

## 聚焦

本刊从本期起开办“聚焦”栏目, 特请编委会主任王夔院士撰写了栏目寄语, 希望广大作者、读者给予更多关注。

**栏目寄语:** 今天的试剂研究和开发面临几方面的机遇。一是试剂类型从几种发展到多种类型, 试剂体系从简单到复杂; 二是试剂的形式从原来的纯化学品发展到包括诸如纳米材料、生物分子探针、细胞和组织培养基等等; 三是试剂的系列化, 培育和发展专供特定需要的试剂系列, 能囊括某方面所有需要的企业将成为今后试剂业高竞争力的源泉。四是研究成果转化成产品快, 一篇关于试剂的研究成果刚刚发表, 就能够成为商品出售; 五是质量控制要求越来越高, 而且要求质量稳定。在创新成为科技界的第一要素的时候, 这都是科技创新的必需。一个新的试剂支持一个新的方法, 掌握一个新方法是创造和创新的基础。所以, 要充分认识试剂生产是一个更新和扩展特别快的工业。因此我们需要紧密跟踪实际需要和未来的发展, 时刻注意新的研究成果, 根据不断变化的需要, 尽快推出新的、适合不同需要的、质量稳定的试剂。我们需要以不断进取, 不断求新的头脑去思考如何跟上科学和技术发展的步伐, 甚至于走在科学研究的前面, 事先准备好科研创新的“粮草”。我们都在思考如何解决这些问题发展试剂生产的途径, 但是需要更多的人参与讨论。为此, 本刊开辟一个新的栏目。为大家提供一个从不同角度发表意见的平台。希望大家利用这个平台, 发表你们的看法, 参与有关问题的讨论。

——王夔

## 科研用高纯乙醇、乙酸乙酯、正己烷试剂标准规范 及其纯化工艺研究进展

全灿<sup>1</sup>, 鄢雄伟<sup>2</sup>, 金君素<sup>2</sup>, 戴新华<sup>1</sup>, 黄挺<sup>1</sup>, 李红梅<sup>1</sup>

(1. 中国计量科学研究院 化学计量与分析科学研究所, 北京 100013; 2 北京化工大学, 北京 100029)

**摘要:** 随着科学研究的进步, 检测仪器和技术的提高, 传统规格试剂已经不能满足要求, 为适应不同领域科研需要, 陆续出现了光谱纯、色谱纯、农药残留级等不同规格的高纯有机溶剂。高纯有机溶剂具有极高的纯度、低紫外吸收、低酸碱度、低水分和低蒸发残渣的特点。常见的科研用高纯有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯和正己烷等。国外高纯有机溶剂主要有光谱级、色谱级和农残级等, 目前国产高纯有机溶剂质量不够稳定, 且农残级试剂在国内基本为空白, 导致绝大部分科研实验室采用进口试剂, 既耗费大量科研经费, 又在一定程度上限制了国内科研的步伐, 实现高纯有机溶剂的自主研发与产业化非常必要且迫切。作为“十一五”国家科技支撑计划项目《重要科研用试剂核心中间体研发与产业化应用示范(2009BAK61B02)》课题承担单位, 根据课题运行中的文献调研, 介绍了包括乙醇、乙酸乙酯及正己烷 3 种主要高纯有机溶剂的纯化工艺及其标准规范制定研究进展。

**关键词:** 高纯有机溶剂; 标准规范; 纯化; 乙醇; 乙酸乙酯; 正己烷

**中图分类号:** TQ421 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2011)05-0385-08

有机溶剂在有机、无机及生化合成、样品制备、仪器测试、试剂配制等众多领域具有不可替代的作用, 也是许多科研试剂配制的基础试剂。随着科学研究的进步, 检测仪器和技术的提高, 传统规格试剂已经不能满足要求, 为适应不同领域科研需要, 陆续出现了光谱纯、色谱纯、农药残留级等不同规格的高纯有机溶剂。目前, 有机溶剂的国家标准按照传统, 分为工业级溶剂、化学纯溶剂、分析纯溶剂、优级纯溶剂, 还没有高纯有机溶

剂这一分类。一般来讲, 高纯有机溶剂杂质含量极低, 它不仅指试剂具有极高的纯度, 它还是低紫外吸收、低杂质、低酸碱度、低水分和低蒸发残渣

收稿日期: 2011-02-25

基金项目: 国家科技支撑计划项目: 重要科研用试剂核心中间体研发与产业化应用示范(2009BAK61B02)。

作者简介: 全灿(1977-), 湖南衡阳人, 博士, 副研究员, 主要从事化学计量方面的研究, E-mail: quancan@nim.ac.cn

的综合体,其产品检测项目一般达到 30~40 项,且大多数项目指标要求达到  $\text{ng/g}$  级<sup>[1]</sup>。

目前国内科研需要的高质量高纯有机溶剂主要依靠国外,既耗费大量科研经费,又在一定程度上限制了国内科研的步伐。国外主要高纯有机溶剂有光谱级、色谱级、农残级和质谱级等。目前色谱级国产试剂质量不够稳定,且农残级试剂在国内基本为空白,导致绝大部分科研实验室只能采用进口试剂。据不完全统计,仅色谱级高纯溶剂我国每年进口数量就在 1 000~1 200 t 之间。实现高纯有机溶剂的自主研发与产业化,许多制约我国科研领域的问题就会迎刃而解,对多个学科、多个领域的整体提高具有非常重要的关联推动作用。

常见的科研用高纯有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯和正己烷等,由于它们的研究进展并不同步,本文将分别对其中的乙醇、乙酸乙酯、正己烷等 3 种应用较为广泛的溶剂的标准规范制定及研究现状进行介绍。

## 1 高纯有机溶剂的应用领域

作为基础性科研试剂,高纯有机试剂不仅是许多主题相关能源、水和矿产资源、环境、农业、制造业、人口与健康、公共安全、生物技术、新材料技术等领域的的前沿技术和基础研究的原料,而且在电子、生化、制药、精密仪器、环境、材料、食品检测等几乎所有领域都有广泛应用,下面就其常用的两个领域作简单叙述。

近些年食品安全问题成为了人们最关心的问题之一,食品安全不仅关系到人类健康和生命安全,而且关系到国际贸易和国民经济的持续发展及社会的稳定,因此食品安全是国际社会和各国政府面临的重大战略。食品安全主要是通过检测食品中重金属、农药残留等有害成分是否超标确定。

农药残留分析一般采用色谱法作为分析方法,由农药残留国家标准<sup>[2]</sup>可知用于农药残留分析的常用有机溶剂包括甲醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷等。一般的有机溶剂已经不能满足农残分析的要求,用于农残分析的有机溶剂不仅要满足较高的纯度和低紫外吸收等常规指标,更重要的是该溶剂浓缩几十到几百倍之后,在农药的色谱检测不产生干扰峰。目前国内用于农残分析的高纯

有机溶剂基本上依赖进口。

近年来,教育科研产业进入了一个快速发展的时期,高纯有机溶剂的使用量也随之大大增加,国内外的高校和科研机构在色谱分析中普遍采用高纯有机溶剂作为高效液相色谱的流动相。反相色谱是高效液相色谱中应用最为广泛的一种分离模式,其中流动相是完成液相色谱样品分离分析最关键的一个因素,高纯甲醇是使用最多的流动相之一<sup>[3]</sup>。一种正在开发应用的高效液相色谱检测方法中,如果以高纯乙腈作为溶剂,检测灵敏度可达到  $\text{ng/g}$  级,同时高纯乙腈也可作为薄层色谱、纸色谱、光谱和极谱分析的有机改性剂和溶剂<sup>[4]</sup>。

## 2 高纯有机溶剂的标准规范制定研究

### 2.1 高纯有机溶剂的分级

化学试剂门类、品种繁多,国际上流通的商品达数万种,国内常用的品种也有近万种,而且每年还在不断地增加。

目前,国内外对化学试剂的分类还没有一个公认的统一方法,各试剂公司根据生产、经营的需要,在品种、分类上各成系统,急需统一和规范。我们按照市场上产品的质量等级把试剂分类为化学纯、分析纯、优级纯、光谱纯、色谱纯、农残级等。目前,高纯试剂特别是农残级试剂基本依赖进口,国外著名的试剂厂商都赋予自己的高纯试剂产品专有的商品名称以代表其高品质,如英国药物公司(B. D. H)的 A ristax 德国默克(Merck)公司的 Suprapur 美国贝克(J. T. Baker)公司的 Ultrex 等。目前,高纯试剂的生产制造商主要分布在欧美的几个先进发达国家,并由几十个世界知名化学公司所垄断,如德国的 E. Merck & Merck-Kanto 公司,美国的 Ashland 公司、Sigma 公司、Mallinckrodt Baker 公司,日本的 Wako 公司等。

### 2.2 标准规范的制定研究

高纯试剂已经不再单纯是纯度的概念,而是高性能、高洁净度、高批次一致性、低紫外吸收、低荧光残留物、低水分等高品质的综合概括。

作为最高质量代表的农残级溶剂,国际上也没有统一的标准规范,知名公司都有自己的质量控制体系。其中,日本比较明确提出了乙醇、乙腈、丙酮、正己烷的农残级溶剂标准,对农残级的指标是:将待测溶剂浓缩 10~1 000 倍,采用 GC-

ECD(气相色谱-电子捕获检测器)检测,待测溶剂在 $\gamma$ -六六六保留时间的一半至 60 min 内,所有杂质的峰高不大于标准溶液 $\gamma$ -六六六( $4 \text{ ng mL}^{-1}$ )峰高的一半<sup>[5]</sup>。美国化学会(ACS)也比较明确的提出了高效液相色谱溶剂的检测标准,主要是在纯度、沸点、密度、蒸发残渣、水分、可滴定酸、紫外吸收等检测指标方面提出了较具体的标准,其他国家未见类似的报道。

中国计量科学研究院在美国和日本制定的标准基础上,调研了市场上各个厂家的产品质量后,根据我国的具体情况,制定了 6 种高纯有机溶剂的主要技术指标,以乙醇为例,见表 1。

表 1 农残色谱级乙醇主要技术指标

Tab 1 Main technique index of pesticide residue grade ethanol

项目	指标
纯度(GC-FID)	$\geq 99.5\%$
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	78.5
密度( $25^{\circ}\text{C}$ )	0.785
折光率	$1.3600 \pm 0.0002$
蒸发残留	$\leq 0.0005\%$
水分	$\leq 0.1\%$
最高杂质峰(GC-ECD)	$\leq 2 \text{ ng/mL}$
	波长( $\text{nm}$ )-吸光度
UV 吸收	$205 \leq 1.0$
	$210 \leq 0.65$
	$220 \leq 0.35$

### 3 国内外制备工艺研究现状

#### 3.1 乙醇

工业生产中粗乙醇的制备主要有两种方法,化学合成法和生物法。化学合成法是指以乙烯和水作为原料,在高温和一定压力及催化剂存在的条件下发生加成反应合成乙醇。生物法是指生物质的发酵反应,一般含有淀粉、糖类和纤维素的生物质都能作为发酵的原料,比如甘蔗、玉米、干薯和植物秸秆等农产品或农林废弃物,其生产工艺主要有酶解法、酸水解法及一步酶工艺法等<sup>[6]</sup>。

工业乙醇中通常含有水、醛醇类杂质和一些低沸点化合物杂质。由于乙醇和水溶液易生成共沸物,用普通精馏只能得到最高质量分数为 95.57% 的乙醇,想要得到更高纯度的乙醇,脱水是非常关键的步骤,下面将对脱水工艺作重点介绍。

#### 3.1.1 水的去除

目前乙醇的脱水工艺主要有化学脱水法、真空膜精馏、共沸精馏、萃取精馏、吸附和扩散精馏等。

##### 3.1.1.1 化学脱水法

化学脱水法的常用物质包括生石灰、氯化钙、碳酸钾等,其中最常用的是生石灰,生石灰能够吸收乙醇溶液中的水分生成氢氧化钙,精馏后,将塔顶产品过滤后能够得到 99.5% 的高纯乙醇,塔底的氢氧化钙可以被重复利用,但此方法能耗高且只能间歇操作,所以在工业上难以得到大规模应用,目前只停留在小试规模研究上。

##### 3.1.1.2 减压精馏

研究表明,在压强低于 11.5 kPa 时,乙醇和水将不形成共沸化合物,这时可以采用常规精馏进行脱水, Izquierdo-Gil 等<sup>[7]</sup>探索了乙醇/水双组分物系的真空膜精馏工艺,他们从溶液本身的性质、膜的材料和孔径、进料温度和回流速率等方面进行了研究,结果表明在忽略粘性力的情况下,建立的努森模型取得了较好的结果,基本能与理论相吻合。

##### 3.1.1.3 共沸精馏

共沸精馏是在常压条件无法制得无水乙醇的情况下,通过向乙醇水溶液中加入夹带剂(如苯、环己烷、戊烷等)进行精馏。李立硕<sup>[8]</sup>利用 C 程序模拟了无水乙醇的共沸精馏过程,采取加苯的共沸精馏工艺,模拟结果需要 18 块理论塔板,且最后得到塔顶乙醇含量  $\geq 99\%$ ,苯残留量  $\leq 50 \text{ mg/kg}$ 。封瑞江等<sup>[9]</sup>研究结果表明,在共沸剂质量配比为  $m(\text{乙醇}):m(\text{苯}) = 7:3$  时,精馏时间 2 h 能使制备的乙醇纯度超过 99.7% (体积分数)。

##### 3.1.1.4 萃取精馏

萃取精馏法是通过向乙醇溶液中加入某种添加剂来改变乙醇和水的相对挥发度,从而使原料的分离变得容易。常用的添加剂包括乙二醇、醋酸钾、氯化钙、氯化钠、氯化铜、四甘醇等。Pinto 等<sup>[10]</sup>利用 ASPEN 及 NRTL 模型模拟了整个过程中,对比了 4 种盐( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KI}$ )的效果,得出了加盐萃取精馏是将生物乙醇提纯为高纯乙醇的最佳方法,且整个过程只需要一个精馏塔,低能耗、无毒,模拟得到的高纯乙醇纯度达 99.7%。

Llano-Restrepo 等<sup>[11]</sup>使用氯化钙作为添加剂,在

NRTL模型的基础上建立了更适合  $\text{CaCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 三元物系的 NRTL-E 模型, 精馏塔的计算采用 Newton-Raphson 方法, 从理论上建立了 MESH 方程, 对实际生产起到了一定的指导作用。Ravagnan 等<sup>[12]</sup>比较了乙二醇和四甘醇分别作为添加剂的效果, 采用残余曲线图 (residue curve maps) 作为分析工具, 得出了在合适的操作条件下四甘醇是非常好的添加剂, 相比于乙二醇虽然消耗了更多的能耗, 但是无毒。

### 3.1.1.5 分子筛吸附

分子筛吸附法具有产品质量高、脱水能力强的特点, 制得的无水乙醇浓度最高能达到 99.995%, 且能耗低、无毒、操作简便。李浩<sup>[13]</sup>研究了水在 3A 分子筛上的吸附等温曲线的模型, 对吸附过程、脱附过程的工艺条件, 以及整个工艺流程进行了探讨, 为实际设计和生产过程提供理论依据和指导。

### 3.1.2 联合工艺去杂

乙醇的脱水工艺是制备高纯乙醇的关键技术, 但是要获得高纯乙醇, 必须有一套完整的制备工艺来同时脱除醛醇类和水及其他低沸点杂质。Vander Griend 等<sup>[14]</sup>发明了一种制备燃料乙醇的工艺, 整个装置主要由发酵塔、精馏塔和脱水塔组成。工艺的第一步先往发酵塔中投入已经碾碎的玉米悬浮液, 通过发酵得到含有乙醇的啤酒花, 然后啤酒花打入精馏塔中精馏, 精馏得到的塔顶产品再通过装有分子筛的脱水塔脱水, 可以得到纯度为 95% 的燃料乙醇, 此工艺能耗低且操作周期短。Van Leeuwen 等<sup>[15]</sup>提出了制备用于人类食用和药用的高纯乙醇的工艺, 相比于制备燃料乙醇, 他们做了如下改进, 发酵原料除了常用的玉米之外, 尝试用蔗糖来发酵获得粗乙醇, 然后将精馏后的产品先经过一个装有臭氧的塔, 把醛醇类有机杂质氧化, 然后再经过装有颗粒状活性炭的吸附塔除去水分, 最后得到的高纯乙醇可以达到药用级。杨振华<sup>[16]</sup>提出了一种药用无水乙醇的制备方法, 主要步骤为: 1) 以 95% 的乙醇作为原料放入反应罐中, 加入氧化剂 (高锰酸盐、二氧化锰等); 2) 然后在 25~55 °C 温度中保温 1 h 蒸汽加热回流若干小时, 然后蒸馏上述液体, 在反应罐上方设置一个装有氯化钙的布袋, 收集 78.5 °C 的馏分, 即得到药用无水乙醇, 操作简便, 收率可达 80% 以上。宋金链等<sup>[17]</sup>发明了一种农残级色

乙醇的制备方法, 步骤是: 用氧化剂氧化除醛、吸附剂吸附除苯、干燥剂除水, 按设定工艺条件精馏获得合格产品。本发明以含量为 99.5% 的乙醇为原料, 经过氧化、吸附、干燥以及精馏后获得纯度 > 99.9% 的农残级色谱乙醇, 产品收率 > 95%, 其中各项技术指标能达到农残级色谱乙醇的要求。

### 3.2 乙酸乙酯

工业上乙酸乙酯的生产方法主要有乙酸酯化法、乙醛缩合法、乙醇脱氢法、乙酸/乙烯加成法等 4 种方法。乙酸酯化法是以乙醇和乙酸为原料, 在催化剂的作用下直接酯化合成乙酸乙酯; 乙醛缩合法是以乙醛为原料, 催化剂乙醇铝存在的条件下, 两分子乙醛缩合成乙酸乙酯; 乙醇脱氢法是以乙醇为原料, 采用合适的催化剂将乙醇脱氢得到乙醛, 然后乙醛与乙醇反应得到乙酸乙酯; 乙酸/乙烯加成法是以乙烯和乙酸为原料, 其中乙烯先通过酸催化剂水合生成乙醇, 然后乙醇与乙烯酯化生成乙酸乙酯<sup>[18]</sup>。上述几种方法中, 传统的酯化反应经过技术改革, 仍具有较强的生命力, 也是目前大多数企业采用的生产方法; 乙醛缩合法虽然取得了较好的研究成果, 但是原料乙醛在国内的价格较高, 在经济上无法与其他方法竞争; 乙醇脱氢法所用原料单一且价格便宜, 将是未来乙酸乙酯合成的发展方向; 乙酸/乙烯加成法技术先进、环境友好, 和乙醇脱氢法一样, 也是未来新建装置的主流方向<sup>[19]</sup>。

采用传统酯化反应得到的粗乙酸乙酯含有不同种类的杂质, 主要包括乙醇、乙酸和醛类。

#### 3.2.1 常规精馏

张丽华<sup>[20]</sup>在实验室采用填料塔常压精馏和减压精馏都得到了纯度 99.95% 高纯乙酸乙酯, 她选取  $\theta$  网环填料, 通过控制加热釜电压、真空度、塔釜温度、塔顶温度、回流比和冷却水流量得到了合适的精馏条件, 结果表明常压精馏操作稳定、但加热电压高且精馏速度慢, 减压精馏无常压稳定, 真空度经常波动。

#### 3.2.2 萃取精馏

由于乙醇、水、乙酸乙酯相互之间都可以形成共沸物, 所以在工业生产中单纯的使用常规精馏很难得到高纯度的乙酸乙酯, 于是人们开始研究通过萃取或萃取精馏过程得到高纯乙酸乙酯。Zhang 等<sup>[21]</sup>研究了乙酸乙酯溶液中乙醇的分离,

他们以亲水性的离子液体 1-烷基-3-甲基咪唑氯化物或溴化物、1-丙烷基-3-甲基咪唑氯化物或溴化物为萃取剂, 研究表明后者能够有效的分离乙酸乙酯溶液中的乙醇, 其中氯化物的效果要更好一些, 经过两次萃取之后乙酸乙酯的纯度可以达到 99.27%。职慧珍等<sup>[22]</sup>总结了萃取精馏的发展概况, 指出了运用水作为萃取剂虽然能得到 99% 的乙酸乙酯, 但工艺较复杂, 能耗较大; 采用加盐萃取精馏也能得到 99.5% 的乙酸乙酯, 但盐溶液腐蚀性太强, 给生产带来不便, 基于这些问题他们提出了复合萃取精馏工艺, 采用多元醇构成的混合萃取剂, 克服了目前萃取工艺带来的弊端, 一次性的得到 99% 以上的乙酸乙酯。

### 3.2.3 反应精馏

由于传统的酯化反应属于可逆反应, 反应精馏既可加快反应速率, 又可省去单独分离的过程, 不仅提高了反应热的利用率, 而且大大的节约了设备的投资, 国内外在这方面都有文献报道。廖安平<sup>[23]</sup>在直径 30 mm 的催化反应精馏塔中进行合成乙酸乙酯的研究, 考察了酸醇比、进料流量、回流比、进料位置等因素对过程的影响, 得出了在最优条件下, 塔顶可获得酯含量 > 94% 的产品, 单程转化率也可达 96.33%。Keniga 等<sup>[24]</sup>研究了乙酸乙酯的反应精馏工艺, 他们利用化工模拟软件 DESGER 来模拟整个过程的质量与热量传递, 建立了关于温度和馏分摩尔分率等的理论模型, 然后通过实验来验证模型, 他们选取包含有 80 块泡罩塔板、冷凝器和再沸器的精馏塔, 最后发现理论模型和实验获得的数据能够很好的吻合。张丽琴等<sup>[25]</sup>以实际生产数据为基础, 运用化工稳态模拟计算软件 ASPEN PLUS 对现有工艺进行模拟并改进, 模拟研究结果表明, 乙酸乙酯的带循环反应精馏新工艺是可行的, 在相同的进料条件下, 相比于现有生产工艺, 新工艺提高生产能力达两成。田晖等<sup>[26]</sup>在传统酯化反应的基础上, 选择以强酸性阳离子交换树脂为催化剂, 采用捆扎包方式装填催化剂, 并考察了催化剂布包材料、乙醇进料位置、空速、回流比、进料酸醇物质的量之比对乙醇转化率和塔顶产品中乙酸乙酯含量的影响, 最后得到在最佳工艺条件下塔顶的乙酸乙酯的含量可以达 95.44%。Lai 等<sup>[27]</sup>研究了高纯乙酸乙酯的反应精馏中试工艺, 他们以工业级的乙醇和乙酸作为反应物, 建立了一套包含有冷凝器、

再沸器、玻璃瓶和两个塔的装置, 两个塔分别是反应精馏塔和提馏塔, 初始进料和操作条件是他们的研究重点, 他们选取了 6 种不同的初始进料条件, 结果显示初始进料条件对产品影响很大, 在合适的初始进料和操作条件下, 中试装置可以得到纯度为 99.5% 的高纯乙酸乙酯。

### 3.2.4 吸附精馏

宋金链等<sup>[28]</sup>发明了一种农残级色谱乙酸乙酯的制备方法, 他们利用乙酸乙酯与其中杂质性质上的差别, 采用吸附后干燥、精馏的生产方法, 将乙酸乙酯与其中某些杂质分离, 提纯后可达到农残级色谱乙酸乙酯指标, 精馏时间少, 色谱纯产率达到 93% ~ 95%, 其中农残级色谱产品达 75% ~ 85%, 可形成农残级色谱乙酸乙酯的规模生产。

## 3.3 正己烷

和上述物质不同, 正己烷属于烷烃类化合物, 它基本上不能通过合成反应得到粗己烷, 正己烷主要是由原油裂解及分馏获得, 在直馏或抽余油中用精馏方法或者铂重整抽余油加氢浓缩的双塔分离获得粗正己烷<sup>[29]</sup>。

目前正己烷的纯化方法主要包括常规精馏、加氢精馏、萃取精馏、吸附分离、膜分离等。

### 3.3.1 常规精馏

正己烷原料中, 含有与正己烷沸点 (68.7 °C) 非常相近的组分, 如 2-甲基戊烷 (60.3 °C)、3-甲基戊烷 (63.3 °C)、甲基环戊烷 (71.8 °C), 因此分离难度很大。一般来说, 精馏塔主要分板式塔和填料塔, 早期人们采用浮阀塔板进行分离, 但是塔高过重, 装置笨重, 要达到理想的分离效果, 所需塔板数过多, 且生产效率不高, 难以在企业中广泛推广。后来开始考虑用填料代替塔板并取得了成功, 塔高大大降低。吴锦元等<sup>[30]</sup>用高效波纹填料对正己烷分离取得了不错的效果, 具有重要的工业价值, 他们采用正己烷只占 30.74% 的原料油作为原料, 制得的产品中正己烷含量一般能够达到 70% 以上。

### 3.3.2 加氢精馏

加氢精馏能有效地使原料油中的硫、氮、氧等非烃化合物氢解, 使烯烃、芳烃选择加氢饱和, 并能脱除金属和沥青质等杂质, 具有处理原料范围广、液体收率高、产品质量好等优点。其中最常见的是工业正己烷的脱硫精制和脱苯精制。徐东

梅等<sup>[31]</sup>从天然气处理厂现有处理装置出发,选用南化集团研究院开发的加氢精制脱除芳烃的技术对原有部分生产装置及相关工艺进行合理、有效的改进和完善,将工业正己烷精制成高纯度药用级正己烷。吉化研究院建立的“两次加氢精制”工艺技术属国内首创。产品质量经聚合试验、吉林进出口商品检验局橡塑认可实验室检测证明,各项技术指标均达到或超过日本三井石化产品的水平。

### 3.3.3 萃取精馏

萃取精馏兼有精馏和萃取的优点,加入的溶剂无论与物系是否形成均相,只要能改变组分间的相对挥发度,且不与物系形成新的恒沸物,就可以达到良好的分离效果。林军等<sup>[32]</sup>提出了一种正己烷和甲基环戊烷的萃取分离方法,将原料工业正己烷与萃取精馏的溶剂邻苯二甲酸二甲酯以一定配比加入萃取精馏塔;分离后,塔顶为高纯度正己烷,塔釜为溶剂邻苯二甲酸二甲酯+甲基环戊烷;塔釜物料送入溶剂再生塔进行蒸馏操作,塔顶采出物为甲基环戊烷;塔顶采出物的甲基环戊烷进一步精制获取高纯度甲基环戊烷;塔釜溶剂邻苯二甲酸二甲酯送回萃取精馏塔循环使用。此发明专利可回收原料中的甲基环戊烷,回收率在90%以上,并可得到纯度>98%的高纯度正己烷产品,萃取精馏的夹带剂邻苯二甲酸二甲酯得以循环使用,该工艺下一步是要在中试上取得成功,从而能尽早的工业化生产。相比于固体盐、液体溶剂,离子液体是最好的夹带剂,它兼有固体盐和液体溶剂的优点,因此研究用离子液体作为夹带剂的萃取精馏是很有前景的。Lei等<sup>[33]</sup>重点研究了正己烷和1-己烯的分离,他们在COSMO-RS模型下对离子液体进行了研究,研究结果表明,在物料是非极性溶剂下,离子液体的分离效果不是很明显,但在物料是极性溶剂的情况下,离子液体的分离效果比较明显,这是由于离子液体特殊的分子结构,它具有小的摩尔体积、无支链基团、阴离子中心无空间屏蔽效应等特点。随着各种新技术的发展,萃取分离技术不断改进优化,新型萃取分离技术不断出现并完善,这项技术在未来具有广阔的发展前景。

### 3.3.4 吸附分离

分子筛吸附分离是高纯正己烷制备的重要方法之一,美国Richfield公司Watson厂利用气相变

压吸附法对C6烃进行了分离,这种方法几乎是在等温条件下进行操作的。而且设备简单,操作迅速,脱附阶段就是吸附床的自动净化阶段。国内也有制备变压吸附装置的厂家,但没有应用于C6烃(液态烃)的分离。鉴于上述情况,赵雅娟等<sup>[34]</sup>利用5A分子筛双柱变压吸附塔分离正己烷和它的同分异构体,正己烷含量可达到99%以上,可以推广到工业生产。黄恒文等<sup>[35]</sup>采用5A分子筛吸附分离重整抽余油中的正构烷烃,然后通过精馏获得高纯度正己烷,解决了正己烷生产过程中分离难度大的关键问题;同时吸附分离工艺所产吸余油可生产优质6#溶剂油,其主要质量指标优于国家标准。姚小利等<sup>[36]</sup>采用变压吸附提取高纯度正己烷,其工艺流程是多塔加温变压吸附流程,其具体步骤如下:1)吸附过程;2)均压降、放压;3)解吸过程;4)均压升、充压。本发明是一种设备简单、操作方便、能耗低、自动化程度高、易操作、极富市场竞争力等特点的先进生产工艺。分离可得含量在95.0%~99.9%(wt)的正己烷产品,优选正己烷 $\geq 99.0\%$ 。宋金链等<sup>[37]</sup>发明了一种高纯正己烷的提纯方法,主要步骤是:采取吸附剂沸石进行吸附分离,除去与正己烷沸点相近的杂质、分子筛干燥除去其中的水分、干燥后精馏提纯,过滤封装得到成品。本发明以含量为99%的正己烷为原料,经过提纯后可获得纯度>98%的色谱级正己烷产品,收率>93%,合格率为92%,可得到50%~60%的农残级正己烷试剂。本发明与常规方法相比产品纯度高,操作简便,运行稳定,适于工业化生产。

### 3.3.5 其他方法

周沛<sup>[38]</sup>公开了一种制备高纯度液相色谱级正构烷烃的方法,其中就包含高纯度液相色谱级正己烷的制备方法,其工艺流程是,用一定量的离子液体和浓硫酸处理工业级正己烷,经过数次磺化脱硫后精馏得到液相色谱级正己烷,该工艺的优点在于利用离子液体对硫酸酯和含硫化物的选择性萃取,使得磺化和脱硫同时进行,流程简单,能耗低,产品纯度高。

## 4 展望

我国高纯有机溶剂制备技术还比较落后,产品技术标准多样化,还没有形成一个统一的国家标准,与国外先进企业的产品质量指标相差甚远。

在高纯有机溶剂行业, 国外的巨头企业如 Merck、Sigma 公司, 占据着市场的最高端。国内厂家仅仅占有 14% 的市场份额, 而且只是一些中小企业单打独斗, 规模小且竞争力不强, 其产品质量大多只接近国外色谱级水平, 质量更好的农残级试剂基本依赖进口, 其价格因素受制于国外。因此, 大力推动我国高纯有机溶剂工业的发展是非常必要且迫切, 即可以填补我国在高纯溶剂技术上的不足, 同时也能为我国的电子工业, 精密仪器和制药工业提供强有力的帮助。

期望未来的 5~20 年, 3~5 家国内有实力的企业能够达到同一标准, 从而制定高纯有机溶剂的国家标准, 同时建立以高水平科研院所为技术支撑, 形成国内有实力的企业达成联盟的局面。

#### 参考文献:

[1] 马贵生, 李建华, 张泰, 等. 化学试剂国内外标准手册 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1994: 613-617.

[2] 中华人民共和国广东出入境检验检疫局. 进出口食品中农兽药残留实用检测方法 [M]. 中国标准出版社, 2004: 179-305.

[3] 张志刚, 徐世明, 张卫江, 等. 工业甲醇生产高纯甲醇的可行性研究 [J]. 化工进展, 2005, 24(增刊): 32-35.

[4] 白聪丽, 张奔, 罗艳. 高纯乙醇的应用及提纯与精制工艺 [J]. 山东化工, 2009, 39(4): 22-27.

[5] 黄挺, 周剑, 戴新华, 等. 农残级有机溶剂甲醇的纯化研究初探 [J]. 化学试剂, 2008, 30(增刊): 1-2.

[6] KUMAR S, SINGH N, PRASAD R. Anhydrous ethanol renewable source of energy [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14: 1830-1844.

[7] IZQUIERDO-GIL M A, JONSSON G. Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation (VMD) [J]. *J. Membr.*, 2003, 214: 113-130.

[8] 李立硕. 共沸精馏分水新技术制备无水乙醇 [D]. 广西大学, 2005.

[9] 封瑞江, 赵崇峰. 共沸法生产无水乙醇中共沸剂配比的研究 [J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(3): 13-15.

[10] PINTO R T P, WOLF-MACIEL M R, LINTOMEN L. Spline extractive distillation process for ethanol purification [J]. *Comput. Chem. Eng.*, 2000, 24: 1689-1694.

[11] LIANO-RESTREPO M, AGUILAR-ARIAS J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol [J]. *Comput.*

*Chem. Eng.*, 2003, 27: 527-549.

[12] RAVAGNANI M A S S, REISA M H M, MACIEL FILHO B R, et al. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: a solvent case study [J]. *Process Saf. Environ. Pro.*, 2010, 28: 67-73.

[13] 李浩. 分子筛吸附法制无水乙醇的机理和工艺 [J]. 山东化工, 2009, 11: 29-33.

[14] GRIND D L V, COLWICH K S. Ethanol distillation process US 7 572 353B1 [P]. 2009-08-11.

[15] VAN LEEUWEN J W OOD R, KOZIEL J A. Method and system for purifying ethanol US 450 238 [P]. 2007-12-13.

[16] 杨振华. 药用无水乙醇的制备: CN, 1 699 317 [P]. 2005-11-23.

[17] 宋金链, 张玉芝. 科研用高纯有机溶剂乙醇的纯化方法: CN, 101 570 468 [P]. 2009-11-04.

[18] 黄焕生, 黄科林, 杨波, 等. 乙酸乙酯合成生产技术现状与发展趋势 [J]. 化工技术与开发, 2007, 36(12): 12-16.

[19] 李玉芳, 伍小明. 乙酸乙酯生产技术及市场分析 [J]. 化学工业, 2010, 28(1): 15-19.

[20] 张丽红. 乙酸乙酯精制方法的研究 [J]. 河北化工, 2009, 32(3): 25-27.

[21] ZHANG Dong L, DENG YUE F, LICHUAN B, et al. Separation of ethyl acetate-ethanol azeotropic mixture using hydrophilic ionic liquids [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47: 1995-2001.

[22] 职慧珍, 顾正桂. 萃取精馏和膜分离乙酸乙酯-乙醇-水体系的方法与工艺 [J]. 化工时刊, 2004, 18(6): 5-7.

[23] 廖安平, 蓝平, 周桂, 等. 催化反应精馏技术连续制备乙酸乙酯 [J]. 现代化工, 1997, 9: 25-27.

[24] KENGA E Y, ADER H B, ORAD AG, et al. Schoermakers. Investigation of ethyl acetate reactive distillation process [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56: 6185-6193.

[25] 张丽琴, 吴云龙, 曾义红. 乙酸乙酯反应精馏生产工艺模拟研究 [J]. 上海化工, 2006, 31(10): 10-12.

[26] 田晖, 黄智贤, 吴燕翔. 催化精馏合成乙酸乙酯 [J]. 化学反应工程与工艺, 2009, 25(6): 550-554.

[27] LAIFKUAN LAI LIU Yan-chun, YU Cheng-ching et al. Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 47: 1831-1843.

[28] 宋金链, 张玉芝. 科研用高纯有机溶剂乙酸乙酯的纯化方法: CN, 101 570 484 [P]. 2009-11-04.

- [29] 吴林生. 6#溶剂油加氢精制生产正己烷 [J]. 齐鲁石油化工, 1992, 3: 198-199.
- [30] 吴锦元, 马燕玲, 蔡复礼, 等. 正己烷的高效分离 [J]. 石油化工, 1998, 27(12): 904-906.
- [31] 徐东梅, 戴海林, 蔡晓霞, 等. 工业正己烷精制生产药用级正己烷 [J]. 河南化工, 2009, 26(6): 29-31.
- [32] 林军, 王延儒, 顾正桂, 等. 正己烷与甲基环戊烷的萃取精馏分离方法: CN, 1 765 857 [P]. 2006-05-03.
- [33] LEIZHĭngang, ARLTW, WASSERSCHIED P. Separation of 1-hexene and *n*-hexane with ionic liquids [J]. *Fluid Phase Equilibrium*, 2006, 241: 290-299.
- [34] 赵雅娟, 程远. 高纯正己烷的制备 [J]. 化学试剂, 1999, 1: 56-57.
- [35] 黄恒文, 沈本贤, 刘纪昌. 用吸附-精馏法分离重整抽余油中的正构烷烃 [J]. 精细石油化工, 2008, 2(25): 63-66.
- [36] 姚小利, 等. 变压吸附提取高纯度正己烷工艺: CN, 101 148 390A [P]. 2007.
- [37] 宋金链, 张玉芝. 科研用高纯有机溶剂正己烷的纯化方法: CN, 101 570 497A [P]. 2009-11-04.
- [38] 周沛. 一种制备高纯度液相色谱级正构烷烃的方法: CN, 101 712 588A [P]. 2010-05-26.

**Standards research status and purification progress of high-purity ethanol, ethyl acetate and *n*-hexane for scientific research** QUAN Can<sup>\*1</sup>, YAN Xiongwei<sup>2</sup>, JIN Junsu<sup>2</sup>, DAI Xinhui<sup>1</sup>, HUANG Ting<sup>1</sup>, LIH Yingmei<sup>1</sup> (1. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China), *Huaxue Shiji* 2011, 33(5), 385~392

**Abstract** With the progress of scientific research and improvement of analytical instruments and techniques, there ex-

ists a gap that the traditional reagent cannot meet the requirements of specifications any more. To meet the needs of different areas of scientific research, different specifications of the high-purity-grade organic solvents has appeared successively, such as spectra grade, chromatography grade and pesticide residue grade. High-purity-grade organic solvents has the characteristics of high purity, low UV absorption, low pH value, low moisture content and low evaporation residue. The most used high-purity organic solvents in scientific research area include methanol, ethanol, acetone, acetonitrile, ethyl acetate and *n*-hexane etc, whose market in China mostly are occupied by foreign company including Sigma Merck and Fisher. While the homemade solvents provide by small plant mostly are not stable which directly affect the scientific result, even more, no reports were found about there were pesticide-residue grade solvents such as acetone, acetonitrile made domestically. The current reality is that most of the research laboratories relying on imported reagents, which not only takes lots of government funding but also hinders the pace of domestic scientific research related. Now is time for China to develop the high-purity-solvent industry progress which can meet our own requirement. National Institute of Metrology (NIM), as one of the undertakers of the project titled with the Research of Crucial Scientifically Solvents and the Common Key Techniques funded by National science and technology support plan key project during 11<sup>th</sup> five-years plan (2009BAK61B02 MOST). This paper summarized the updated standard specification of three main kinds of high-purity of organic solvent including ethanol, ethyl acetate and *n*-hexane and the purification techniques related to.

**Key words** high-purity organic solvents, standard specification, purification, ethanol, ethyl acetate, *n*-hexane

## 关于举办《第十三届国际电分析化学会议》的通知

《第十三届国际电分析化学会议》经中国科学院批准, 并受中国化学会委托, 由中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室举办。会议将于 2011 年 8 月 19 日至 22 日在长春应化所举办。会议将特邀国际著名电分析化学家参加, 会议语言为英语, 欢迎参加, 如提出报告, 请交英文摘要一份 (截止日期: 2011 年 5 月 15 日)。联系人: 张柏林研究员, 吉林省长春市人民大街 5625 号, 邮编: 130022, 电话 / 传真: 0431-85262430 电子邮件: blzhang@ciac.jl.cn 随后寄上录用通知 (国内来宾注册费 600 元)。最新详细信息请登录 <http://iseac.ciac.jl.cn/>。