

一种新型分离技术——分子蒸馏技术

冯武文 杨 村 于宏奇

(北京化工大学,北京 100029)

摘要 介绍了分子蒸馏技术的基本原理及其有别于一般蒸馏技术的特点。例如,蒸馏温度远低于液体沸点,蒸馏压强低,受热时间短等。还介绍了分子蒸馏技术在工业中的应用以及国内外发展概况,特别介绍了北京化工大学的有关研究开发情况。

关键词 分子蒸馏 分离 分子运动平均自由程

分子蒸馏技术不同于一般蒸馏技术^[1]。它是运用不同物质分子运动自由程的差别而实现物质的分离,因而能够实现远离沸点下的操作。鉴于其高真空下运行,且因其特殊的结构型式,因而它又具备蒸馏压强低、受热时间短、分离程度高等特点,能大大降低高沸点物料的分成本,极好地保护热敏性物质的品质。该项技术已广泛应用于高纯物质的提取,特别适用于天然物质的提取与分离。

1 分子蒸馏的基本原理^[2]

1.1 分子运动自由程

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。

1.2 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。

由热力学原理可推导出:

$$m = \frac{K}{2^{1/2}} \cdot \frac{T}{d^2 P}$$

式中 m —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。

1.3 分子蒸馏的基本原理

根据分子运动理论,液体混合物的分子受热后运动会加剧,当接受到足够能量时,就会从液面逸出而成为气相分子。随着液面上方气相分子的增加,有一部分气体就会返回液体。在外界条件保持恒定情况下,最终会达到分子运动的动态平衡,从宏观上看,达到了平衡。

根据分子平均自由程公式知,不同种类的分子,由于其分子有效直径不同,故其平均自由程也不同,即不同种类分子,从统计学观点看,其逸出液面后不与其他分子碰撞的飞行距离是不相同的。

分子蒸馏的分离作用就是利用液体分子受热会从液面逸出,而不同种类分子逸出后其平均自由程不同这一性质来实现的。

分子蒸馏技术的核心是分子蒸馏装置。液体混合物为达到分离的目的,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捕集器,使得轻分子不断被捕集,从而破坏了轻分子的动平衡而使混合液中的轻分子不断逸出,而重分子因达不到捕集器很快趋于动态平衡,不再从混合液中逸出,这样,液体混合物便达到了分离的目的。

分子蒸馏装置在结构设计中,必须充分考虑液

面内的传质效率及加热面与捕集面的间距。图 1 为分子蒸馏的原理图,其主要结构由加热器、捕集器、高真空系统组成。

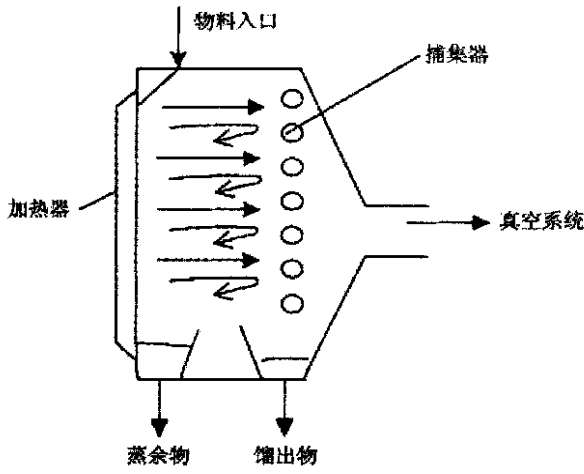


图 1 分子蒸馏的原理图

2 分子蒸馏装置

各国研制的分子蒸馏装置多种多样,从结构上大致可分为 3 大类:一是降膜式(见图 2)^[3],二是刮膜式(见图 3)^[4],三是离心式(见图 4)^[5]。

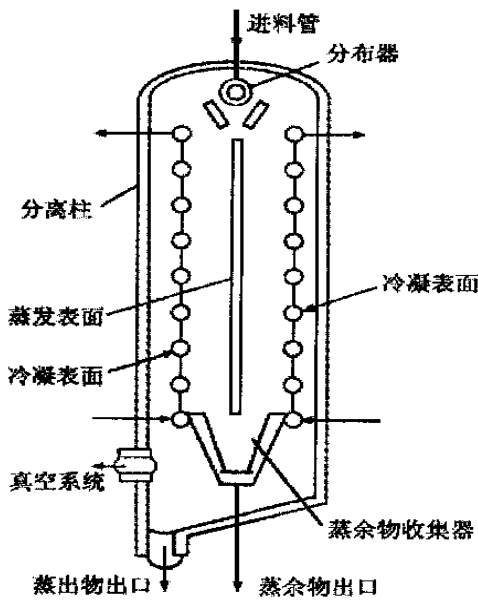


图 2 降膜式分子蒸馏装置

降膜式装置为早期形式,结构简单,但由于液膜厚,效率差,现世界各国很少采用。

刮膜式分子蒸馏装置,形成液膜薄,分离效率高,但较降膜式结构复杂。

离心式分子蒸馏装置离心力成膜,膜薄,蒸发效率高。但结构复杂,制造及操作难度大。

为了提高分离效率,往往需要采用多级串联使用。

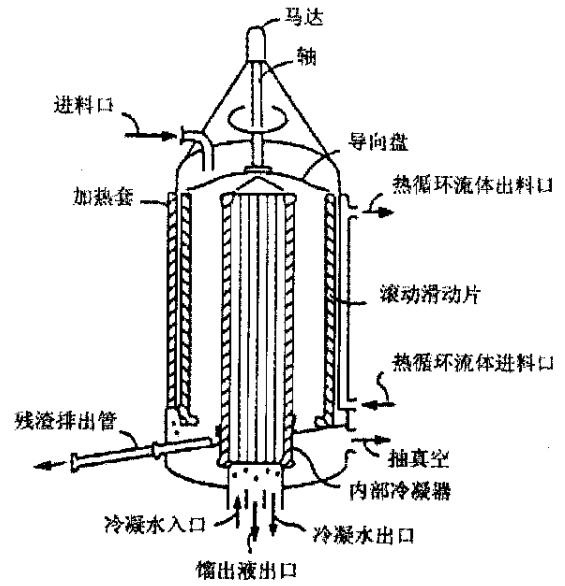


图 3 刮膜式分子蒸馏装置

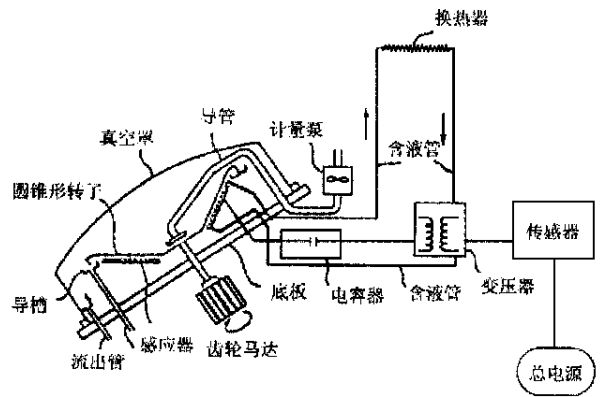


图 4 离心式分子蒸馏装置

已有多级真空分子蒸馏装置申请了专利^[6]。该装置在一个蒸发器壳体中,配备有多级真空,从而实现不同物质的多级分离。

3 分子蒸馏技术的特点^[2]

鉴于分子蒸馏在原理上根本区别于常规蒸馏,因而它具备着许多常规蒸馏无法比拟的优点。

3.1 操作温度低

常规蒸馏是靠不同物质的沸点差进行分离,而分子蒸馏是靠不同物质分子运动自由程的差别进行分离,因此,后者是在远离(远低于)沸点下进行操作。

3.2 蒸馏压强低

由于分子蒸馏装置独特的结构形式,其内部压强极小,可以获得很高的真空度。同时,由分子运动自由程公式可知,要想获得足够大的平均自由程,可以通过降低蒸馏压强来获得,一般为 $x \times 10^{-1} \text{ Pa}$

数量级。

从以上 2 点可知,尽管常规真空蒸馏也可采用较高的真空度,但由于其结构上的制约(特别是板式塔或填料塔),其阻力较分子蒸馏装置大得多,因而真空度上不去,加之沸点以上操作,所以其操作温度比分子蒸馏高得多。

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。

3.3 受热时间短

鉴于分子蒸馏是基于不同物质分子运动自由程的差别而实行分离的,因而受加热面与冷凝面的间距要小于轻分子的运动自由程(即距离很短),这样由液面逸出的轻分子几乎未碰撞就到达冷凝面,所以受热时间很短。另外,若采用较先进的分子蒸馏结构,使混合液的液面达到薄膜状,这时液面与加热面的面积几乎相等,那么,此时的蒸馏时间则更短。假定真空蒸馏受热时间为 1h,则分子蒸馏仅用 10 几秒。

3.4 分离程度高

分子蒸馏常常用来分离常规蒸馏不易分离的物质,然而就 2 种方法均能分离的物质而言,分子蒸馏的分离程度更高。

分子蒸馏的挥发度一般用下式表示:

$$= P_1 / P_2 \cdot (M_2 / M_1)^{1/2}$$

式中 M_1 为轻组分分子量;
 M_2 为重组分分子量。

而常规蒸馏的相对挥发度, $= P_1 / P_2$ 。

在 P_1 / P_2 相同的情况下,重组分的分子量 M_2 比轻组分的分子量 M_1 大,所以 比 大。这就表明分子蒸馏较常规蒸馏更易分离,且随着 M_1 、 M_2 差别越大则分离程度越高。

从分子蒸馏技术以上的特点可知,它在实际的工业化应用中较常规蒸馏技术具有以下明显的优势。

(1) 对于高沸点、热敏性及易氧化物料的分离,分子蒸馏提供了最佳分离方法。因为分子蒸馏是在很低温度下操作,且受热时间很短;

(2) 分子蒸馏可极有效地脱除液体中的低分子物质(如有机溶剂、臭味等),这对于采用溶剂萃取后液体的脱溶是非常有效的方法;

(3) 分子蒸馏可有选择的蒸出目的产物,去除其他杂质,通过多级分离可同时分离 2 种以上的物质;

(4) 分子蒸馏的分离过程是物理过程,因而可很

好地保护被分离物质不受污染和侵害。

随着工业化的发展,分子蒸馏技术已广泛应用于高附加值物质的分离,特别是天然物的分离,因而被称为天然品质的保护者和回归者。

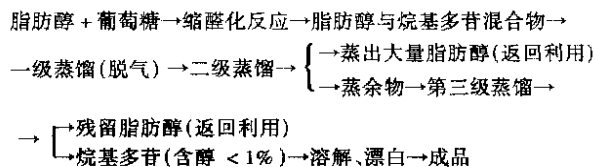
4 分子蒸馏技术在工业中的应用

分子蒸馏技术在国外已应用的产品有百余种,北京化工大学开发应用的产品也有数十种。其应用范围极为广泛。

4.1 石油化工

生产低蒸汽压油(如真空泵油等);蒸馏制取高粘度润滑油;碳氢化合物的分离;原油的渣油及其类似物质的分离;表面活性剂的提纯及化工中间体的精制等,如高碳醇及烷基多苷、乙烯基吡咯烷酮等的纯化,羊毛酸酯、羊毛醇酯等的制取等。

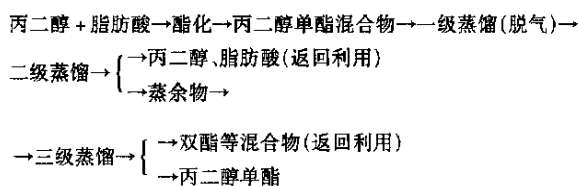
利用分子蒸馏可以制取高纯烷基多苷^[7]。—经 3 级分子蒸馏可达到残留脂肪醇 0.5% 的高纯产品,其生产工艺如下:



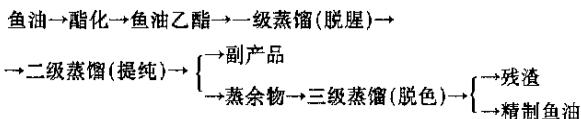
4.2 食品工业

混合油脂的分离,可获得纯度达 90% ~ 95% 以上的单脂肪酸酯,如硬脂酸单甘油酯、月桂酸单甘油酯、丙二醇酯等;从动植物中提取天然产物,如精制鱼油、米糠油、小麦胚芽油等。

丙二醇酯的制取



鱼油精制



4.3 医药工业

用以蒸馏天然鱼肝油浓缩维生素 A;提取浓缩药用级合成及天然维生素 E 及 - 胡萝卜素等,通过分子蒸馏获得激素缩体;制取氨基酸及葡萄糖衍生物等。

天然维生素 E 制取^[8]

植物油下脚料→酯化→粗分离→脱水、脱气→一、二级蒸馏→
 →副产物
 →蒸余物→三级蒸馏→副产物
 →蒸余物→四级蒸馏→残渣
 →天然维生素E

- 胡萝卜素的提取

棕榈油→分子蒸馏脱酸→游离脂肪酸
 →蒸余物→酯化→
 →分子蒸馏→脂肪酸酯
 →β-胡萝卜素浓缩产品

4.4 农药的精制

如氯菊酯、增效醚、氧乐果的提纯。

增效醚的提纯

增效醚粗品→一级蒸馏→溶剂
 →蒸余物→二级蒸馏→
 →低沸点物
 →蒸余物→三级蒸馏→增效醚精品
 →残渣

4.5 香精、香料工业

合成香料的提纯:从天然精油中除去低砒化合物,脱臭、脱色、提纯,可获得高品位天然香料。如桂皮油、玫瑰油、香根油、香茅油、山苍子油等。

玫瑰油提纯

粗玫瑰油→一级蒸馏(脱气)→二级蒸馏(提纯)
 →产品1
 →蒸余物→三级蒸馏(提纯)→精制玫瑰油
 →残渣

4.6 塑料工业

增塑剂型脂类的提纯,纯度可达 95% 以上;高分子物质的脱臭;树脂类物质的精制等。

5 分子蒸馏技术在国内外发展简介

分子蒸馏技术,作为一种新型、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,已成功地应用于从鱼肝油中提取维生素 A 的工业化生产。至今,美、日、德、苏(前)等发达国家相继设计制造出多套工业化

分子蒸馏装置。据调查,国外已用于 100 多个产品品种的生产。目前,随着人们对天然物质的青睐,回归自然的潮流兴起,新产品的不断出现,分子蒸馏技术得到了迅速发展。

我国分子蒸馏技术的研究起步较晚,80 年代末期,国内引进几套分子蒸馏生产线,用于硬脂酸单甘油酯的生产。据查,国内有些单位进口了国外分子蒸馏装置,但由于软、硬件技术不配套及其他各种原因,许多装置均在搁置。国内有些研究单位进行了实验室装置研究,但未见工业化应用的报道。

北京化工大学从 90 年代初开始对分子蒸馏技术进行开发研究,从小试至中试至工业化生产,已先后建立精制鱼油(DHA + EPA 提取)、- 亚麻酸、天然维生素 E 等多个产品的生产厂,产品均已投放市场。上述产品均已通过省级产品鉴定。鉴于分子蒸馏技术在工业化中的成功应用,该项技术于 1997 年通过化工部鉴定,评价为“国内领先,国际先进”。并于 1998 年获国家石化局科技进步一等奖,同时,被国家科技部推荐为“九五重大推广项目”。

目前,北京化工大学已应用分子蒸馏技术开发出可工业化应用项目 20 余项。实践证明,该项技术不但科技含量高,而且应用范围广,确是一项工业化应用前景十分广阔的高新技术。

参考文献

- 1 冯武文等. 上海化工,1999,3~4:38
- 2 冯武文等. 化工进展,1998,6:38
- 3 U.S patent May 14,1985 4,517,057
- 4 U.S patent Feb 1,1994 5,282,929
- 5 U.S patent Aug 2,1994 5,334,290
- 6 U.S patent Oct 11,1977 4,053,006
- 7 工业表面活性剂技术经济文集(6):258
- 8 科技新时代 2000,4:17

[作者简介]冯武文,1949 年出生,高级工程师,1976 年毕业于北京化工大学,已发表论文 10 余篇,曾获得化工部科技进步一等奖等。

Mobius 与 Dow 合作开发新的

聚氨酯泡沫再生技术

Mobius 技术公司和 Dow 化学公司签定合作开发聚氨酯泡沫再生技术协议。该协议将充分发挥 Mobius 公司聚氨酯再生技术的优势,在再生工艺、设备、聚氨酯中间体等方面取得进步。

在聚氨酯泡沫的生产和制作过程中产生的废料高达 15%,生产商正在寻找新的办法来回收这些昂贵的废料。Mobius 公司的再生工艺是将废料研磨成微粉,作为一种添加剂加入到新的泡沫生产过程中。随着欧洲提高汽车中可

重复利用部件质量百分比的立法日益迫近,汽车生产供应商正在将注意力转向塑料的可重复利用。Mobius 公司和 Dow 化学公司正在与主要的汽车制造商合作应用该项回收工艺。

(金山译自 www.dow.com 2000-05-12)

吉化 MTBE 装置通过技术鉴定

吉化锦江油化厂年产 30kt MTBE 装置近日通过吉林省经贸委组织的技术鉴定。这套装置是 1999 年中油公司与吉化共同投资建设的第一套生产装置。该装置不仅提高碳四馏份的综合利用和汽油产品质量,同时还可以满足本厂异丁烯装置的原料需求。(玄恩锋,吉化化肥厂信息处,邮编:132021)

Technique of Spray/ Mist Elimination for the Separation Columns()

Dong Yiren, Sun Fenzen

(Zhejiang University of Technology, 310014)

Abstract : Gravity settlers, cyclonic separators, Venturi scrubbers and electrostatic precipitators were simply introduced. The ground and procedure of selecting spray/ mist elimination equipments were briefly described. Last, the combining the best of the different type spray/ mist elimination equipments is discussed.

Keywords : spray/ mist eliminators, spray, mist, impingement separation, baffle - type spray eliminator, wire - mesh spray/ mist eliminator, fiber - bed mist eliminator

A New Separation Technique ——Molecular Distillation Technique

Feng Wuwen, Yang Cun, Yu Hongqi

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract : This article introduces the basic principle of the molecular distillation technology which differs from that of ordinary distillation with a series of characteristics. For instance, it needs much lower temperature than the normal liquid boiling point, low pressure, and very short time to be heated etc.

This article also describes the range of industrial application of molecular distillation technology and its developing prospect domestically as well as internationally, particularly in Beijing University of Chemical Technology.

Keywords : molecular distillation, separation, average free path of molecular movement

Study on the Rate of Copolymerization Peroxidase Catalyzed of Lignin with Phenol in reversed Micellar Systems

Liu Junhong, Sun Yan, Qiu Longhui, Xian Mo, Ye Lin

(Box 70, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, 266042)

Abstract : Horseradish peroxidase catalyzes the copolymerization of lignin with cresol in the reversed micellar system. The experimental results indicate that the reaction rate is extremely fast and feasible. The synthesized copolymer precipitates from the solution and can be easily recovered.

Keywords : horseradish peroxidase, lignin, reversed micelles

Technology for Introducing Monofluorodichloroethane into Vinylidene Chloride - Acrylonitrile - styrene Terpolymer Particles

Zhou Shuxue, Huang Zhiming, Shan Guorong, Weng Zhixue

(Institute of Polymer Science and Engineering, Hangzhou, 310027)

Abstract : Expandable vinylidene chloride (VDC) - acrylonitrile (AN) - styrene (St) terpolymer particles were prepared with monofluorodichloroethane (R141b) as blowing agent in water. The relationship between the solubilities of R141b in water and VDC copolymer resin and R141b vapour pressure were studied. The results were used to design the theoretical addition of R141b.

Keywords : VDC - AN - St terpolymer, expandable polymer particle, R141b

Research on Mult - Nutrient Sulphur Coated Urea (SCU)

Zhang Wenhui, Dun Ping, Gu Souyu

(Zhengzhou University of Technology, 450002)

Abstract : The paper introduces the research work on mult - nutrient sulphur coated urea. The nitrogen release curve of SCU is tested. 90 % of nitrogen of urea is dissolved in water in 30 minutes. But 90 % of nitrogen of SCU is dissolved in water in 260 minutes.

Keywords : sulphur coated urea, experimental research, slow - release

The Synthesis and Application of 2 - Acrylamido - 2 - Methylpropane Sulfonic Acid

Xiao Wenfa

(Chemical Dept. under Jiangnan Petroleum Institute, Jinzhou 434102)

Abstract : This article introduces the synthesis, property, purification and prospect of AMPS monomer and reviews comprehensively the application of homopolymers and copolymers of AMPS in oilfield and chemical industry.

Keywords : 2 - acrylamido - 2 - methylpropane sulfonic acid, property, synthesis, purification, application

Progress in Research of Inorganic Compounds' Caking and Anti - Caking

Zhang Heng

(Jinxi Research Institute of Chemical Industry, Huludao, 125001)

Abstract : In the paper, following contents of inorganic compounds are summarized, such as caking mechanism, caking factors, anti - caking methods and types of anti - caking agents. Some developments of anti - caking methods are given as an example. In the end, put forward suggestion on the application of anti - caking agents.

Keywords : inorganic compound, caking, anti - caking