

综论

分子蒸馏技术与绿色精细化工*

杨 村,冯武文,于宏奇*

(北京化工大学,北京 100029)

摘要 :论述了精细化工绿色化与高新分离技术的关系。介绍了一种高新分离技术——分子蒸馏技术的基本原理、技术特点以及在绿色精细化工中的应用。并通过天然维生素 E 生产、废润滑油回收、鱼油精制、异氰酸酯单体脱除、烷基多苷脱醇的工业化实例,阐明了分子蒸馏技术在绿色精细化工中的广阔应用前景。

关键词 :分子蒸馏;天然维生素 E;异氰酸酯;烷基多苷;鱼油;废润滑油

中图分类号:O658.3 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2005)05-0321-04

Technique of Molecular Distillation and Green Fine Chemical Industry

YANG Cun, FENG Wu-wen, YU Hong-qi*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract :Relationship between the green fine chemical industry and high separation technique is discussed. A new high separation technique—the molecular distillation is introduced, including the fundamental principles, characteristics and its application. Examples are given to expound the broad prospects for the application of molecular distillation in green fine chemical industry.

Key words :molecular distillation; natural vitamin E; isocyanates; alkyl polyglucosides; fish oil; waste lubricants

精细化工是现代化学工业的重要组成部分,高新技术又是精细化工发展的重要基础。在当今国际上倡导精细化工绿色化的大潮下,开发、推广适宜于绿色精细化工的高新技术,将成为世界各国化工界的一项重要任务。

1 精细化工绿色化^[1,2]

绿色精细化工从某种意义上讲,就是在精细化工生产中的原料绿色化、生产过程绿色化以及产品绿色化,而绿色化的概念其重要方面就是无毒(或低毒)、无害、无污染。

1.1 原料的绿色化

精细化工生产所需原料主要有化学成品和天然品。天然原料往往不含有毒物质,而合成原料中大多含有有害物。因此,从天然物质(特别是植物、农产物、林产物、海产物或某些天然原料废弃物等)提取有效物质已成为绿色精细化工的一个重要方面。

含毒的化学品作为原料,经过化学反应可以变为无毒产品,但这种有毒原料由于生产过程中反应得不完全而带入产品中,则使产品中含有有毒物质。原料绿色化,其含义在于除了不断开发天然植物、农作物等作为精细化工原料外,还要最大限度地清除原料中有害物质,例如农作物中残

留农药的脱除。在用化学品作为原料时,应最大限度地不参与反应的有害物质清除干净。新型分离技术给原料绿色化提供了有效方法。

1.2 生产过程绿色化

大多数的产品其生产原料需要精制(或预处理)。目前,许多精细化学品生产中,原料的精制大多用化学精制的方法,如酸、碱法,化学溶剂法等,这就造成了新的污染。选用新型精制技术代替上述方法,或用新型技术有效地脱除残留溶剂,均是生产过程绿色化的有效途径。

1.3 产品绿色化

精细化学品往往是高纯度、高附加值的产品。当今国际上精细化学品的竞争已经完全体现在“高纯度”“无毒害物残留”上。新型分离技术已成为产品绿色化的重要手段。

总之,高新分离技术与精细化工的融合是发展绿色化工的关键。

2 一种新型分离技术——分子蒸馏技术^[3]

分子蒸馏技术是当今国际上高度重视的高科技物理分

* 收稿日期 2004-09-16,定用日期 2004-12-29

作者简介 杨 村 教授级高工,电话 010-64435270, E-mail huadaxinte@sohu.com.

[编者注]于宏奇教授曾就此文内容于2004年10月15~17日在广州番禺召开的2004中国绿色高新精细化工论坛上,作大会主题报告,受到热烈欢迎。

离技术。它突破了传统蒸馏依靠沸点差分离的原理,而是依靠不同物质分子运动平均自由程的差别实现物质的分离。

2.1 分子蒸馏基本原理

(1) 分子运动平均自由程

由热力学原理可知,一个分子相邻两次分子碰撞之间所走的路程称为分子运动自由程,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。

$$\lambda_m = \frac{K}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{T}{d^2 p}$$

λ_m —分子运动平均自由程; p —分子所处环境压强; T —分子所处环境温度; d —分子有效直径; K —波尔兹曼常数。

由上述公式可以看出,降低压力、提高温度可加大分子运动自由程;分子的有效直径越小,分子运动自由程越大。在一定温度和压力下,不同物质因其有效直径不同而分子运动自由程也不同。分子有效直径差别越大,分子运动平均自由程的差别也越大。分子蒸馏技术就是运用不同物质的这种分子运动平均自由程的差别实现物质的分离。

(2) 分离原理

图 1 为分子蒸馏分离原理图。

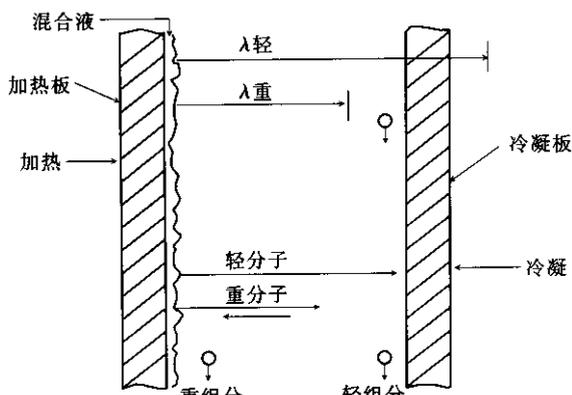


图 1 分子蒸馏原理图

Fig. 1 Mechanism of molecular distillation

图 1 所示为分子蒸馏器中的加热板和冷凝板,在一定的高真空下,当混合液由上部加入到加热板受热到一定温度时,混合液中不同的轻、重分子开始逸出液面,向冷凝板移动,由于轻、重分子有效直径不同,因此,其分子运动平均自由程也不同,因而不同分子从加热面逸出后飞行的距离不同。在恰当地设计好加热板与冷凝板的距离后,使得飞行距离远的轻分子达到冷凝板变为液体沿冷凝板流出,重分子因飞行距离达不到冷凝板,从而在气相中饱和,表观上看,重分子不再从混合液中移出,从而沿加热板流出。这样,就实现了混合液中不同物质的分离。在结构设计合理、操作条件选择适当的条件下,不同物质可实现高效分离。

2.2 分子蒸馏技术特点

由分子蒸馏分离的基本原理可以看出,分子蒸馏具有以下特点:

(1) 操作温度低。由于分子蒸馏的分离是靠分子运动平均自由程的差别进行,不是靠沸点差进行分离,因此,操作温度远低于沸点。

(2) 蒸馏压强低。一般操作压强为 0.1 ~ 50 Pa,因此,大大降低了物质的沸点,加之实际分离温度又低于沸点,所以分子蒸馏操作温度比传统蒸馏低得多。假若传统蒸馏需要

250 °C,分子蒸馏则仅需 130 ~ 150 °C。

(3) 受热时间短。分子蒸馏加热面与冷凝面的间距要小于轻分子的运动自由程(即间距很小),这样,由液面逸出的轻分子几乎未发生碰撞即达到冷凝面,所以受热时间很短。假定传统真空蒸馏需受热十几分钟,则分子蒸馏受热仅为几秒或十几秒。

(4) 分离程度高。

2.3 分子蒸馏装置

分子蒸馏的核心是分子蒸馏器,该项技术发展至今,出现了多种多样的不同结构的分子蒸馏器,但就其类型讲基本为 3 种,即降膜式、刮膜式及离心式。在工业化推广中以刮膜式居多。

分子蒸馏装置,是指以分子蒸馏器为核心的多组成单元的一个系统。因此,分子蒸馏技术是涉及学科多、技术难度大的多项高新技术的组合。

图 2 为分子蒸馏装置系统图。

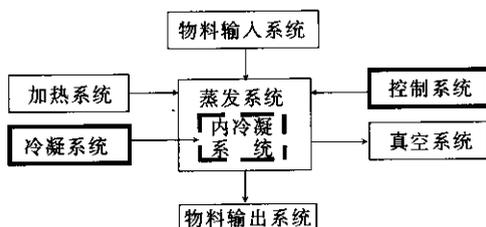


图 2 分子蒸馏装置系统图

Fig. 2 System of molecular distillation equipment

2.4 分子蒸馏中的关键技术

从图 2 可以看出,只有解决好每个组合单元中的技术难点,方能实现整个系统的工业化。

北京化工大学经过十几年的工业化实践,攻克了多个技术难关,其分子蒸馏技术已达到国际先进水平。例如:

(1) 开发了长期稳定的高真空密封技术及高真空获得技术,实现了空载残压达 0.1 Pa 以下。

(2) 开发出了多种新颖独特的分子蒸馏蒸发器结构,实现了物料的高效分离。

(3) 开发了适合分子蒸馏操作的多种物料输送系统。

(4) 实现了利用温度场控制分离的加热技术。

(5) 开发了多种产品的全套生产工艺及装置设计软件包。

3 分子蒸馏技术在绿色精细化工中的应用

3.1 分子蒸馏技术的应用特点

分子蒸馏技术作为一种温和的蒸馏分离手段,克服了传统蒸馏操作温度高、受热时间长的缺点,可解决传统蒸馏无法解决的难题,有广阔应用前景。

大量工业化实践证明,分子蒸馏技术具有独特的、多方面的应用特点。

(1) 脱除热敏性物质中的轻组分,可以应用于物质的脱臭、脱溶、脱单体;

(2) 脱除原料或产品中的杂质及颜色;

(3) 生产过程中可降低热敏性物质的热损伤;

(4) 消除或降低生产过程中的环境污染,进行清洁生产;

(5) 脱除产品中残留的重金属离子及催化剂。

3.2 应用举例^[3]

分子蒸馏技术在精细化工绿色化中,已展现了其独特功能,下面列举的是北京化工大学近几年工业化实践中的例子。

【例 1】天然维生素 E 的提取

多年来,维生素 E 的生产由化学品合成而得,在世界维生素 E 的产量中至今仍占有 60% ~ 70% 的份额,由于其安全性存在问题,其产量比例正在逐年下降。随着绿色化学的兴起,天然维生素 E 的产量急速上升。

天然维生素 E 的生产是选用植物油精制过程中的下脚料——脱臭馏出物作为原料,用分子蒸馏技术可得到质量分数为 70% ~ 80% 的天然维生素 E,产品中其他物质仍为有效营养成分或无害物质。



【例 2】分子蒸馏精制废润滑油

利用再生资源发展精制化学品也是绿色精细化工的重要途径。

传统的废润滑油回收方法仍然大量采用化学法回收再生物,对环境有严重污染。利用分子蒸馏技术从废润滑油中回收润滑油,其质量可达到或超过原有质量标准,而且保护了环境。



【例 3】鱼油甘三酯的精制

传统的脱除甘油三酸酯中游离酸的方法为碱炼法,即先用 NaOH 使游离酸皂化,再经水洗将皂洗脱得到纯的甘油三酸酯,这种传统方法不仅使甘油三酸酯大量皂化,影响了收率,而且使产品受到化学品的污染,更重要的是,大量的废水极大地污染了环境。若用分子蒸馏技术,则可变废为宝,在得到高品质的甘油三酸酯的同时,还可得到游离脂肪酸副产品,彻底避免了对环境的污染。类似的工艺有小麦胚芽油脱酸、米糠油脱酸、椰子油脱酸、大豆油脱酸等。



【例 4】异氰酸酯单体脱除

聚氨酯涂料中异氰酸酯单体(有毒)含量是制约该产品的主要因素,国际标准异氰酸酯的质量分数在 0.5% 以下,而我国多数产品在 3% ~ 5% 或更多。清除该项杂质是世界性难题。经过反复实践,北京化工大学用分子蒸馏技术与国内某厂合作已攻克难关,并实现了大规模连续化工业生产,产品中异氰酸酯单体质量分数可脱除到 0.5% 以下。



【例 5】烷基多苷脱醇技术^[4]

烷基多苷是新一代温和性绿色表面活性剂,国外称之为“世界级”绿色表面活性剂。主要是其生产原料来自天然、可再生的植物性资源,如淀粉、脂肪醇等,另一原料则是可食用的葡萄糖等。由于它具有分散能力强,无毒、无刺激性,生物降解迅速等优点,可取代多种表面活性剂,因而得到广泛应用。该产品的生产关键除了其合成工艺外,产品中醇的脱除是制约产品质量的关键。国内产品残醇质量分数一般在 3% ~ 5%。

用分子蒸馏技术,不但优化了前处理的合成工艺,而且可将产品残醇质量分数降至 1% 以下,达国际标准。

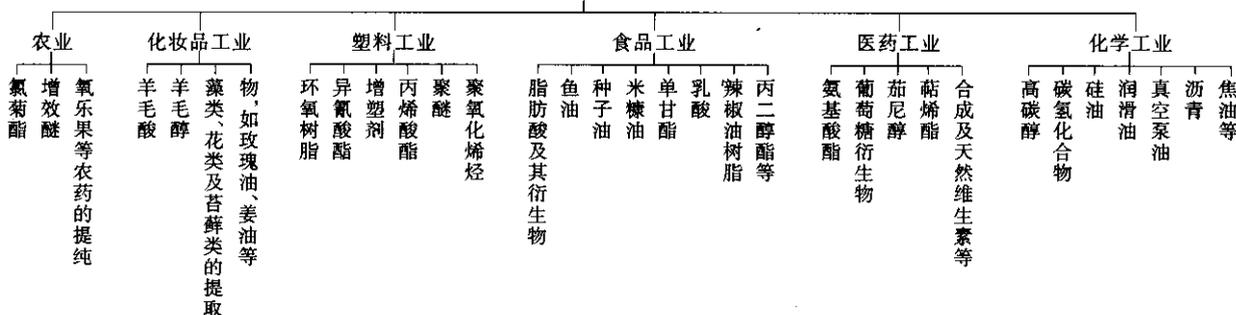
4 分子蒸馏技术在绿色精细化工中的应用前景^[5]

分子蒸馏作为一种物理法分离技术,本身不会带来环境污染,还可将污染物彻底清除,如可清除产品中的化学溶剂、残留农药、有害单体、有害重金属离子等。

分子蒸馏作为一种高新分离技术,目前已成为天然物质提取、中草药提取的关键技术之一。

分子蒸馏作为一种共性技术,它可广泛应用于各个领域,包括工业、农业、海洋业及国防工业等。以下列举其部分应用领域。

分子蒸馏技术部分应用领域及产品



- [12] Shipley Company LLC. Photoresist compositions comprising blends of ionic and non-ionic photoacid generators [P]. US : 6280911B1 2001 - 08 - 28.
- [13] B. F 谷德里奇公司. 含酸不稳定侧基的多环聚合物的光刻胶组合物 [P]. CN :1276884A 2000 - 12 - 13.
- [14] Fuji Photo Film Co. Positive photoresist composition for far ultraviolet ray exposure [P]. US :6242153B1 2001 - 06 - 05.
- [15] Shipley Company LLC. Polymers and photoresist compositions for short wavelength imaging [P]. US :6165674 2000 - 12 - 26.
- [16] Fuji Photo Film Co. Negative working photoresist composition [P]. US :6103449 2000 - 08 - 15.
- [17] Fuji Photo Film Co. Positive photoresist composition for exposure to far ultraviolet light [P]. US :6159655 2000 - 12 - 12.
- [18] Everlight USA ,Inc. Chemical amplified photoresist composition [P]. US :6316159B1 2001 - 11 - 13.
- [19] Board of Regents. The university of Texas system photoresist compositions comprising norbornene derivative polymers with acid labile groups [P]. US :6103445 2000 - 08 - 15.
- [20] 住友化学工业株式会社. 一种化学增强的正型光刻胶组合物 [P]. CN :1245910A 2000 - 03 - 01.
- [21] 住友化学工业株式会社. 光刻胶正胶组合物 [P]. CN : 1276540A 2000 - 12 - 13.
- [22] 国际商业机器公司. 含有环烯烃聚合物及疏水非甾族多脂环添加剂的光刻胶及组合物 [P]. CN :1269530A 2000 - 10 - 11.
- [23] Hyundai Electronics Industries Co. Photoresist crosslinker and photoresist composition comprising the same [P]. US : 6322948B1 2001 - 11 - 27.
- [24] Hyundai Electronics Industries Co. Copolymer resin of maleimide and alicyclic olefin-based monomers ,photoresist containing the copolymer resin and the preparation thereof [P]. US :6028153 , 2000 - 02 - 22.
- [25] James F. Cameron ,Nicholas Chan ,Kathryn Moore *et al.* Comparison of acid generating efficiencies in 248 and 193nm photoresists [J]. Proc SPIE 2001 4345 :106 - 118.
- [26] Hiroyuki Ishii ,Shinji Usui ,Katsuji Douki *et al.* Resign and lithography performance of 193-specific photoacid generators [J]. Proc SPIE 2000 3999 :1120 - 1127.
- [27] Sang-Woo Park ,Koji Arimitsu ,Kunihiro Ichimura *et al.* Synthesis and characteristics of a novel acid amplifier with a low absorbance at 193 nm [J]. J Photopolym Sci Technol ,1999 ,12(3) :293 - 296.
- [28] Masaru Tahara ,Koji Arimitsu ,Sang-Wook Park *et al.* Monitoring the acidolytic behavior of latent pigment enhanced by an acid amplifier in polymer films [J]. J Photopolym Sci Technol 2000 ,13 (2) :221 - 222.
- [29] G. Dabbagh ,F M Houlihan ,I Rushkin *et al.* A model study by FTIR and ¹³CNMR of the interaction of poly(norbornene-alt-maleic anhydride) and its derivatives with select cholate dissolution inhibitors or with select iodonium and sulfonium photoacid generators [J]. Proc SPIE 2000 3999 :120 - 126.
- [30] 国际商业机器公司. 含有环烯烃聚合物及饱和甾族添加剂的光刻胶组合物 [P]. CN :1267001A 2002 - 09 - 20.
- [31] International Business Machines Corporation. Process for use of photoresist composition with deep ultraviolet radiation [P]. US :5786131 ,1998 - 01 - 28.
- [32] International Business Machines Corporation. Photoresist compositions with cyclic olefin polymers and hydrophobic non-steroidal multi-alicyclic additives [P]. US :6124074 2000 - 09 - 26.
- [33] 国际商业机器公司. 环烯烃聚合物和添加剂的光刻胶组合物 [P]. CN :126700A 2000 - 09 - 20.
- [34] 国际商业机器公司. 环烯烃聚合物与疏水性非甾族脂环添加剂的光刻胶组合物 [P]. CN :1272637A 2000 - 11 - 08.
- [35] 住友化学工业株式会社. 光刻胶组合物 [P]. CN :1230704A , 1999 - 10 - 06.
- [36] Munirathna Padmanban ,Jun-Bom Bae ,Michelle Cook *et al.* Application of photodecomposable base concept to 193 nm resist [J]. Proc SPIE 2000 3999 :1136 - 1146.
- [37] Clariant Finance Limited. Photoresist composition for deep UV radiation [P]. US :6365322B1 2002 - 04 - 02.
- [38] O Nalamasu ,F M Houlihan ,R A Cireeli *et al.* 193 nm single layer resist strategies ,Concepts and recent results [J]. J Vac Sci Technol B ,1998 ,11 - 12 :3716 - 3721.
- [39] Hiroshi Yoshino ,Toshio Itani ,Michiya Takimoto *et al.* 193 nm chemically amplified positive based on poly(norbornene-alt-maleic anhydride) with plasticizing additives [J]. Proc SPIE , 2000 3999 :112 - 119.

(上接第 323 页)

我国分子蒸馏技术虽然比国外起步晚,但由于近十几年发展迅速,该项技术已处于国际先进水平。

北京化工大学运用分子蒸馏技术已开发了新产品 60 余种,推广工业化生产线 40 余条,1998 年获原国家石油和化学工业局科技进步一等奖,2001 年获国家科技进步二等奖;1998 年及 2004 年两次被列入国家重点推广项目。

鉴于分子蒸馏技术具有广阔的应用前景,特别是在绿色精细化工兴起的今天,大力开发、推广分子蒸馏技术是一项十分重要的任务。

参考文献:

- [1] 黎新明,崔英德.绿色精细化工 [J]. 化学工业与工程 ,1999 ,16 (6) :369 - 371.
- [2] 贡长生.加快发展我国绿色精细化工 [J]. 现代化工 ,2003 ,23 (12) :5 - 9.
- [3] 杨村,于宏奇,冯武文.分子蒸馏技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2003.12 - 19,72 - 131.
- [4] 冯武文,杨村,刘玮,等.精细化工与高新分离技术 [J]. 精细与专用化学品,2000 ,23 :18 - 19.
- [5] 冯武文,杨村,于宏奇.分子蒸馏技术及其应用 [J]. 化工进展 ,1998 (6) :26 - 29.