

分子蒸馏技术与日用化工 () ——分子蒸馏技术的原理及特点

冯武文, 杨 村, 于宏奇

(北京化工大学 新特科技发展公司, 北京 100029)

摘要: 介绍了分子蒸馏技术发展简况, 并从分子运动平均自由程的定义出发, 介绍了分子蒸馏技术的基本原理、特点以及与常规蒸馏、超临界萃取与层析分离等方法的不同。分子蒸馏操作温度低、受热时间短及分离效率高, 特别适用于热敏性物质的提纯, 有广阔的应用前景。

关键词: 分子蒸馏; 分离; 分子运动平均自由程

中图分类号: TQ420.6

文献标识码: A

文章编号: 1001 - 1803(2002)05 - 0074 - 03

日用化工是与人们生活息息相关的工业, 随着世界经济的增长和人们生活的需要, 日化产品的需求已呈现如下趋势: 天然或纯天然类产品走俏; 产品要求无化学污染; 产品生产过程中要求不产生新的环境污染。由于传统的日化产品多以化学合成法为主, 日化中的天然物质的提取又多采用溶剂萃取法, 因此, 如何保证日化产品中无化学残留一直是人们关注的问题。为此, 国内外目前流行采用物理分离法进行合成品的纯化及天然物的提取, 如分子蒸馏法、超临界 CO₂ 萃取法及层析分离法等, 其中分子蒸馏法以其突出的技术及应用特点, 在日化工业中得到了广泛应用。

1 分子蒸馏技术发展简介

分子蒸馏技术, 作为一种对高沸点和热敏性物质进行有效的分离手段, 自 20 世纪 30 年代出现以来, 得到了世界各国的重视。至 20 世纪 60 年代, 为适应浓缩鱼肝油中维生素 A (V_A) 的需要, 分子蒸馏技术得到了工业应用。在日、英、美、德及前苏联相继设计制造了多套分子蒸馏装置, 用于浓缩 V_A 等的生产。但当时由于各种因素, 应用面太窄, 发展速度很慢。然而, 在过去的几十年中, 世界各国都在不断扩大和完善该项技术在工业化中的应用, 特别是 20 世纪 80 年代以来, 随着人们对天然物质的青睐, 回归自然的潮流兴起, 分子蒸馏技术得到了迅速的发展。

对分子蒸馏的设备, 各国研制的形式多种多样。发展至今, 大部分已被淘汰, 目前应用较广的为离心

薄膜式及转子刮膜式。该两种形式的分离装置, 也一直在不断改进和完善, 特别是针对不同的产品, 其装置结构与配套设备要有不同的特点, 因此, 就分子蒸馏装置本身来说, 其开发研究的内容十分丰富。

在应用领域方面, 国外已在近百种产品中进行了工业化生产, 广泛应用于石油、化工、轻工、食品、医药、农药及日用化工等^[1,2]。

我国对分子蒸馏技术的研究起步较晚, 20 世纪 80 年代末期, 国内引进了几套分子蒸馏生产线, 用于硬脂酸单甘酯的生产。国内的科研人员也曾进行过一些研究, 但工业化应用的报道很少。

北京化工大学从 20 世纪 90 年代初开始对分子蒸馏技术进行开发研究, 已开发出 30 余种新产品, 并已建成 20 余条生产线。像鱼油的 DHA (22 碳六烯酸) 和 EPA (20 碳五烯酸) 的提取、天然维生素 E (V_E)、亚麻酸、高纯度二聚酸、角鲨烯、脂肪酸及其甲酯、异氰酸酯加合物及预聚体等的工业化生产等, 均填补了国内空白, 产品质量与国外同类产品相比均处于先进水平。目前, 已逐步探索出一套工业化应用的成功经验, 并建立了具有自主知识产权的工艺及设备设计软件包, 可设计、制造处理量从 1 L/h ~ 2 000 L/h 的全套系列化装置。

2 分子蒸馏的基本原理^[3]

2.1 分子运动平均自由程

分子碰撞: 分子与分子之间存在着相互作用力。当两分子离得较远时, 分子之间的作用力表现为吸引

收稿日期: 2001 - 12 - 31; 修回日期: 2002 - 06 - 07

作者简介: 冯武文 (1949 -), 男, 河北人, 高级工程师, 联系电话: (010) 64435270 或 64435269。

力,但当两分子接近到一定程度后,分子之间的作用力会改变为排斥力,并随其接近到一定程度,排斥力迅速增加。当两分子接近到一定程度,排斥力的作用使两分子分开,这种由接近而至排斥分离的过程就是分子的碰撞过程。

分子有效直径:分子在碰撞过程中,两分子质心的最短距离,即发生斥离的质心距离。

分子运动自由程:一个分子相邻两次分子碰撞之间所走的路程。

分子运动平均自由程:任一分子在运动过程中都在变化自由程,而在一定的外界条件下,不同物质的分子其自由程各不相同。就某一种分子来说,在某时间间隔内自由程的平均值称为平均自由程。

由热力学原理可知,分子运动平均自由程为:

$$m = (K/\sqrt{2}) \times (T/d^2 P)$$

式中: m ——分子运动平均自由程;

d ——分子有效直径;

p ——分子所处环境压强;

T ——分子所处环境温度;

K ——波尔兹曼常数。

2.2 分子蒸馏技术的基本原理

分子蒸馏技术正是利用了不同种类分子逸出液面后直线飞行的距离不同这一性质来实现物质分离的。

图 1 为分子蒸馏原理图。

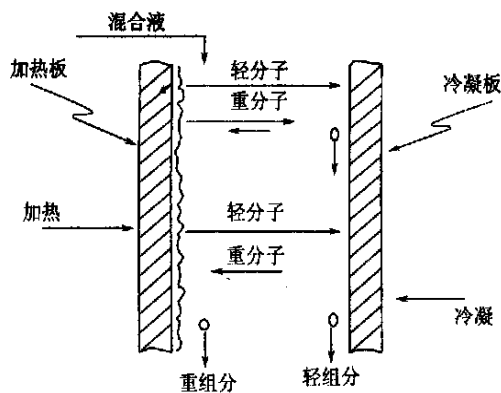


图 1 分子蒸馏原理示意图

Fig. 1 Diagrammatic sketch of principle for molecular distillation

由图 1 可以看出:液体混合物为了达到分离的目的,首先进行加热,能量足够的分子逸出液面。轻分子的平均自由程大,重分子的平均自由程小,若在离液面小于轻分子的平均自由程而大于重分子平均自由程处设置一冷凝面,使得轻分子落在冷凝面上被冷凝,而重分子则因达不到冷凝面,而返回原来液面,这样就将混合物分离了。

3 分子蒸馏技术的特点

3.1 分子蒸馏的操作真空度高

由于分子蒸馏的冷热面间的间距小于轻分子的平均自由程,轻分子几乎没有压力降就达到冷凝面,使蒸发面的实际操作真空度比传统真空蒸馏的操作真空度高出几个数量级。分子蒸馏的操作残压一般约为 0.133 3 Pa。

3.2 分子蒸馏的操作温度低

分子蒸馏依靠分子运动平均自由程的差别实现分离,并不需要达到物料的沸点(远低于其沸点),加之分子蒸馏的操作真空度更高,这又进一步降低了操作温度。如某液体混合物在真空蒸馏时的操作温度为 260 ,而分子蒸馏仅为 150 左右。

3.3 分子蒸馏的物料受热时间短

分子蒸馏在蒸发过程中,物料被强制形成很薄的液膜,并被定向推动,使得液体在分离器中停留时间很短(以秒计)。特别是轻分子,一经逸出就马上冷凝,受热时间更短,一般为几秒或 10 几秒。这样,使物料的热损伤很小,特别对热敏性物质的净化过程提供了传统蒸馏无法比拟的优越条件。

3.4 分子蒸馏的分离程度更高

由分子蒸馏的相对挥发度可以看出:

$$= \times \sqrt{M_2/M_1}$$

式中: M_1 ——轻分子相对分子质量;

M_2 ——重分子相对分子质量。

常规蒸馏相对挥发度 $= P_1/P_2$, 由于 $M_2 > M_1$, 所以 $>$ 。

由以上特点可以看出,分子蒸馏技术能分离常规蒸馏不易分离的物质,特别适宜于高沸点、热敏性物质的分离。因此,它为工业生产的各个领域中高纯物质的提取开辟了广阔的前景。

4 分子蒸馏技术在日化工业应用中的特点

目前,在日化产品中,纯化和精制方法除化学法外,大量使用物理方法,如一般蒸馏(精馏)法、超临界萃取法、层析分离法及分子蒸馏法等,其中分子蒸馏法以其在工业化应用中的独特优势而得到广泛地应用。

4.1 对于高沸点、热敏性日化产品的分离,分子蒸馏技术优于常规蒸馏

常规蒸馏,通常是指将液相加热至沸腾后再将气相冷凝,从而实现混合物的分离,其实质是利用了不同物质间的沸点差来完成的。尽管这种手段在工业上普遍应用,但对于许多热敏性物系而言,这种方法并不适用。原因在于热敏性物质在沸腾过程中会出现热分解,而这种热分解的速度又是随着温度的升高呈指

数升高, 随停留时间的增大呈线性增大。

因此, 要解决好热敏性物系的分离问题, 首先就必须从降低蒸发过程的分离温度和缩短物料的受热时间开始。

许多日化产品, 由于采用传统的蒸馏法生产, 难以克服操作温度高、受热时间长的缺点, 导致了有效成分的聚合及分解等变化。而分子蒸馏技术恰恰克服了这一难题, 可以解决常规蒸馏无法解决的问题, 尤其是高沸点与热敏性日化产品的分离问题。

4.2 对于工业化生产的日化产品, 尤其是规模较大的物系的分离, 分子蒸馏法优于超临界萃取、层析分离等方法^[3]

分子蒸馏、超临界萃取与层析分离等同属于新型分离方法, 在日用化工中均已得到应用, 就该3种方法而言, 各具特点, 而且在不同物质分离中均显示了各自特殊的作用。

4.2.1 超临界 CO₂ 流体萃取技术^[4]

超临界 CO₂ 萃取技术是一种新型的无毒溶剂萃取技术, 它利用超临界 CO₂ 流体在不同温度和压力下对不同物质的溶解度差别将物质分离, 特别适用于脂溶性、高沸点、热敏性物质的提取。尤其对热敏性物质极强的物质分离, 具有优势。

超临界技术不仅适用于从固体中萃取有效成分, 也适用于液体混合物中不同组分的精制分离。

但对于大多数液-液混合物的分离, 该法与分子蒸馏法相比, 生产规模较小, 其生产成本较高, 在相同规模情况下投资较大。所以超临界萃取更适用于高

附加值、生产规模较小物质的分离。

4.2.2 层析法

层析法又称色层法或色谱法^[5], 是分离和鉴定化合物的有效方法。一般分为薄层层析、电容层析、柱层析、反向柱层析及亲和层析。近年来, 层析理论逐步发展, 层析技术也逐步仪器化、自动化与高速化, 目前高效液相层析的使用已经相当普遍, 并从作为分析手段发展到分离手段, 使层析技术成为化学领域中一个重要的分离工具。

该法与分子蒸馏法相比, 需用溶剂量很大, 且工业化规模生产难于推广。

此外, 分子蒸馏技术还具有工艺可调性能好、易于控制和可连续稳定生产等特点。

综上所述, 分子蒸馏技术的原理及特点决定了其应用非常广泛, 尤其在日化工业领域中的应用, 会使许多产品的质量迈上一个新台阶。

参考文献:

- [1] James L. Baird short path, molecular fractional distillation apparatus and method therefor [P]. US: 3393133, 1968.
- [2] Friedrich Fanser, et al. Method and apparatus for short - path distillation [P]. US: 4517057, 1985.
- [3] Suriyanarayan Dorai, et al. Reducing molecular weight distribution of polyether glycols by short - path distillation [P]. US: 5282929, 1994.
- [4] 冯武文, 杨村, 于宏奇等. 分子蒸馏技术及其应用 [J]. 化工进展. 1998, 17 (6): 26 - 29.
- [5] 朱自强. 超临界流体技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 541 - 639.
- [6] 胡之德, 范必威. 分离科学与技术概论 [M]. 四川: 四川科学技术出版社, 1996. 185 - 240.

Molecular distillation technology and daily - use chemical industry () the principle and characteristics of molecular distillation

FENG Wirwen, YANG Cun, YU Hongqi

(Xinte Science & Technology Development Co. Ltd., Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This article introduces brief development of molecular distillation and, starting from the definition of average free path of molecule motion, fundamental principle, features, as well as its difference from normal distillation, supercritical extraction, chromatographic separation, etc. Due to its low operation temperature, short heating time, high separation efficiency, molecular distillation is especially suitable for purification of thermal sensitive substance and has broad application prospect.

Key words: molecular distillation; separation; average free path of molecule motion