

Sur la distillation moléculaire fractionnée de différentes essences de vétiver

Par G. KRETCHMAR, Ing. dipl. E. P. F., et J. PICTET, Dr ès sc.

Laboratoires de recherches industrielles de L. Givaudan & Cie S. A., Vernier (Genève)

La distillation moléculaire n'est pas le fait d'une ébullition, mais des départs des molécules se trouvant à la surface du liquide à distiller. Ces molécules de la surface sont plus libres que celles qui se trouvent dans la masse du liquide. Elles ont la possibilité de s'échapper en dessous de la température d'ébullition et de parcourir, hors du liquide, un chemin dont la longueur croît au fur et à mesure que la pression diminue. Il s'agit ici de pressions très faibles, voisines ou inférieures à 0,01 mm Hg. Un appareil de distillation moléculaire devra donc donner aux molécules des possibilités infinies de s'échapper de la phase liquide; plus ces possibilités seront nombreuses meilleur sera l'appareil.

Pour cela il faudra que le liquide à distiller soit étalé constamment en couches minces et mouvantes et cela dans le meilleur vide possible.

Les molécules qui s'échappent du film liquide devront être captées par des surfaces refroidies se trouvant à quelques millimètres des surfaces liquides en mouvement.

En 1943 F. WITTKA¹ a publié un article fort documenté sur la distillation moléculaire. A cette époque il passe en revue une série d'appareils de construction différente, mais dont le mécanisme de la distillation est semblable. Le liquide à distiller passe sur une surface chauffée, disposée en regard d'une surface refroidie où le distillat est recueilli. Les appareils sont alimentés d'une façon continue; on recueille d'une part le distillat et d'autre part

la fraction du produit non distillée. Depuis cette date, les dispositifs ont varié, mais le principe de la distillation est resté le même.

Les appareils à distiller (fig. 1 et 2)² que nous avons réalisés permettent non seulement la distillation moléculaire, mais le fractionnement du distillat, suivant une échelle de températures et de pressions en un nombre indéfini de fractions.

Ainsi toute distillation moléculaire peut être conduite de manière à livrer le nombre de fractions désirées. Le pouvoir de sélection de nos appareils permet la séparation des constituants d'un mélange.

Le caractère commun de tout appareil capable de faire une distillation moléculaire réside dans le fait que les molécules qui s'échappent de la surface du liquide en train de distiller, pour se condenser sur un réfrigérant, font ce parcours sans rencontrer d'obstacle et sans dépression appréciable. Pour réaliser ces conditions, les surfaces évaporatrices et condensatrices doivent être grandes, parallèles et distantes de quelques millimètres.

La séparation des différents constituants d'un mélange dans un appareil de distillation ordinaire est le résultat d'une série de distillations et de condensations successives dans une colonne à plateaux ou remplie par différents corps de remplissage. Cette série d'opérations a lieu par suite d'échanges calorifiques entre liquide et vapeur. Pour que ces échanges puissent se faire, il faut

¹ *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, Bd. I, S. 513, Verlag Chemie, Berlin 1943.

² Brevets suisses n° 271105 et 284691 - brevets étrangers correspondants.

Fig. 1. Appareil à distillations moléculaires (brevets suisses et étrangers)

- 1 Tubulure de charge
- 2 Récepteur
- 3 Condenseurs
- 4 Disques rotatifs
- 5 Collecteur
- 6 Thermomètre
- 7 Vidange
- 8 Manomètre
- 9 Chambre d'étanchéité
- 10 Liquide à distiller
- 11 Godet
- 12 Chicane de répartition
- 13 Collecteurs
- 14 Brûleur
- 15 Distributeur
- 16 Basculeur

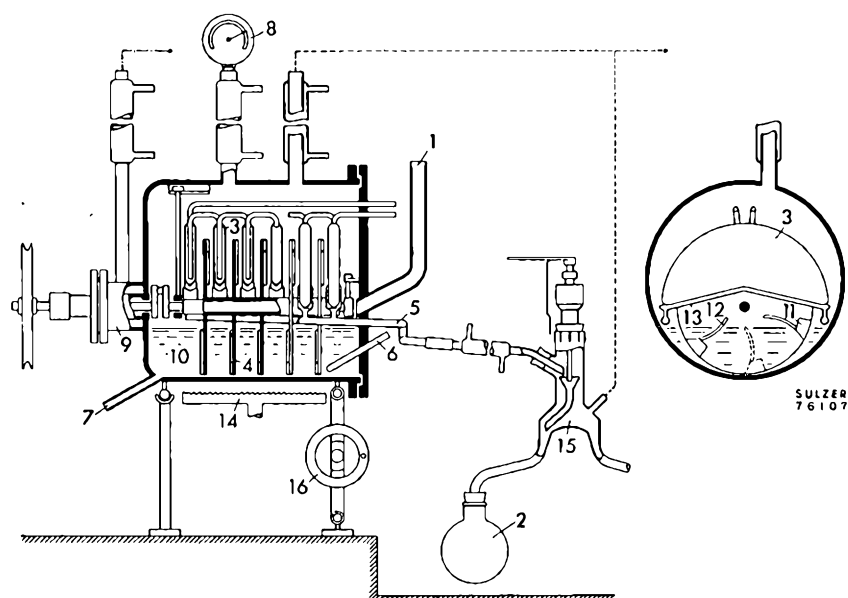


Fig. 2. Appareil à distillations moléculaires pouvant travailler par charges ou en continu (brevets suisses et étrangers)

- 1 Vase d'alimentation du produit à distiller
- 2 Récepteurs
- 3 Condenseurs
- 4 Disques chauffables rotatifs
- 5 Collecteurs
- 6 Thermomètres
- 7 Vidange
- 8 Manomètre
- 9 Chambre d'étanchéité
- 10 Huile de chauffage
- 11 Pompe de circulation
- 12 By-pass
- 13 Brûleur
- 14 Basculcur

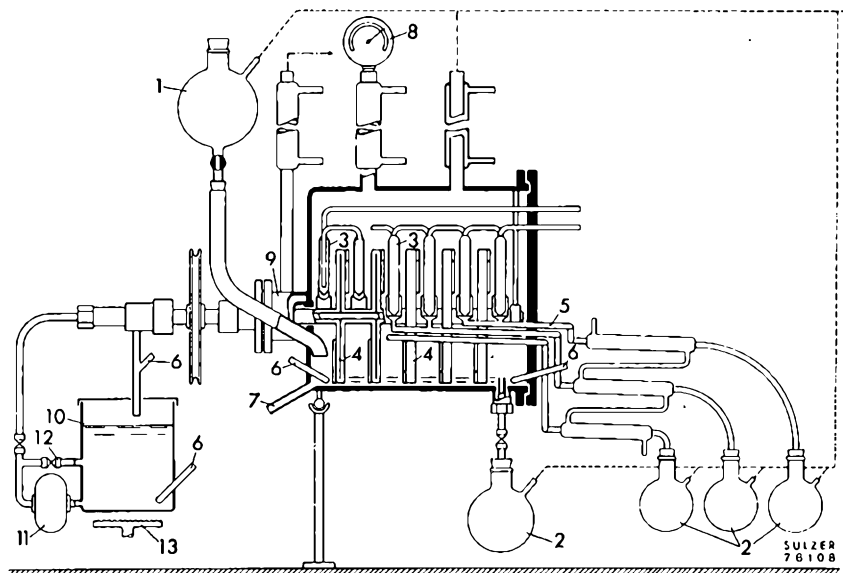


Tableau 1. Essence de vétiver Bourbon. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)

N°	Temp. appareil °	Temp. eau °	Pression au distillateur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{40}	n_D^{20}	α_D	I. A.	I. E.	I. C.	% Alcools primaires ³	% Alcools totaux ⁴
0	48	10	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	55	9	0,08	4,4	0,9401	1,5190	- 26,1	1,1	5,3	23,9	14,6	15,0
2	57	9	0,08	4,4	0,9422	1,5198	- 27,3	1,1	5,0	23,2	15,1	17,0
3	60	10	0,07	5,3	0,9449	1,5212	- 27,9	1,1	5,4	27,7	15,7	21,3
4	62	10	0,06	7,6	0,9528	1,5225	- 26,7	1,1	5,9	31,6	19,4	25,5
5	58	12	0,02	8,0	0,9637	1,5239	- 19,5	0,8	5,8	41,6	24,1	35,7
6	72	17	0,035	8,8	0,9808	1,5246	- 0,3	1,2	6,6	52,2	35,0	52,8
7	80	32	0,045	21,8	0,9972	1,5242	+ 26,7	1,9	6,1	53,8	52,5	79,1
8	78	38	0,050	14,6	1,0070	1,5258	+ 44,3	3,6	6,3	51,4	62,5	90,8
9	75	40	0,055	8,4	1,0104	1,5283	+ 55,4	9,7	5,8	48,0	67,3	95,2
10	72	40	0,060	7,6	1,0172	1,5318	+ 48,6	31,6	6,7	49,9	59,6	92,4
11	70	40	0,18	2,2	1,0234	1,5342	+ 38,8	59,4	9,9	61,9	41,7	87,6
Distillat total				93,1								
Trappe et dégazage				1,3								
Eau				1,6								
Résidus				3,8								
				99,8								
Analyse essence brute					0,9987	1,5260	+ 17,7	1,9	4,2	75,5	44,6	51,7
% dans le distillat total											43,2	64,0
% calculés par le titre des fractions											43,1	63,8
% calculés en tenant compte des pertes et des résidus											—	59,5

que les vapeurs et le liquide entrent en contact intime, soit par barbotage, soit par léchage. Ces contacts sont créés par des obstacles à la marche des vapeurs et absorbent une certaine pression.

Dans nos appareils à distiller le pouvoir de séparation repose sur un tout autre principe. Le mélange chargé dans l'appareil est entraîné par les disques qui portent

des godets à leur périphérie et des chicanes sur leurs deux faces. Dans ces conditions, le liquide constamment puisé au fond de l'appareil arrose abondamment les faces des disques. Les molécules les plus légères s'échappent tandis que les autres retournent se mélanger au liquide non distillé. Les différents constituants du liquide se séparent grâce aux occasions qu'ils ont de quitter les nappes mouvantes et liquides qui passent au voisinage des réfrigérants. Cette sélection se fait en fonction de la température et de la pression qui règnent dans l'appareil.

³ Déterminé par acétylation pyridinée selon VERLEY-BOELSING.

⁴ Déterminé par acétylation selon FIORE.

Tableau 2. *Essence de vétiver Bourbon. Distillation fractionnée*

Dans un appareil muni d'une colonne: hauteur 200 mm -- diamètre 50 mm
remplie par: 3/6 anneaux 7 × 7 - 2/6 anneaux 10 × 10 - 1/6 anneaux 15 × 15

N°	Temp. chauffe °	Temp. vapeurs °	Pression chauffe mm	Pression au ré- cepteur mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I. A.	I. E.	I. C.	Alcools pri- maires ³ %	Alcools totaux ⁴ %	
0	118	88	2,12	0,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	130	113	3,23	0,23	4,5	0,9344	1,5171	- 23,1	0,8	4,8	15,4	13,2	15,4	
2	132	114	3,23	0,23	4,5	0,9360	1,5192	- 27,0	1,1	15,2	17,2	12,9	16,2	
3	135	116	3,76	0,26	5,4	0,9413	1,5210	- 28,8	0,8	6,3	19,4	14,6	19,6	
4	145	122	3,80	0,30	7,1	0,9458	1,5228	- 29,0	1,0	7,5	23,4	18,6	24,7	
5	153	136	5,45	0,45	7,5	0,9575	1,5241	- 29,7	1,0	8,2	31,8	30,2	34,3	
6	155	139	4,85	0,35	8,2	0,9726	1,5245	- 12,8	1,2	8,3	41,9	34,9	47,1	
7	166	151	4,78	0,28	19,7	0,9928	1,5233	+ 13,6	1,2	8,5	50,8	46,5	68,9	
8	175	157	5,80	0,30	12,5	1,0034	1,5248	+ 26,1	1,8	6,1	50,1	61,5	77,1	
9	191	161	5,25	0,75	9,1	1,0080	1,5278	+ 33,2	5,0	6,7	61,1	69,6	82,8	
10	210	160	4,20	1,20	4,3	1,0076	1,5297	+ 38	17,0	6,7	80,5	55,7	77,6	
Distillat total					82,7									
Trappe et dégazage					1,6									
Eau					1,2									
Résidus					14,4									
					99,9									
% calculés par le titre des fractions												39,8	53,2	
% calculés en tenant compte des pertes et des résidus												-	44,0	

Distillation moléculaire fractionnée des résidus (appareil à distiller fig. 2) soit le 14,4% de l'essence

N°	Temp. appa- reil °	Temp. eau °	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I. A.	I. E.	I. C.	% Alcools primaires ³	% Alcools totaux ⁴
11	148	42	0,025	6,6	1,0440	1,5420	+ 37,6	27,8	9,9	50,2	25,1	34,3
				Résidus 7,4								
				14,0								

Tableau 3. *Essence de vétiver Brésil. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)*

N°	Temp. appa- reil °	Temp. eau °	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I. A.	I. E.	I. C.	% Alcools primaires ³	% Alcools totaux ⁴	
0	58	13	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	58	13	0,035	5,0	0,9518	1,5197	- 1,65	1,5	5,3	39,2	10,8	19,7	
2	60	13	0,025	5,9	0,9602	1,5208	+ 0,5	2,1	5,5	49,2	19,3	29,2	
3	64	13	0,020	8,5	0,9742	1,5221	+ 8,35	2,1	6,9	61,4	25,8	41,7	
4	75	28	0,020	10,6	0,9924	1,5248	+ 23,55	4,1	5,3	72,0	36,4	57,1	
5	85	34	0,025	12,9	1,0040	1,5264	+ 37,8	5,8	6,3	73,0	43,7	70,4	
6	84	35	0,015	23,2	1,0092	1,5260	+ 50,2	11,3	7,4	57,9	47,2	79,1	
7	96	45	0,018	14,7	1,0302	1,5293	+ 66,3	36,5	8,4	61,8	23,0	81,7	
8	105	50	0,020	4,9	1,0422	1,5288	+ 45,5	140,0	6,8	33,4	0	71,9	
Distillat total				85,7									
Trappe et dégazage				0,6									
Eau				1,5									
Résidus				11,4									
				99,2									
Analyse essence brute					0,9887	1,5260	+ 17,7	1,9	4,2	75,5	44,6	51,7	
% dans le distillat total											34,7	77,0	
% calculés par le titre des fractions											32,2	65,9	
% calculés en tenant compte des pertes et des résidus											-	65,0	

Tableau 4. Essence de vétiver Haïti. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)

N°	Temp. appareil °	Temp. eau °	Pression au distillateur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{40}	n_D^{20}	α_D	I. A.	I. E.	I. C.	% Alcools primaires ³	% Alcools totaux ⁴		
0	78	15	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1	77	15	0,18	4,8	0,9493	1,5160	+ 3,6	1,1	4,5	37,7	24,0	26,8		
2	87	15	0,20	8,6	0,9578	1,5163	+ 4,3	0,9	4,5	41,9	28,9	33,9		
3	93	15	0,15	4,1	0,9712	1,5181	+ 9,7	0,9	4,5	47,2	38,0	47,1		
4	95	15	0,20	7,4	0,9788	1,5190	+ 13,9	0,9	4,8	48,8	41,4	54,2		
5	95	15	0,20	5,8	0,9857	1,5197	+ 20,2	1,1	4,8	51,8	48,1	62,4		
6	98	15	0,18	9,0	0,9928	1,5201	+ 28,3	1,4	5,3	52,0	52,8	67,4		
7	110	15	0,18	12,6	0,9990	1,5213	+ 35,0	1,4	4,8	49,4	59,0	74,0		
8	110	30	0,20	20,4	1,0018	1,5235	+ 47,8	2,6	5,3	44,8	67,0	82,3		
9	116	40	0,20	16,4	1,0018	1,5261	+ 55,1	7,7	5,6	46,9	70,5	89,2		
10	120	40	0,20	6,5	1,0018	1,5279	+ 56,0	26,7	7,8	51,2	62,0	88,7		
Distillat total				95,6										
Trappe et dégazage				0,4										
Eau				1,6										
Résidus				2,0										
				99,6										
Analyse essence brute					0,9970	1,5237	+ 34,0	6,7	4,3	46,9	—	58,0		
% dans le distillat total											52,9	76,7		
% calculés par le titre des fractions											54,6	69,3		
% calculés en tenant compte des pertes et des résidus											—	73,3		

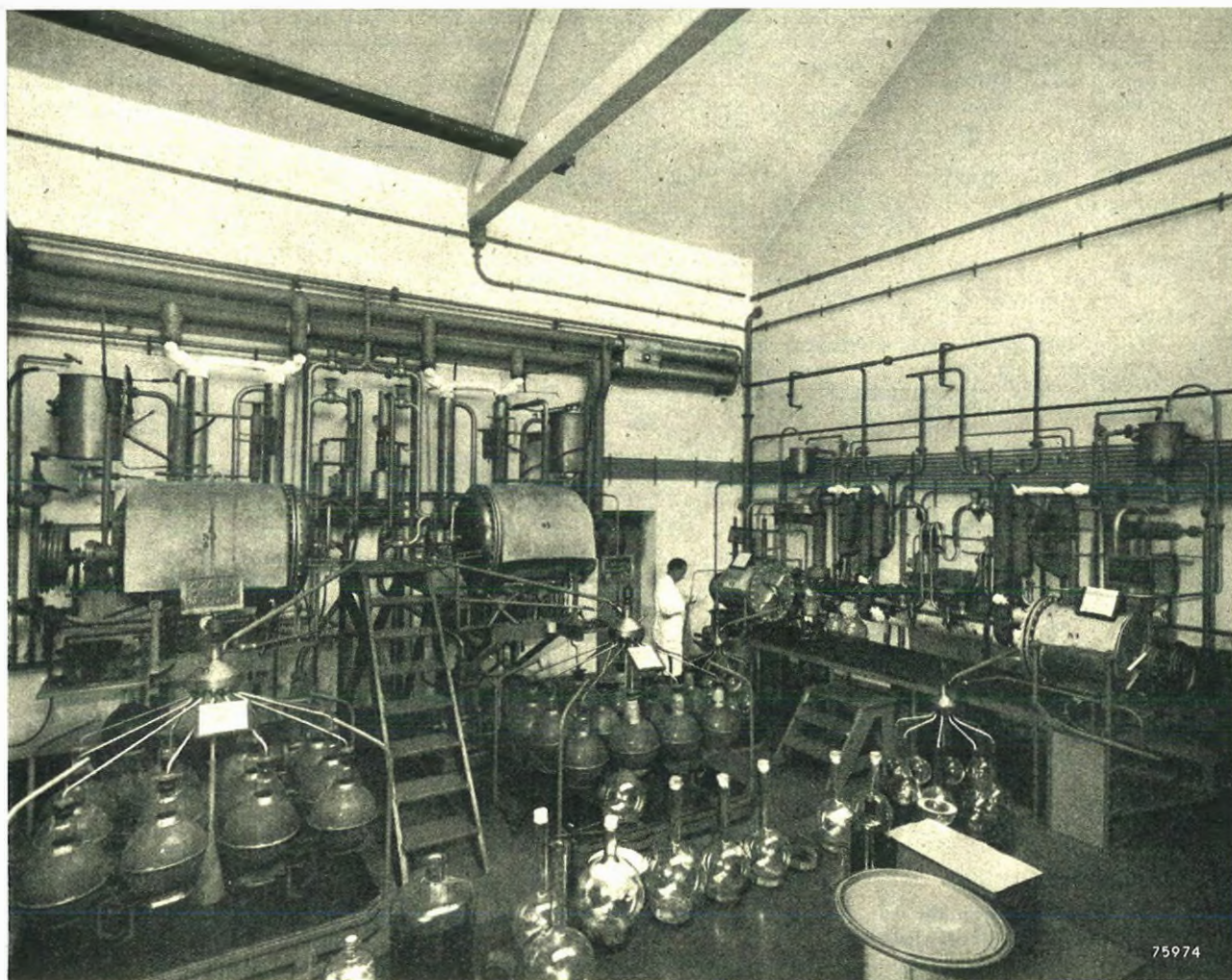


Fig. 3. Atelier de distillation moléculaire fractionnée de L. Givaudan & Cie S. A., travaillant avec des appareils à charges de 25 et 150 litres, chauffés directement.

Tableau 5. *Essence de vétiver Java. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)*

N°	Temp. appareil	Temp. eau	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{40}	n_D^{20}	a_D	I. A.	I. E.	I. C.	% Alcools primaires ³	% Alcools totaux ⁴
0	58	15	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	56	14	0,020	8,4	0,9404	1,5193	+ 1,6	1,9	3,7	27,8	20,6	15,4
2	60	14	0,005	10,5	0,9490	1,5207	+ 1,3	1,4	3,7	30,8	25,0	19,8
3	60	14	0,007	13,7	0,9560	1,5229	+ 4,6	1,9	1,9	41,5	28,8	31,0
4	67	22	0,008	11,7	0,9762	1,5243	+ 21,7	1,4	6,5	54,8	40,9	52,8
5	72	27	0,010	11,2	0,9994	1,5239	+ 36,0	1,4	6,5	60,3	51,9	78,6
6	74	30	0,020	13,1	1,0012	1,5251	+ 43,2	3,7	3,7	63,7	61,2	86,5
7	71	35	0,030	8,3	1,0008	1,5274	+ 39,8	10,7	7,2	63,4	64,7	89,2
8	84	36	0,030	3,1	1,0008	1,5274	+ 39,8	10,9	7,7	63,4	64,7	89,2
9	94	40	0,030	3,4	1,0102	1,5297	+ 32,3	25,2	0,9	62,2	58,4	88,1
10	100	45	0,030	2,8	1,0179	1,5327	+ 58,0	43,0	5,4	60,8	45,2	84,4
Distillat total				86,2								
Trappe et dégazage . . .				0,3								
Eau				0,7								
Résidus				12,6								
				99,8								
Analyse essence brute					0,9881	1,5281	+ 33,0	8	5	60,8	36,8	58,5
% dans le distillat total											34,9	61,9
% calculés par le titre des fractions											43,5	57,3
% calculés en tenant compte des pertes et des résidus											—	53,3

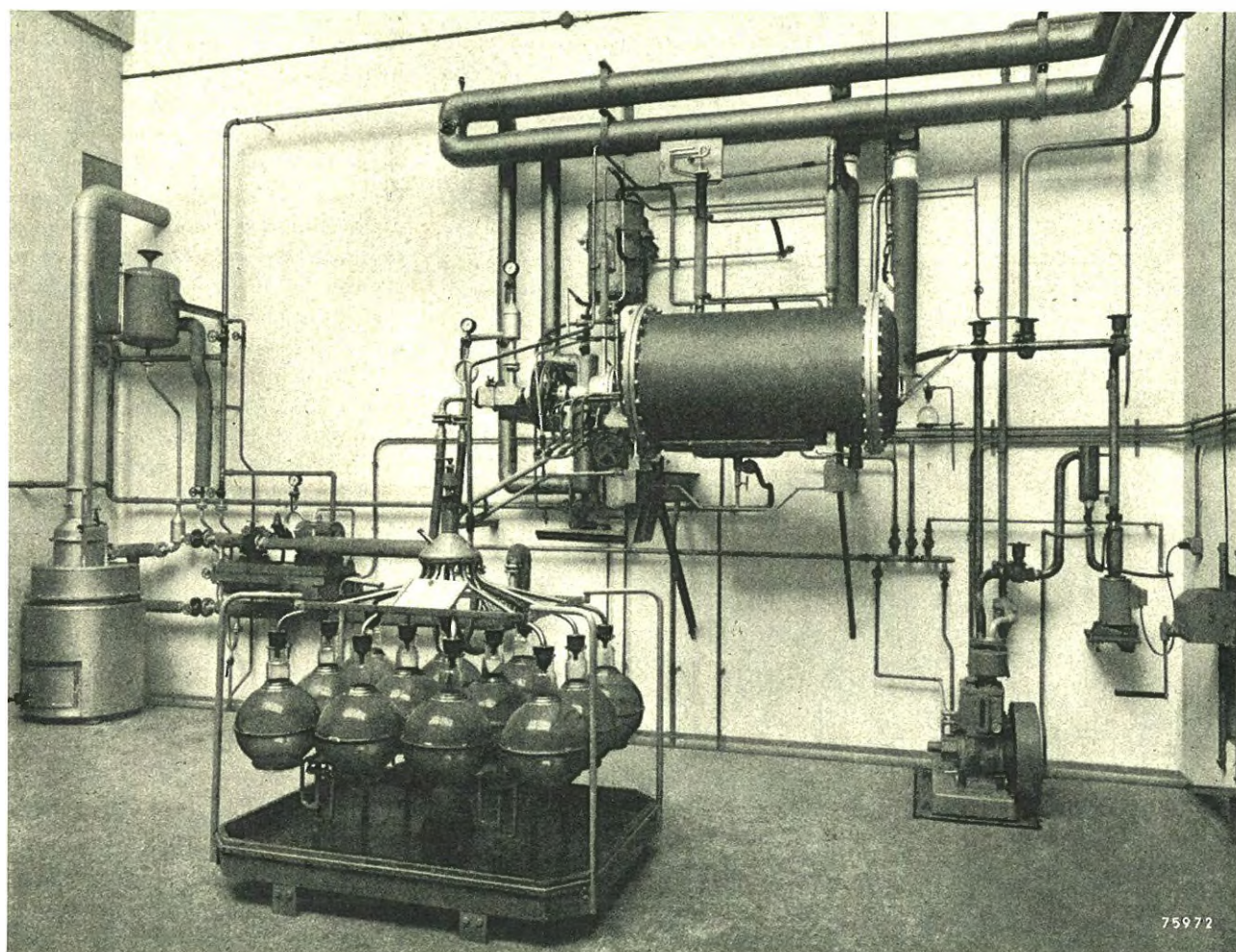


Fig. 4. Appareil de distillation moléculaire fractionnée de L. Givaudon & Cie S. A., à disques chauffés par circulation d'huile. Cet appareil peut travailler avec des charges allant jusqu'à 150 litres ou par alimentation continue.

Le débit de nos appareils dépend non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la vitesse de rotation des disques. Leur débit augmente constamment avec le nombre de tours à la minute des disques pour atteindre un maximum avec un nombre de tours donné. Au-delà de ce nombre, leur débit reste constant. La rotation optimum varie avec le diamètre des disques et correspond toujours à un arrosage très abondant des faces des disques.

Dans le parcours entre les surfaces évaporatrices et condensatrices, les molécules distillées ne donnent lieu à aucun échange calorifique.

Pour pouvoir apprécier le pouvoir de sélection de nos appareils, nous avons choisi l'essence de vétiver riche en corps chimiques divers, très employée en parfumerie et produite dans plusieurs pays tropicaux. Elle nous est fournie principalement par les îles Bourbon, Java, Haïti et par le Brésil. Les origines apportent quelques variations dans sa composition. Ses constituants ont des caractères chimiques et physiques qui varient constamment au cours de la distillation. La variation du pouvoir

de rotation, d'une fraction à l'autre, est particulièrement éloquent pour suivre la manière avec laquelle se fait le fractionnement.

La série de distillations que nous présentons (tableaux 1 à 5) porte sur des essences de vétiver de provenances diverses. Chaque opération est effectuée dans le même temps, c'est-à-dire en cinq heures.

Afin d'avoir des termes de comparaison, une distillation a été faite dans un appareil avec chaudière et colonne (tableau 2) où l'essence est portée à l'ébullition. Cet essai fournit les conditions de marche de l'opération et permet de se rendre compte de l'influence de la température sur une décomposition partielle de l'essence mise en œuvre.

Une comparaison entre les deux genres de distillation (tableau 1 et 2) montrera les avantages que peut présenter l'emploi de nos appareils dans la purification de composés à poids moléculaire élevé, dans la distillation de produits qui se décomposent au-dessous de leur point d'ébullition et dans l'abaissement du point de passage du distillat qui est, dans notre cas, d'environ 100°.

D'après les tableaux ci-dessus, on voit qu'il n'est pas indifférent de faire l'analyse de l'essence sur le produit distillé ou sur le produit brut. Les résultats de l'analyse peuvent être faussés par la présence d'un résidu non distillable.

Pour se faire une opinion sur la valeur d'une essence de vétiver, par exemple, nous pensons qu'il est indispensable de la soumettre à une distillation moléculaire fractionnée, ce qui permet de déterminer le pourcentage de résidu qu'elle contient et d'analyser plus correctement le pourcentage de ses différents constituants.

Résumé : Présentation de deux nouveaux appareils à distillations moléculaires et leur emploi dans la distillation d'essences de vétiver.

Les appareils ont été construits par la Maison Sulzer Frères S.A. à Winterthur, qui a mis à notre disposition les photographies reproduites dans la publication ci-dessus.

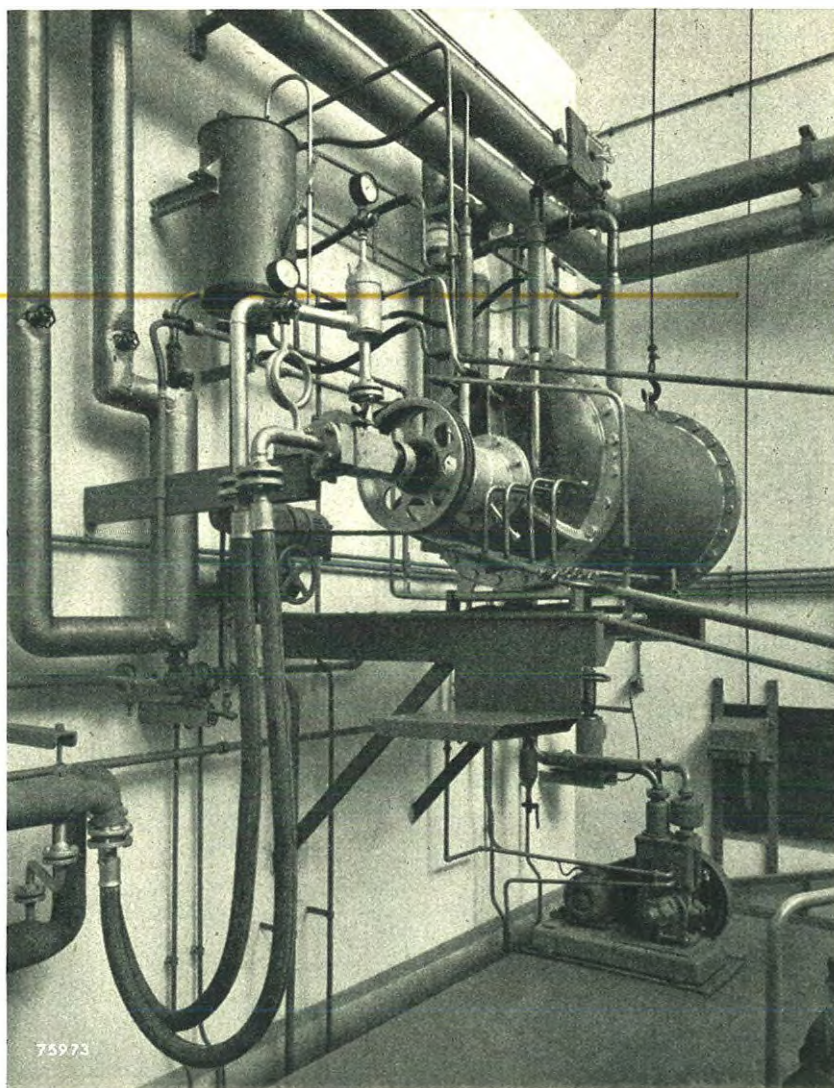


Fig. 5. Appareil de distillation moléculaire fractionnée, de L. Givaudan & Cie S.A. Appareil à marche continue, côté commande du rotor et dispositif d'entrée et de sortie du liquide de chauffage.