溶液中残余环己烷的含量。重结晶后杂质明显降低,结果见图 1。

表 4 0 ℃ 重结晶环己烷的含量

| Tab.4 Content of recrystallized cyclohexane at 0 ℃ |          |
|----------------------------------------------------|----------|
| 实验方法                                               | 环己烷纯度/%  |
| 原始环己烷含量                                            | 99.926 9 |
| 重结晶后环己烷含量                                          | 99.964 8 |
| 第 1 次补加环己烷后含量                                      | 99.960 7 |
| 第 2 次补加环己烷后含量                                      | 99.956 3 |

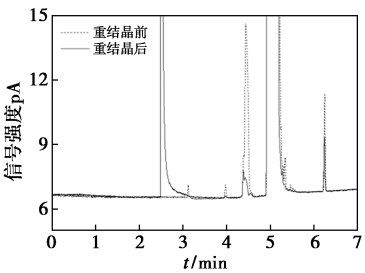


图 1 环己烷重结晶前后气相色谱谱图  
Fig.1 Chromatograms of primitive and recrystallized cyclohexane

将 30%的环己烷-甲醇溶液略微加热至环己烷完全溶解,冷却至 0 ℃,搅拌 30 min 至环己烷结晶析出。将环己烷晶体滤出,之后在溶液中补加环己烷,保持溶液的浓度为 30%的环己烷-甲醇溶液,重复 3 次。由表 4 可知,通过重结晶实验,

环己烷的纯度有所提高,但随着甲醇循环利用的次数增加,环己烷的纯度逐步降低。通过气相色谱的分析发现,其中的主要杂质甲基环戊烷未被重结晶过程去除。观察实验现象,随着温度的降低,环己烷在甲醇中的溶解度迅速下降,温度高于环己烷凝固点时,环己烷已经以液体形式析出,出现液液分层的现象。相比于甲醇,甲基环戊烷与环己烷极性更近,其在环己烷中的溶解性要优于在甲醇中的溶解性,导致其不能溶解于甲醇中。因此当环己烷以液体状态析出时,并不能形成重结晶的效果,而是呈现液液萃取并按比例分配的效果。因此为防止环己烷在凝固点之上以液体形式析出,需要进一步降低重结晶的温度。

2.4 环己烷-70 ℃ 重结晶实验

继续降低实验温度,考察 30%的环己烷-甲醇溶液在-70 ℃时重结晶的效果,以及重复利用醇溶液,环己烷纯度变化。结果见表 5。

表 5 -70 ℃ 重结晶环己烷的含量

| Tab.5 Content of recrystallized cyclohexane at -70 ℃ |          |          |
|------------------------------------------------------|----------|----------|
| 实验方法                                                 | 环己烷纯度/%  |          |
|                                                      | 环己烷-甲醇溶液 | 环己烷-乙醇溶液 |
| 重复利用 1 次                                             | 99.996 5 | 99.996 8 |
| 重复利用 2 次                                             | 99.994 5 | 99.996 5 |
| 重复利用 3 次                                             | 99.990 0 | 99.995 3 |

结果表明,在-70 ℃的实验条件下,获得的环己烷纯度更高。此外由于环己烷在乙醇中的溶解度更高,有助于分离其中的低熔点杂质,降低环己烷与杂质共同结晶的可能性。因此重结晶的效果更好,杂质含量更低。同时相较于甲醇,乙醇更加经济实惠,对人体的危害也更小,更适合作为大规模生产高纯环己烷所使用的重结晶溶剂。因此本实验选择乙醇作为重结晶溶剂。

2.5 环己烷中残留溶剂的去除

在重结晶的过程中,有一部分的甲醇/乙醇溶剂会包裹在环己烷晶体中,同时析出。甲醇和乙醇的水溶性都比较好,可以通过液液萃取去除。液液萃取重复 3 次,用气相色谱分析测定残余的

表 6 液液萃取后溶剂含量

| Tab.6 Solvent content after LLE |         |          |
|---------------------------------|---------|----------|
| 实验方法                            | 甲醇含量/%  | 乙醇含量/%   |
| 未萃取                             | 2.15    | 2.76     |
| 萃取 1 次后                         | 0.017   | 0.039    |
| 萃取 2 次后                         | 0.006 4 | 0.001 89 |
| 萃取 3 次后                         | 未检出     | 未检出      |

溶剂含量。结果见表 6。结果表明,经过 3 次萃取后,环己烷中的醇含量已低于仪器的检出限。

## 2.6 最终实验条件

经过对实验方法的优化,建立的环己烷的提纯方法如下:

取工业纯环己烷,以无水乙醇作为重结晶溶剂,配制成 30% 的环己烷-乙醇溶液,降温至  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,冷冻结晶 3 h,重复两次,对环己烷进行初步提纯;取 500 mL 提纯后的环己烷,加入 100 mL 去离子水,萃取振摇 3 min,静置分层,弃去水层。重复 4 次;得到的环己烷中加入过量无水硫酸钠,去除残余水分,最终获得高纯试剂环己烷。

所获得的环己烷技术指标,与标准限值对比<sup>[17]</sup>,结果见表 7。由表可知,经过本方法获得的环己烷,纯度可达 99.998 3%,其他相关指标也完全优于标准要求。

表 7 环己烷技术指标对比

Tab.7 Comparison of technical indexes of cyclohexane

|            | 原料       | 成品       | 标准限值 <sup>[17]</sup> |
|------------|----------|----------|----------------------|
| 含量/%       | 99.969 8 | 99.998 3 | $\geq 99.900$        |
| 蒸发残渣/%     | 0.000 5  | 0.000 3  | $\leq 0.001$         |
| 水分/%       | 0.018 0  | 0.003 0  | $\leq 0.010$         |
| 苯/%        | 0.003 5  | 0.000 9  | $\leq 0.005$         |
| 环己烯/%      | 0.018 5  | 0.000 8  | $\leq 0.002$         |
| 吸光度/<br>nm | 210      | 3.236    | 0.771                |
|            | 220      | 2.781    | 0.338                |
|            | 230      | 0.285    | 0.056                |
|            | 240      | 0.234    | -0.020               |
|            | 250      | 0.170    | -0.045               |
|            | 260      | 0.098    | -0.056               |
|            | 400      | -0.065   | -0.064               |
|            |          |          | $\leq 0.01$          |

## 2.7 高纯环己烷含量的测定

对获得高纯试剂环己烷进行仪器检测以及使用红外谱图对产物结构进行表征分析,所获得的相关谱图如下,图 2~图 4 分别为环己烷气相色谱图、紫外谱图及红外谱图。

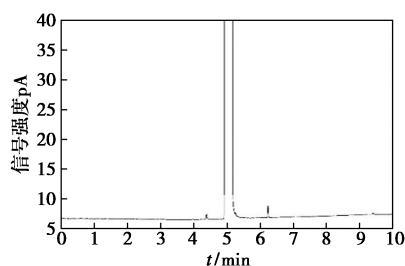


图 2 环己烷气相色谱谱图

Fig.2 Chromatogram of cyclohexane

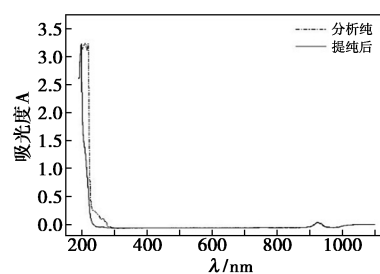


图 3 环己烷紫外谱图

Fig.3 UV Spectrogram of cyclohexane

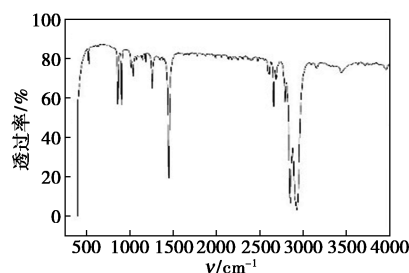


图 4 环己烷红外谱图

Fig.4 IR spectrogram of cyclohexane

## 3 工业化路线设计

通过上述实验,可以将环己烷的纯化分为降温结晶,过滤提纯,萃取除醇,干燥脱水 4 个单元过程,操作流程见图 5,由图可知,工业过程中重结晶过程使用的乙醇,过滤过程使用的水都可以重复利用,本实验中进行了 3 次循环,但在实际应用中循环次数可根据环己烷纯度指标需要而定。从工业化角度上来说,这样做大大降低了制

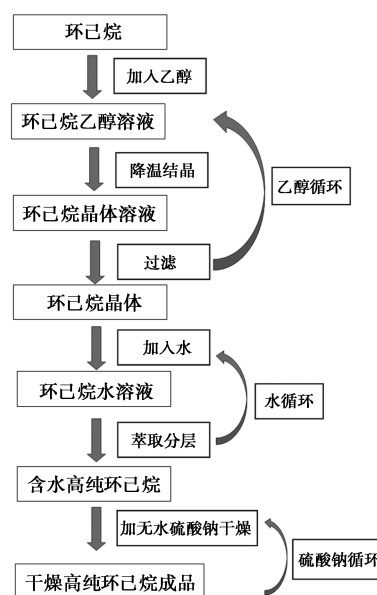


图 5 环己烷提纯流程图

Fig.5 Flow chart of cyclohexane purification

备的成本,并且减少了废液的排放,废液中理论上只有水和乙醇,不含其它有害物质。并且,多次循环后的乙醇也可以通过精馏,回收利用,做到工业零排放。

#### 4 结论

本文通过对不同重结晶溶剂和重结晶温度的筛选,结合工业化生产的可行性,最终选取乙醇为重结晶溶剂,配制成 30% 的环己烷-乙醇溶液,降温至  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,进行重结晶,重结晶后,将原分析纯 99.8% 的环己烷含量提高到 99.99% 以上,该高纯环己烷在光谱分析,痕量污染物溶剂,化工合成等很多领域都有广泛的应用前景。并且和苯、二氯甲烷等有机溶剂相比,其毒性更小,作为替代溶剂也有着广泛的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 詹家荣.我国超净高纯化学试剂产业的基本状况[J].化学试剂,2010,32(10):955-960.
- [2] 王刚.浅谈化学试剂产业的创新发展之路[J].化学试剂,2023,45(1):33-36.
- [3] 吴佳佳,全灿,李红梅,等.高纯溶剂制备纯化及标准化研究[J].化学试剂,2016,38(12):1 214-1 218.
- [4] 张庆合,全灿,李红梅,等.科研用高纯有机试剂核心单元物质及共性关键技术的研究[J].化学试剂,2014,36(8):673-677;712.
- [5] 刘范嘉.工业甲醇纯化生产高纯甲醇的研究[D].天津:天津大学,2006.
- [6] 柳士开.苯-环己烷体系 LTTMs 萃取剂筛选和相平衡研究[D].北京:中国石油大学,2018.
- [7] 王秋圆.萃取精馏分离苯-环己烷共沸体系的模拟与控制研究[D].北京:中国石油大学,2014.
- [8] 李静.低共熔溶剂在苯和环己烷萃取精馏中的应用[D].北京:中国科学院大学,2018.
- [9] MUKHERJEE S, SENSARMA D, QAZIINI O T, Advances in adsorptive separation of benzene and cyclohexane by metal-organic framework adsorbents[J].*Coordin. Chem. Rev.*, 2021, (437):213 852.
- [10] 达力,蒋超.一种环己烷提纯工艺:CN112 939 720[P].2021-06-11.
- [11] 宋金链,张玉芝.一种色谱纯有机溶剂环己烷的纯化方法:CN102 040 455[P].2011-05-04.
- [12] 范文林,张群星.高纯有机溶剂环己烷的提纯方法:CN105 085 149[P].2018-01-16.
- [13] 王俊德,商振华,郁蕴璐,等.高效液相色谱[M].北京:中国石化出版社,1992.
- [14] 张进.DMF+KSCN 萃取分离苯和环己烷及液液平衡研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2010.
- [15] 李冬冬,曾德文,周红艳,等. $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  体系相图计算及其在氯化镁重结晶提纯中的应用[J].盐湖研究,2013,21(1):32-37.
- [16] 孟娇然,段嫚雷,夏娃,等.重结晶法提纯制备尿素方法研究[J].化学试剂,2020,42(2):203-206.
- [17] 中国化学试剂工业协会.化学试剂高效液相色谱用试剂环己烷:T/CRIAC 0072-2022[S].北京:中国标准出版社,2022.