

色谱法提纯鱼油中 EPA/DHA 生产过程甲醇回收工艺对比

陈利斌, 郑高吉, 朱志坤, 许可

(浙江省天正设计工程有限公司, 杭州 310030)

摘要:旨在为色谱法从鱼油中进一步分离纯化 DHA 和 EPA 生产企业甲醇废液回收工艺方案选择提供参考,介绍了普通单塔精馏、双效精馏、单塔热泵精馏和双塔热泵精馏 4 种甲醇回收工艺流程和主要参数,并以 40 t/h 甲醇废液为例,利用 Aspen Plus 软件对 4 种甲醇回收工艺路线的运行能耗做了模拟计算,对其成本进行了对比分析。结果表明:普通单塔精馏、双效精馏、双塔热泵精馏和单塔热泵精馏的冷却能耗和加热能耗依次降低;对比压缩机电耗在内的综合能耗(折合标煤),普通单塔精馏最高,双塔热泵精馏、单塔热泵精馏和双效精馏综合能耗分别是普通单塔精馏的 34.2%、35.3% 和 56.5%;普通单塔精馏、双效精馏、单塔热泵精馏和双塔热泵精馏吨废液处理成本分别为 137.8、78.0、57.7、51.2 元/t;与单塔热泵精馏相比,双塔热泵精馏压缩机的压缩比可大大减小,可选机型多且技术成熟,设备采购费用降低。综上,双塔热泵精馏是最具竞争力的甲醇回收方案。

关键词:鱼油;甲醇;能耗;热泵精馏;压缩机

中图分类号:TS228;TS223

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2024)10-0080-04

Comparison of methanol recovery processes in the production of EPA/DHA purified from fish oil by chromatography

CHEN Libin, ZHENG Gaoji, ZHU Zhikun, XU Ke

(Zhejiang TITAN Design & Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310030, China)

Abstract: To provide reference for the selection of methanol recovery process schemes for further separation and purification of DHA and EPA from fish oil using chromatography. Four methanol recovery process flows and main parameters including common single-column distillation, double-effect distillation, single-column heat pump distillation and double-column heat pump distillation were introduced. Taking 40 t/h methanol waste liquid as an example, using Aspen Plus software, the operation energy consumption of the four methanol recovery process routes was simulated and calculated, and their costs were compared and analyzed. The results showed that the cooling energy consumption and heating energy consumption of common single-column distillation, double-effect distillation, double-column heat pump distillation and single-column heat pump distillation decreased in turn. Compared in the comprehensive energy consumption (converted to standard coal) including the electricity consumption of the compressor, the common single-column distillation was the highest, and the comprehensive energy consumption of double-column heat pump distillation, single-column heat pump distillation and double-effect distillation was 34.2%, 35.3% and 56.5% of that of common single-column distillation respectively. The treatment cost of single-column distillation, double-effect distillation, single-column heat pump distillation and double-column heat pump distillation was 137.8, 78.0, 57.7, 51.2 yuan/t, respectively. Compared with single-column heat pump distillation, the compression ratio of the compressor in double-column heat pump distillation could be greatly reduced, the optional models were more and the technology was mature, and the equipment procurement cost was reduced. In conclusion, double-column heat pump distillation is the most competitive methanol recovery scheme.

收稿日期:2024-01-17;修回日期:2024-06-27

作者简介:陈利斌(1984),男,高级工程师,研究方向为化工设计和化工节能优化(E-mail)chen-lb@zpedi.com。

通信作者:许可,高级工程师(E-mail)xu-k@zpedi.com。

Key words: fish oil; methanol; energy consumption; heat pump distillation; compressor

EPA 和 DHA 属于 $\omega-3$ 多不饱和脂肪酸,其主

要生产来源是深海鱼油^[1]。在色谱法进一步分离制备高纯度 EPA 和 DHA 过程中一般会以高浓度的甲醇溶液作为流动相。为了降低生产成本,减少废液排放,需要回收出色谱柱的流动相中的甲醇,实现甲醇的循环使用。流出色谱柱的流动相中除了甲醇、水外,还有脂肪酸,通常采用精馏操作来提纯甲醇回收。本文通过 Aspen Plus 模拟计算,对比分析普通单塔精馏、双效精馏、单塔热泵精馏和双塔热泵精馏 4 种甲醇回收方案的能耗和运行成本,以期为色谱法提纯鱼油中 EPA 和 DHA 的生产企业寻求最具竞争力的甲醇回收方案提供参考。

1 计算基准

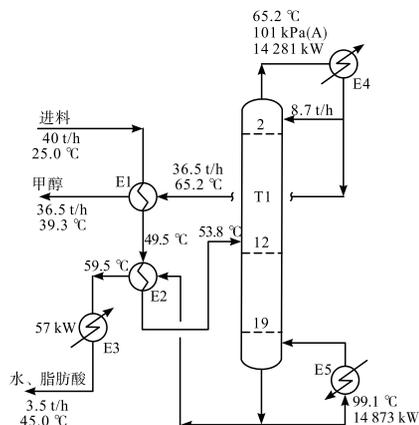
某企业待回收的甲醇废液组成(质量分数):甲醇 89%、水 10%、脂肪酸(以棕榈酸计)1%。废液温度 25 °C,处理量 40 t/h。要求回收后的甲醇纯度不小于 97.5%,脂肪酸含量不大于 20 mg/kg,甲醇回收率不小于 99.9%;年操作时间 7 200 h;产品和塔釜物料温度均按冷却到不高于 45 °C 计算。

公用工程:加热热媒采用 0.3 MPa 饱和蒸汽,冷媒采用循环冷却水(按 5 °C 温差计,进出水温分别为 32 °C 和 37 °C)。

2 甲醇回收工艺流程及参数

2.1 普通单塔精馏

普通单塔精馏是采用一个精馏塔实现甲醇废液中轻重组分的分离,塔顶得到甲醇,塔釜得到水和脂肪酸。普通单塔精馏工艺流程与主要参数见图 1。



注: E1. 进料预热器 1; E2. 进料预热器 2; E3. 塔釜出料冷却器; E4. 冷凝器; E5. 再沸器; T1. 精馏塔

Note: E1. Feed preheater 1; E2. Feed preheater 2; E3. Bottom product cooler; E4. Condenser; E5. Reboiler; T1. Distillation column

图 1 普通单塔精馏工艺流程与主要参数

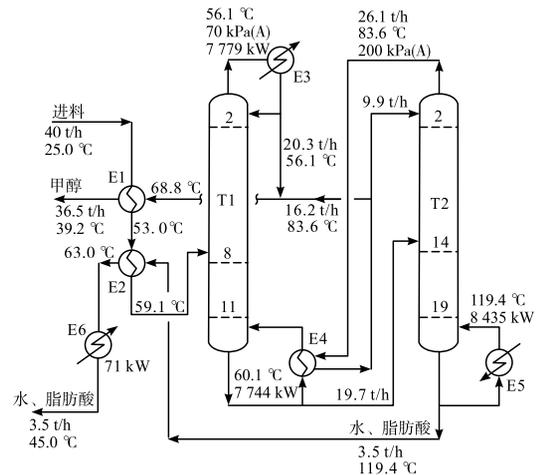
Fig. 1 Process flow and main parameters of common single-column distillation

如图 1 所示,废液经塔顶采出的甲醇和塔釜出料(水、脂肪酸)先后预热后进入精馏塔,经模拟计

算得到,塔釜再沸器热负荷为 14 873 kW,塔顶冷凝器热负荷为 14 281 kW,总的外部冷却热负荷为 14 338 kW。

2.2 双效精馏

双效精馏属于多效精馏的一种,其技术核心是热集成,即利用高压塔的塔顶上升蒸汽作为相邻低压塔再沸器的热源,以减少新鲜蒸汽的消耗,同时自身得到冷凝^[2]。效数越多,能量利用率越高,但设备投资费用也随之增大。常见的是双效精馏和三效精馏。双效精馏工艺流程与主要参数见图 2。



注: E1. 进料预热器 1; E2. 进料预热器 2; T1. 一塔; T2. 二塔; E3. 一塔冷凝器; E4. 一塔再沸器; E5. 二塔再沸器; E6. 塔釜出料冷却器

Note: E1. Feed preheater 1; E2. Feed preheater 2; T1. First column; T2. Second column; E3. First tower condenser; E4. First tower reboiler; E5. Second tower reboiler; E6. Bottom product cooler

图 2 双效精馏工艺流程与主要参数

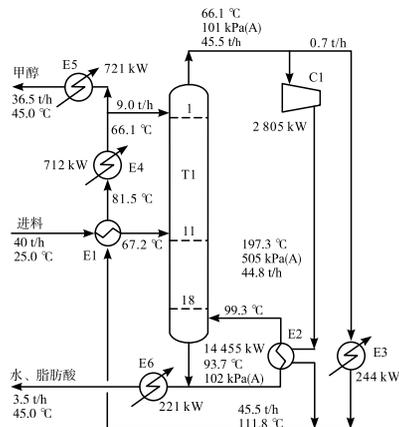
Fig. 2 Process flow and main parameters of double-effect distillation

如图 2 所示,废液经二塔(T2)塔顶采出的甲醇和塔釜出料先后预热后进入一塔(T1)。T1 操作压力为绝压 70 kPa,塔釜温度约 60 °C; T2 操作压力为绝压 200 kPa,塔顶温度约 84 °C,与 T1 的温差为 24 °C,满足换热要求。将 T2 塔顶二次蒸汽作为 T1 再沸器的热源,同时自身得到冷凝,新鲜蒸汽只用于加热 T2 再沸器, T1 塔顶出料用循环水冷却。经模拟计算,双效精馏需外部加热的热负荷为 8 435 kW,需外部冷却的热负荷为 7 850 kW。

2.3 单塔热泵精馏

热泵(Heat Pump)系统是通过外加功将热量自低温位传至高温位的系统,其以消耗一定量机械功为代价,将低温位热能温度提高到可以被利用的程度,由于所获得的可利用热量远远超过输入系统的

能量,因而可以节能^[3]。常见热泵精馏有3种类型,分别是塔顶汽相直接压缩式、塔底液体闪蒸式和间接蒸汽压缩式^[4]。本文采用塔顶汽相直接压缩式热泵精馏类型,其工艺流程与主要参数见图3。



注: E1. 进料预热器 1; T1. 精馏塔; C1. 蒸汽压缩机(热泵); E2. 再沸器; E3. 旁路冷凝器; E4. 产品冷却器 1; E5. 产品冷却器 2; E6. 塔釜出料冷却器

Note: E1. Feed preheater 1; T1. Distillation column; C1. Vapour compressor (heat pump); E2. Reboiler; E3. Bypass condenser; E4. Product cooler 1; E5. Product cooler 2; E6. Bottom product cooler

图3 单塔热泵精馏工艺流程与主要参数

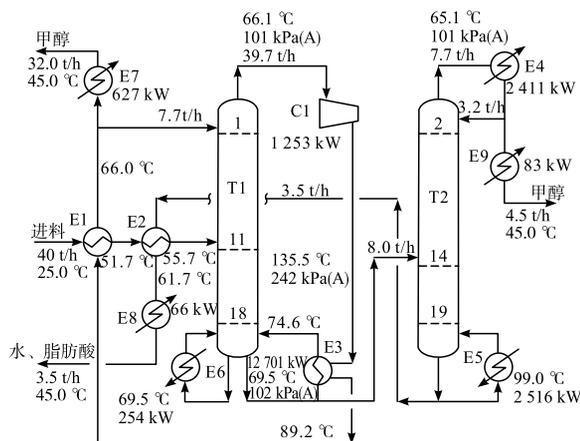
Fig. 3 Process flow and main parameters of single-column heat pump distillation

如图3所示,废液经预热后进入精馏塔(T1)。T1常压操作,塔顶温度约66℃,塔釜温度约94℃,温差28℃。普通罗茨或离心式压缩机压缩比一般在2.5以内,温升通常不超过25℃。为满足换热要求,塔顶二次蒸汽压缩后的饱和温度最好在112℃及以上,故需选用可实现更大压缩比的压缩机,或采用多级压缩机,如此,压缩机的投资费用会更高,同时电机功率大、操作费用也高,但新鲜蒸汽消耗可以大幅降低。经模拟计算,单塔热泵精馏需要外部冷却的热负荷为1898kW;再沸器热量可全部由塔顶蒸汽压缩后提供(塔顶蒸汽压缩后的热量有所富余,需设置一个塔顶蒸汽旁路,并在旁路上设置冷凝器,用于冷凝过多的蒸汽),蒸汽用量为零(开车再沸器热量不计)。压缩机取多变效率80%,驱动机的机械效率95%,计算轴功率约2805kW。

2.4 双塔热泵精馏

单塔热泵精馏塔顶、塔釜温差很大,压缩机选型困难。将单塔分割成双塔,大部分甲醇从一塔塔顶回收,少部分甲醇进入二塔进一步精馏,以满足甲醇回收率要求。如此一塔塔顶和塔釜温差大幅缩小,对此塔采用热泵精馏技术,可显著降低压缩机的压缩比,方便选型,减少投资和电耗。若二塔塔顶上升

蒸汽直接进入一塔塔底,一塔塔底物料直接流入二塔塔顶作为回流液,即二塔有再沸器而无冷凝器,此流程为分割式热泵^[5]。分割式热泵两塔间物流强关联,控制要求高,本方案将第二个塔独立开来,按常规精馏塔设计,设置独立的冷凝器,如此系统更易实现稳定运行,但二塔能耗会高些,本文将此流程称之为双塔热泵精馏。图4是双塔热泵精馏工艺流程与主要参数。



注: E1. 进料预热器 1; E2. 进料预热器 2; T1. 一塔; C1. 蒸汽压缩机(热泵); E3. 一塔再沸器; T2. 二塔; E4. 二塔冷凝器; E5. 二塔再沸器; E6. 一塔辅助再沸器; E7. 产品冷却器 1; E8. 塔釜出料冷却器; E9. 产品冷却器 2

Note: E1. Feed preheater 1; E2. Feed preheater 2; T1. First column; C1. Vapour compressor (heat pump); E3. First column reboiler; T2. Second column; E4. Second column condenser; E5. Second column reboiler; E6. First column auxiliary reboiler; E7. Product cooler 1; E8. Bottom product cooler; E9. Product cooler 2

图4 双塔热泵精馏工艺流程与主要参数

Fig. 4 Process flow and main parameters of double-column heat pump distillation

如图4所示,T1和T2都是常压操作,T1塔顶温度约66℃,塔釜约74℃,温差8℃,选择压缩比2.5左右的压缩机对塔顶蒸汽进行加压、升温即可满足换热要求。经计算,双塔热泵精馏需外部加热的热负荷为2770kW,需外部冷却的热负荷为3187kW,压缩机轴功率约1253kW。

3 甲醇回收工艺对比

3.1 能耗对比

根据GB/T 50441—2016《石油化工设计能耗计算标准》,每吨0.3MPa蒸汽、每吨循环水和每度电折合标煤分别为94.286、0.0857kg和0.3143kg。1t标煤排放2.773t二氧化碳(CO₂)^[6]。表1是4种甲醇回收工艺的能耗。

表1 4种甲醇回收工艺的能耗
Table 1 Energy consumption of four methanol recovery processes

项目	普通单塔精馏	双效精馏	单塔热泵精馏	双塔热泵精馏
冷却能耗/kW	14 338	7 850	1 898	3 187
循环水用量/(t/h)	2 466	1 350	326	548
加热能耗/kW	14 873	8 435	0	2 770
蒸汽用量/(t/h)	25.11	14.24	0	4.68
压缩机电耗/kW	0	0	2 805	1 253
折合标煤/(kg/h)	2 579	1 458	910	882
CO ₂ 排放量/(10 ⁴ t/a)	5.15	2.91	1.82	1.76

注:双效精馏、单塔热泵精馏和双塔热泵精馏加热能耗中不计开车阶段的外加蒸汽消耗

Note: Double-effect distillation, single-column heat pump distillation and double-column heat pump distillation heating energy consumption excluding the consumption of additional steam in the start-up phase

由表1可见,4种甲醇回收工艺中,冷却能耗(冷却水用量)和加热能耗(蒸汽用量)规律一致,均是单塔热泵精馏能耗最低,双塔热泵精馏次之,双效精馏稍高,普通单塔精馏最高。从包含压缩机电耗在内的综合能耗(折合标煤)来看,双塔热泵精馏最低,单塔热泵精馏次之,双效精馏稍高,普通单塔精馏最高。双塔热泵精馏、单塔热泵精馏和双效精馏综合能耗分别是普通单塔精馏综合能耗的34.2%、35.3%和56.5%,二氧化碳排放量分别减少65.8%、64.7%和43.5%。

3.2 运行成本对比

按一般工业用电0.8元/(kW·h)、循环冷却水0.2元/t、0.3 MPa蒸汽200元/t、年操作时间7 200 h计,4种甲醇回收工艺的运行成本见表2。

由表2可见,双塔热泵精馏年运行成本最低,单塔热泵精馏次之,双效精馏稍高,普通单塔精馏最高。双塔热泵精馏、单塔热泵精馏和双效精馏分别是普通单塔精馏年运行成本的37.1%、41.9%和56.6%。

表2 4种甲醇回收工艺的年运行成本
Table 2 Annual operating cost of four methanol recovery processes

项目	普通单塔精馏	双效精馏	单塔热泵精馏	双塔热泵精馏
蒸汽费用/万元	3 615.8	2 050.6	0.0	673.9
电费/万元			1 615.7	721.7
循环水费用/万元	353.7	194.4	46.9	78.9
总费用/万元	3 969.5	2 245.0	1 662.6	1 474.5
吨废液处理成本/(元/t)	137.8	78.0	57.7	51.2

注:电费只考虑压缩机,不考虑泵等其余用电设备的费用

Note: The cost of electricity is considered only for the compressor, not for the rest of the electrical equipment such as the pumps

4 结论

利用 Aspen Plus 软件对普通单塔精馏、双效精馏、单塔热泵精馏和双塔热泵精馏4种不同甲醇回收的工艺流程进行了模拟计算。结果表明:在甲醇回收率和回收纯度相同的情况下,双塔热泵精馏综合能耗最低,单塔热泵精馏次之,双效精馏稍高,普通单塔精馏最高。双塔热泵精馏的年运行成本最低,通过将单塔热泵精馏拆分成双塔,仅对第一个塔采用热泵精馏后,压缩机的压缩比大幅减小,可选机型多且技术成熟,设备采购费用大大降低。从运行能耗、运行成本、压缩机选型和采购成本综合来看,双塔热泵精馏是对应工况下最具竞争力的甲醇回收方案。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 李群生,叶泳恒. 多效精馏的原理及其应用[J]. 化工进展, 1992(6): 91-98.
- [3] 李鑫钢. 蒸馏过程节能与强化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2011: 91-98.
- [4] 林子昕,田伟,安维中. 热泵辅助变压精馏分离碳酸二甲酯/甲醇工艺及系统模拟优化[J]. 化工进展, 2022, 41(11): 5722-5730.
- [5] 朱平. 分割式热泵精馏的理论分析与实验探讨[D]. 西安:西安交通大学, 1996.
- [6] 冷俊杰,吴嘉,冯泽民,等. 热泵辅助甲醇精馏工艺优化及分析[J]. 化学工程, 2023, 51(4): 1-6.