研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

甲烷部分氧化制甲醇工艺技术分析

罗畅[1]，吴可荆[1]，唐思扬[2]，梁斌[1,2]

（[1]四川大学新能源与低碳技术研究院，四川 成都 610207；[2]四川大学化学工程学院，四川 成都 610065）

摘要： 无气体管网的边际油田和海上石油平台伴生天然气，以及分散的生物质甲烷、小型煤层气等资源，由于规模小、位置分散，难以集中收集利用，常被直接放空或燃烧，加剧温室气体排放。传统天然气制甲醇工艺流程冗长、设备庞大且依赖规模效应，难以适用于上述分布式场景。针对这一问题，提出一种甲烷部分氧化与甲醇合成等压耦合的大循环制甲醇工艺，通过匹配两反应过程的操作压力，并将未反应气体直接循环至氧化工段，实现流程紧凑化。Aspen Plus模拟与热力学平衡分析表明，系统压力对甲烷部分氧化、甲醇合成、循环负荷及液相物料损失具有不同影响，综合权衡后，2.0 MPa下单位折纯甲醇能耗最低；通过调节氧气进料维持循环体系C/H/O原子比，可无须设置传统合成气脱碳和变换调质单元而满足甲醇合成要求。基于热力学平衡模拟，该工艺的单位折纯甲醇能耗为27.18 GJ/t，相比传统的纯氧二段转化工艺（29.27 GJ/t）降低7.1%，可变生产成本约为1943 CNY/t，为边际气就地转化和分布式甲醇合成提供理论参考。

关键词： 伴生气；部分氧化；模拟；合成气；甲醇合成

中图分类号： TE 646；TQ 223.121　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-13

Analysis of process technology for partial oxidation of methane to methanol

LUO Chang[1], WU Kejing[1], TANG Siyang[2], LIANG Bin[1,2]

([1]*Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu* 610207, *Sichuan, China*; [2]*School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *Sichuan, China*)

Abstract: Associated gas from off-grid marginal oil fields and offshore platforms, distributed biomethane, and small-scale coalbed methane are often directly vented or flared due to their small volume and dispersed locations. This not only causes severe resource waste but also significantly exacerbates greenhouse gas emissions. However, conventional indirect methane-to-methanol processes feature lengthy procedures, oversized equipment, and a heavy reliance on economies of scale, making them economically and technically unsuitable for the aforementioned distributed scenarios. To address this challenge, this study proposed and evaluated a highly compact process for methane-to-methanol conversion. The process couples methane partial oxidation (POX) for syngas production with methanol synthesis at the same operating pressure. Direct recycling of the unconverted gas to the POX section simplifies the process configuration and makes it suitable for small-scale, decentralized methane utilization. Rigorous process simulation and thermodynamic equilibrium analysis were conducted using Aspen Plus software. The simulation results revealed that system pressure exerted different effects on methane partial oxidation, methanol synthesis, recycle load, compression duty, and material losses through the liquid phase. Considering these

收稿日期： 2026-09-04　　**修回日期：** 2026-10-15

通信作者： 梁斌(1963—)，男，博士，教授，liangbin@scu.edu.cn

第一作者： 罗畅(2001—)，男，博士研究生，cluo0520@163.com

基金项目： 国家自然科学基金项目(22138008)

引用本文： 罗畅, 吴可荆, 唐思扬, 梁斌. 甲烷部分氧化制甲醇工艺技术分析[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-13

Citation: LUO Chang, WU Kejing, TANG Siyang, LIANG Bin. Analysis of process technology for partial oxidation of methane to methanol[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-13

competing effects comprehensively, the minimum specific energy consumption was obtained at a relatively low operating pressure of 2.0 MPa. Furthermore, by adjusting the oxygen feed to maintain the required C/H/O atomic ratio in the recycle system, the syngas composition required for methanol synthesis could be achieved without conventional syngas CO_2 removal and water-gas shift conditioning units. Based on thermodynamic equilibrium evaluations, the specific energy consumption of the proposed process, expressed per tonne of methanol on a 100% basis, was 27.18 GJ/t. Compared with the conventional pure-oxygen two-stage reforming process (29.27 GJ/t), this represented a reduction of 7.1%. Meanwhile, the variable production cost was approximately 1943 CNY/t. In conclusion, the proposed isobaric recycle process maintains favorable energy efficiency and economic competitiveness while significantly simplifying the process flow. It provides a potential technological route for the on-site conversion of marginal gas resources and the development of distributed methanol production facilities.

Keywords: associated gas; partial oxidation; simulation; syngas; methanol synthesis

引 言

每年全球边远油田伴生气、海上油田伴生气和煤层气中有很大一部分不便收集输运，采用火炬燃烧后排放的天然气总量在1500亿立方米左右[1, 2]。火炬燃烧排放不仅浪费大量的天然气资源，同时还向大气排放大量的CO_2，增加了大气的温室气体[3]。理想的处置方法是将伴生气就地转化为可运输的液体燃料或化学品（如甲醇），但因地理位置偏远、储量小等原因，很难建设配套的甲醇生产装置[4, 5]。为了适应这些分散气源的就地转化，研究小型化、撬装化和低成本的紧凑甲醇合成工艺和装置，是具有工程价值的[6]。

伴生气的主要成分是甲烷，甲烷制甲醇是最直接的转化方式[6, 7]。从分子式可以看出，甲烷直接转化可以通过甲烷部分氧化直接生成，如式(1)所示：

$$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CH_3OH \Delta_H^{25℃} = -126.4\text{kJ/mol} \quad (1)$$

由于甲醇以及氧化过程中生产的中间物比甲烷活泼得多，在氧存在的条件下进一步氧化为CO、CO_2远比甲烷氧化快，氧化反应产物很难停留在CH_3OH状态，直接氧化的甲醇收率很低，基本没有经济性[8]。

工业上都采用间接法合成甲醇，通过部分氧化或重整，先将甲烷转化为含CO、H_2的合成气，再在催化剂作用下反应合成甲醇，包括重整反应(2)、(3)、(4)和甲醇合成反应(5)、(6)：

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \Delta_H^{25℃} = 205.9\text{kJ/mol} \quad (2)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \Delta_H^{25℃} = 247.0\text{kJ/mol} \quad (3)$$

$$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \Delta_H^{25℃} = -35.9\text{kJ/mol} \quad (4)$$

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \Delta_H^{25℃} = -90.5\text{kJ/mol} \quad (5)$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \Delta_H^{25℃} = -49.3\text{kJ/mol} \quad (6)$$

由于重整反应是吸热反应，工业上采用1000℃左右的高温水蒸气重整或CO_2重整（干重整）工艺，尽可能将甲烷残留组成降到最低，以减少甲醇工段弛放气量[9, 10]。为了满足甲醇合成要求，通常还需要进行变换处理调节H_2/CO比。已有的工业化流程很难直接小型化，面临较多困难：1）重整和甲醇合成压力差距较大[11]。重整是体积增大的反应，一般在3 MPa以下，而甲醇合成为了提高甲醇单程收率，一般设计压力都在6~8 MPa，从重整到合成之间需要降温、压缩等工序，在流程上形成了“热-冷-热”的“驼峰”温度变化，换热网络复杂，能量损失大；2）工业上采用天然气燃烧间接加热甲烷水蒸气重整制合成气，反应器结构复杂且投资大，大量高温尾气带走大量废热，能量利用率低，小型化后因换热等很难做到能量耦合，能效会急剧降低；3）甲烷水蒸气重整反应气H_2/CO比大于2，需要补碳或者与合成氨联产解决[10-13]。为了实现分布式小型化甲烷制甲醇装置，必须对工艺流程进行简化，采用最少的工艺单元进行集成。

本研究提出了一种等压甲烷部分氧化制甲醇新工艺，压缩原料甲烷通过理论配比纯氧部分氧化，并同时进行重整反应，合成气经回收热量后进入甲醇反应器，合成并分离甲醇后，采用“大循环”回到部分氧化反应器。该过程的优势是，采用纯氧部分氧化，过程原子比例是可控的；采用部分氧化放热提供重整反应热量，总反应热是富裕的，不需要外加热源和间接换热，过程高度简化；过程取消变换等过程，采用直接循环尾气到氧化工段，可以消除“驼峰”温度分布；过程采用等压操作，尽管单程转化率会降低，但总的能量消耗可能减少。本文对该工艺过程进行了工艺模拟，分析了甲烷转化反应温度、反应压力以及原料气配比对甲烷制甲醇工

艺能耗的影响，权衡循环和能量效率的关系，进一步对生产成本进行估算，希望提出较为合理的操作参数，为边际气就地转化为液体化学品提供理论依据与设计参考。

1 工艺流程与计算方法

1.1 等压大循环甲烷部分氧化制甲醇工艺流程

原料气脱硫、脱碳等预处理技术以及甲醇精馏工艺已相对成熟且标准化，本文只对甲烷转化和甲醇合成循环过程的能量和物料平衡进行计算[14-20]。工艺以纯甲烷作为原料，氧源为纯氧，甲烷部分氧化甲醇合成等压工艺流程如图1所示。原料气CH_4和O_2加压到2.0~5.0 MPa，预热后进入部分氧化反应器（R1），在高温下发生氧化、蒸汽重整、CO_2重整等反应，生产高温合成气。来自R1的高温合成气，温度在1000℃左右，通过热量回收等降温至200℃后，进入甲醇合成反应器（R2）。R2出口气体经过两次部分冷凝（冷却器H2和H3）和两次气液分离（气液分离器V1和V2）以回收甲醇等液体组分。分离后的气相为未转化的甲烷和剩余的合成气，经循环压缩机C3加压后返回R1继续反应；粗甲醇液相进入常压罐V3，收集后送往精制单元；少量挥发性气体作为尾气燃烧回收热量，温度降至145℃后排放[21]。

该工艺的最大特征，是采用了甲醇合成尾气直接循环到甲烷部分氧化反应器的大循环路线。与常规甲醇合成气的小循环相比，该工艺降低了重整阶段对甲烷转化率的控制要求。对于小规模装置，可以直接收集粗甲醇，进行集中处理。R1与R2在同一名义反应压力等级下耦合运行，循环压缩机C3用于补偿分离器及流动环节的压降。

甲烷转化反应器R1由甲烷氧化提供热量，反应气体升温并在催化剂的作用下发生水蒸气重整和CO_2重整反应。为获得尽可能高的甲烷转化率，R1床层出口温度可以控制在1000℃以上，与蒸汽重整二段炉出口温度相当。甲醇合成反应器R2采用多段反应器，通过段间冷激降温控制出口温度，从而提高甲醇单程收率。

在设计过程中，为简化模拟，R1和R2两个反应器基于热力学平衡进行模拟，即出口转化率由对应出口温度下的平衡组成计算[22, 23]。反应器R1允许生成的物种为CH_4、CO、CO_2、H_2、H_2O，物性方法选用PR-BM，反应器R2允许生成的物种为CO、CO_2、H_2、H_2O、CH_3OH，CH_4在R2中为惰性组分，物性方法选用Peng-Robinson[24, 25]。压缩机采用ASME方法等熵模型，机械效率为0.9，物性方法选用Peng-Robinson。在气液分离器V1和V2中，压降为0.05 MPa，V3降至0.1 MPa，V1、V2、V3物性方法选用NRTL-RK[26]。换热器物性方法均选用Peng-Robinson。

对比工艺采用纯氧二段转化工艺：原料配比为$CH_4/H_2O/O_2$=100:150:40，原料气加压到2.0 MPa，60%的CH_4与水蒸气进入一段炉，一段炉出口温度为800℃；40%的CH_4与O_2及一段炉出口气体进入二段炉，二段炉出口温度为950~1050℃；合成气经过多级热回收、冷凝和气液分离后降温至40℃，压力降至1.74 MPa；随后合成气加压预热后进入甲醇合成反应器，反应器出口温度为250℃，压力为5.0 MPa，再经两级冷凝和气液分离后得到粗甲醇，未反应气体循环回甲醇合成反应器[27, 28]。采用相同方法对工艺能耗进行计算。

1.2 原子衡算方法

由于CH_4、CO、CO_2、H_2和H_2O等在气液分离时会部分进入液相，气相中的碳氢氧原子比（C/H/O）偏离1:4:1，因此需要计算液相中除甲醇外的C、H、O原子数，对原料进行补充，维持R1入口C/H/O符合1:4:1。工艺损失的C、H、O原子摩尔流量（$N_{C,loss}$、$N_{H,loss}$、$N_{O,loss}$）可用进入常压罐V3的CH_4、CO、CO_2、H_2、H_2O等物质摩尔流量（$n_{CH_4,V3}$、$n_{CO,V3}$、$n_{CO_2,V3}$、$n_{H_2,V3}$、$n_{H_2O,V3}$）表示为：

$$N_{C,loss} = n_{CH_4,V3} + n_{CO,V3} + n_{CO_2,V3} \tag{7}$$

$$N_{H,loss} = 4n_{CH_4,V3} + 2n_{H_2,V3} + 2n_{H_2O,V3} \tag{8}$$

$$N_{O,loss} = n_{CO,V3} + 2n_{CO_2,V3} + n_{H_2O,V3} \tag{9}$$

对应的氢碳原子比（H/C）和氧碳原子比（O/C）为：

$$H/C = \frac{N_{H,loss}}{N_{C,loss}} \tag{10}$$

$$O/C = \frac{N_{O,loss}}{N_{C,loss}} \tag{11}$$

由于气液分离的相平衡特性，离开循环系统的物料往往表现出富碳缺氧的特征，因此仅需要增加O_2进料量，当损失物料计算出的O_2补充量（$\Delta n_{O_2,loss}$）与原料氧气实际补充量（$\Delta n_{O_2,feed}$）之差小于收敛容差（ε）时，认为R1入口C/H/O比符合1:4:1：

$$\Delta n_{O_2,loss} = \left(N_{O,loss} - N_{C,loss}\right)/2 \tag{12}$$

$$\left|\Delta n_{O_2,loss} - \Delta n_{O_2,feed}\right| < \varepsilon (\varepsilon = 0.0001) \tag{13}$$

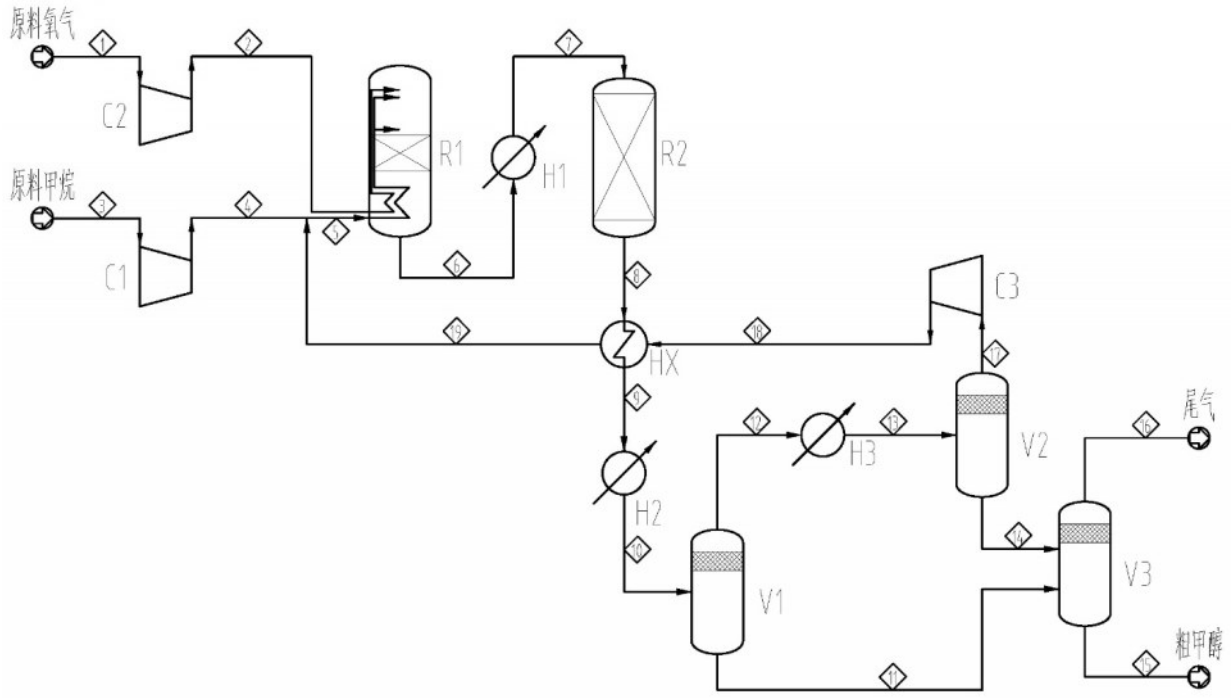


图1　等压大循环甲烷部分氧化制甲醇工艺流程图

Fig.1　Process flow diagram for methanol production via partial oxidation of methane with isobaric large recycle

注:C—压缩机;H—公用工程换热器;HX—流股间换热器;R—反应器;V—分离器

1.3　工艺评价指标

本研究针对新的工艺过程进行能量、物料衡算,工艺能耗包括输入原料热值、纯氧分离能耗、过程电耗和公用工程能耗等。以100 kmol/h原料甲烷进料量为基准,工艺能耗只计算到粗甲醇产品。

为统一比较不同形式能量消耗,将电能按一次能源折算法折算为等效热值。回收利用蒸汽的热量,主要来自R1出口蒸发器回收的热量和尾气燃烧产生的热量,按照等焓值抵扣一次能源。单位质量折纯甲醇能耗(Q_{CH_3OH})由下式计算:

$$Q_{CH_3OH} = Q_{CH_4} + Q_{heat} - Q_{use} + W_{net} \tag{14}$$

其中,Q_{CH_4}为单位质量甲醇消耗的原料甲烷所具有的热值,由式(15)计算,Q_{heat}为需要对系统增加的热能,Q_{use}为系统可供回收的热量,回收温度在145℃以上,单位为GJ/t;W_{net}为系统的总电力需求,单位为GJ/t。

$$Q_{CH_4} = \frac{m_{CH_4} \times HV_{CH_4}}{m_{CH_3OH}} \tag{15}$$

其中,m_{CH_4}为原料甲烷质量流量,m_{CH_3OH}为得到的产品中甲醇质量流量,单位为kg/h;甲烷热值(HV_{CH_4})为55.5 GJ/t[29]。

系统总电力需求(W_{net})由氧气生产能耗(W_{O_2})、加压能耗($W_{compress}$)、循环冷却水能耗($W_{cooling\ water}$)和低温制冷能耗($W_{refrigerant}$)四部分构成:

$$W_{net} = W_{O_2} + W_{compress} + W_{cooling\ water} + W_{refrigerant} \tag{16}$$

氧气生产通过小型空分装置实现,其能量需求由下式计算:

$$W_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{m_{CH_3OH}} \times w_{O_2} \times 3.6 \tag{17}$$

其中,V_{O_2}为原料氧气体积流量,单位为Nm^3/h;生产单位体积氧气所需的能量(w_{O_2})为0.5 kWh/Nm^3[30]。

循环冷却水的电力消耗由循环水泵产生,由下式计算:

$$W_{cooling\ water} = \frac{Q_{cooling\ water} \times w_{cooling\ water}}{h_{35} - h_{30}} \tag{18}$$

其中,$Q_{cooling\ water}$为工艺冷却水换热负荷,单位为GJ/t;单位质量冷却水循环所需的电能($w_{cooling\ water}$)为2.51 kJ/kg,循环气在35℃和30℃时的比焓(h_{35},h_{30})分别为146.72 kJ/kg和125.82 kJ/kg。

低温制冷的电力消耗由制冷压缩机产生,通过制冷量和制冷机组性能系数(COP)计算:

$$W_{refrigerant} = \frac{Q_{refrigerant}}{COP} \tag{19}$$

其中,$Q_{refrigerant}$为工艺低温制冷负荷,单位为GJ/t;制冷机组COP为1.5[31]。

工艺需要的热补充由额外燃料甲烷提供,因此

实际甲烷消耗量(V_{CH_4})由下式计算,单位为Nm^3/t:

$$V_{CH_4}=\frac{22.4}{16.04}\times\left(\frac{m_{CH_4}}{m_{CH_3OH}}+\frac{Q_{heat}}{HV_{CH_4}}\right)\times 1000 \quad (20)$$

可回收热量抵扣的甲烷当量($V_{CH_4,eq}$)由下式计算,单位为Nm^3/t:

$$V_{CH_4,eq}=\frac{22.4}{16.04}\times\frac{Q_{use}}{HV_{CH_4}}\times 1000 \quad (21)$$

在单程反应中甲醇收率(Y_{CH_3OH})为:

$$Y_{CH_3OH}=\frac{n_{CH_3OH}}{n_{CH_4}}\times 100\% \quad (22)$$

式中n_{CH_3OH}为产品甲醇中CH_3OH的摩尔流量,n_{CH_4}为原料甲烷摩尔流量,单位为kmol/h。

1.4 经济评价指标

为了简单起见,单位甲醇可变成本($Cost_{crude}$)仅考虑所设流程边界内的物料成本和能量成本,并以1 t折纯甲醇为基准。物料成本为原料甲烷和燃料购入成本,能量成本主要由氧气生产、压缩机、冷却水循环泵、制冷机所需电能产生,由式(23)计算,其中P_{CH_4}为天然气价格,单位为CNY/Nm^3;P_{elec}为电力价格,单位为CNY/kWh:

$$Cost_{crude}=P_{CH_4}(V_{CH_4}-V_{CH_4,eq})+P_{elec}\times W_{net}\times 1000/3.600 \quad (23)$$

由于规模变化影响较大,本研究未计入固定资产投资及折旧、人工、维修、催化剂购置与更换、原料预处理和甲醇精馏等费用,该指标不代表商品甲醇完全成本。式(23)中的热量抵扣以可回收热具有实际利用途径为前提,其结果属于设定热回收情景下的净可变成本。

2 结果与讨论

2.1 甲烷部分氧化-重整反应器单程出口组成分析

根据Gibbs反应器模型,甲烷部分氧化反应出口浓度符合热力学平衡假设。本节计算以CH_4/O_2物质的量比为2作为基准进行计算,为了计算方便,可以先不考虑循环气体,进行单程平衡反应组成估算。

氧气流股温度假设为压缩机出口温度50℃,甲烷流股预热温度(T_{R1})为600~1200℃,R1为绝热反应器,计算得到R1出口情况如表1所示。甲烷部分氧化的热力学平衡结果表明,系统压力(p)对甲烷转化具有明显抑制作用。在相同T_{R1}下,5.0 MPa下的甲烷转化率明显低于0.1 MPa,得到的合成气中CH_4、CO_2和H_2O比例升高;同时,高压下,反应绝热温升更高,T_{R1}为600℃时R1床层出口温度即可达到1122℃,但甲烷转化率只有84.7%,这表明高压抑制了强吸热的重整反应。这是由于甲烷部分氧化-重整制合成气的过程伴随着气体摩尔数增加,如式(2~4)所示,在R1床层出口温度为950℃时,反应(2)的平衡常数为3.82×10^3,反应(3)的平衡常数为5.53×10^3;反应压力从0.1 MPa提高到5.0 MPa后,反应(2)和反应(3)反应物系分压商分别为9.44×10^6和1.36×10^7,反应物系分压商大于标准平衡常数,加压会使平衡向反应物方向移动,从而降低甲烷转化率并抑制CO和H_2的生成;同时反应(2)和反应(3)是吸热反应,加压抑制其正向平衡转化,使氧化-重整体系的净反应放热偏高,绝热出口温度升高。出口升温虽有利于吸热重整,但表1所示结果表明,这一补偿不足以抵消压力对甲烷转化的抑制作用,甲烷转化率降低与绝热温升增大相一致。因此,R1高压操作虽然有利于减少后续合成气压缩负荷,但会抑制合成气生成效率,并增加局部高温和安全风险。

提高T_{R1},反应绝热温升呈下降趋势,表明体系中吸热反应的相对比例提高;同时,提高T_{R1}能够在一定程度上弥补高压带来的不利影响,产物分别更倾向于生成H_2和CO,合成气品质更好[32]。但T_{R1}提高的同时,床层出口温度同时升高,对反应器材料和结构的高温性能提出更苛刻的要求。

2.2 甲醇合成反应器单程出口组成分析

R2中进行甲醇合成反应,在催化剂作用下,发生CO加氢制甲醇反应和CO_2加氢制甲醇反应,如式(5)和式(6)所示。为进一步考察R1与R2在等压串联条件下的耦合行为,确定T_{R1}=800℃、R2反应温度(T_{R2})为250℃,分析p对单程平衡出口组成的影响,结果见表2。由表2可知,随着p从0.1 MPa升高到5.0 MPa,甲醇收率从0.1%升高至44.9%,这是由于甲醇合成反应为气体摩尔数减少的反应,升压能够推动平衡向甲醇生成方向移动。虽然提高压力促进了最终产物甲醇的生成,但由于合成气品质降低,甲醇收率的边际增益递减。同时由表1和表2可知,压力升高甲烷转化率降低,使R2出口的甲烷浓度升高,未反应的CH_4在冷却和气液分离后主要进入气相,随CO、CO_2和H_2循环返回R1进行反应,以保证甲烷的充分利用。

2.3 冷凝分离工段计算

由表2可知,受热力学平衡限制,R2出口中仍含有大量未反应气体,需进行冷凝分离后进行循环。为了对R2出口物流进行有效分离,采用35℃

表1 p及T_{R1}对R1床层出口温度、绝热温升、甲烷转化率和出口组成的影响

Table 1 Effects of p and T_{R1} on the outlet temperature of the R1 reactor bed, adiabatic temperature rise, methane conversion, and product composition

p/MPa	T_{R1}/℃	R1床层出口温度/℃	绝热温升/℃	甲烷转化率	组成				
					CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O
0.1	600	860	260	95.9%	1.40%	32.43%	0.43%	64.77%	0.97%
0.1	800	950	150	98.3%	0.58%	32.99%	0.15%	65.85%	0.43%
0.1	1000	1086	86	99.4%	0.19%	33.23%	0.04%	66.39%	0.15%
0.1	1200	1250	50	99.8%	0.06%	33.30%	0.01%	66.57%	0.05%
5.0	600	1122	522	84.7%	5.67%	30.33%	1.11%	58.33%	4.56%
5.0	800	1177	377	88.5%	4.15%	31.21%	0.75%	60.50%	3.40%
5.0	1000	1251	251	92.2%	2.76%	31.97%	0.44%	62.51%	2.31%
5.0	1200	1351	151	95.2%	1.65%	32.55%	0.23%	64.15%	1.42%

表2 压力对甲醇收率和R2出口组成的影响

Table 2 Effect of pressure on methanol yield and R2 outlet composition

p/MPa	Y_{CH_3OH}	组成					
		CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	CH_3OH
0.1	0.1%	0.58%	32.57%	0.56%	66.25%	0.01%	0.03%
2.0	19.5%	3.37%	26.27%	3.29%	59.02%	0.08%	7.97%
2.5	25.4%	3.88%	24.61%	3.78%	56.68%	0.10%	10.96%
3.0	30.5%	4.37%	23.00%	4.25%	54.38%	0.11%	13.89%
3.5	35.0%	4.84%	21.46%	4.70%	52.19%	0.13%	16.67%
4.0	38.8%	5.29%	20.01%	5.14%	50.13%	0.15%	19.29%
4.5	42.1%	5.72%	18.64%	5.55%	48.20%	0.17%	21.72%
5.0	44.9%	6.13%	17.36%	5.94%	46.41%	0.19%	23.97%

注：T_{R1}=800℃，T_{R2}=250℃。

表3 不同反应压力下V2气相流量

Table 3 V2 gas flow rate at various reaction pressures

p/MPa	V2气相流量/kmol·h^{-1}					
	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	CH_3OH
2.0	8.019	63.923	7.680	144.335	<0.001	0.310
2.5	8.559	56.468	8.106	131.119	<0.001	0.234
3.0	8.923	49.904	8.332	119.518	<0.001	0.182
3.5	9.144	44.192	8.397	109.484	<0.001	0.146
4.0	9.249	39.234	8.333	100.840	<0.001	0.119
4.5	9.258	34.923	8.173	93.376	<0.001	0.099
5.0	9.189	31.158	7.943	86.902	<0.001	0.083

注：T_{R1}=800℃，T_{R2}=250℃。

(V1)和−5℃(V2)两级气液分离过程，液相汇集为粗甲醇，V2气相作为循环气。基于R2出口组成，计算不同压力下单程产物的气液分离结果，如表3和表4所示。计算结果表明，该两级冷凝分离过程能够较好地实现产物与未反应气体的分离。水分在V2气相中的残留可忽略不计，H_2几乎不溶解进入液相。当p从2.0 MPa提高到5.0 MPa时，V2气相中夹带的甲醇流量从0.310 kmol/h降低至0.083 kmol/h，这主要是由于系统压力升高增加了甲醇和水的分压，冷凝更充分。然而，压力升高也增加了气体在水−甲醇溶液中的溶解，导致有效反应物料损失。

由表4可知，除H_2几乎不溶于液相外，CH_4、CO和CO_2的溶解量均随压力增加。由于CO_2在水−甲醇溶液中容易发生溶剂化作用，并含有强极性C=O键，CO_2溶解量最大，表明部分碳源会直接随液相流失。同时，损失物质的H/C比呈现出先下降后升高的趋势，在2.0 MPa时H/C比为1.45，压力升高到3.0 MPa时H/C比降至1.38，随后在5.0 MPa回升至1.45。这是由于随着压力初步提升，不含氢元素的CO_2和CO大量溶解，拉低了整体的H/C比；而当压力进一步升高时，CH_4的溶解量呈指数级增长，使得整体H/C比回升。同时，大量CH_4的溶解稀释了液相中的氧比例，表现出O/C比的单调下降。

从系统循环的角度来看，随液相离开系统的H/C比低于4，而O/C比大于1。这意味着循环气中相对富氢而氧元素不足。若不对元素组成进行调节，部分碳元素始终不能转化，造成死循环与转化率下降。因此在稳态运行中需要对氧原子进行补充。

计算结果表明，提高系统压力有利于甲醇的冷凝分离，但会导致更多未反应气体溶解，造成碳源浪费；同时，液相带出物质的H/C比和O/C比随压力发生变化，表明压力影响各组分气液分配行为，改变损失物质的元素组成。因此，系统压力应在分离效果与物料损失之间进行综合优化，而不宜单纯追求高压操作。

表4 不同反应压力下液相流量与损失的C/H/O原子比

Table 4 Liquid flow rate and lost C/H/O atomic ratios at various reaction pressures

p/MPa	V1+V2液相流量/kmol·h^{-1}						V1+V2液相原子数/kmol·h^{-1}			H/C	O/C
	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	CH_3OH	C	H	O		
2.0	0.218	0.311	0.354	<0.001	0.202	19.184	0.884	1.278	1.222	1.45	1.38
2.5	0.411	0.463	0.636	<0.001	0.228	25.123	1.510	2.099	1.962	1.39	1.30
3.0	0.673	0.639	1.010	<0.001	0.253	30.338	2.322	3.196	2.912	1.38	1.25
3.5	1.000	0.823	1.469	<0.001	0.278	34.829	3.292	4.555	4.040	1.38	1.23
4.0	1.385	1.007	1.997	<0.001	0.304	38.675	4.389	6.149	5.305	1.40	1.21
4.5	1.821	1.184	2.574	<0.001	0.331	41.970	5.578	7.945	6.663	1.42	1.19
5.0	2.296	1.349	3.181	<0.001	0.360	44.801	6.826	9.905	8.072	1.45	1.18

注：T_{R1}=800℃，T_{R2}=250℃。

2.4 反应温度和压力对循环工艺性能的影响

在完成单程反应特性分析后，进一步将R2分离后的未反应气体作为循环气返回R1，构建循环流程，以考察循环条件下反应温度和压力对系统工艺性能的影响。由于循环系统涉及气体回流与组分累积，在初步探索阶段，为保证数值计算稳定收敛，并避免循环气组成发散，同时为方便探究各操作条件对工艺性能的影响规律，设置1%的弛放率作为工程余量，弛放气中的可燃组分经燃烧回收热量，燃烧烟气冷却至145℃，回收热量计入Qus e，并按式(14)用于单位质量折纯甲醇能耗的核算。需要指出的是，本节计算结果均对应带循环的稳态工况，与2.1节中不含循环气的单程平衡计算结果不具有直接可比性。

由于R1发生的是体积增大的反应，低压操作有利于反应进行；而R2进行的甲醇合成反应是体积减少的过程，需要加压操作。因此，等压操作条件下，需要为全流程耦合系统寻找R1和R2反应压力的平衡点。如表5所示，氧气预热温度为300℃，T_{R1}为800~1000℃，T_{R2}为250℃，p为2.0~5.0 MPa，计算发现在循环系统中，较低的T_{R1}和p会导致未反应气体流量较大、循环比偏高。结合表1可知，单程工况下低预热温度和低压力下R1的绝热温升较小，说明氧化放热对吸热反应的补偿不足，因此在循环工况下，R1床层出口温度可能接近甚至低于入口温度，床层自热平衡能力有限。由表5可知，在稳态循环系统中，随着T_{R1}和p升高，R1床层出口温升增加，循环比下降。考虑到800℃预热条件下系统难以实现自热且循环比过高，后续研究固定T_{R1}为900℃，进一步考察不同T_{R2}下p和Q_{CH3OH}的关系。

当甲烷及循环气入口温度为900℃，计算不同p和T_{R2}的Q_{CH_3OH}和循环比如图2所示。在任何压力条件下，Q_{CH_3OH}均随T_{R2}而下降，这是因为甲醇合成是强放热反应，低温利于平衡转化，未反应气体量减少，循环比随之降低。由于循环气需要重新预热至900℃，循环气量减小后预热负荷下降，从而降低Q_{CH_3OH}。但受催化剂起活温度和动力学限制，R2反

表5 循环系统中预热温度和压力对R1床层出口温度和循环比的影响

Table 5 Effects of preheating temperature and pressure on the outlet temperature of the R1 reactor bed and recycle ratio in the recycle system

T_{R1}/℃	p/MPa	R1床层出口温度/℃	循环比
800	2.0	793	29.48
800	2.5	801	23.61
800	3.0	813	19.32
800	3.5	827	15.99
800	4.0	843	13.34
800	4.5	862	11.22
800	5.0	883	9.53
900	2.0	901	17.62
900	2.5	912	14.08
900	3.0	925	11.85
900	3.5	939	10.27
900	4.0	954	9.06
900	4.5	969	8.08
900	5.0	984	7.28
1000	2.0	1009	12.70
1000	2.5	1019	10.13
1000	3.0	1030	8.71
1000	3.5	1041	7.78
1000	4.0	1052	7.10
1000	4.5	1064	6.54
1000	5.0	1075	6.07

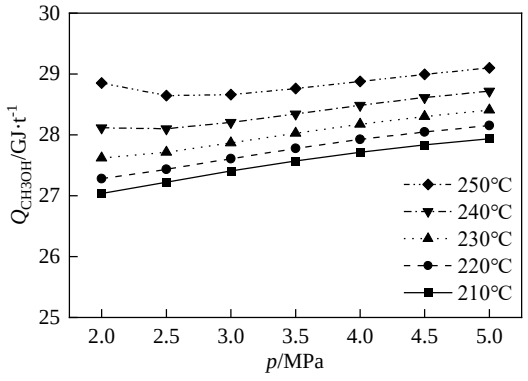
注：T_{R2}=250℃。

应温度不能无限降低。

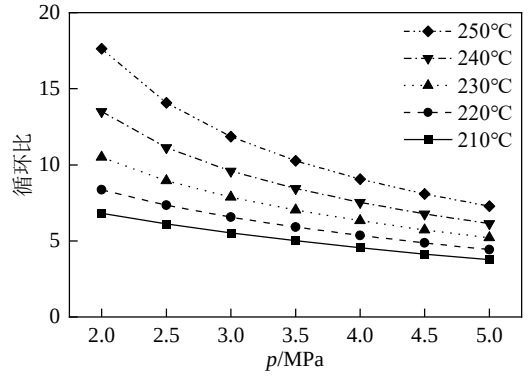
在相同T_{R2}下，存在Q_{CH_3OH}最优的系统压力，表明压力升高对系统具有双重作用。一方面，提高压力有利于甲醇合成平衡，促进甲醇在冷凝分离过程中脱除，从而降低循环负荷；另一方面，压力升高导致压缩功增加、未反应物质在液相中的溶解损失增多，使得压力升高带来的不利影响逐渐明显，最终呈现出Q_{CH_3OH}随压力先下降后升高的趋势。同时，最优压力随着T_{R2}升高而升高。这表明高压操作能够在一定程度上弥补高温对甲醇合成平衡的不利影响。T_{R2}=210℃时，在当前优化区间内，最低Q_{CH_3OH}出现在p=2.0 MPa，为27.04 GJ/t，但此压力下循环比最高；而在p=5.0 MPa下循环比可降至最低，但此压力下Q_{CH_3OH}最高。这表明在R2低温操作中，循环比降低带来的压缩节能已经被高压下的额外物质损失和压缩功增加所抵消。

2.5　无弛放完全循环条件下的原料组成校正

在循环系统中不存在必须通过弛放移除的惰性组分，因此可以将弛放比例设为0，并通过调整新鲜原料组成，使进入R1的混合气C/H/O原子比满足1:4:1，从而实现无弛放完全循环。在2.3中单程反应时，通过液相损失的H/C比低于4.0，O/C比大于1.0，说明循环气中氢多碳少、碳多氧少，通过调节O_2进料量可以消耗循环气中多余的氢和碳，直至R1入口满足H/C=4，O/C=1。



(a) Q_{CH_3OH}



(b) 循环比

图2　系统压力p对Q_{CH_3OH}和循环比的影响（图中曲线参数为T_{R2}，压力范围为2.0~5.0 MPa，T_{R1} = 900℃）

Fig.2　Effect of system pressure p on Q_{CH_3OH} and recycle ratio

由于系统边界条件的变化，有必要对2.4节中得到的压力影响规律进行重新验证。以100 kmol/h的甲烷原料气处理量为基准，计算系统压力2.0~5.0 MPa，R2温度为210℃，无弛放下系统的O_2进料量及主要技术指标，如表6所示。在无弛放完全循环条件下，氧气进料量始终接近理论化学计量值50 kmol/h，最大偏离量仅为0.075 kmol/h，说明有无弛放和压力变化对新鲜氧气需求量的影响较小。相比之下，压力对Q_{CH_3OH}和循环比的影响显著。在R2温度为210℃时，无弛放工艺的技术指标变化趋势与有弛放工艺基本一致：在压力为2.0 MPa时，Q_{CH3OH}最低，为27.18 GJ/t，此时循环比为10.32；在压力为5.0 MPa时，循环比降低至4.54，但Q_{CH_3OH}升高至28.03 GJ/t。说明提高压力虽然有利于降低循环气量，但同时会增加压缩功和液相溶解损失，最终导致Q_{CH_3OH}升高，2.0 MPa仍是无弛放完全循环条件下的低能耗操作压力。优化后计算2.0 MPa下图1中各流量信息见表7，表观物料衡算可表示为：

$$100CH_4 + 50.075O_2 \rightarrow 90.734CH_3OH + 6.862CH_4 + 0.200CO + 2.204CO_2 + 4.808H_2O \quad (24)$$

表6　无弛放系统，系统压力p对氧气进料量、Q_{CH_3OH}及循环比的影响

Table 6　Effects of system pressure p on oxygen feed rate, Q_{CH_3OH}, and recycle ratio under no-purge system

p/MPa	氧气进料量/kmol·h^{-1}	Q_{CH_3OH}/GJ·t^{-1}	循环比
2.0	50.075	27.18	10.32
2.5	50.010	27.34	8.72
3.0	50.001	27.51	7.50
3.5	50.001	27.67	6.53
4.0	50.001	27.82	5.74
4.5	50.001	27.94	5.08
5.0	50.040	28.03	4.54

注：T_{R1}=900℃，T_{R2}=210℃。

表7 无弛放系统，系统压力p = 2.0 MPa下的流股摘要

Table 7 Stream summary for the no-purge system at system pressure p = 2.0 MPa

流股	温度/℃	压力/MPa	摩尔气相分率	质量流量/kg·h^{-1}	摩尔流量/kmol·h^{-1}						
					O_2	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	CH_3OH
1	30.00	0.10	1.00	1602.34	50.075	–	–	–	–	–	–
2	50.00	2.10	1.00	1602.34	50.075	–	–	–	–	–	–
3	30.00	0.10	1.00	1604.28	–	100.000	–	–	–	–	–
4	50.00	2.10	1.00	1604.28	–	100.000	–	–	–	–	–
5	184.45	2.10	1.00	10135.85	–	339.119	39.719	45.703	755.670	0.005	1.501
6	243.31	2.00	1.00	11738.19	–	245.981	173.470	6.590	898.821	46.130	<0.001
7	200.00	2.00	1.00	11738.19	–	245.981	173.470	6.590	898.821	46.130	<0.001
8	210.00	2.00	1.00	11738.19	–	245.981	39.919	47.907	755.669	4.813	92.235
9	67.54	2.00	0.98	11738.19	–	245.981	39.919	47.907	755.669	4.813	92.235
10	35.00	2.00	0.93	11738.19	–	245.981	39.919	47.907	755.669	4.813	92.235
11	32.96	1.95	0.00	2770.13	–	5.829	0.147	1.740	<0.001	4.584	78.438
12	32.96	1.95	1.00	8968.06	–	240.152	39.772	46.167	755.669	0.229	13.796
13	−5.00	1.95	0.99	8968.06	–	240.152	39.772	46.167	755.669	0.229	13.796
14	−6.46	1.90	0.00	436.49	–	1.033	0.053	0.464	<0.001	0.224	12.296
15	19.07	0.10	0.00	3003.13	–	1.108	0.007	0.534	<0.001	4.794	89.734
16	19.07	0.10	1.00	203.49	–	5.755	0.193	1.670	<0.001	0.014	1.000
17	−6.46	1.90	1.00	8531.57	–	239.118	39.719	45.703	756.518	0.005	1.501
18	4.42	2.10	1.00	8531.57	–	239.119	39.719	45.703	756.360	0.005	1.501
19	200.00	2.10	1.00	8537.51	–	239.119	39.719	45.703	756.360	0.005	1.501

注：T_{R1}=900℃，T_{R2}=210℃。

为分析循环回路的预热负荷与回收热量的匹配情况，对基准工况下HX和R1内部回热段进行热量衡算，结果见表8。HX中，流股8由210℃冷却至67.52℃，释放的1893.70 kW热量用于将流股18由4.42℃加热至200℃。R1内部回热段中，催化床层出口气由924.73℃冷却至243.31℃，释放热量9610.04 kW；燃料气由184.45℃预热至900℃、氧气由50℃预热至300℃，所需热量分别为9501.93 kW和108.11 kW，合计与热侧放热负荷相等。回热后的流股6经H1进一步冷却至200℃，该段热量由冷却介质移除，不计入内部回热量。换热单元采用逆流换热，HX的热端和冷端温差分别为10.00℃和63.10℃；R1内部燃料气流股对应端温差分别为24.73℃和58.86℃，均为正值。在该工况下，HX和R1内部回热段通过回收工艺流股热量，分别满足流股18升温以及燃料气、氧气的预热负荷。

表8 无弛放系统主要回热单元的冷热流股及热负荷匹配

Table 8 Hot and cold streams and heat duty matching of the main heat recovery units in the no-purge system

换热单元	热侧流股	冷侧流股	热侧放热负荷/kW	冷侧吸热负荷/kW
HX	流股8→流股9 210℃→67.52℃	流股18→流股19 4.42℃→200℃	1893.70	1893.70
R1	R1催化床层出口气→流股6 924.73℃→243.31℃	流股5→R1催化床层燃料气入口 184.45℃→900℃	9610.04	9501.93
		流股2→R1催化床层氧气入口 50℃→300℃		108.11

注：工况及流股编号同表7。

由式(24)可知，系统甲醇总生成量为90.734 kmol/h，碳损失主要为CH_4的形式，损失物质的H/C比为4.00，因此无须额外补充水，而损失物质的O/C比为1.02，因此氧气需求量高于理论值。由于离开系统的液体需要降至常压进行储运，约1.000 kmol/h甲醇随气相流失。该工况下Q_{CH_3OH}为27.18 GJ/t，相

比于纯氧二段转化工艺降低了7.1%,具体能耗构成见表9。除甲烷自身热值和可回收热量外,能耗均为电力消耗,其中压缩机能耗为0.89 GJ/t,相比于纯氧二段转化工艺降低28.9%。

表9 最优工况下工艺能耗构成(本研究与传统工艺对比)

Table 9 Process energy consumption composition under optimal operating conditions (this work vs. conventional process)

项目	等压工艺②	纯氧二段转化工艺
原料甲烷热值/GJ·t^{-1}	30.97	28.30
制氧/GJ·t^{-1}	0.70	0.51
压缩机/GJ·t^{-1}	0.89	1.25
冷却水/GJ·t^{-1}	0.22	0.40
制冷/GJ·t^{-1}	0.42	0.65
额外补充热量/GJ·t^{-1}	0	3.42
可回收热量/GJ·t^{-1}	−6.03	−5.26
Q_{CH_3OH}/GJ·t^{-1}	27.18	29.27
Q_{CH_3OH}/kgce·t^{-1}①	927.4	998.7

注:① 折标煤系数为0.03412 kgce/MJ[31]。

Note: ② T_{R1}=900℃,T_{R2}=210℃,p = 2.0 MPa。

两工艺常压粗甲醇中模型所含组分的组成及主要杂质负荷见表10。本工艺所得粗甲醇的甲醇质量分数为95.7%,高于纯氧二段转化工艺的89.1%。1 t折纯甲醇为基准,两工艺对应的粗产品处理量分别约为1.045 t和1.123 t,非甲醇组分总负荷分别约为44.47 kg和122.78 kg。这表明本工艺能够减少单位甲醇对应的粗产品处理量及非甲醇组分负荷。较低的杂质负荷可能有利于后续精制,但实际精馏能耗还取决于杂质种类及含量、产品规格、甲醇回收率和热集成条件。本文评价边界止于常压粗甲醇出口,未开展统一产品规格下的精馏模拟。与文献报道的其它工艺相比,等压工艺在流程上更为紧凑,利用部分氧化自热,无须外加热源[12, 33]。

2.6 生产成本

由表9中优化后的工艺能耗可知,等压工艺的当量甲烷消耗为628 Nm^3/t,电力消耗为622 kWh/t;纯氧二段转化工艺的当量甲烷消耗为666 Nm^3/t,电力消耗为780 kWh/t。因此在相同市场条件下,纯氧二段转化工艺的可变生产成本总是高于等压工艺。根据式(23),最佳工况下等压工艺和纯氧二段转化工艺每吨甲醇成本对天然气价格和电价的函数分别为:

$$\text{等压工艺:}\ Cost_{crude} = 628 \times P_{CH_4} + 622 \times P_{elec} \quad (25)$$

表10 两工艺粗甲醇组成及主要杂质负荷比较

Table 10 Comparison of crude methanol compositions and major impurity loads between the two processes

组分①	质量分数		杂质负荷/kg·t^{-1} CH_3OH②	
	等压工艺	纯氧二段转化工艺	等压工艺	纯氧二段转化工艺
CH_4	0.6%	0.2%	6.18	1.86
CO	<0.1%	0.1%	0.069	1.044
CO_2	0.8%	1.0%	8.18	11.77
H_2	<0.1%	<0.1%	<0.01	<0.01
H_2O	2.9%	9.6%	30.04	108.11
CH_3OH	95.7%	89.1%	–	–
非甲醇组分合计	4.3%	10.9%	44.47	122.78

注:① 所列组成限于模型纳入的物种,二甲醚、乙醇和高级醇等未纳入模型,其含量未予预测;② 杂质负荷以1 t折纯甲醇为基准。

$$\text{纯氧二段转化工艺:}\ Cost_{crude} = 666 \times P_{CH_4} + 780 \times P_{elec} \quad (26)$$

天然气价格受地域和来源影响极大,本文考虑天然气价格区间为2.5~3.0 CNY/Nm^3,选取市场基准价格为2.5 CNY/Nm^3;电价相对天然气较稳定,但也有明显的峰谷和地域差,本文考虑电价区间为0.40~0.80 CNY/kWh,选取市场基准价格为0.60 CNY/kWh。由式(25)和图3的生产成本热力图可知,由于电力消耗在综合能耗中占比较低,甲醇生产成本对天然气价格的敏感度高于电价。在未计固定投资、甲醇精制成本和催化剂成本的可变生产成本前提下,等压工艺折纯粗甲醇可变成本约为1943.2 CNY/t,而纯氧二段转化工艺的可变生产成本约为2133.0 CNY/t;在天然气和电价均处于区间上限时,等压工艺的可变生产成本为2381.6 CNY/t,而纯氧二段转化工艺的可变生产成本约为2622.0 CNY/t。因此,在所设价格范围、工况和热回收条件下,等压工艺对天然气价格波动具有一定承受能力并具有经济竞争力。

2.7 非平衡情形下的甲醇合成

在实际生产中,R2中的反应往往难以达到100%的热力学平衡,为了评估非理想状态对本工艺技术指标的影响,以出口平衡温距(ΔT)对出口状态进行修正,则计算化学平衡时的温度为$T_{R2}+\Delta T$,得到修正后的工艺技术指标,并在市场基准价格下计算可变生产成本。由于甲醇合成是强放热反应,平衡常数随温度升高而下降,因此$\Delta T>0$,结果如表11所示。

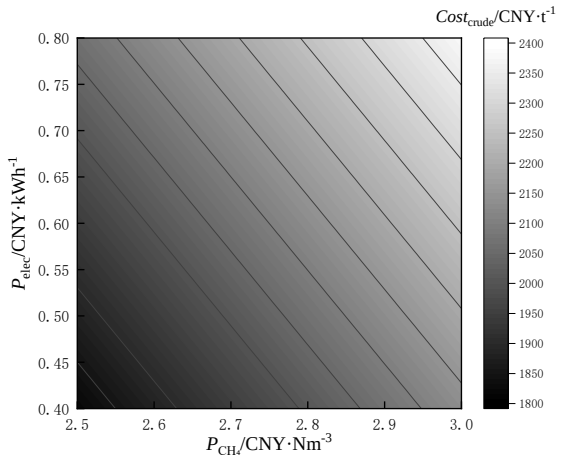


图3 天然气价格与电价对生产成本的影响热力图

Fig.3 Heat map of production cost as a function of natural gas price and electricity price

由表11可知，随着ΔT从0℃增加到40℃，反应偏离平衡，循环比从10.32显著增加至27.35，增幅高达165%，循环回路中压缩机和换热负荷上升，使电力消耗从622 kWh/t显著增加至906 kWh/t；同时，Q_{CH_3OH}升高至28.57 GJ/t，可变生产成本增加至2136.1 CNY/t。不过此时能耗和单位可变成本仍低于传统二段转化工艺，说明本工艺在一定程度上仍具有优势。

随着ΔT增大，R2偏离热力学平衡程度增加，单程转化率随之降低，循环量和压缩功耗相应增加，进而使过程能耗与经济性变差。工程上ΔT通常在10～30℃，当ΔT大于30℃，需要通过增加催化剂装填量、降低空速等手段来弥补单程转化率的下降[27]。结合计算结果可知，本工艺对ΔT较敏感，因此在生产中应尽量将ΔT控制在较小范围内。

3 结 论

本研究针对边际天然气资源的开发利用，提出并模拟了一种基于甲烷部分氧化的等压大循环甲烷制甲醇工艺，考察了关键操作参数对热力学性能与技术经济性的影响。结果表明，在本文受限物种平衡模型、热回收及粗甲醇评价边界下，2.0 MPa、甲醇合成温度210℃工况的单位甲醇能耗为27.18 GJ/t，其中压缩机能耗为0.89 GJ/t，循环比为10.32。粗甲醇中甲醇的质量分数为95.7%，高于对比工艺的89.1%，等压操作避免了传统二段转化流程中造气后再加压的过程，是降低系统能耗的主要原因。成本计算表明，粗甲醇单位可变成本约为1943.2 CNY/t，具有一定经济竞争力。

符 号 说 明

COP——制冷性能系数

$Cost_{crude}$——单位质量折纯甲醇可变生产成本，CNY/t

$\Delta H^{\ominus}_{25℃}$——标准状态下25℃反应焓变，kJ/mol

HV_{CH_4}——甲烷热值，GJ/t

h_{30}, h_{35}——30℃和35℃时水的比焓，kJ/kg

m_{CH_4}——原料甲烷质量流量，kg/h

m_{CH_3OH}——粗甲醇中的甲醇质量流量，kg/h

$N_{C,loss}$、$N_{H,loss}$、$N_{O,loss}$——分别为工艺损失的C、H、O原子摩尔流量，kmol/h

n_{CH_4}——原料甲烷摩尔流量，kmol/h

$n_{CH_4,V3}$、$n_{CO,V3}$、$n_{CO_2,V3}$、$n_{H_2,V3}$、$n_{H_2O,V3}$——分别为进入常压罐V3的CH_4、CO、CO_2、H_2、H_2O摩尔流量，kmol/h

n_{CH_3OH}——产品粗甲醇中甲醇摩尔流量，kmol/h

$\Delta n_{O_2,loss}$、$\Delta n_{O_2,feed}$——分别为计算出的O_2补充量和原料氧气实际补充量，kmol/h

P_{CH_4}——天然气价格，CNY/Nm^3

P_{elec}——电价，CNY/kWh

p——压力（本文中提及的压力均指单位面积所受压力，即压强），MPa

Q_{CH_3OH}——单位质量折纯甲醇能耗，GJ/t

Q_{CH_4}——单位质量折纯甲醇所消耗的原料甲烷具有的热量，GJ/t

表11 不同平衡温距下的工艺技术经济指标

Table 11 Techno-economic indicators of the process under different equilibrium temperature approaches

ΔT/℃	Q_{CH_3OH}/ GJ·t^{-1}	循环比	$(V_{CH_4}-V_{CH_4,eq})$/ Nm^3·t^{-1}	电力消耗/ kWh·t^{-1}	$Cost_{crude}$/ CNY·t^{-1}
0	27.18	10.32	628	622	1943.2
10	27.38	12.76	629	662	1969.7
20	27.65	16.02	631	716	2007.1
30	28.03	20.60	633	793	2058.3
40	28.57	27.35	637	906	2136.1

Note: T_{R1} = 900℃, T_{R2} = 210℃, p = 2.0 MPa。

$Q_{cooling\ water}$——工艺依靠循环冷却水移走的热量，GJ/t

Q_{heat}——工艺所需补充的热量，GJ/t

$Q_{refrigerant}$——工艺依靠制冷剂移走的热量，GJ/t

Q_{use}——工艺可供回收的热量，GJ/t

T_{R1}——甲烷与循环气在反应器R1床层入口温度，℃

T_{R2}——甲醇合成反应器R2平衡反应温度，℃

ΔT——出口平衡温距，℃

V_{CH_4}——单位质量甲醇所需的甲烷体积流量，Nm^3/t

$V_{CH_4,eq}$——工艺回收热量的当量甲烷体积流量，Nm^3/t

V_{O_2}——原料氧气体积流量，Nm^3/h

$W_{compress}$——压缩机消耗的电能，GJ/t

$W_{cooling\ water}$——冷却水循环消耗的电能，GJ/t

W_{net}——工艺消耗的总电能，GJ/t

W_{O_2}——生产原料氧气消耗的电能，GJ/t

$W_{refrigerant}$——低温制冷机组消耗的电能，GJ/t

$w_{cooling\ water}$——单位质量冷却水循环所需的电能，kJ/kg

w_{O_2}——分离单位体积氧气所需的能量，kWh/Nm^3

Y_{CH_3OH}——产品甲醇收率

ε——迭代计算收敛容差

参考文献

[1] World Bank. Global gas flaring data[EB/OL]. [2026-07-10]. https://www. worldbank. org/en/programs/gasflaringreduction/global-flaring-data.

[2] 康红普, 谢和平, 王双明, 等. 煤炭与共伴生矿产资源一体化绿色开发战略研究[J]. 中国工程科学, 2025, **27**(2): 172-183.
Kang H P, Xie H P, Wang S M, et al. Research on the integrated green development strategy of coal and co-existed and associated resources[J]. Strategic Study of CAE, 2025, **27**(2): 172-183.

[3] Tan E C D. Unlocking the sustainability benefits of valorizing flare gas for fuels[J]. Environmental Science & Technology, 2026, **60**(2): 1769-1780.

[4] Khalili-Garakani A, Nezhadfard M, Iravaninia M. Enviro-economic investigation of various flare gas recovery and utilization technologies in upstream and downstream of oil and gas industries [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **346**: 131218.

[5] Lanting M P, Voogt J A, Meesters K P H, et al. Prospective techno-economic assessment of carbon capture & utilization and biobased processes for methanol and ethanol production[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2025, **9**(17): 4660-4673.

[6] Tan E C D, Schuetzle D, Zhang Y M, et al. Reduction of greenhouse gas and criteria pollutant emissions by direct conversion of associated flare gas to synthetic fuels at oil wellheads [J]. International Journal of Energy and Environmental Engineering, 2018, **9**(3): 305-321.

[7] Liu Z Y, Xiu Z H, Li P L, et al. Experimental study of gas composition in the equilibrium state of a light alkane combustion reaction[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2024, **56**: 104228.

[8] Yang L, Lin H J, Fang Z H, et al. Recent advances on methane partial oxidation toward oxygenates under mild conditions[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, **184**: 113561.

[9] 陈彬, 谢和平, 刘涛, 等. 碳中和背景下先进制氢原理与技术研究进展[J]. 工程科学与技术, 2022, **54**(1): 106-116.
Chen B, Xie H P, Liu T, et al. Principles and progress of advanced hydrogen production technologies in the context of carbon neutrality[J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, **54**(1): 106-116.

[10] Yan F Y, Shen W P, Qi B, et al. Oxygen-enhanced conversion-based process retrofit and assessment of natural gas steam reforming for synthetic ammonia production[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2026, **226**: 575-588.

[11] Gao R X, Zhang C D, Lee Y J, et al. Sustainable production of methanol using landfill gas *via* carbon dioxide reforming and hydrogenation: Process development and techno-economic analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **272**: 122552.

[12] Acquarola C, Bhatelia T, Pareek V, et al. Optimized process for methanol production *via* bi-reforming syngas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, **61**(16): 5557-5567.

[13] Timilsina M S, Chaudhary Y, Shah A K, et al. Syngas composition analysis for waste to methanol production: Techno-economic assessment using machine learning and Aspen plus[J]. Renewable Energy, 2024, **228**: 120574.

[14] Chang D Y, Tang S Y, Zhong S, et al. Evaluation of near-isothermal phase-change CO_2 capture technology with heat pump [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(43): 18453-18466.

[15] Aminuddin M S, Bustam M A, Johari K. Latest technological advances and insights into capture and removal of hydrogen sulfide: a critical review[J]. RSC Sustainability, 2024, **2**(4): 757-803.

[16] 武生, 陈建刚, 侯文浩, 等. 煤电碳捕集制合成燃料的全链条技术进展[J/OL]. 化工学报, 2026-06-04. https://link.cnki.net/urlid/11.1946.TQ.20260604.1050.004.
Wu S, Chen J G, Hou W H, et al. Full-chain technological advances in e-fuels production from carbon capture in coal-fired power plants[J/OL]. CIESC Journal, 2026-06-04. https://link.cnki.net/urlid/11.1946.TQ.20260604.1050.004.

[17] Wu K J, Tao C D, Zeng S J, et al. Lipid extraction and CO_2 capture with switchable polarity solvent[J]. Carbon Resources Conversion, 2024, **7**(1): 100186.

[18] 徐江, 唐思扬, 吴潘, 等. 溶液燃烧法合成$LaMO_3$催化H_2S分解制氢的活性研究[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2022, **47**(4): 166-172.
Xu J, Tang S Y, Wu P, et al. Catalytic activity of $LaMO_3$ synthesized by solution combustion for hydrogen production from H_2S decomposition[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2022, **47**(4): 166-172.

[19] 彭维茂, 蓝家文, 宋磊, 等. 天然气净化厂开停工尾气吸收耦合吸附法脱硫研究[J]. 石油与天然气化工, 2024, **53**(6): 1-6.
Peng W M, Lan J W, Song L, et al. Study on tail gas desulfurization by absorption-adsorption coupling method during start-up and shutdown in natural gas purification plant[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2024, **53**(6): 1-6.

[20] Xue X C, Gu Q F, Pascal H, et al. Simulation and optimization of three-column triple-effect methanol distillation scheme[J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2021, **159**: 108229.

[21] 李金平, 杨笑语, 张博, 等. 烟气余热复合供暖对生物质直燃发电系统性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2021, **47**(2): 32-38.
Li J P, Yang X Y, Zhang B, et al. Effect of flue gas waste heat combined heating on performance of biomass direct combustion power generation system[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2021, **47**(2): 32-38.

[22] Teixeira A P, Madeira L M, Soria M A. Thermodynamic study of methanol and DME production *via* syngas obtained from biogas reforming[J]. Fuel, 2027, **427**: 139701.

[23] Anselmo-Filho P, Gavrilović L, do de Paula Oliveira A, et al. Methanol production from biomass: Sorption-enhanced reforming and methanol synthesis for decentralised biogas valorisation using Aspen Plus[J]. Fuel, 2027, **427**: 139946.

[24] Li X X, Li J G, Yang B L. Design and control of the cryogenic distillation process for purification of synthetic natural gas from methanation of coke oven gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(50): 19583-19593.

[25] Felgueiras M B S, Querido A R, Pereira M F R, et al. Thermodynamic analysis and kinetics studies of CO_2 hydrogenation to alcohols by reverse water--gas shift and Fischer-Tropsch reactions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2026, **214**: 107624.

[26] Dutta A, Ruddy D A, Nash C P, et al. A separations and purification process for improving yields and meeting fuel contaminant specifications for high-octane gasoline produced from dimethyl-ether over a Cu/BEA catalyst[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2022, **16**(6): 1469-1477.

[27] 谢克昌, 房鼎业. 甲醇工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: **62**, 216-221.
Xie K C, Fang D Y. Methanol technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: **62**, 216-221.

[28] 赵忠尧, 张军. 甲醇生产工业[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 23-27.
Zhao Z Y, Zhang J. Methanol production industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 23-27.

[29] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 96th. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2015: 5-69.

[30] DB31/ 757—2020 工业气体空分单位产品能源消耗限额[S]. DB31/
757—2020 The norm of energy consumption per unit product for industrial air separation[S].

[31] GB 29436—2023 甲醇、乙二醇和二甲醚单位产品能源消耗限额[S].GB 29436—
2023 Norm of energy consumption per unit production of methanol, ethylene glycol and dimethylether[S].

[32] Siang T J, Jalil A A, Abdulrasheed A A, et al. Thermodynamic equilibrium study of altering methane partial oxidation for Fischer – Tropsch synfuel production[J]. Energy, 2020, **198**: 117394.

[33] Zahid U, Khalafalla S S, Alibrahim H A, et al. Techno-economic evaluation of simultaneous methanol and hydrogen production *via* autothermal reforming of natural gas[J]. Energy Conversion and Management, 2023, **296**: 117681.