

## 工业技术

# 多不饱和脂肪酸酯分离纯化研究-2: 隔板塔设计与研究

安登超\*

(北洋国家精馏技术工程发展有限公司,天津大学精馏技术国家工程研究中心,天津 300072)

**摘要:**基于多不饱和脂肪酸酯体系热敏感和组成复杂的特点,提出了隔板塔提纯精制的工艺流程。该工艺不仅可以减少物料的加热次数,降低产品分解率,而且减少设备数量,降低设备投资。通过对小试实验数据和模拟计算数据进行比较,总体误差在 4% 以内,验证了热力学模型的可靠性。通过将 COSMO-SAC 模型和 Aspen Plus 程序结合镶嵌,建立了完善的计算程序,大大提高了工作效率。将隔板塔工艺和常规工艺进行了比较,隔板塔工艺可以节能 26%。

**关键词:**多不饱和脂肪酸酯;隔板塔;流程模拟;节能

**中图分类号:**TQ028.31

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)10-0200-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.041

## Study on separation and purification of polyunsaturated fatty acid esters-2: Design and study of dividing-wall column

AN Deng-chao\*

(Pei Yang National Distillation Technology Corporation Limited, National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:**Based on the thermal sensitivity and complex composition characteristics of polyunsaturated fatty acid ester system, a purifying-refining process using dividing-wall column is presented. This process can not only reduce the heating times of materials and the decomposition rate of products, but also reduce the number of equipment and the investment in equipment. By comparing experimental data with simulation data, overall error is less than 4%, which verifies the reliability of thermodynamic model. By combining COSMO-SAC model with Aspen Plus program, a perfect calculation program is established, which improves greatly the working efficiency. Compared with conventional distillation process, this dividing-wall process can save energy by 26%.

**Key words:** polyunsaturated fatty acid ester; dividing-wall column; process simulations; energy saving

高纯度的  $\omega-3$  系列多不饱和脂肪酸单体二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳五烯酸(DPA)和二十二碳六烯酸(DHA)对人体的生理机能具有重要作用。该系列不饱和脂肪酸具有受热易变质的特点,开发高真空精密精馏提纯鱼油的工艺,不仅可以带来巨大的经济效益,而且具有重要的社会意义。

隔板塔顾名思义就是在塔内轴向方向设计安装 1 块或几块垂直隔板,将塔内空间分成 3~6 部分,根据待处理原料的性质和组成,设置隔板的数量和形式。其中最具代表性的是隔板设置在塔中间,将塔中部分为主分离塔和副分离塔,两塔公用一段精馏段和提馏段,塔内部空间共分为 4 部分<sup>[1-2]</sup>,这也是本文中重点研究的结构形式。从热力学效率方

面讲,该种形式的隔板塔与完全热耦合精馏塔(petlyuk)是等价的,通过隔板将 2 个塔集成耦合在 1 个塔壳内,不仅可以降低约 30% 的蒸汽消耗,还可以降低约 35% 的设备投资,最重要的是隔板塔可以节省空间<sup>[3-4]</sup>。

本文中在第一部分物性模型研究的基础上,利用类导体屏蔽片段活度系数模型(COSMO-SAC)计算鱼油体系在高真空下的无限稀释活度系数,进而得到相平衡数据<sup>[5]</sup>。将第一部分得到的物性模型方程导入到 Aspen Plus 程序,再将 COSMO-SAC 模型和 Aspen Plus 程序结合镶嵌,运用计算机模拟方法对鱼油精馏提纯工艺进行了研究。最后提出隔板塔精制提纯工艺,并对工艺进行了优化,建立了鱼油

收稿日期:2021-03-29;修回日期:2021-07-27

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。

精制全流程,为下一步深入研究精制工艺和实际生产奠定基础。

## 1 计算模型建立

### 1.1 热力学模型

采用类导体屏蔽片段活度系数模型(COSMO-SAC)预测鱼油体系相平衡数据。通过程序 COSMOtherm 计算出单个组分的 sigma profile 参数,然后分段导入到 Aspen Plus 程序中,至此计算程序所需的热力学数据全部搭建完成。结合本研究第一部分物性模型研究与建立部分已完成的工作,将全部物性数据方程导入到 Aspen Plus 程序中,完成全流程模拟计算的前期准备工作。

### 1.2 模型验证

为了检验已建立的鱼油体系热力学计算模型的准确性,选取了 5 组不同的实验条件进行了实验验证,各实验点操作条件见表 1。实验验证所用原料为经过分子蒸馏预浓缩后产物,具体组成见表 2。

表 1 实验数据

实验参数	1	2	3	4	5
填料高度/mm	650	650	650	900	900
理论板数	10	10	10	14	14
回流比	10:1	15:1	15:1	5:1	10:1
采出比例/%	35	20	25	35	20
操作压力/Pa	60	60	60	60	60
塔顶温度/°C	165	160	162	164	160
塔釜温度/°C	212	210	210	212	213
EPA+DHA/%	89.1	87.8	88.7	89.9	90.1

表 2 实验原料组成

物质简称	分子式	分子质量	组成
C14-0	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	0.0004
C16-0	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	0.0130
C16-1	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	0.0056
C18-0	$C_{20}H_{40}O_2$	312.53	0.0144
C18-1	$C_{20}H_{38}O_2$	310.51	0.0114
C18-2	$C_{20}H_{36}O_2$	308.50	0.0987
C18-3	$C_{20}H_{34}O_2$	306.48	0.0060
C20-0	$C_{22}H_{44}O_2$	440.00	0.0100
C20-3	$C_{22}H_{38}O_2$	334.54	0.0399
C20-4	$C_{22}H_{36}O_2$	332.52	0.0026
EPA	$C_{22}H_{34}O_2$	330.50	0.6466

C22-1	$C_{24}H_{46}O_2$	366.54	0.0188
DPA	$C_{24}H_{38}O_2$	358.56	0.0125
DHA	$C_{24}H_{36}O_2$	356.54	0.1202

分析方法:分析仪器为 Agilent 气相色谱 7890B;色谱柱型号为 DB-Wax(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:高纯氮气;检测器:FID 检测器,300°C;色谱柱升温程序:50°C 保持 1.5 min,20°C/min 升温至 160°C 保持 5 min,5°C/min 升温至 220°C 保持 20 min。

实验装置如图 1 所示,实验过程为高真空连续操作,原料经计量泵从精馏塔中间进入,塔顶采出轻组分,塔釜得到 EPA 和 DHA 混合产品。实验操作条件和实验结果见表 1,相同操作条件对应的模拟结果见表 3。

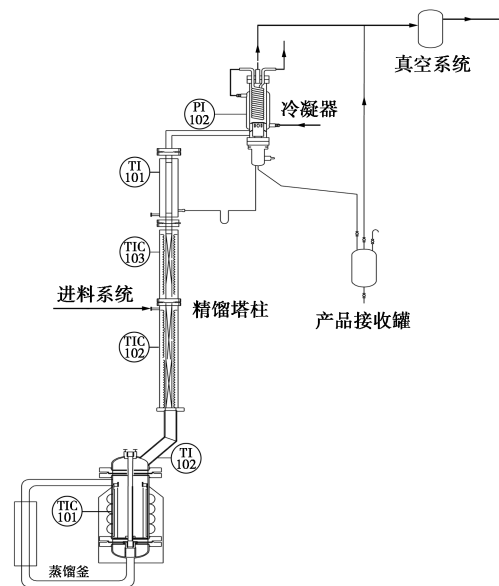


图 1 实验装置流程

表 3 模拟数据

项目	1	2	3	4	5
理论板数	10	10	10	14	14
回流比	10:1	15:1	15:1	5:1	10:1
采出比例/%	35	20	25	35	20
操作压力/Pa	60	60	60	60	60
塔顶温度/°C	163	155	158	163	155
塔釜温度/°C	217	216	216	218	217
EPA+DHA/%	91.3	90.5	90.8	91.8	90.9

通过对表 1 实验数据和表 3 模拟数据进行比较,可以看出,塔顶温度偏差为 3.3%,塔底温度偏

差为 2.9%，塔釜产品组成偏差为 3.1%，总体误差在 4% 以内。上面对比结果表明，本研究建立的热力学模型准确可靠，可以用来指导工业装置的设计和建设。

## 2 过程设计

为了使本研究能够适应更广泛的原料，过程设计采用与第一部分相同的原料，该原料未经过预浓缩处理，更具有代表性。鱼油精制工艺包括脱轻和精制 2 个工序，其中精制工艺可根据需要得到高纯度 EPA 单体、高纯 DHA 单体、粗 EPA 和高纯度 EPA/DHA/DPA 混合产品。分别对常规精馏工艺和隔板塔精馏工艺进行了研究，并从产品纯度和能量消耗方面进行了分析比较。

### 2.1 常规精馏流程设计

常规精馏工艺如图 2 所示，包括脱轻塔 T101、粗 EPA 产品塔 T102、精 EPA 产品塔 T103 和 DHA 产品塔 T104。通过对各塔设计参数和操作参数进行优化，得到了各塔最优的操作条件如表 4 所示，各产品的纯度数据如表 5 所示。

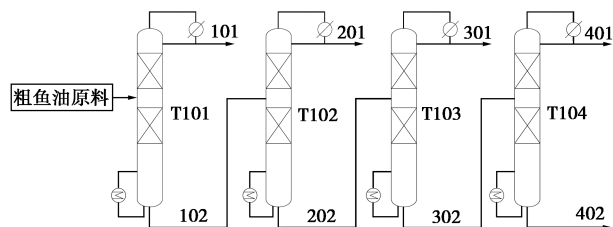


图 2 常规精馏工艺流程

表 4 常规工艺优化条件

项目	T101	T102	T103	T104
操作压力/Pa	15	15	15	15
理论板数	14	20	15	20
回流比	12	20	16	20
采出比例/%	44	18	13.5	9.8
塔顶温度/°C	134.0	181.8	182.6	195.8
塔釜温度/°C	218.8	223.6	233.9	237.5
能耗/kW	208	235	152	132

表 5 常规工艺物流数据

项目	100	201	301	401	402
温度/°C	40.0	181.8	182.6	195.8	237.5
压力/kPa	400	0.015	0.015	0.015	0.015
流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	1000	180	135	98	147

质量分数					
C14-0	0.002				
C16-0	0.029				
C16-1	0.010	微量			
C18-0	0.055	微量			
C18-1	0.184	微量			
C18-2	0.022	微量			
C18-3	0.007	36×10 <sup>-9</sup>	微量		
C20-0	0.049	422×10 <sup>-6</sup>	2×10 <sup>-6</sup>	4×10 <sup>-9</sup>	微量
C20-3	0.044	0.050	0.002	27×10 <sup>-6</sup>	微量
C20-4	0.049	0.149	0.035	0.002	1×10 <sup>-9</sup>
EPA	0.329	0.799	0.955	0.276	769×10 <sup>-9</sup>
C22-1	0.005	0.001	0.008	0.039	2×10 <sup>-6</sup>
DPA	0.050	4×10 <sup>-6</sup>	119×10 <sup>-6</sup>	0.367	0.096
DHA	0.164	2×10 <sup>-6</sup>	107×10 <sup>-6</sup>	0.316	0.904

### 2.2 隔板塔精馏流程设计

隔板塔精馏工艺如图 3 所示，包括脱轻塔 T101、EPA 产品塔 DT102 和 DHA 产品塔 T104。脱轻塔 T101 和 DHA 产品塔 T104 按照常规精馏过程设计方法进行优化，对于隔板塔 DT102，需额外对气相分配比  $\alpha_v$  和液相分配比  $\beta_v$  进行优化<sup>[6]</sup>，最终得到各塔最优的操作条件如表 6 所示，对应产品纯度数据如表 7 所示。

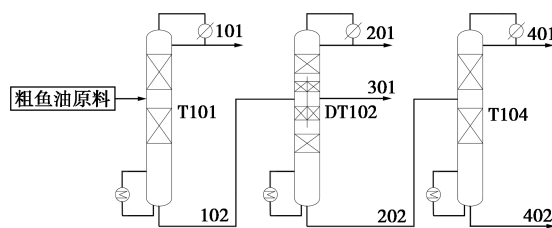


图 3 隔板塔精馏工艺流程

表 6 隔板塔工艺优化条件

项目	T101	DT102-主塔	DT102-副塔	T104
操作压力/Pa	15		15	15
理论板数	14	20	8	20
回流比	12	22	—	20
液相分配比	—		1.18	—
气相分配比	—		1.93	—
采出比例/%	44	18	13.5	9.8
塔顶温度/°C	134.0	181.9	—	195.7
塔釜温度/°C	218.8	233.8	—	237.5
能耗/kW	208		286	132

表7 隔板塔工艺物流数据

项目	100	201	301	401	402
温度/°C	40.0	181.9	202.4	195.7	237.5
压力/kPa	400	0.015	0.015	0.015	0.015
流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	1000	180	135	98	147
质量分数					
C14-0	0.002				
C16-0	0.029				
C16-1	0.01	微量			
C18-0	0.055	微量			
C18-1	0.184	微量			
C18-2	0.022	微量			
C18-3	0.007	36×10 <sup>-9</sup>	微量		
C20-0	0.049	419×10 <sup>-6</sup>	6×10 <sup>-6</sup>	57×10 <sup>-9</sup>	微量
C20-3	0.044	0.046	0.007	163×10 <sup>-6</sup>	微量
C20-4	0.049	0.131	0.058	0.005	3×10 <sup>-9</sup>
EPA	0.329	0.821	0.924	0.278	774×10 <sup>-9</sup>
C22-1	0.005	0.002	0.009	0.035	2×10 <sup>-6</sup>
DPA	0.05	3×10 <sup>-6</sup>	623×10 <sup>-6</sup>	0.367	0.096
DHA	0.164	2×10 <sup>-6</sup>	811×10 <sup>-6</sup>	0.315	0.904

### 3 隔板塔工艺和常规工艺的比较

隔板塔工艺和常规工艺在原料处理量 and 产品产量相同的条件下,通过表5和表7对比可以看到只有精EPA产品质量分数差了3%,其他各产品质量

分数基本相同;通过表4和表6对比可以看出,隔板塔工艺较常规精馏工艺能耗降低了26%,并且减少了1座塔器,大大降低了投资成本。

### 4 结论

对多不饱和脂肪酸酯隔板塔分离工艺进行了研究,利用COSMO-SAC模型和Aspen Plus程序结合建立了完善的计算程序。通过对隔板塔工艺和常规工艺进行比较,可以得出隔板塔工艺较常规精馏工艺节能26%,并且可以减少物料加热次数,大大降低了产品热分解率,提高产品纯度。

### 参考文献

- [1] Yildirim O, Kiss A A, Kenig Y E. Dividing wall columns in chemical process: A review on current activities[J]. Sep Purif Technol, 2011, 80:403-417.
- [2] Dejanovic I, Matijasevic Lj, Olujić Z. Dividing wall column—a breakthrough towards sustainable distilling[J]. Chem Eng Process, 2010, 49:559-580.
- [3] Asprion N, Kaibel G. Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances[J]. Chem Eng Process, 2010, 49:139-146.
- [4] Schultz M A, Stewart D G. Reduce costs with dividing wall column[J]. Chem Eng Process, 2002, 5:64-71.
- [5] Wang S, Sandler S I. Refinement of COSMO-SAC and the applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 47(4):1-15.
- [6] 安登超, 蔡旺锋, 张旭斌, 等. 乙酸甲酯催化反应隔板塔的设计[J]. 现代化工, 2014, 34(8):123-126. ■

### 巴斯夫与三洋化成签署关于聚氨酯分散体(PUD)的合作谅解备忘录

9月27日,巴斯夫与三洋化成工业株式会社(以下简称“三洋化成”)签署谅解备忘录,就PUD开发达成战略合作。双方旨在共同开发并生产创新产品,为可持续发展做出重要贡献。新开发的技术及产品将通过双方的全球化生产网络进入全球市场。

巴斯夫亚太区树脂与助剂业务管理副总裁肖文(Sylvain Huguenard)表示:“随着PUD市场需求的不断扩张,化学配方师开始寻求更优的产品性能,以及更加可持续的解决方案,以符合地方法规要求或实现各自的企业责任目标。此次合作有助于双方缩短新技术的上市时间,加速向水性系统转型。”

巴斯夫日本副总裁窪田浩三(Kouzoh Kubota)表示:

“日本一直以来都致力于开发创新解决方案并将其拓展至海外市场。向水性系统转型俨然已是全球趋势。此次合作可使客户在全球范围内获取优质PUD产品。”

三洋化成执行官兼业务规划部总经理原田正大(Masahiro Harada)表示:“巴斯夫这一全球企业以其市场影响和生产能力提供支持,这对于三洋化成的PUD业务发展而言具有里程碑式的意义。”

该谅解备忘录的签署不仅促成了巴斯夫与三洋化成的战略合作,亦加强了双方的联合开发实力,充分发挥PUD生产网络的潜力。此次合作不仅将赋予客户更多的灵活性和可靠性,同时也有助于实现整个价值链的低碳足迹。

(张兆莱)