

分子蒸馏技术及其应用

冯武文 杨村 于宏奇
(北京化工大学, 北京, 100029)

提要 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。还介绍了分子蒸馏技术在工业中的应用范围以及国内外发展概况, 特别介绍了北京化工大学研究开发的情况。

关键词 分子蒸馏, 分子运动平均自由程

分子蒸馏是一项尚未广泛应用于工业化生产的分离技术, 能解决大量常规蒸馏技术所不能解决的问题。分子蒸馏是一种特殊的液-液分离技术, 能在极高真空下操作, 它依据分子运动平均自由程的差别, 能使液体在远低于其沸点的温度下将其分离, 特别适用于高沸点、热敏性及易氧化物系的分离。由于其具有蒸馏温度低于物料的沸点、蒸馏压强低、受热时间短、分离程度高等特点, 因而能大大降低高沸点物料的分成本, 极好地保护了热敏物料的特点品质。该项技术用于天然保健品的提取, 可摆脱化学处理方法的束缚, 真正保持了纯天然的特性, 使保健产品的质量迈上一个新台阶。

1 分子蒸馏的基本原理

1.1 分子运动平均自由程

任一分子在运动过程中都在不断变化自由程, 在某时间间隔内自由程的平均值为平均自由程。设 V_m 为某一分子的平均速度; f 为碰撞频率; λ_m 为平均自由程。

$$\text{则 } \lambda_m = V_m / f \quad \therefore f = V_m / \lambda_m$$

$$\text{由热力学原理可知, } f = \sqrt{2} V_m \cdot \frac{\pi d^2 P}{KT}$$

式中, d 为分子有效直径; P 为分子所处空间的压强; T 为分子所处环境的温度; K 为波尔兹曼常数。

$$\text{则 } \lambda_m = \frac{K}{\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{T}{d^2 P}$$

1.2 分子运动平均自由程的分布规律

分子运动自由程的分布规律可表示为

$$F = 1 - e^{-\lambda/\lambda_m}$$

式中, F 为自由程小于或等于 λ 的概率; λ_m 为分子运动的平均自由程; λ 为分子运动自由程。

由公式可以得出, 对于一群相同状态下的运动分子, 其自由程等于或大于平均自由程 λ_m 的概率为 $1 - F = e^{-\lambda_m/\lambda_m} = e^{-1} = 36.8\%$

1.3 分子蒸馏的基本原理

由分子运动平均自由程的公式可以看出, 不同种类的分子, 由于其分子有效直径不同, 其平均自由程也不相同, 换句话说, 不同种类的分子逸出液面后不与其他分子碰撞的飞行距离是不相同的。

分子蒸馏技术正是利用不同种类分子逸出液面后平均自由程不同的性质实现的。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, 而重分子因达不到冷凝面而返回原来液面, 这样混合物就分离了。

于宏奇 男, 61岁, 教授。编著多种书及获得多项科研成果。
1998-02-12 收稿。

2 分子蒸馏技术的特点

2.1 分子蒸馏的操作温度

由分子蒸馏原理得知,混合物的分离是由于不同种类的分子逸出液面后的平均自由程不同的性质来实现的,并不需要沸腾,所以分子蒸馏是在远低于沸点的温度下进行操作的。这点与常规蒸馏有本质的区别。

2.2 蒸馏压强低

由于分子蒸馏装置独特的结构形式,其内部压降极小,可以获得很高的真空度,因此分子蒸馏是在很低的压强下进行操作,一般为 $x \times 10^{-1}$ Pa 数量级 ($x \times 10^{-3}$ 托数量级)。

从以上两个特点可知,分子蒸馏一般是在远低于常规蒸馏温度的情况下进行操作的。一般常规真空蒸馏或真空精馏由于在沸腾状态下操作,其蒸发温度比分子蒸馏高得多。加之其塔板或填料的阻力,比分子蒸馏大得多,所以其操作温度比分子蒸馏高得多。

如某混合物在真空蒸馏时的操作温度为 260°C ,而在分子蒸馏中仅为 150°C 。

2.3 受热时间短

由分子蒸馏原理可知,受加热的液面与冷凝面间的距离要求小于轻分子的平均自由程,而由液面逸出的轻分子,几乎未经碰撞就到达冷凝面,所以受热时间很短。另外,混合液体呈薄膜状,使液面与加热面的面积几乎相等,这样物料在蒸馏过程中受热时间就变得更短。对真空蒸馏而言,受热时间为 1h,而分子蒸馏仅为十几秒。

2.4 分离程度更高

分子蒸馏能分离常规蒸馏不易分开的物质

分子蒸馏的相对挥发度 $\alpha_r = p_1/p_2 \sqrt{M_2/M_1}$
式中, M_1 为轻组分分子量; M_2 为重组分分子量。

而常规蒸馏时的相对挥发度, $\alpha = p_1/p_2$ 。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 α_r 比 α 大。这就表

明同种混合液分子蒸馏较常规蒸馏更易分离。

分子蒸馏的特点决定了它在实际应用中较传统技术有以下明显的优势。

(1)由于分子蒸馏真空度高,操作温度低且受热时间短,对于高沸点和热敏性及易氧化物料的分离,有常规方法不可比拟的优点,能极好地保证物料的天然品质。可被广泛应用于天然物质的提取。(2)分子蒸馏不仅能有效地去除液体中的低分子物质(如:有机溶剂、臭味等),而且有选择地蒸出目的产物,去除其他杂质,因此被视为天然品质的保护者和回归者。(3)分子蒸馏能实现传统分离方法无法实现的物理过程,因此,在一些高价值物料的分离上被广泛作为脱臭、脱色及提纯的手段。

分子蒸馏技术的核心是分子蒸馏装置,北京化工大学所开发的分子蒸馏成套工业化装置具有以下特点。

(1)采用了能适应不同粘度物料的布料结构,使液体分布均匀,有效地避免了返混,显著地提高了产品质量;(2)设计了离心力强化成膜装置,有效地减小了液膜厚度,降低了液膜的传质阻力,从而大幅度地提高了分离效率及生产能力,并节省了能耗;(3)解决了液体的飞溅问题,省去了传统的液体挡板,减少了分子运动的行程,提高了装置的分离效率;(4)设计了新颖的动、静密封结构,解决了高温高真空下密封变形的补偿问题,保证了设备高真空下能长期稳定运行的性能;(5)开发了能适应多种不同物料温度要求的加热方式,提高了设备的调节性能及适应性能;(6)解决了装置运转下的级间物料输送及输入输出的真空泄漏问题,保证了装置的连续化运转;(7)优化了真空获得方式,提高了设备的操作弹性,避免了因压力波动对设备正常操作性能的干扰;(8)设备运行可靠,产品质量稳定;(9)适应于多种工业领域,可进行多品种产品的生产,尤其对于高沸点、热敏性及易氧化物料的分离有传统蒸馏方法不可比拟的优点。

3 分子蒸馏的应用

3.1 应用范围

分子蒸馏可广泛应用于国民经济的各个方面,特别适用于高沸点和热敏性及易氧化物料的分。目前可应用分子蒸馏生产的产品在数百种以上。今后,随着现代人们崇尚天然、回归自然潮流的兴起,分子蒸馏技术生产的产品必将有更广阔的市场前景。现就其应用领域介绍如下。

石油化工 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。

塑料工业 增塑剂的提纯,高分子物质的脱臭,树脂类物质的精制等。

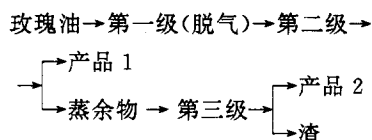
食品工业 分离混合油脂,可获纯度达90%以上的单甘油酯,如硬脂酸单甘油酯、月桂酸单甘油酯、丙二醇甘油酯等;提取脂肪酸及其衍生物,生产二聚脂肪酸等;从动植物中提取天然产物,如鱼油、米糠油、小麦胚芽油等。

医药工业 提取合成及天然维生素A、E;制取氨基酸及葡萄糖衍生物等。

香料工业 处理天然精油,脱臭、脱色、提高纯度,使天然香料的品位大大提高。如桂皮油、玫瑰油、香根油、香茅油、山苍子油等。

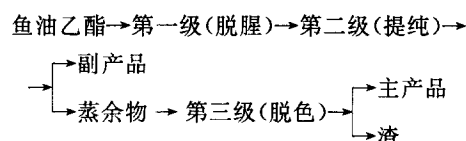
3.2 应用举例

3.2.1 低沸点、热敏性物料的分离 如香料类物质,该类物质挥发性强,热敏性高,其共同的工艺要求是脱臭、脱色及纯化,一般可采用三级分子蒸馏,第一级脱气处理,第二级脱臭或纯化,第三级脱色或纯化。如:



通过上述处理,可解决香味不好,颜色深及蜡含量高问题,使产品的附加值大大提高。

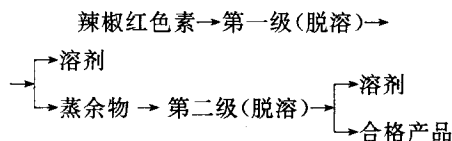
3.2.2 高沸点、热敏性物料的分离 该类物质分离的关键是温度和受热时间的控制。当温度及受热时间控制不好,不但影响分离效果,而且还会使物质歧化缩合。如:



通过上述处理,所得产品不仅气味、颜色优良,而且有效成分的含量提高,保护了天然结构。

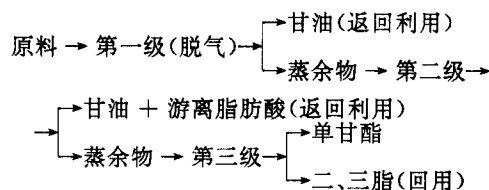
3.2.3 主要产品是不挥发物,馏出物是少量低沸点组分 该类物质如辣椒红色素脱溶,鱼油甘油三酯脱酸等。采用二级分子蒸馏即可完成。

如:辣椒红色素脱溶



辣椒红色素中含有1%~2%的溶剂,经分子蒸馏,产品中溶剂残留量 $<20 \times 10^{-6}$,达到质量要求。

3.2.4 常温下呈固态或粘性很大的物质的分离 该类物质如硬脂酸单甘油酯、丙二醇甘油酯等。以硬脂酸单甘油酯的生产为例,原料经酯化后一般含有40%左右的单甘油酯,其他成分有双甘油酯、三甘油酯、甘油以及硬脂酸等物质,若不对单甘油酯进行精制,则其乳化效果不好,价值也不高,而经过三级分子蒸馏精制,可以获得90%以上纯度的单甘油酯,从而提高其使用效果及附加值。

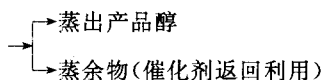


3.2.5 产品与其催化剂的分离 该类物料的特点是产品与催化剂都易分解,而最好能回收

利用价高的催化剂。

如在催化剂钴磷化合物催化下用烯烃羰基合成制高级脂肪醇的工艺中, 催化剂和产品醇要分开。可采用二级分子蒸馏完成。

混合物→第一级(脱气)→第二级→



通过上述处理, 不仅得到了高质量的产品醇, 而且极大地减少了催化剂的分解。

分子蒸馏技术作为一种特殊的液液分离技术, 其发展代表了一个国家的分离技术水平, 它的推广应用将会带来极大的社会效益和经济效益。

4 分子蒸馏技术在国内外的发展

分子蒸馏技术, 作为一种对高沸点、热敏性物料进行有效的分离手段, 自本世纪 30 年代出现以来, 得到了世界各国的重视。至本世纪 60 年代, 为适应浓缩鱼肝油中维生素 A 的需要, 分子蒸馏技术得到了规模化的工业应用。在日、英、美、德、苏相继设计制造了多套分子蒸馏装置, 用于浓缩天然维生素 A, 但当时由于各种原因, 应用面太窄, 发展速度很慢。但是, 在过去的 30 多年中, 人们一直在不断地重视着这项新的液液分离技术的发展, 对分离装置不断改进、完善, 对应用领域不断探索、扩展, 因而一直有新的专利和新的应用出现。特

别是从 80 年代末以来, 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较迅速的发展。

对分子蒸馏的设备, 各国研制的型式多种多样。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, 其开发研究的内容尚十分丰富。

在应用领域方面, 国外已在数十种产品中进行工业化生产。特别是近几年来在天然物质的提取方面应用较为突出, 如从鱼油中提取 DHA、EPA; 从植物油中提取天然维生素 E 等。另外, 在精细化工中间体方面的提取和分离, 品种也越来越多。

我国对分子蒸馏技术的研究起步较晚, 80 年代末期, 国内引进了几套分子蒸馏生产线, 用于硬脂酸单甘油酯的生产。国内的科研人员也曾进行过一些研究, 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, 已应用于鱼油中 DHA 与 EPA 的提取、天然维生素 E、 α -亚麻酸等多个品种的生产, 并在十几家工厂投产, 产品均已投放市场, 产品质量与国外同类产品相比均处先进水平。

Molecular Distillation Technology and Its Application

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.

Key words molecular distillation, average free path of molecular movement