

## VAKUUMSKA MOLEKULARNA DESTILACIJA

Bojan Povh<sup>1</sup>, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

### Vacuum molecular distillation

#### ABSTRACT

In the paper the principle and design of laboratory and industrial plants for the distillation of high-boiling and heat-sensitive compounds in the fine and high vacuum range are explained. The distillation in the vacuum range requires not only appropriate vacuum pumps but also special apparatus and machines. Different distillation procedures are explained and various types of apparatus are described. The advantages of vacuum molecular distillation are also found and various fields of application are described.

#### POVZETEK

V prispevku smo opredelili glavne pojme pri vakuumski destilaciji toplotno občutljivih spojin z visokim vreliščem. Pri vakuumski destilaciji potrebujemo ne le primerne vakuumske črpalke, ampak tudi posebne naprave. Pojasnili bomo različne destilacijske postopke in v zvezi z njimi opisali različne vrste naprav za destilacijo ter njihove posebnosti. Utemeljili bomo prednost molekularne destilacije in navedli konkretne primere in področja uporabe.

### 1 Uvod

Destilacija je postopek, s katerim separiramo komponente zmesi (destilanda) na osnovi različno močnega (hitrega) izparevanja. Destiland moramo ogrevati, pare pa kondenzirati na hlajeni površini. Kondenzat imenujemo destilat in v njem je več bolj hlapnih komponent. V ostanku je, nasprotno, manj bolj hlapnih in več manj hlapnih komponent, kot jih je v prvotni zmesi. Postopek lahko ponavljamo (v splošnem z drugačnima temperaturama izparevanja in kondenzacije), dokler ne dobimo predpisane čistote. Če znova destiliramo vsakokratni ostanek, mu bolj hlapno komponento (ali komponente) vse bolj odvezujemo; če pa znova destiliramo vsakokratni destilat, ga z bolj hlapno komponento vse bolj bogatimo.

### 2 Fizikalne osnove

Vsaka sestavina destilanda ima svojo hlapnost, ki jo bomo definirali kot razmerje njenega molskega deleža v parni fazi ( $y$ ) proti njenemu molskemu deležu v tekoči fazi ( $x$ ). Za separacijo dveh komponent, npr. št. 1 in št. 2, je pomembna njuna relativna hlapnost ( $\alpha_{12}$ ), tj. razmerje hlapnosti komponent:

$$\alpha_{12} = (y_1/x_1) : (y_2/x_2) \quad (1)$$

Čim večje je to razmerje (bolj hlapno komponento označimo s št. 1), tem boljša je separacija; pri  $\alpha_{12} = 1$  pa separacija z destilacijo ni možna.

Pri višjih tlakih (vključno s področjem grobega vakuuma) pride v destilacijski napravi pri definirani temperaturi vsaj približno do ravnovesja med paro in tekočino. Zato lahko možnost separacije ocenjujemo

kar iz podatkov za fazna ravnovesja. Razmerje ipsilonov je po Daltonu kar enako razmerju parcialnih tlakov. Za parcialne tlake posameznih komponent velja za primer idealnih raztopin Raoultov zakon:

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (2)$$

kjer je  $p_i^0$  parni tlak čiste  $i$ -te snovi pri isti temperaturi. Ker je molski delež v zmesi manjši od 1, je pri idealnih raztopinah vedno  $p_i < p_i^0$ . (Idealne so tedaj, kadar ne pride do izraza molekularna interakcija ali »aktivnost« med različnimi komponentami. To bo gotovo pri zmesih spojin s podobno kemijsko strukturo, npr. metanol-etanol, benzen-toluen, ali pa, če je  $x_i$  zelo blizu 1, torej je drugih komponent v zmesi le malo.) V splošnem je treba na desno stran enačbe (2) vstaviti še koeficient aktivnosti  $\gamma_i$ , ki je odvisen tudi od sestave raztopine, ne le od temperature. (Ti podatki so le delno objavljeni, zato je navadno treba konkretno separacijo preiskati eksperimentalno.) Iz navedenega takoj sledi, da je relativna hlapnost v primeru veljave Raoultovega zakona kar enaka  $p_i^0/p_j^0$ , v splošnem pa  $\alpha_{12} = \gamma_1 p_1^0 / \gamma_2 p_2^0$ .

Če destiliramo pri atmosferskem tlaku, imamo opraviti z razmeroma visokimi parnimi tlaki, za katere so potrebne ustrezno visoke temperature. Uporaba vakuuma je nujno potrebna, kadar destiliramo snovi, ki visokih temperatur ne bi brez škode prenesle (ali takih, ki jim bi atmosferski kisik škodoval). Dodatna prednost je, da se krivulje parnih tlakov različnih snovi proti nižjim temperaturam praviloma razmikajo. Zato se relativna hlapnost praviloma večja in separacija postaja bolj učinkovita, če gremo k nižjim temperaturam oz. k nižjim tlakom.

V področju srednjega vakuuma se začneja t.i. molekularna destilacija, pri kateri je izparevanje kontrolirano samo s hitrostjo izhajanja molekul iz proste površine tekočine in molekule na poti h kondenzatorju ne ovirajo druge. Po Langmuirju izhaja iz enote površine v časovni enoti približno toliko molekul, kot bi jih šlo iz odprtine v posodi z ravnostnim parnim tlakom pri enaki temperaturi. To število podajajo znan izraz iz kinetične teorije plinov, namreč  $n\bar{v}/4$ . Če gostoto molekul  $n$  izrazimo s tlakom  $p$ , povprečno hitrost  $\bar{v}$  pa z maso molekule  $\mu$  in temperaturo, dobimo  $p/\sqrt{2\pi kT\mu}$ .

Če prejšnji izraz delimo s korenem Avogadrovega števila, dobimo število izparelih molov:  $p/\sqrt{2\pi RTM}$ , kjer je  $M$  molska masa. Če pa izraz pomnožimo še z molsko maso, dobimo izparelo maso ( $w$ ) v gramih. Za označene enote velja številna zveza:

$$w \text{ (g/cm}^2\text{s)} = 0,0438 p \text{ (mbar)} \sqrt{M/T} \quad (3)$$

Pri mešanici več spojin so ravnostni tlaki komponent podani z (2), v splošnem še z dodatnimi koeficienti aktivnosti  $\gamma_i$ . Če sta molska deleža dveh komponent zmesi v tekoči fazi npr.  $x_1$  in  $x_2$ , izpari v enoti časa naslednje število molov prve komponente: konst.  $\gamma_1 x_1 p_1^0 / \sqrt{M_1}$ ; analogno velja za drugo kompo-

<sup>1</sup> Mag. Povh je upokojeni sodelavec Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko iz Ljubljane, ki je pred leti v okviru raziskovalne naloge obdelal to področje. Tekst je za objavo priredil urednik Vakuumista.

nento: konst.  $\gamma_2 x_2 p_2^0 / \sqrt{M_2}$ . Konstanta je v obeh primerih enaka, ker so okoliščine iste, in se bo pri deljenju krajšala. S tem dobimo za relativno hlapnost po enačbi (1):

$$\alpha_{12} = (\gamma_1 / \gamma_2) (p_1^0 / p_2^0) \sqrt{M_2 / M_1} \quad (4)$$

Koeficientov  $\gamma$  navadno ne poznamo, eksperimentalno določimo  $\alpha$  in s tem namesto  $\gamma_1 / \gamma_2$  neki eksperimentalni faktor  $f_s$  (faktor separacijske učinkovitosti), ki pove, kolikokrat je dejanska separacija boljša od »teoretične« (za  $f_s = 1$ ).

V praksi se lahko relativna hlapnost v teku destilacije tudi spreminja; bolj hlapne komponente lahko npr. hitreje hlapijo s površine, kot se nadomeščajo iz globine z difuzijo. Trki parnih molekul na poti vračajo večji delež lažjih molekul kot težjih, kar pride do izraza zlasti pri večjih hitrostih destilacije /2/.

Pri zmesih z večjim številom komponent s podobnimi hlapnostmi ena sama destilacija ne more dati zadovoljive separacije. Destilacijo moramo ponavljati v isti napravi ali pa ima aparaturo v seriji več stopenj. Za ravnotežno destilacijo so v navadi destilacijske kolone, v katerih je v vertikalni smeri nanizanih več pladnjev (»plošč«). Tekočina teče s pladnja na pladenj navzdol, para pa se dviga skozi odprtine in tekočino na pladnjih navzgor. Na vsakem pladnju prideta para in tekočina vsaj približno v ravnovesje in komponente se tam delno separirajo v skladu z relativno hlapnostjo. Tekočina postaja v smeri proti dnu kolone vse bolj bogata s težko hlapnimi sestavinami, para pa v smeri proti vrhu vse bolj z lahko hlapnimi. Separacijski učinek zaporednih stopenj se med seboj množi, in če je  $\alpha$  za posamezne pladnje v povprečju blizu 1, je za dosego predpisane čistote treba kar precej stopenj. Na eno ravnotežno stopnjo odpade pri vakuumski destilaciji padec tlaka okrog 1-4 mbar. Pri pravi molekularni destilaciji je že celotni tlak precej nižji in v koloni na posameznih ploščah ne pride do ravnovesja. Kljub temu tudi tu radi govorijo o teoretičnem številu »molekularnih plošč«, potrebnem za zahtevano stopnjo separacije.

Kar zadeva hitrost procesa, je lahko najhitrejša destilacija z vretjem. Mehurji pare nastajajo tam tem hitreje, čim večje je dovajanje toplote. Zaželeno pa je, da je vretje mirno in da ni lokalnega pregrevanja tekočine. Pri normalni izparevalni destilaciji pa tekočina ne vre in hitrost procesa je kontrolirana po eni strani s temperaturo, po drugi pa s hitrostjo difuzije skozi plin nad tekočino. Če temperaturo nižamo, se izparevanje sorazmerno s parnim tlakom manjša, vendar se manjša tudi termična obremenitev produkta, kar je pri organskih snoveh velikokrat pomembno. Če pa nižamo tlak preostalega plina v napravi, je difuzija vse lažja, kajti difuzijski koeficient za gibanje parnih molekul v plinu je obratno sorazmeren tlaku plina. V vakuumu, ko preostali plin praktično ne ovira več potovanja pare, lahko torej dobimo zadovoljivo hitrost destilacije, čeprav izberemo razmeroma nizek parni tlak.

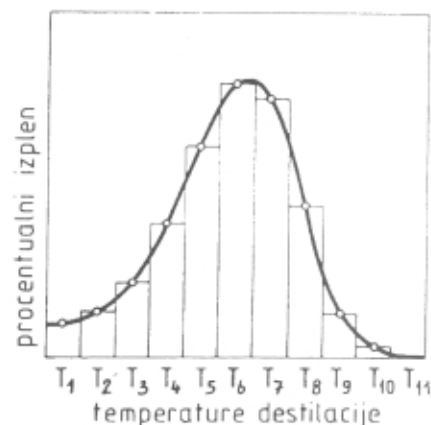
Meja proti molekularni destilaciji v pravem pomenu ni ostra. Tlak preostalih plinov mora biti v splošnem pod  $10^{-3}$  mbar, pri večjih jakostih izparevanja pa je lahko tudi nekoliko višji, saj sam parni tok pometa plinske molekule s svoje poti /3/. Ni pa v praksi nujno potrebno, da parne molekule ne bi trkale med seboj. Pri delovnem tlaku  $10^{-3}$  mbar dobimo npr. za stearinsko kislino ( $95^\circ\text{C}$ ,  $M=284$ ) po enačbi (3) kvečjemu 1,4 kg destilata na  $\text{m}^2$

izparevajoče površine na uro. To je premalo za običajne industrijske potrebe in pride v poštev le za laboratorijske naprave ali za destilacijo zelo dragih snovi. Pri industrijskih napravah gredo z delovnim parnim tlakom nad 0,01, če produkt dopušča, celo do 1 mbar, vendar poskrbijo, da je pot parnih molekul čim bolj široka in kratka. To je t.i. destilacija na kratko pot.

Hitrost destilacije v teh razmerah ne bo odvisna le od hitrosti izparevanja po enačbi (3), temveč od deleža izparelih molekul, ki dejansko dosežejo kondenzator. Geometrija naprave mora biti taka, da je pot med izparilnikom in kondenzatorjem čim bolj neovirana. Če bi ju povezovala cev, bi se velika večina že zaradi odbojev na stenah izparilnika in cevi vrnila na izparilno površino. Tudi pri destilaciji na kratko pot, ko je velika površina kondenzatorja direktno izpostavljena parnemu curku, pride do trkanja molekul, katerih poti se križajo (tega je več pri izparevanju iz konkavnih površin kot iz konveksnih, pri slednjih pa obratno sorazmerno krivinskemu radiju). Pri takih trkih se molekule odklonijo s prvotne smeri, in če je trkov dovolj, postane nadaljnje gibanje molekul neurejeno. Potem je verjetnost, da končno zadenejo kondenzacijsko površino, dana z razmerjem velikosti le-te proti celotni. V primeru, da sta izparilnik in kondenzator dve paralelni ravnini, bo tedaj delež prvotno izparelih molekul, ki dejansko dosežejo kondenzator, enak 1/2, medtem ko se druge vrnejo na izparilnik /2/. Pri realnih napravah pa s takim sklepanjem ne dobimo kvantitativnih rezultatov, ampak se parametri destilacije navadno določajo empirično.

Tu omenimo še tehniko eliminacijskih krivulj, ki jo literatura pogosto navaja, omogoča pa določitev najprimernejših temperatur za izločitev bolj hlapnih komponent iz destilanda, katerega vedenja še ne poznamo. Določeno količino destilanda je treba ciklično destilirati, tako da se ostanek stalno vrača v rezervoar, destilat pa zbirati ločeno po frakcijah, dobljenih pri zaporedno višanih temperaturah destilacije /3/.

Nato merijo količino posameznih frakcij (če gre za večkomponentne mešanice, je možno s posebnimi metodami ugotavljati tudi količino posamezne spojine). Če narišemo te količine (v procentu od celotne mase destilanda) v odvisnosti od temperature destilacije, dobimo krivuljo na sliki 1. Časi destilacije pri



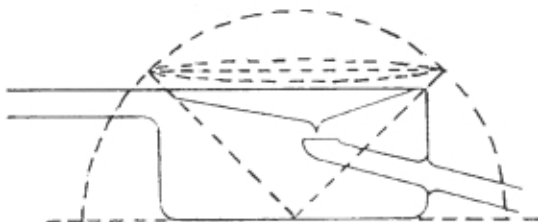
Slika 1 Količina posameznih frakcij (v procentu od celotne mase destilanda) v odvisnosti od temperature destilacije

posameznih temperaturah (ali temperaturnih intervalih) morajo biti enaki. Če ima naprava ločena rezervoarja za destiland in ostanek, je najbolje vsakokrat porabiti ves destiland, za naslednjo destilacijo pa uporabiti prejšnji ostanek kot destiland.

Oblika te eliminacijske krivulje je sicer odvisna od načina dela (od naprave, izbrane širine temperaturnih intervalov ter trajanja destilacije na vsakem), vendar je velikega pomena pri načrtovanju novih destilacij. Obstoj maksimuma določata dva nasprotujoča si vpliva: z rastočo temperaturo je parni tlak vse večji, vendar postaja destiland vse bolj izčrpan, na koncu lahke komponente v njem sploh ni več.

### 3 Izvedbe naprav za molekularno destilacijo, razvoj in prednosti

Navedli bomo le nekaj najznačilnejših primerov iz literature in prospektov, da bi nekoliko predstavili pri nas razmeroma malo znano področje. Večino principov, na osnovi katerih še sedaj gradijo naprave, so razvili že med obema vojnama. Dobra naprava za molekularno destilacijo mora biti tako zasnovana, da kondenzacijska površina objema izparilno ali obratno, brez vmesnih ovir ali celo cevni povezav, kot so poskušali pri prvih visokovakuumskih destilacijah. Temu delno ustreza že preprost stekleni kotlič (sl. 2), ena od izvedb, s katerimi so eksperimentirali v Kodakovih laboratorijih za destilacijo snovi, potrebnih za proizvodnjo filmskih trakov. Izkoriščeno je le izparevanje znotraj stožca proti stropu, ne pa proti stenam. Nadaljnja zahteva je dobro črpanje, vod do črpalke mora biti širok in kratek.



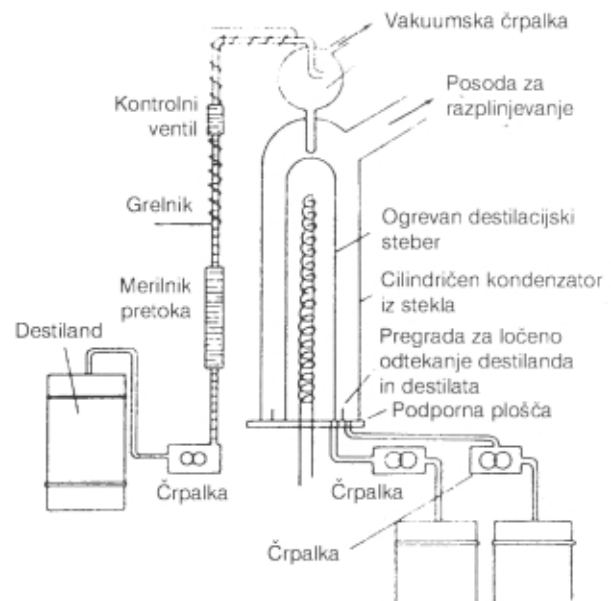
Slika 2 Stekleni kotlič - preprosta izvedba naprave za destilacijo snovi

Molekularna destilacija poteka pri temperaturah, ki so za okrog 200°C nižje od vrelišča snovi na atmosferi. Zaradi tega so razgradnja in druge spremembe organskih snovi (npr. polimerizacija) temu primerno manjše. Kljub temu je zaželeno, da je čas zadrževanja snovi pri temperaturi destilacije čim krajši. Tega pri verzijah s kotlom ni mogoče izpolniti, saj difundira destilat iz globine na površino zelo počasi, zlasti če ni vrenja. Mera za pričakovano termično degradacijo je po Hickmanu in Embreeju /4/ kar produkt tlaka destilacije in časa (tlak je seveda v enolični zvezi s temperaturo). Da čas skrajšamo, je torej nujno spraviti destiland v čim tanjšo plast.

Prva zadovoljiva konstrukcija v tej smeri je naprava, v kateri teče tanka plast destilanda zaradi lastne teže po površini ogrevanega stebra navzdol, destilat pa se kondenzira na koncentričnem zunanem valju (falling-film molecular still). Skico na sliki 3 povzemamo iz literature /1/. Osnovna plošča, ki nosi stekleni zvon, ima pregrado, ki omogoča ločeno odtokanje destilata in

ostanka. S tako napravo, a v laboratorijski in povsem stekleni izvedbi, so pri Kodaku začeli separirati vitamine A in D iz ribjega olja /3/. Industrijske izvedbe so pred vojno dosegle kapaciteto nekaj ton destilanda na dan. Večja dolžina stebra ima za posledico daljše čase izpostavitve, večji premeri pa neenakomerno porazdelitev plasti. Za porazdeljevanje destilanda se je najbolj obnesel vrteči se distributor in primeren relief na površini stebra.

Električno uporabno gretje stebra ima slabost, da se temperatura stebra zniža pri večjem pretoku destilanda (ravno nasprotno, kot bi bilo zaželeno), pri slučajnem zmanjšanju pretoka pa lahko pride do pregretega. Uporabili so tudi ogrevanje s sevanjem, najbolj enakomerno pa je z napeljavo vroče tekočine v notranjost stebra.

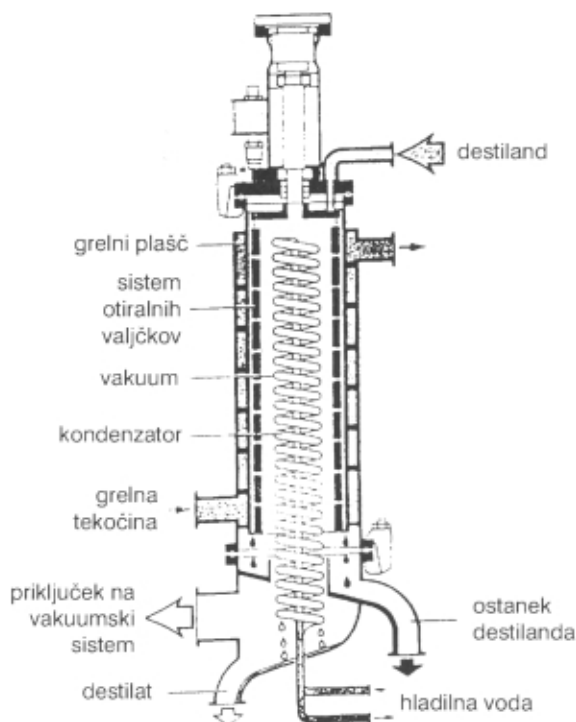


Slika 3 Shema naprave, s katero so pri Kodaku začeli separirati vitamine A in D iz ribjega olja

Večje kapacitete destilatorjev na padajočo plast so postale mogoče šele z iznajdbo gibljivih otiral, ki plast stalno mešajo in enakomerno porazdeljujejo po izparilni površini. Metodo so predložili že leta 1943, komercialno pa so jo začeli uporabljati šele po letu 1950. Znano vakuumsko podjetje Leybold-Heraeus je šlo pri molekularni destilaciji celo izključno v to smer in nudi celo serijo destilatorjev za t.i. Kurzweg-Destillation, od laboratorijskih do največjih industrijskih. Na sliki 4 je prikazan presek skozi bistveni del manjše take naprave, namenjene za pilotno proizvodnjo /4/, princip pa je pri vseh enak.

Izparilna površina je zdaj notranja stena valjaste posode, ki jo obdaja grelni plašč, skozi katerega se napelje iz termostata na želeno temperaturo (do 300°C) segret termično obstojen medij (npr. silikonsko olje). Kondenzator je na sredi, hlajen je z vodo, po potrebi tudi z vročo vodo (za destilate, ki so pri nižji temperaturi preveč viskozni ali trdni). Sistem otiralnih valjčkov (iz teflona), ki visi z vrteče se plošče zgoraj, stalno valja in razporeja tanko plast destilanda, ki teče po steni valja navzdol. Te valjčke centrifugalna sila potiska ob steno. Destiland priteka na zgornjo stran rotirajoče plošče, s

katerega ga centrifugalna sila tudi meče ob steno. Neizpareli ostanek destilanda in destilata odteka na dnu posode. Priključek na vakuumski sistem je navadno sestavljen iz hlajene pasti, oljne difuzijske in rotacijske črpalke.



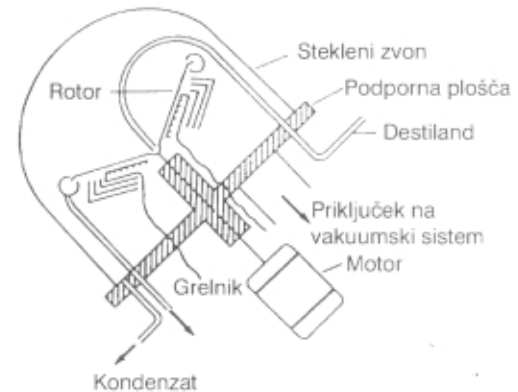
Slika 4 Shema pilotne naprave za vakuumsko molekularno destilacijo podjetja Leybold-Heraeus

Na sliki prikazani tip ima površino izparilnika  $10 \text{ dm}^2$  in kapaciteto 10 do 20 kg destilanda na uro. Obstajajo še trije manjši in 9 večjih tipov. Manjši so vsaj delno iz stekla. Najmanjša, namizna naprava za laboratorijske poskuse, ima izparilno površino  $1,8 \text{ dm}^2$  in kapaciteto do 1 kg/h. Največja naprava za industrijsko proizvodnjo pa ima površino  $36 \text{ m}^2$ , je skoraj 10 m visoka in ima kapaciteto do 5000 kg/h.

Večinoma so te naprave izvedene za neprekinjeno delovanje, torej je možno odzemanje produktov med delovanjem. Za bolj zahtevne produkte ponujajo dvostopenjske naprave, po potrebi pa je možno sestaviti tudi več stopenj. Povezava med njimi je lahko različna, pač glede na tehnološko nalogo. Možno je tudi delovanje z vračanjem produktov (reciklaža) za popolnejšo izločitev želene komponente. V laboratoriju je mogoče delati tudi z eno samo stopnjo, le da gre čas za večkratno destiliranje, vmesno čiščenje naprave in ponovno segrevanje produkta (to velja tudi za druge tipe destilatorjev). Ker je princip delovanja pri vseh tipih te Leyboldove serije enak, lahko parametre procesa, ki jih dobimo na laboratorijskih in pilotnih napravah, prenesemo na industrijske. Za te naprave z otiranjem plasti za zdaj še ni zaključene teorije. Tudi, če bi bila, za konkretno nalogo vnaprej navadno nimamo dovolj podatkov. Zato je nujen eksperimentalni način.

V že omenjenih Eastman Kodak Laboratories, ki so imeli pionirsko vlogo pri molekularni destilaciji, so leta 1935 Hickman in sodelavci naredili prvo centrifugalno

destilacijsko napravo. Princip je razviden iz skice na sliki 5 /1/. Destiland je napeljan na sredo hitro se vrteče, stožčasto oblikovane, ogrevane ponve, na kateri se porazdeli v tanko plast. Destilat se kondenzira na steklenem zvonu, ostanek pa centrifugalna sila vrže čez rob ponve v okolni žleb, od koder ločeno odteka iz naprave. Plast destilanda postane zelo tanka, čas izpostavitve višji temperaturi pa zelo kratek.



Slika 5 Shema prve centrifugalne destilacijske naprave podjetja Eastman Kodak

Večje verzije teh naprav imajo vodno hlajen kondenzator, nameščen v bližini izparilnika. Kodakova skupina je v naslednjih letih razvijala tudi industrijske destilatorje, tako da so ob koncu vojne centrifugalne naprave že prevladovale v industrijskih aplikacijah molekularne destilacije. Istočasno so raziskovali postopke za pridobivanje in lastnosti snovi /3/. Tako so obdelali razne spojine vitamina A, vitamin D iz raznih virov, holesterol, spojine vitamina E, nekatere hormone in barvila. Kot podružnica Kodaka je nastala tovarna Distillation Products Inc. v Rochestru, N.Y. in tam je Hickman kmalu po vojni razvil tudi največji centrifugalni destilator tipa »cvetlični lonček« s premerom rotorja 60" (1,5 m). Njegova kapaciteta je bila do 1000 kg/h. Še danes delajo (druga podjetja) zelo podobne destilatorje za veliko industrijsko uporabo. Pri britanskem podjetju Vitamins Ltd. so iznašli še verzijo z »na glavo« postavljenim izparilnikom, kar je olajšalo zbiranje in odvajanje destilata.

Omenjeno podjetje iz Rochestra je bilo sprva edini proizvajalec centrifugalnih destilatorjev. Osnovna izvedba za laboratorijsko rabo je bila CMS-5 (zasnovana l. 1947, s premerom rotorja 5") in z njo so razni avtorji preučevali destilacijske metode še vse do leta 1980 /5-11/. Že v članku iz leta 1972 najdemo kot proizvajalca teh naprav znano vakuumsko podjetje Consolidated Vacuum Corporation s sedežem v Rochestru, ki se je najbrž združila s prej omenjeno, v Angliji pa je nastopala podružnica v Wokinghamu. Izdelovali so tudi tipe destilatorjev s premerom rotorja 15, 36 in 60 palcev. Zdaj prodajajo vso serijo centrifugalnih destilatorjev, od laboratorijskih do industrijskih /12/. Laboratorijski napravi LAB-3 in LAB-5 (premer 3 in 5") sta zdaj čisto drugače oblikovani in modernizirani, večji tipi pa so PILOT-15, MAKRO-36 in MAGNA-60. Zadnji je po konstrukciji enak že omenjenemu »cvetličnemu loncu«. Ko smo CVC zaprosili za prospekte, so nam jih poslali iz svoje podružnice v Wokinghamu (nekateri tipe izdelujejo v Angliji).

Uveljavljene naprave za molekularno destilacijo, tako one z otiranjem padajoče plasti kot te centrifugalne, razmeroma šibko separirajo snovi s podobno hlapnostjo, zmorejo kvečjemu toliko kot ena »teoretična molekularna plošča« (izraz je razložen v prejšnjem poglavju). Za večjo čistost je pač treba produkt večkrat predestilirati na isti napravi ali pa ga zvezno voditi skozi kaskado destilatorjev. Pri tem pride do daljše izpostavitve nezaželenim temperaturam, a ta čas je kljub temu za več redov velikosti krajši kot pri konvencionalni destilaciji v grobem vakuumu.

Tabela prikazuje približno debelino plasti destilanda ter povprečni čas izpostavitve nezaželeni višji temperaturi za obravnavane vrste molekularnih destilatorjev /3/:

Vrsta naprave	Debelina plasti	Čas izpostave
Laboratorijska (na koltič)	10-15 mm	1-5 h
Industrijska (na padajočo plast)	1-3 mm	2-10 min
Laboratorijska (na padajočo plast)	0,1-0,3 mm	10-50 s
Centrifugalna	0,01-0,06 mm	0,04-1 s

To dopolnimo še s podatkom /4/, da je pri destilatorju z otiranjem padajoče plasti debelina plasti od 0,05 do 0,5 mm, povprečni čas pa 10-20 s. Iz teh podatkov se vidi prednost centrifugalnega principa pred vsemi drugimi. Približuje se mu princip otiranja padajoče plasti, pri katerem je lažje povečati izparilno površino za največje industrijske naprave, vendar za bolj viskozne tekočine nastopajo težave pri delovanju otiral /9/.

#### 4 Področja uporabe vakuumske molekularne destilacije

Molekularna destilacija se uporablja za termično občutljive organske in silikonske spojine z molekularnimi masami od 150 do 4000. Obstaja korelacija med molekularno maso in parcialnim tlakom, zato so za destilacijo težjih spojin potrebne višje temperature (npr. za parafin  $M=200$ ,  $T=90^{\circ}\text{C}$ , za tristearin pa  $M=850$ ,  $T=290^{\circ}\text{C}$ ). Snovi z molekularno maso nad  $300^{\circ}\text{C}$  se le redko dajo destilirati na konvencionalne načine, ker so tam potrebne temperature previsoke. Že med vojnama je uspelo pridobiti iz naftnih ostankov t.i. apiezonska olja in masti, ki imajo pomen za vakuumsko tehniko. Moderna primera aplikacije v takšne namene sta pridobivanje vrhunskih olj za difuzijske črpalke (s skrajno nizkim parnim tlakom pri sobni temperaturi). S separacijo fenil metil siloksanov /7,11/ se pridobiva pentafenil trimetil siloksan, ki ga prodajajo npr. pod oznako DC 705. Molekularna destilacija se uporablja tudi za polifenil eter, ki ga prodajajo npr. pod oznako CONVALEX.

Za razmah molekularne destilacije in za razvoj velikih naprav je prispevala predvsem potreba po vitaminih (A in D), ki so jih začeli okrog 2. svetovne vojne pridobivati z destilacijo iz ribjih olj. Zdaj se uporablja v farmacevtski industriji tudi za druge vitamine, naravne in sintetične (E, K1 do K4) ter za vrsto procesov čiščenja in separacije raznih snovi za zdravila (aminokislinski estri, kislinski kloridi, derivati glukoze, indoli, terpeni estri).

Pomembne so tudi uporabe v raznih drugih industrijah - kemični, kozmetični, prehranski idr. Omogočena je destilacija naravnih olj, masti in voskov; odstranjevanje lahkih nečistoč, obarvanosti in vonjav iz ricinovega, lanenega, bombažnega, žitnega in sojinoga olja; separacije antioksidantov (za dodajanje jedilnim oljem in mastem) in prooksidantov (za proizvodnjo barv in lakov) iz naravnih trigliceridnih maščob; odstranjevanje reagentov po predelavi; pridobivanje koncentratov monogliceridov /13,4/ in digliceridov maščobnih kislin, nekaterih maščobnih kislin, njih amidov ter dimernih kislin; čiščenje raznih estrov za industrijo umetnih snovi; frakcioniranje naravnih smol in gum (kolofonija, nekateri insekticidi).

Nadaljnji proizvodi, pri katerih se uporablja molekularna destilacija, so v kemični industriji težji alkoholi, glikolni etri, poliglikoli, halogenski ogljikovodiki, herbicidi. V kozmetični industriji: lanolin, eterična olja in razne dišave; ekstrakti iz alg, cvetov, korenin. V industriji umetnih snovi: epoksidne smole, stabilizatorji, mehčalci. V industriji barv in lakov se sušilne lastnosti in trdota plasti polimeriziranih olj (kot ricinovega ali lanenega) spremenijo, če oddestiliramo lahke komponente. V petrokemiji dobimo iz ostanka atmosferske destilacije več uporabnih snovi boljše kvalitete in nižje viskoznosti kot pri konvencionalni vakuumski destilaciji v stolpu: visokotemperaturna maziva, parafinska olja, težka olja. Možna je regeneracija in ponovna rafinacija rabljenih olj, dobijo se kvalitetni produkti in z visokim izkoristkom.

Majhne naprave za molekularno destilacijo v laboratorijih za organsko kemijo so v pomoč pri raziskavah in nudijo nove ideje za komercialno rabo. Laboratorijske naprave so uporabne za preiskavo različnih proizvodov, za analitične raziskave in tudi za pilotno proizvodnjo majhnih količin bolj dragocenih snovi (npr. za farmacijo).

#### 5 Sklep

V prispevku smo razložili princip ločevanja snovi z destilacijo, razliko med konvencionalno in molekularno destilacijo ter prednosti le-te. Podrobneje smo opisali okoliščine, ki vplivajo na hitrost izparevanja in destilacije. Podali smo kratek pregled razvoja molekularne destilacije in opis ključnih tipov naprav, ki so pri tem razvoju igrali pomembno vlogo. Navedli smo tudi nekaj primerov snovi, ki jih lahko uspešno separiramo z modernimi napravami za molekularno destilacijo. Slednje se uporabljajo v raznih panogah industrije, majhne naprave v laboratorijski izvedbi pa za raziskovalno delo in pilotno proizvodnjo dragih snovi.

#### 6 Literatura

- /1/ J.L. Ryans, D.L. Roper, Process Vacuum System Design & Operation, Mc Graw-Hill, 1986
- /2/ G. Burrows, Molecular Distillation, Oxford University press, 1960
- /3/ K.C.D. Hickman, Chem. Rev., 34 (1944), 51
- /4/ Prospekti podjetja Leybold-Heraeus
- /5/ R.M. Biehler et al.: Anal. Chem., 21 (1949) 638
- /6/ D. B. Greenberg, AI ChE Journal, 18 (1972) 269
- /7/ G.J. Rees, Vacuum, 23 (1973) 5
- /8/ G.J. Rees, Vacuum, 26 (1976) 377
- /9/ G.J. Rees, Chem. Eng. Sci., 34 (1979) 159
- /10/ G.J. Rees, Chem. Eng. Sci., 35 (1980) 837
- /11/ Prospekti podjetja Consolidated Vacuum Corporation
- /13/ R. Habendorff, CZ Chemie-Technik 2, N°1 (1973) 21
- /14/ D. Bethge, Vakuum in Forschung und Praxis, N°2 (1996) 84