

工业技术

多不饱和脂肪酸酯分离纯化研究-1: 物性模型研究与建立

安登超^{1,2*}, 廉景燕^{1,3}, 韩振为^{1,2}

(1. 北洋国家精馏技术工程发展有限公司, 天津 300072;
2. 天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072;
3. 天津理工大学化学化工学院, 天津 300072)

摘要:利用分子模拟技术(GAUSS)和类导体屏蔽片段活度系数模型(COSMO-SAC)相结合的方法,研究了多不饱和脂肪酸酯体系纯组分的热力学性质和传递性质。通过数值计算方法,将物性数据进行回归,分别得到了饱和蒸气压 Anton-Riedel 扩展方程模型 $\log P=A+B/(T)+C \times T+D \times \ln (T)$ 、液相黏度 Andrade 扩展方程模型 $\log \eta=A+B/(T)+C \times \ln (T)$ 和液相密度 Rackett 方程模型 $\ln (1 / \rho)=\ln (B / A)+(1-T / C)^D \times \ln (B)$ 。

关键词:多不饱和脂肪酸酯;热力学性质;传递学性质;模型回归

中图分类号:TQ028.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.039

Study on separation and purification of polyunsaturated fatty acid esters-1: Physical properties model study and establishment

AN Deng-chao^{1,2*}, LIAN Jing-yan^{1,3}, HAN Zhen-wei^{1,2}

(1. Pei Yang National Distillation Technology Corporation Limited, Tianjin 300072, China;
2. National Engineering Research Center of Distillation Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Thermodynamic and transfer properties of pure components in polyunsaturated fatty acid esters system are studied by using molecular simulation (GAUSS) and COSMO-SAC model. Through using numerical computation method, the physical property data are regressed. Anton-Riedel extended equation model $\log P=A+B/(T)+C \times T+D \times \ln (T)$ for saturated vapor pressure, Andrade extended equation model $\log \eta=A+B/(T)+C \times \ln (T)$ for liquid viscosity and Rackett equation model $\log (1 / \rho)=\ln (B / A)+(1-t / C)^D \times \ln (B)$ for liquid density are obtained, respectively.

Key words: polyunsaturated fatty acid esters; thermodynamic property; transfer property; model regression

多不饱和脂肪酸指的是分子式中包含2个以上碳碳双键,根据碳碳双键所在位置可以分为 $\omega-3$ 与 $\omega-6$ 等多不饱和脂肪酸。多不饱和脂肪酸在人体内具有重要的保健和生理功能,而且碳碳双键不饱和程度越高,营养价值也越高。其中 $\omega-3$ 系列包括的二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳五烯酸(DPA)和二十二碳六烯酸(DHA)等多不饱和脂肪酸对预防人类冠心病、动脉粥样硬化、脑血栓和提升智力方面具有重要的作用^[1]。

二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳五烯酸(DPA)和二十二碳六烯酸(DHA)等重要多不饱和脂肪酸最重要的来源是深海鱼类内脏^[2],但是天然获得的鱼油有腥味、杂质多和有效成分含量低,远远达不到

食品和医药行业的要求。通过对深海鱼油深加工精制,将二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳五烯酸(DPA)和二十二碳六烯酸(DHA)总含量提高到84%以上,鱼油才真正具有医疗作用,国外部分加工企业将三者总含量提升到96%以上^[3]。同时EPA、DPA和DHA各单体生理作用重点不同,根据市场和不同人群需求,分离提纯不同纯度的EPA、DPA和DHA保健产品,具有重要社会经济意义。

鱼油提纯方法主要有尿素包结法、溶剂结晶法和分子蒸馏法。尿素包结法利用分子中碳碳双键不饱和程度差异,通过尿素在结晶过程中形成共晶析出,但是EPA和DHA不饱和度接近,不能将两者分开,并且尿素很难完全去除,影响健康食用。溶剂结

收稿日期:2021-03-29;修回日期:2021-06-30

基金项目:科技部重点研发项目(2018YFB0604901)

作者简介:安登超(1987-),男,硕士,高级工程师,从事传质和分离工程研究,通讯联系人, andengchao@tju.edu.cn。

晶法可以将多数饱和脂肪酸去除,对于不饱和杂质很难去除,而且需要消耗大量溶剂。分子蒸馏在极高的真空度下,利用分子之间的自由程不同,实现物质分离,缺点是处理量低、单级效率低和能耗大,很难得到高纯度单体^[4]。

针对目前国内鱼油提纯精制工艺存在的不足和基础数据的缺失,以国内南方某公司的原料组成(详见表 1)为代表,研究了鱼油纯组分物质的基础物性。鱼油组成复杂,含有很多未知组分,通过转酯化反应不仅可以去除一部分杂质,而且可以降低鱼油中各组分的沸点,降低组分变质率,下文研究工作围绕乙酯化产物展开。

表 1 原料组成

物质简称	分子式	分子质量	组成
C14-0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	0.002
C16-0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	0.029
C16-1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.46	0.010
C18-0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.53	0.055
C18-1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.51	0.184
C18-2	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308.50	0.022
C18-3	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306.48	0.007
C20-0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	440.00	0.049
C20-3	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	334.54	0.044
C20-4	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	332.52	0.049
EPA	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	330.50	0.329
C22-1	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	366.54	0.005
DPA	C ₂₄ H ₃₈ O ₂	358.56	0.050
DHA	C ₂₄ H ₃₆ O ₂	356.54	0.164

1 模型建立

1.1 计算模型建立

鱼油酯化产物具有组成复杂、分子质量大、常压沸点高、热敏等性质,同系物之间相平衡关系非常复杂,全部物性进行实验测量不仅难度大,而且需要耗费大量的时间和金钱,甚至有些数据很难精确测量。到目前为止,对该物系物性很少有文献进行研究和报道,这对鱼油进行深入的提纯精制研究,造成了很大的困难。

针对上述存在问题,利用分子模拟方法(GAUSS)和类导体屏蔽片段活度系数模型(COSMO-SAC),研究该物系的热力学性质和传递性质,是一种非常

有效的方法。分子模拟以统计热力学为基础,借助量子力学计算,获得基础物化性质。类导体屏蔽片段活度系数模型(COSMO-SAC)将量子力化学与统计热力学相结合,通过物质结构和微观性质预测宏观性质。两者结合可以获得表面密度分布函数,确定分子表面电荷密度分布函数,进而计算位能函数。再将分子模型计算数据应用到 COSMO 文件中去,经由 COSMO 模型计算便可得到各组分热力学数据,模型计算采用的原子半径如表 2 所示^[5]。

表 2 分子空穴原子半径

原子	H	C	O
空穴半径/Å	1.30	2.00	1.72

1.2 物性模型方程建立

通过对鱼油单组分饱和蒸气压、液相密度和液相黏度的物性数据进行计算与回归,得到了各自的模型方程。为了确保模型的计算精度,方程回归范围在满足实际应用的范围内越窄越好,各方程具体使用范围详见表 3~表 5。

针对纯组分饱和蒸气压物性建立 Anton-Riedel 拓展方程模型, $\log P = A + B/(T) + C \times T + D \times \ln(T)$, 具体方程系数如表 3 所示。

表 3 Anton-Riedel 扩展方程

物质名称	Anton-Riedel 拓展方程系数					有效范围/°C	
	A	B	C	D	E	下限	上限
C14-0	2.4	-802	0.0	0.0	14.0	120	255
C16-0	3.9	-160	0.0	0.0	79.0	120	255
C16-1	45.2	-7012	0.0	-5.2	0.0	120	255
C18-0	3.7	-127	0.0	0.0	12	120	255
C18-1	3.2	-118	0.0	0.0	21	120	255
C18-2	6.0	-2969	0.0	0.0	161	120	255
C18-3	45.2	-7519	0.0	-5.2	0.0	120	255
C20-0	-140316	4986778	-27.8	23181	0.0	120	255
C20-3	45.2	-7881	0.0	-5.2	0.0	120	255
C20-4	45.2	-7948	0.0	-5.2	0.0	120	255
C20-5	45.2	-7996	0.0	-5.2	0.0	120	255
C22-1	42.1	-7726	0.0	-4.8	0.0	120	255
C22-5	44.7	-8278	0.0	-5.2	0.0	120	255
C22-6	44.7	-8368	0.0	-5.2	0.0	120	255

针对液相黏度物性建立 Andrade 扩展方程模型, $\log \eta = A + B/(T) + C \times \ln(T)$, 具体方程系数如表 4 所示。

表 4 Andrade 扩展方程

物质名称	Andrade 扩展方程系数			有效范围/°C	
	A	B	C	下限	上限
C14-0	-23.4	1868.0	3.1	30	240
C16-0	-20.8	1805.3	2.7	30	240
C16-1	-2.6	993.7	0.0	30	240
C18-0	-20.1	1826.3	2.6	30	240
C18-1	-28.0	2139.3	3.8	30	240
C18-2	-2.6	1040.6	0.0	30	240
C18-3	-2.3	1001.5	0.0	30	240
C20-0	-2.8	1204.7	0.0	30	240
C20-3	-2.6	1087.5	0.0	30	240
C20-4	-2.5	1048.4	0.0	30	240
C20-5	-2.4	1009.3	0.0	30	240
C22-1	-2.5	1046.6	0.0	30	240
C22-5	-2.6	1095.3	0.0	30	240
C22-6	-2.5	1056.2	0.0	30	240

注:表中黏度单位为 cp,温度单位为°C。

针对液相密度物性建立 Rackett 方程模型, $\ln(1/\rho) = \ln(B/A) + (1-T/C)^D \times \ln(B)$, 具体方程系数如表 5 所示。

表 5 Rackett 方程

物质名称	Rackett 方程系数				有效范围/°C	
	A	B	C	D	下限	上限
C14-0	0.24	0.24	1036	0.55	30	255
C16-0	0.21	0.24	1023	0.52	30	255
C16-1	0.27	0.27	781	0.31	30	255

表 6 蒸气压数据比较

°C

压力/ kPa	C14-0			C16-0			C18-0			C18-1		
	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%
1.3	172.9	173.0	0.06	191.3	196.3	2.60	217.8	218.4	0.24	213.5	211.8	-0.80
2.7	186.9	187.3	0.20	208.8	211.4	1.29	232.4	231.5	-0.39	227.8	226.5	-0.57
4.0	197.1	196.3	-0.40	222.1	221.1	-0.46	239.8	240.2	0.16	234.9	236.0	0.48
5.3	203.6	203.4	-0.11	229.1	228.2	-0.42	247.4	246.2	-0.48	241.5	242.9	0.60
6.7	208.2	209.3	0.53	235.0	233.8	-0.50	251.3	251.5	0.10	250.5	248.9	-0.64
8.0	213.9	214.3	0.22	239.1	238.6	-0.22	252.6	255.7	1.20	255.4	253.9	-0.58
9.3	219.3	218.7	-0.27	242.0	243.1	0.47	260.8	259.6	-0.48	263.7	258.2	-2.08

表 7 黏度数据比较

cp

温度/ °C	C14-0			C16-0			C18-0			C18-1		
	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%
30	3.72	3.74	-0.64	5.01	5.02	-0.17				5.31	5.38	-1.37
35	3.33	3.34	-0.49	4.44	4.45	-0.24				4.72	4.77	-1.12

C18-0	0.19	0.24	1039	0.52	30	255
C18-1	0.19	0.23	1071	0.53	30	255
C18-2	0.23	0.26	1161	0.57	30	255
C18-3	0.20	0.25	886	0.31	30	255
C20-0	0.12	0.24	941	0.31	30	255
C20-3	0.21	0.27	1908	1.08	30	255
C20-4	0.23	0.27	2403	1.49	30	255
C20-5	0.23	0.27	1894	1.06	30	255
C22-1	0.21	0.32	939	0.36	30	255
C22-5	0.21	0.30	974	0.35	30	255
C22-6	0.21	0.30	972	0.34	30	255

2 模型验证

为了检验模型方程的准确性,选取了有限组分的物性数据进行了实验测量,并将实验结果与计算结果进行了对比,得到了偏差结果。具体实验测量的物性包括 C14-0、C16-0、C18-0 和 C18-1 的饱和蒸气压数据、液体黏度数据和液体密度数据,其中考虑到组分沸点高和热敏性,蒸气压主要测量了 10 kPa 以下的的数据点,液体黏度和液体密度主要测量了 30~90°C 之间的数据点。

表 6 数据表明,测量蒸气压数据与计算数据最大偏差为 2.6%;表 7 数据表明,测量黏度数据与计算数据最大偏差为 1.43%;表 8 数据表明,测量密度数据与计算数据最大偏差为 1.32%。因此可以证明所建计算模型准确可靠。

续表

温度/ ℃	C14-0			C16-0			C18-0			C18-1		
	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%
40	2.99	3.00	-0.34	3.96	3.97	-0.31	5.08	5.09	-0.08	4.21	4.25	-0.87
45	2.71	2.71	-0.18	3.55	3.56	-0.25	4.53	4.53	-0.03	3.79	3.81	-0.61
50	2.46	2.46	-0.03	3.20	3.20	-0.16	4.06	4.05	0.07	3.42	3.44	-0.31
55	2.24	2.24	0.08	2.90	2.90	-0.03	3.65	3.65	0.19	3.11	3.11	-0.10
60	2.05	2.05	0.19	2.64	2.63	0.14	3.31	3.29	0.38	2.84	2.84	0.05
65	1.89	1.89	0.20	2.41	2.40	0.36	3.01	2.99	0.59	2.60	2.59	0.17
70	1.74	1.74	0.19	2.21	2.20	0.52	2.74	2.72	0.72	2.39	2.38	0.24
75	1.61	1.61	0.13	2.04	2.03	0.65	2.52	2.49	0.93	2.21	2.20	0.25
80	1.50	1.50	0.00	1.88	1.87	0.74	2.31	2.29	1.09	2.04	2.04	0.18
85				1.75	1.73	0.79	2.14	2.11	1.27	1.90	1.90	0.01
90				1.62	1.61	0.79	1.98	1.95	1.43	1.77	1.77	-0.20

表8 密度数据比较

kg/cm³

温度/ ℃	C14-0			C16-0			C18-0			C18-1		
	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%	实验	计算	误差/%
30	853.4	852.6	0.10	852.6	852.0	0.07				863.2	850.7	1.45
35	849.6	848.9	0.08	848.9	848.4	0.06				859.5	847.5	1.40
40	845.8	845.2	0.07	845.2	844.8	0.05	844.8	852.8	-0.95	855.8	844.3	1.35
45	842.0	841.5	0.05	841.5	841.1	0.04	841.1	849.7	-1.02	852.2	841.1	1.30
50	838.2	837.9	0.04	837.9	837.5	0.05	837.5	845.5	-0.96	848.5	837.9	1.25
55	834.5	834.2	0.04	834.2	833.9	0.04	833.9	834.9	-0.12	844.9	834.7	1.20
60	830.7	830.5	0.02	830.5	830.3	0.02	830.3	831.2	-0.11	841.2	831.6	1.14
65	826.9	826.9	0.01	826.9	826.7	0.03	826.7	830.6	-0.47	837.6	828.4	1.10
70	823.1	823.2	-0.01	823.2	823.1	0.01	823.1	831.1	-0.97	834.0	825.2	1.05
75	819.4	819.5	-0.02	819.5	819.4	0.01	819.5	825.3	-0.71	830.3	822.1	0.99
80	815.6	815.9	-0.03	815.9	816.0	0.01	815.9	826.7	-1.32	826.7	818.9	0.94
85				812.2	812.3	-0.01	812.3	818.1	-0.71	823.1	815.8	0.89
90				808.6	808.7	-0.01	808.7	813.6	-0.61	819.5	812.6	0.84

3 结论

对鱼油体系多不饱和脂肪酸酯物性进行了详尽基础研究,并得到了相应的物性方程模型,总体计算误差在3%以内,模型准确可靠。本文中第二部分在此基础上,研究鱼油的新型隔板塔分离提纯技术,为实际工业生产奠定基础。

参考文献

[1] 陈雪,梁克红,王靖,等.膳食中多不饱和脂肪酸对心血管疾病防

治研究进展[J].中国油脂,2020,45(10):87-94.

[2] 董青,李敏,杨亦文,等.EPA和DHA的分离研究进展[J].中国油脂,2019,44(1):15-20.

[3] 马永钧,杨博.海洋鱼油深加工技术研究进展[J].中国油脂,2011,36(4):1-6.

[4] 徐世民,刘颖,胡晖.分子蒸馏富集海狗油中多不饱和脂肪酸[J].化学工业与工程,2006,23(6):495-498.

[5] Klamt A, Eckert F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids[J]. Fluid Phase Equilib, 2000, 172(1): 43-72. ■