

甲烷氧化偶联制乙烯的不同分离流程 对比研究

常大山^{1,2}, 罗淑娟², 韦力², 陈光进^{1*}

(1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249;
2. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013)

摘要:为研究甲烷氧化偶联制乙烯(oxidative coupling of methane, OCM)不同分离流程的物耗、能耗、主要设备操作条件,采用 Symmetry 分别对深冷分离和中冷油吸收分离工艺进行建模计算。结果表明,深冷分离的主要设备在 3.6 MPa、-100℃ 条件下进行操作,中冷油吸收分离的主要设备在 2.7 MPa、-40℃ 条件下进行操作。2 种分离方案均获得摩尔分数 99.95% 聚合级乙烯产品,深冷分离方案的乙烯产品摩尔回收率为 98%,综合能耗是 668.6 kgoe/t 乙烯;中冷油吸收分离方案的乙烯产品摩尔回收率为 95%,综合能耗是 629.9 kgoe/t 乙烯,中冷油吸收分离方案综合能耗达到新建乙烯装置能耗要求最低准入。

关键词:甲烷氧化偶联;乙烯;深冷分离;中冷油吸收分离;综合能耗

中图分类号:TQ202

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0220-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.037

Comparative study on different separation processes for ethylene production via oxidative coupling of methane

CHANG Da-shan^{1,2}, LUO Shu-juan², WEI Li², CHEN Guang-jin^{1*}

(1. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract: To investigate the material consumption, energy consumption, and key equipment operating conditions of different separation processes for ethylene production via oxidative coupling of methane (OCM), Symmetry process simulation software was employed to establish models and conduct calculations for the cryogenic separation process and medium-temperature oil absorption separation process, respectively. The results demonstrate that the core equipment of the cryogenic separation process operates under conditions of 3.6 MPa and -100℃, whereas that of the medium-temperature oil absorption separation process runs at 2.7 MPa and -40℃. Both separation schemes produced polymer-grade ethylene products with a mole fraction of more than 99.95%. The cryogenic separation scheme achieved a molar recovery rate of 98% for ethylene products, with a comprehensive energy consumption of 668.6 kgoe/t C₂H₄. In contrast, the medium-temperature oil absorption separation scheme had a molar recovery rate of 95% for ethylene products and a comprehensive energy consumption of 629.9 kgoe/t C₂H₄, which meets the minimum access standard for the energy consumption requirements of new-built ethylene units.

Key words: OCM; ethylene; cryogenic separation; medium-temperature oil absorption separation; comprehensive energy consumption

乙烯是重要的石油化工原料,其产量、生产规模和生产技术是衡量一个国家石油化工水平高低的重要标志。近年来,我国乙烯需求量和产能增长量逐年上涨^[1]。整体上,我国乙烯行业处于扩张周期,2024年总产能为 5 839 万 t/a,2025—2028 年,我国将新增产能 2 540 万 t/a,届时产能将达到 8 379 万 t/a^[2]。甲烷氧化偶联制乙烯是甲烷与氧气在催化剂表面发生选择性偶联,生成乙烯、乙烷等 C₂ 烃类产物的工艺过程,于 1982 年由 Keller 等^[3]首次提出。OCM

工艺是一种将甲烷转化为高附加值乙烯的重要工艺路线,对于拓宽乙烯原料来源,降低石油依赖,优化我国一次能源结构有重要作用。

OCM 反应具有非常复杂的反应机理网络,因此产物组成包含未反应甲烷、CO_x 副产物、水蒸气以及多种烃类组分,使得后续分离纯化面临巨大挑战。当前研究显示,优化反应器设计与催化剂配方可提升反应性能,但分离流程的效率往往成为制约工艺工业化应用的关键因素。在对 OCM 反应产物

收稿日期:2025-12-10;修回日期:2026-03-10

作者简介:常大山(1992-),男,硕士,高级工程师,研究方向为化工新工艺开发,010-59202474, changds.bjhy@sinopec.com;陈光进(1965-),男,博士,教授,研究方向为高压流体相态和气体水合物方面的科学研究和技术开发,通讯联系人,010-89732126, gichen@cup.edu.cn。

进行分离并制备聚合级乙烯产品时,成熟的工业方法是深冷分离法或油吸收法^[4-8],深冷分离法是在低于 -100°C 温位下,对产品气进行逐级冷却并使用精馏分离的方法;油吸收法一般是利用 C_3 、 C_4 、 C_5 、芳烃油品作为吸收剂,利用吸收剂对产品气中各组分的溶解度不同来实现目的,中国石化北京化工研究院从20世纪70年代就开始进行乙烯裂解气的中冷油吸收的研究,该技术先后在丹阳化肥厂、常州化工厂、北京化工三厂等建立了10余套装置^[9]。

利用流程模拟软件 Symmetry 进行 OCM 工艺的产物分离方案研究,可以针对乙烯产品进行系统性对比,为碳足迹量化研究提供支撑数据,为 OCM 工艺的工业应用提供可靠决策依据。

1 反应基础及分离工艺

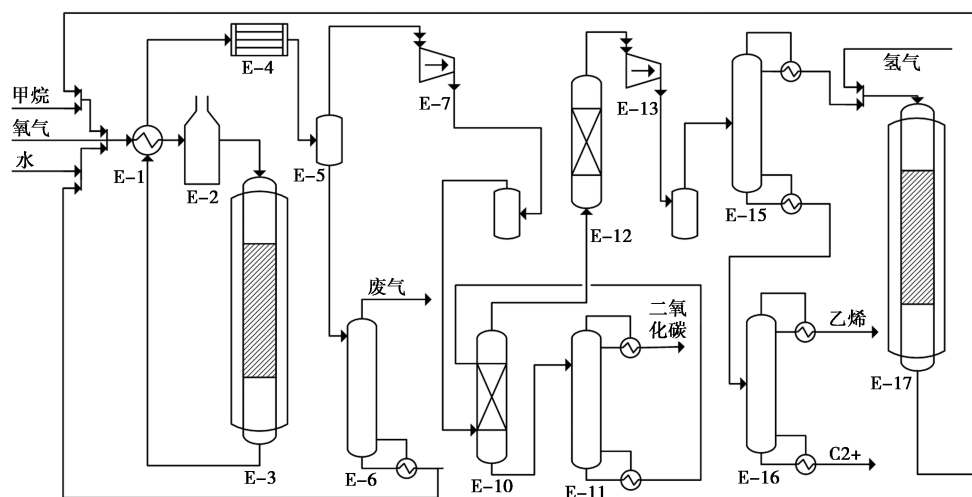
1.1 反应基础

根据罗淑娟等^[5-8]研究结果,OCM 经济的分离工艺主要为深冷分离工艺和中冷油吸收工艺流程。在流程模拟时,根据前期实验评价数据,2种方案的固定床反应器入口条件均设置为:催化剂床层入口温度 815°C ;反应器恒温 850°C ;进料烷氧比(甲烷/

氧气摩尔比)2.8:1;进料烷水比(甲烷/水摩尔比)1:1.9;反应压力为0.08 MPa。反应器中发生的反应均设置为:甲烷的单程摩尔转化率是35.3%。OCM 反应网络复杂,至少16个反应方程,但其中碳三及以上组分总量小于1%^[10],为简化计算,将复杂反应网络进行简化,设定产物为 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3 、 CO 、 CO_2 ,对应产物的收率分别为4.13%、13.7%、1.9%、6.9%、8.5%。同时设置甲烷化反应器,将 OCM 产物中的 CO 转化为 CH_4 以提高物料利用率,设定 CO 转化率为100%。

1.2 深冷分离工艺

将甲烷、氧气、水按照比例混合预热后发生 OCM 反应,生成乙烯、乙烷等物质,将生成物中的水进行冷却、分液、汽提并进行回用。合成气经过三段压缩后进行脱二氧化碳、脱水,再经过两段压缩后进行深冷分离,经过脱甲烷塔分离甲烷与碳二组分,分离后的甲烷气含有大量一氧化碳。向甲烷气中配入氢气,使用低温镍基合金甲烷化催化剂,向甲烷气中配制氢气,将一氧化碳转化成甲烷并循环利用。脱甲烷塔的液相经过乙烯塔精馏得到摩尔分数99.95%以上聚合级乙烯,副产 C_2+ 组分。深冷分离工艺的流程示意图如图1所示。



E-1—换热器;E-2—OCM 反应器预热器;E-3—OCM 反应器;E-4—一段压缩机入口冷却器;
E-5—分液器;E-6—水汽提塔;E-7—压缩机(1~3段);E-10—脱碳塔;E-11—再生塔;
E-12—脱水塔;E-13—压缩机(4~5段);E-15—脱甲烷塔;E-16—乙烯塔;E-17—甲烷化反应器

图1 OCM 反应深冷分离全流程示意图

在深冷分离工艺中,低温冷量的使用主要集中在脱甲烷塔的塔顶(操作温度为 -94.2°C)、乙烯塔顶(操作温度为 -23.6°C),因此装置至少需要 -100°C 冷量。深冷分离系统的制冷系统根据需要的温位不同有不同的制冷工艺,一般分为单制

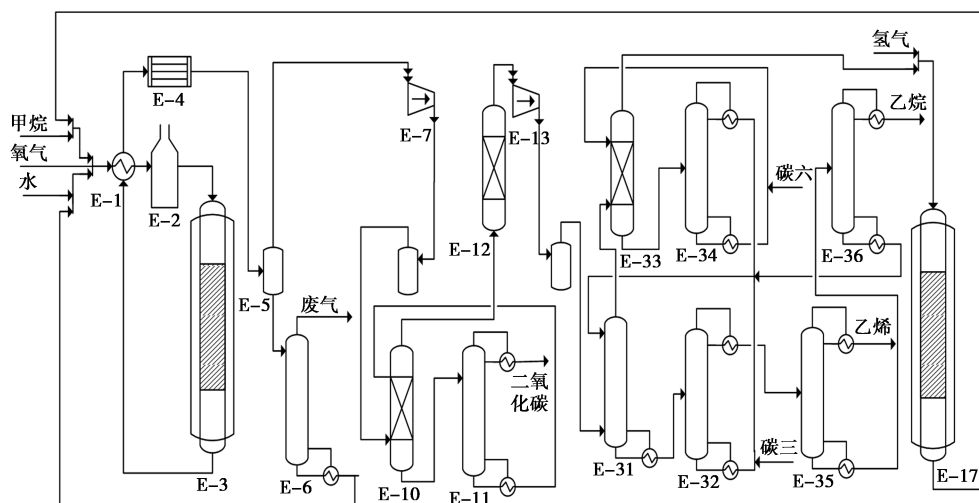
冷剂制冷系统、重叠式制冷系统、混合冷剂制冷系统^[11],在 GB/T 50441—2016《石油化工设计能耗计算标准》中并未规定 -100°C 温位冷量的能耗折算系数,因此通过模拟乙烯-丙烯重叠式制冷系统将 -100°C 温位冷量的耗能情况折算为 -40°C 温位冷

量、循环水、电耗量。

1.3 中冷油吸收分离工艺

与深冷分离流程不同的是,在中冷油吸收流程中,五段压缩机出口的混合气体与循环的 C₃ 吸收溶剂在吸收塔中逆流接触,经过吸收后的甲烷、一氧化碳混合气夹带部分 C₃,为减少 C₃ 组分损失,混合气与 C₆ 经过再吸收塔逆流吸收。向再吸收后的混合气配入氢气,设置甲烷化反应器将混合气中的一氧化碳转化为甲烷循环利用。C₃ 经过碳三解吸塔解

吸后的塔顶气体进入乙烯塔,经过分馏即可得到摩尔分数 99.95% 以上聚合级乙烯产品。循环 C₆ 溶剂经过碳六解吸塔解吸后得到的 C₃ 循环再利用,中冷油吸收分离工艺的流程如图 2 所示。由于需要使用 C₃、C₆ 作为物理吸收溶剂,因此需要定期加入一定量新鲜 C₃、C₆ 并抽出部分混合 C₃、C₆ 以保证吸收溶剂的效果。在中冷油吸收分离工艺中,为保证乙烯和乙烷的吸收效果,装置需要使用 -40℃ 冷量。



E-1—换热器;E-2—OCM 反应器预热器;E-3—OCM 反应器;E-4—一段压缩机入口冷却器;
E-5—分液器;E-6—水汽提塔;E-7—压缩机(1~3 段);E-10—脱碳塔;E-11—再生塔;
E-12—脱水塔;E-13—压缩机(4~5 段);E-17—甲烷化反应器;E-31—吸收塔;
E-32—碳三解吸塔;E-33—再吸收塔;E-34—碳六解吸塔;E-35—乙烯塔;E-36—乙烷塔

图 2 OCM 反应中冷吸收分离全流程示意图

2 结果与讨论

2.1 物料消耗与产品组成对比

从分离原理上,中冷油吸收工艺需要添加 C₃ 组分作为吸收剂,采用相似相溶原理回收反应气中的 C₂,同时需要添加 C₆ 回收夹带的 C₃,因此原料消耗中会比深冷分离流程增加 C₃、C₆ 原料,所有原料和

产品的物料平衡如表 1 所示。2 种分离方案都按照获取摩尔分数 99.95% 聚合级乙烯产品计算,中冷油吸收分离工艺的乙烯产品为 1 422.8 kg/h,比深冷分离工艺低 39.4 kg/h。按照 OCM 反应器中的乙烯收率计算,深冷分离方案的乙烯摩尔回收率为 98%,中冷油吸收分离流程的乙烯摩尔回收率为 95%。

表 1 2 种分离方案物料平衡对比

kg/h

项目 序号	深冷分离				中冷油吸收分离			
	原料		产品		原料		产品	
	物料名称	流率	物料名称	流率	物料名称	流率	物料名称	流率
1	甲烷	3632.1	汽提后含油污水	8685.5	甲烷	3632.1	汽提后含油污水	9048.20
2	氧气	8959.7	汽提废气	20.0	氧气	8959.7	汽提废气	53.90
3	除盐水	1180.0	二氧化碳酸性气	3596.6	除盐水	1180.0	二氧化碳酸性气	3596.60
4	新鲜胺液	1290.0	乙烯气	1462.2	新鲜胺液	1290.0	乙烯气	1422.80
5	氢气	326.6	乙烷、丙烷	533.3	氢气	326.6	乙烷	554.70

续表

项目 序号	深冷分离				中冷油吸收分离			
	原料		产品		原料		产品	
	物料名称	流率	物料名称	流率	物料名称	流率	物料名称	流率
6			废胺液	460.1	补充碳三	800.0	抽出碳三	795.78
7			分子筛脱水	524.5	补充碳六	302.0	抽出碳六	277.14
8			废甲烷气	106.2			废胺液	451.80
9							分子筛脱水	192.00
10							废甲烷气	97.60

2.2 主要设备操作参数对比

从分离流程上看,深冷分离流程主要在 3.6 MPa、-100℃左右条件下进行深冷分离。中冷油吸收分离流程主要在 2.7 MPa、-40℃左右条件下进行吸收

分离,但需要增加吸收塔、碳三解吸塔、再吸收塔、碳六解吸塔、乙烷塔等塔设备,2种分离流程的主要设备的操作条件见表2所示。

表2 2种分离方案主要设备操作参数对比

项目 序号	深冷分离				中冷油吸收分离			
	位号	名称	温度/℃	压力/MPa	位号	名称	温度/℃	压力/MPa
1	E-13	压缩机(4~5段)	119.2	3.7	E-13	压缩机(4~5段)	107.5	2.8
2	E-15	脱甲烷塔	-92.9/0.8	3.6	E-17	甲烷化反应器	160	2.6
3	E-16	乙烯塔	-92.9/-1	2.3	E-31	吸收塔	-30.6/8	2.7
4	E-17	甲烷化反应器	160	3.5	E-32	碳三解吸塔	22.1/64.3	2.3
5					E-33	再吸收塔	-20	2.6
6					E-34	碳六解吸塔	16.8/149	0.8
7					E-35	乙烯塔	-28/25.5	2.3
8					E-36	乙烷塔	-18.1/37	1.5

2.3 能耗对比

首先对不同分离方案中的能量网络进行部分优化,主要包括:①COM反应和甲烷化反应都是强放热反应,进行反应器余热回收以副产蒸气,作为压缩机动力量源或者蒸气管网补充。②将OCM反应器出口的气体进行充分余热回收,余热用于较低温度精馏塔再沸器热源。③低温精馏塔出口介质尽可能进行低温冷量回用,以降低制冷系统热负荷。④气体降压较多时进行膨胀节能,尽可能回收能量。⑤对-100℃乙烯-丙烯重叠制冷系统进行模拟计算,并将-100℃冷负荷转换为电、循环水和-40℃冷负荷消耗量。

不同分离方案主要耗能工质是OCM反应器预热燃料(仅开车工况使用)、循环水、电、低压蒸气、净化空气、氮气、-40℃冷量等,对分离方案进行能量优化后可以副产10、0.3 MPa蒸气和电、-40℃冷量。由于中冷油吸收流程比深冷分离流程多4台塔

设备系统,因此循环水和低压蒸气耗量更大。根据GB/T 50441—2016《石油化工设计能耗计算标准》分别计算2种分离方案的耗能情况^[12],装置的能耗按照下式计算:

$$E = \sum (G_i C_i) + \sum Q_i \quad (1)$$

式中, E 为耗能体系的能耗,正值时表示消耗能源,负值时表示输出能源; G_i 为燃料、电、氢气及耗能工质消耗量,消耗时记为正值,输出时记为负值; C_i 为燃料、电、氢气及耗能工质的能耗折算值; Q_i 为耗能体系与外界交换热量所折成的标准能源量,输入时记为正值,输出时记为负值。

单位能耗按照下式计算:

$$e = E/G \quad (2)$$

式中, e 为单位能耗,kgoe/t; E 为耗能体系的能耗,kgoe/h; G 为耗能体系的产品量,t/h。

不同分离方案耗能情况对比如表3所示。从表3中可以看出,深冷分离方案的综合能耗是668.6

kgoe/t 乙烯,中冷油吸收分离方案的能耗是 629.9 kgoe/t 乙烯,深冷分离方案的综合能耗比中冷油吸收分离方案的综合能耗比高 6.1%。虽然中冷油吸收分离方案的乙烯产量更低,且塔系统数量比深冷分离方案多 4 台套,装置消耗的压缩空气和

氮气有所增加,同时有 2 台设备需要使用低压蒸气作为塔釜再沸器能源,但-100℃下的乙烯-丙烯重叠制冷系统的能耗转换为循环水、电和-40℃温位能耗后,综合能耗远大于-40℃下的制冷系统综合能耗。

表 3 能耗计算汇总及单位产品能耗对比

序号	分离方案			深冷分离				中冷油吸收分离			
	名称	折算单位	折算值	消耗量	设计能耗/ (kgoe·h ⁻¹)	单位能耗/ (kgoe·h ⁻¹)	消耗量	设计能耗/ (kgoe·h ⁻¹)	单位能耗/ (kgoe·h ⁻¹)		
1	电	kgoe/kWh	0.2	kWh	3535.2	777.8	531.9	kWh	2328.0	512.2	360.0
2	10 MPa 级蒸气	kgoe/t	92.0	t	-13.3	-1223.6	-836.8	t	-13.7	-1260.4	-885.8
3	0.7 MPa 级蒸气	kgoe/t	72.0	t	0.0	0.0	0.0	t	2.1	148.3	104.2
4	0.3 MPa 级蒸气	kgoe/t	66.0	t	7.8	514.2	351.7	t	10.8	711.2	499.8
5	-40℃	kgoe/MJ	0.046	MJ	15363.4	706.7	483.3	MJ	11700.1	538.2	378.3
6	循环水	kgoe/t	0.060	t	2596.5	155.8	106.5	t	2669.5	160.2	112.6
7	压缩空气	kgoe/Nm ³	0.038	m ³	440.0	16.7	11.4	Nm ³	700.0	26.6	18.7
8	氮气	kgoe/Nm ³	0.150	m ³	200.0	30.0	20.5	Nm ³	400.0	60.0	42.2
单位能耗合计(kgoe/t 乙烯)							668.6	629.9			

3 结论

(1) 分别采用深冷分离和中冷油吸收分离对 OCM 反应产物进行分离方案设计,2 种分离方案均得到大于摩尔分数 99.95% 聚合级乙烯产品,深冷分离方案的摩尔回收率为 98%,中冷油吸收分离方案的回收率为 95%。

(2) 对 2 种分离方案的物料消耗进行对比,当采用完全相同的进料量和反应转化率时,深冷分离方案能得到 1 462.2 kg/h 的聚合级乙烯产品,中冷油吸收分离方案能得到 1 422.8 kg/h 聚合级乙烯产品。同时得到 2 种分离方案碳二及以上组分、甲烷气等产品组分产量。

(3) 对 2 种分离方案的综合能量消耗进行对比,深冷分离方案的综合能耗是 668.6 kgoe/t 乙烯,中冷油吸收分离方案的综合能耗是 629.9 kgoe/t 乙烯,中冷油吸收分离方案的综合能耗达到 GB 30251—2024《炼化行业单位产品能源消耗限额》中对新建乙烯装置能耗要求最低准入。虽然中冷油吸收分离方案的乙烯产量更低,精馏塔数量更多,但-100℃温位综合能耗远大于-40℃温位综合能耗。基于 2 种分离方案的物料消耗和能量消耗,需要进一步研究 OCM 分离工艺的全生命周期碳足迹水平,并研究低物耗反应工艺、低能耗分离工艺,为 OCM

反应工业化提供决策支撑数据。

参考文献

- [1] 赵翔宇,徐东宇,陈政宇,等.甲醇制烯烃反应-再生过程分子级模型构建及优化[J].化工进展,2025,44(8):4785-4794.
- [2] 罗靖.中国应在炼厂“减油增化”转型中走在前列[J].中国石化,2025,(8):48-51.
- [3] Keller G E, Bhasin M M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1982, 73(1):9-19.
- [4] 张明森,冯英杰,柯丽,等.甲烷氧化偶联制乙烯催化剂的研究进展[J].石油化工,2015,44(4):401-408.
- [5] 罗淑娟,李东风,张明森,等.一种甲烷氧化偶联制乙烯反应气体的分离方法及装置:CN 111004079B[P].2023-07-21.
- [6] 罗淑娟,李东风,张明森,等.一种甲烷氧化偶联制乙烯反应气体的分离方法及装置:CN 111004081B[P].2023-07-21.
- [7] 罗淑娟,李东风,张明森,等.一种甲烷氧化偶联制乙烯反应气体的分离方法和装置:CN 109678636A[P].2019-04-26.
- [8] 罗淑娟,李东风,张明森,等.一种甲烷氧化偶联制乙烯反应气体的分离方法及装置:CN 111004079A[P].2020-04-14.
- [9] 张勇.烯烃技术进展[M].北京:中国石化出版社,2008:49-50.
- [10] Karakaya C, Kee R J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 55:60-97.
- [11] 陈丹蕾.乙烯装置中复叠式制冷系统最优化合成分方法研究[D].天津:天津大学,2023.
- [12] 中石化洛阳工程有限公司.GB/T 50441—2016 石油化工设计能耗计算标准[S].北京:中国计划出版社,2016.■