(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2025 年 6 月 19 日 (19.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/124239 A1

(51) 国际专利分类号:
C10L 3/08 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/136588

(22) 国际申请日: 2024 年 12 月 4 日 (04.12.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311735907.8 2023年12月15日 (15.12.2023) CN

(71) 申请人:北京化工大学(**BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。

(72) 发明人:罗勇(**LUO, Yong**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。 王立华(**WANG, Lihua**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。 陈建峰(**CHEN, Jianfeng**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。 初广文(**CHU, Guangwen**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。 邹海魁(**ZOU, Haikui**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。 孙宝昌(**SUN, Baochang**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。 张亮亮(**ZHANG, Liangliang**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号 100029 (CN)。

(74) 代理人:北京万景律师事务所(**BEIJING WANJING LAW OFFICE**); 中国北京市海淀区学院南路62号中关村资本大厦2层201-02 100081 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) **Title:** ZERO CARBON EMISSION OFFSHORE LIQUEFIED NATURAL GAS PRODUCTION SYSTEM DEVICE AND METHOD

(54) 发明名称: 一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置及其方法

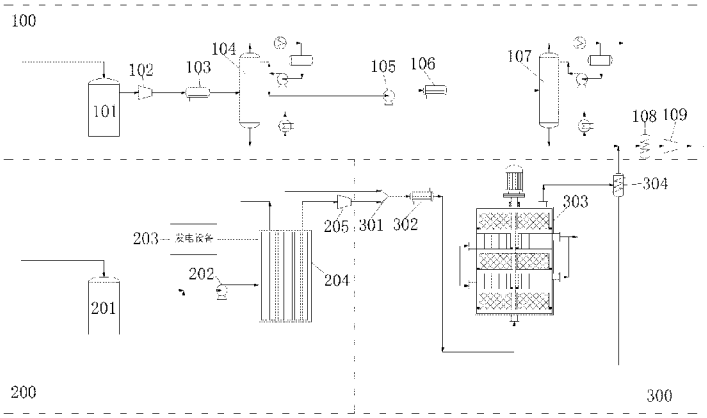


图 1

203 Power generation apparatus

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is a zero carbon emission offshore liquefied natural gas production system device. The zero carbon emission offshore liquefied natural gas production system device comprises an offshore liquefied natural gas separation device, a water-electrolytic hydrogen production device, and a CO_2 methanation device, wherein the offshore liquefied natural gas separation device comprises an offshore liquefied natural gas storage tank, a first raw material delivery pump, a first condenser, a first cryogenic rectification apparatus, a second raw material delivery pump, a second condenser, a second cryogenic rectification apparatus, a natural gas condensation and drying apparatus, and a natural gas pressurization and liquefaction apparatus; the water-electrolytic hydrogen production device comprises a water storage tank, a water delivery pump, a clean energy power generation apparatus, a water-electrolytic hydrogen production apparatus, and a hydrogen delivery apparatus; and the CO_2 methanation device comprises a gas mixer, a heat exchanger, a multistage heat-transfer high-gravity reactor, and a third condenser. Using the multistage heat-transfer high-gravity reactor, the

WO 2025/124239 A1

[见续页]

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

present invention can, on the one hand, solve the problem of heat transfer of the high-gravity device during the highly exothermic reaction, and on the other hand, can effectively reduce carbon deposition on the surface of the catalyst.

(57) 摘要: 本发明公开了一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，包括海洋天然气分离装置、电解水制氢装置和CO_2甲烷化装置；所述海洋天然气分离装置包括海洋天然气储罐、第一原料输送泵、第一冷凝器、第一低温精馏设备、第二原料输送泵、第二冷凝器、第二低温精馏设备、天然气冷凝干燥设备和天然气加压液化设备；所述电解水制氢装置包括水储罐、水输送泵、清洁能源发电设备、电解水制氢设备和氢气输送设备；所述CO_2甲烷化装置包括气体混合器、换热器、多级移热式超重力反应器、第三冷凝器；本发明采用多级移热式超重力反应器，一方面可以解决该反应强放热过程超重力装置移热问题，另一方面有效减少了催化剂表面的积碳。

一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置及其方法

技术领域

本发明涉及海洋天然气生产工艺及应用领域技术领域。更具体地，涉及一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置及其方法。

背景技术

全球超过10%的天然气资源是富碳天然气，主要分布在中国南海、澳大利亚西北大陆架、美洲中部、巴西东南等区域。中国南海地区拥有的天然气资源异常丰富，约占全球油气资源总量的12%，是全国油气资源的1/3，其CO_2含量普遍在15%～80%之间，而且75%的资源分布在深海地区，开发成本高、难度大。富碳天然气的开发的挑战不仅来自于技术，还有环保的压力，如此大量的CO_2如果直接排放到大气中，将可能会加剧全球温室效应和气候变化，给整个人类带来灾难。

零碳排放的海洋液化天然气生产工艺指的是将海上平台开采的天然气中CO_2进行分离后，发生甲烷化反应生产液化天然气，既可以实现富碳天然气中CO_2的资源化利用，减少CO_2排放，又可以利用已经较为完善的海洋液化天然气基础设施，与原有海上液化天然气的储运、输配和消费网络融合。因此，该工艺对解决海洋天然气CO_2资源化利用意义重大。

传统的天然气脱碳工艺往往采用双塔溶剂吸收解吸的方式，从天然气中分离得到CO_2，该方法若应用于海洋平台天然气脱碳，一方面需要引入乙醇胺等溶剂至海洋平台，会带来溶剂输送、处理等一系列问题，另一方面，双塔操作规模大，操作更为复杂，不能满足海洋平台上空间容纳小的现实需要。例如：中国专利申请CN 105444527A公开了一种天然气处理装置及方法，该装置包括脱碳系统和液化系统，所述脱碳系统与所述液化系统连接，还包括制冷系统，所述脱碳系统与所述液化系统分别与所述制冷系统连接，所述脱碳系统包括：第一换热器和填料精馏塔；所述第一换热器的原料气出口与所述填料精馏塔的原料气入口连接。通过采用矩鞍环填料精馏塔脱碳代替传统的吸收、吸附等双塔脱碳流程，并通过制冷系统为脱碳过程提供冷量，减小了天然气脱碳装置的规模，简化了脱碳流程，并降低了处理装置的功耗。考虑到海洋平台空间限制，有必须要选用更紧凑型的精馏分离设

备。

此外，CO_2甲烷化过程采用固定床反应器温升高，反应温度不易控制，容易积碳，导致催化剂活性降低，这将不利于CO_2的高效转化。因此，开发一种高效的零碳排放的海洋液化天然气生产工艺，具有重要的现实意义和工业应用价值。

发明内容

本发明要解决的第一个技术问题是提供一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置。

本发明要解决的第二个技术问题是提供一种利用上述系统装置零碳排放生产海洋液化天然气的方法。

为解决上述第一个技术问题，发明采用的技术方案如下：

一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，包括海洋天然气分离装置、电解水制氢装置和CO_2甲烷化装置；

所述海洋天然气分离装置包括海洋天然气储罐、第一原料输送泵、第一冷凝器、第一低温精馏设备、第二原料输送泵、第二冷凝器、第二低温精馏设备、天然气冷凝干燥设备和天然气加压液化设备；

所述海洋天然气储罐、第一原料输送泵、第一冷凝器、第一低温精馏设备依次通过管道连通；

所述第一低温精馏设备顶部通过管道与第二原料输送泵进口连通；

所述第二原料输送泵出口通过管道与第二冷凝器入口连通，所述第二冷凝器的出口通过管道与第二低温精馏设备入口连通；所述第二低温精馏设备的出口通过天然气冷凝干燥设备和天然气加压液化设备后通过天然气输送管网输送至外界用户；

所述第一低温精馏设备底部出口通过管道和气体混合器连通；

所述电解水制氢装置包括水储罐、水输送泵、清洁能源发电设备、电解水制氢设备和氢气输送设备；

所述水储罐通过管道和水输送泵与电解水制氢设备相连通；

所述清洁能源发电设备与电解水制氢设备电连接，为其提供电能；

所述电解水制氢设备通过氢气输送设备和气体混合器连通；

所述CO_2甲烷化装置包括气体混合器、换热器、多级移热式超重力反应器和第三冷凝器；

所述气体混合器、换热器、多级移热式超重力反应器和第三冷凝器依次连通；所述第

三冷凝器的出口分为两个分支；第一分支气相通向天然气冷凝干燥设备和天然气加压液化设备后通过天然气输送管网输送至外界用户；第二分支液相通过管道通向连接水储罐和水输送泵的管道上。

优选地，所述多级移热式超重力反应器包括电机、壳体、转子、换热部件、换热介质进口、反应物料进口、动密封、换热介质出口、生成物料出口。

优选地，所述第一低温精馏设备和第二低温精馏设备选用能强化气液传质的旋转式精馏分离设备；所述第一低温精馏设备用于分离原料海洋天然气中的二氧化碳；所述第二低温精馏设备用于分离原料海洋天然气中的氮气。

优选地，所述第一低温精馏设备的操作温度为-100~50℃、操作压力为 0.1~10 MPa；所述第二低温精馏设备的操作温度为-180~-50℃、操作压力为 0.1~10 MPa。

优选地，所述多级移热式超重力反应器转子内装载的是用于催化 CO_2 甲烷化的催化剂，催化剂的装填类型是规整装填类型或散装类型。

优选地，多级移热式超重力反应器转子内反应温度为 150~500℃、反应压力为 0.1~10 MPa，更优选地，转子内反应温度为 250~400 ℃、反应压力为 0.1~2 MPa。

优选地，多级移热式超重力反应器内转子转速为 100~3000 r/min，更优选地，转速范围为 500~1500 r/min。

优选地，所述清洁能源发电设备为太阳能光伏发电设备、风能发电设备、海洋天然气平台上其他剩余能源发电设备中的一种或多种。

优选地，所述电解水制氢装置原料水的来源为海水、淡化海水、第三冷凝器分离出的水中的一种或几种组合。

优选地，所述电解水制氢设备为碱性电解槽、质子交换膜电解槽、高温固体氧化物水电解槽或固体聚合物阴离子交换膜电解槽中的一种。

为解决上述第二个技术问题，本发明采用如下的技术方案：

一种利用上述系统装置零碳排放生产海洋液化天然气的方法，包括以下步骤：

S1、经预处理后主要含 CH_4、CO_2、N_2 的天然气原料由管道输送至海洋天然气储罐，再通过第一原料输送泵和第一冷凝器部分冷凝后输送至第一低温精馏设备中，第一低温精馏设备塔顶分离出 CH_4 和 N_2、塔底分离得到高纯度的 CO_2；

S2、由第一低温精馏设备塔顶采出的 CH_4 和 N_2，经过第二原料输送泵和第二冷凝器进行冷凝后，输送至第二低温精馏设备中，第二低温精馏设备塔顶采出 N_2 排空，塔底分离出

高纯度 CH_4，进一步经天然气冷凝干燥设备进行冷凝干燥、天然气加压液化设备进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中；

S3、由清洁能源发电设备提供电能的电解水制氢设备制取出高纯度氢气；

S4、由所述第一低温精馏设备塔底分离得到高纯度 CO_2 和电解水制氢设备制取的 H_2，在气体混合器内按比例进行混合，然后经过换热器预热后，进入到多级移热式超重力反应器中；在多级移热式超重力反应器中交替依次经过转子反应区域和定子换热区域，分别进行发生 CO_2 甲烷化反应和热量交换，最后产物经过第三冷凝器进行冷凝得到符合要求的天然气，进一步经天然气冷凝干燥设备进行冷凝干燥、天然气加压液化设备进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中。

本发明所记载的任何范围包括端值以及端值之间的任何数值以及端值或者端值之间的任意数值所构成的任意子范围。

如无特殊说明，本发明中的各原料均可通过市售购买获得，本发明中所用的设备可采用所属领域中的常规设备或参照所属领域的现有技术进行。

与现有技术相比较，本发明具有如下有益效果：

1.本发明提供了一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置及其生产方法，该方法一方面采用可再生能源电解水获得的绿氢与海洋天然气分离得到的 CO_2 进行甲烷化反应，实现了海洋天然气中 CO_2 进行资源化利用，符合节能减排的发展趋势，另一方面可以借助原有的液化天然气输运管路，减少了运输等设备投资。

2.相比于传统的海洋平台上天然气脱碳工艺，本发明提供了一种低温精馏的天然气脱碳手段，避免了溶剂的输送和处理，减少了设备数量和规模，更好的满足海洋平台上空间容纳小的现实需要，此外，更惊奇的发现，选用更紧凑的旋转式精馏分离设备，将进一步减小设备体积，有利于减少 CO_2 进行资源化利用过程的设备空间。

3.由于 CO_2 甲烷化使用了多级移热式超重力反应器，可以实现快速移热并有效调控反应物和生成物与催化剂接触时间，不会造成热量过度堆积，易于操作，本发明工艺意外地发现引入多级移热式超重力反应器应用于 CO_2 甲烷化反应，可减少了催化剂表面的积碳，提高催化剂的活性，同时减少设备及运行成本等投资。

附图说明

下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明

图 1 示出本发明一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置示意图；

图 2 示出本发明一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统中多级移热式超重力反应器

示意图；

图 3 示出了对比例 5 中采用三个单级超重力反应器和两个换热器代替多级移热式超重力反应器的生产系统装置示意图。

具体实施方式

为了更清楚地说明本发明，下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解，下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的，不应以此限制本发明的保护范围。

参见图 1 所示，作为本发明的一个方面，本发明一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，包括海洋天然气分离装置 100、电解水制氢装置 200 和 CO_2 甲烷化装置 300；

所述海洋天然气分离装置 100 包括海洋天然气储罐 101、第一原料输送泵 102、第一冷凝器 103、第一低温精馏设备 104、第二原料输送泵 105、第二冷凝器 106、第二低温精馏设备 107、天然气冷凝干燥设备 108 和天然气加压液化设备 109；

所述第一低温精馏设备 104 用于分离原料海洋天然气中的二氧化碳；所述第二低温精馏设备 107 用于分离原料海洋天然气中的氮气；

所述海洋天然气储罐 101、第一原料输送泵 102、第一冷凝器 103、第一低温精馏设备 104 依次通过管道连通；

所述第一低温精馏设备 104 顶部通过管道与第二原料输送泵 105 进口连通；

所述第二原料输送泵 105 出口通过管道与第二冷凝器 106 入口连通，所述第二冷凝器 106 的出口通过管道与第二低温精馏设备 107 入口连通；所述第二低温精馏设备 107 的出口通过天然气冷凝干燥设备 108 和天然气加压液化设备 109 后通过天然气输送管网输送至外界用户；

所述第一低温精馏设备 104 底部出口通过管道和气体混合器 301 连通；

所述电解水制氢装置 200 包括水储罐 201、水输送泵 202、清洁能源发电设备 203、电解水制氢设备 204 和氢气输送设备 205；

所述水储罐 201 通过管道和水输送泵 202 与电解水制氢设备 204 相连通；

所述清洁能源发电设备 203 与电解水制氢设备 204 电连接，为其提供电能；

所述电解水制氢设备 204 通过氢气输送设备 205 和气体混合器 301 连通；

所述 CO_2 甲烷化装置 300 包括气体混合器 301、换热器 302、多级移热式超重力反应器 303 和第三冷凝器 304；

所述气体混合器 301、换热器 302、多级移热式超重力反应器 303 和第三冷凝器 304

依次连通；所述第三冷凝器 304 的出口分为两个分支；第一分支气相通向天然气冷凝干燥设备 108 和天然气加压液化设备 109 后通过天然气输送管网输送至外界用户；第二分支液相通过管道通向连接水储罐 201 和水输送泵 202 的管道上。

参见图 2 所示，所述多级移热式超重力反应器 303 包括电机 3031、壳体 3032、转子 3033、换热部件 3034、换热介质进口 3035、反应物料进口 3036、动密封 3037、换热介质出口 3038、生成物料出口 3039。所述多级移热式超重力反应器 303 中，转子 3033 及其内的催化剂是旋转部件，换热部件 3034 是固定在壳体上的。

本发明中，使用了多级移热式超重力反应器 303 来作为 CO_2 甲烷化的反应器，其目的不是简单的强化传质，进而提高反应效率。而是由于采用固定床反应器容易积碳，导致催化剂失活，催化剂活性降低，这将不利于 CO_2 的高效转化；通过超重力反应器有效调控反应物和生成物与催化剂的接触时间，不会造成热量局部过度堆积，易于操作，本发明超重力反应器用于 CO_2 甲烷化反应，能减少了催化剂表面的积碳，提高催化剂的活性，此外，通过在多级转子中间增加换热区域，有效解决了超重力装置用于 CO_2 甲烷化这种强放热反应过程不易移热的问题。

在某些实施例中，所述第一低温精馏设备 104 和第二低温精馏设备 107 选自能强化气液传质的旋转式精馏分离设备；所述第一低温精馏设备 104 用于分离原料海洋天然气中的二氧化碳；所述第二低温精馏设备 107 用于分离原料海洋天然气中的氮气。本发明意外地发现，通过使用低温精馏设备来分离原料海洋天然气中的二氧化碳，和现有技术中通过吸附脱碳工艺相比，不仅避免了溶剂的输送和处理，减少了设备数量和规模，更好的满足海洋平台上空间容纳小的现实需要，而且生产效率上也大幅提高，可以至少提高 20%左右的生产效率。

在某些实施例中，所述第一低温精馏设备 104 的操作温度为-100~50℃、操作压力为 0.1~10 MPa；所述第二低温精馏设备 107 的操作温度为-180~-50℃、操作压力为 0.1-10 MPa。当温度和压力低于或高于该范围一方面可能会导致相应的分离回收效率降低，另一方面可能会导致分离能耗增加。

在某些实施例中，所述多级移热式超重力反应器 303 的转子内装载的是用于催化 CO_2 甲烷化的催化剂，催化剂的装填类型是规整装填类型或散装类型。

在某些实施例中，多级移热式超重力反应器 303 转子内的反应温度为 150~500℃、反应压力为 0.1~10 MPa，更优选地，转子内的反应温度为 250~400 ℃、反应压力为 0.1~2MPa。在反应过程中，若反应温度高于 500 ℃，催化剂可能会因烧结而失活，且 CH_4 的选择性

会受到热力学限制，但反应温度太低会导致反应速率变慢。升高压力有利于提高反应速率及平衡转化率，但压力过高会导致设备投资和能耗增加。

在某些实施例中，多级移热式超重力反应器 303 内转子转速为 100~3000 r/min，更优选地，转速范围为 500~1500 r/min。

在某些实施例中，所述清洁能源发电设备 203 为太阳能光伏发电设备、风能发电设备、海洋天然气平台上其他剩余能源发电设备中的一种或多种。

在某些实施例中，所述电解水制氢装置 200 原料水的来源为海水、淡化海水、第三冷凝器分离出的水中的一种或几种组合。

在某些实施例中，所述电解水制氢设备 204 为碱性电解槽、质子交换膜电解槽、高温固体氧化物水电解槽或固体聚合物阴离子交换膜电解槽中的一种。

作为本发明的第二个方面，本发明一种利用上述系统装置零碳排放生产海洋液化天然气的方法，包括以下步骤：

S1、经预处理后主要含 CH_4、CO_2、N_2 的天然气原料由管道输送至海洋天然气储罐 101，再通过第一原料输送泵 102 和第一冷凝器 103 部分冷凝后输送至第一低温精馏设备 104 中，第一低温精馏设备 104 塔顶分离出 CH_4 和 N_2、塔底分离得到高纯度的 CO_2；

S2、由第一低温精馏设备 104 塔顶采出的 CH_4 和 N_2，经过第二原料输送泵 105 和第二冷凝器 106 进行冷凝后，输送至第二低温精馏设备 107 中，第二低温精馏设备 107 塔顶采出 N_2 排空，塔底分离出高纯度 CH_4，进一步经天然气冷凝干燥设备 108 进行冷凝干燥、天然气加压液化设备 109 进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中；

S3、由清洁能源发电设备 203 提供电能的电解水制氢设备 204 制取出高纯度氢气；

S4、由所述第一低温精馏设备 104 塔底分离得到高纯度 CO_2 和电解水制氢设备 204 制取的 H_2，在气体混合器 301 内按比例进行混合，然后经过换热器 302 预热后，进入到多级移热式超重力反应器 303 中，在多级移热式超重力反应器 303 中交替依次经过转子反应区域和定子换热区域，分别进行发生 CO_2 甲烷化反应和热量交换，最后产物经过第三冷凝器 306 进行冷凝干燥得到符合要求的天然气，进一步经天然气冷凝干燥设备 108 进行冷凝干燥、天然气加压液化设备 109 进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中。

实施例 1

利用如图 1 所示的一种利用上述系统装置零碳排放生产海洋液化天然气的方法，包括以下步骤：

S1、经预处理后主要含体积分数约 40%CH_4、55%CO_2、5%N_2 的天然气原料由管道输送至海洋天然气储罐，再通过第一原料输送泵和第一冷凝器部分冷凝后输送至第一低温精馏设备中，第一低温精馏设备塔顶分离出 88%CH_4 和 12%N_2、塔底分离得到高纯度的 85%CO_2；

S2、由第一低温精馏设备塔顶采出的 CH_4 和 N_2，经过第二原料输送泵和第二冷凝器进行冷凝后，输送至第二低温精馏设备中，第二低温精馏设备塔顶采出 97%N_2 排空，塔底分离出高纯度 97%的 CH_4，进一步经天然气冷凝干燥设备进行冷凝干燥、天然气加压液化设备进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中；

S3、由太阳能发电设备提供电能的电解水制氢设备制取出高纯度 99%氢气；

S4、在多级移热式超重力反应器转子内分别装填成型的 $NiMn/Al_2O_3$ 催化剂，由所述第一低温精馏设备塔底分离得到 CO_2 和电解水制氢设备制取的 H_2，在气体混合器内按体积比 1:4 比例进行混合，然后经过换热器预热后，进入到多级移热式超重力反应器中在 2 MPa，300℃条件下进行 CO_2 甲烷化反应，最后产物经过第三冷凝器进行冷凝干燥得到符合要求的天然气，进一步经天然气冷凝干燥设备进行冷凝干燥、天然气加压液化设备进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中。

对比例 1

重复实施例 1，其不同之处仅在于：采用单乙醇胺双塔吸收解吸脱碳工艺替代第一低温精馏设备来脱除 CO_2。

结果发现，脱碳设备投资成本将提高 26%，年运行投资成本提高 22%；脱碳效率将下降 23%。

对比例 2

重复实施例 1，其不同之处仅在于：采用三个固定床反应器代替多级移热式超重力反应器用于 CO_2 甲烷化反应。

结果发现：CO_2 转化率降低了 16%；CH_4 选择性降低了 7%。

对比例 3

重复实施例 1，其不同之处仅在于:采用三个固定床反应器代替多级移热式超重力反应器用于 CO_2 甲烷化反应，发现达到相同甲烷产量的情况下，使用多级移热式超重力反应器的系统装置比使用固定床反应器的系统装置的运行时间缩短了 28%；进一步对从反应器中卸出的催化剂进行 XRD 分析，发现固定床反应器催化剂比表面积相对于超重力反应器中催化剂比表面积缩小了约 24%。

由此可见，在达到相同转化率的情况下，使用三个固定床反应器的系统装置，因为

积碳的原因使得催化剂活性下降，使用寿命更短，转化率降低。

对比例 4

重复实施例 1，其不同之处仅在于：采用多段移热的固定床反应器代替多级移热式超重力反应器用于 CO_2 甲烷化反应，发现达到相同甲烷产量的情况下，使用超重力反应器的系统装置比使用固定床反应器的系统装置的运行时间缩短了 22%；此外，还发现甲烷化反应设备投资成本将提高 29%，年运行投资成本提高 12%。

主要是因为使用多段移热的固定床反应器，也会由于积碳的原因使得催化剂活性下降，使用寿命更短，转化率降低。

对比例 5

参见图 3 所示，重复实施例 1，其不同之处仅在于：采用三个单级超重力反应器和两个换热器代替多级移热式超重力反应器用于 CO_2 甲烷化反应。

结果发现，保持达到相同 CO_2 转化率的情况下，设备投资成本将提高 13%，年运行投资成本提高 8%。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

权利要求

1.一种零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：包括海洋天然气分离装置、电解水制氢装置和 CO_2 甲烷化装置；

所述海洋天然气分离装置包括海洋天然气储罐、第一原料输送泵、第一冷凝器、第一低温精馏设备、第二原料输送泵、第二冷凝器、第二低温精馏设备、天然气冷凝干燥设备和天然气加压液化设备；

所述海洋天然气储罐、第一原料输送泵、第一冷凝器、第一低温精馏设备依次通过管道连通；

所述第一低温精馏设备顶部通过管道与第二原料输送泵进口连通；

所述第二原料输送泵出口通过管道与第二冷凝器入口连通，所述第二冷凝器的出口通过管道与第二低温精馏设备入口连通；所述第二低温精馏设备的出口通过天然气冷凝干燥设备和天然气加压液化设备后通过天然气输送管网输送至外界用户；

所述第一低温精馏设备底部出口通过管道和气体混合器连通；

所述电解水制氢装置包括水储罐、水输送泵、清洁能源发电设备、电解水制氢设备和氢气输送设备；

所述水储罐通过管道和水输送泵与电解水制氢设备相连通；

所述清洁能源发电设备与电解水制氢设备电连接，为其提供电能；

所述电解水制氢设备通过氢气输送设备和气体混合器连通；

所述 CO_2 甲烷化装置包括气体混合器、换热器、多级移热式超重力反应器和第三冷凝器；

所述气体混合器、换热器、多级移热式超重力反应器和第三冷凝器依次连通；所述第三冷凝器的出口分为两个分支；第一分支气相通向天然气冷凝干燥设备和天然气加压液化设备后通过天然气输送管网输送至外界用户；第二分支液相通过管道通向连接水储罐和水输送泵的管道上。

2.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：所述多级移热式超重力反应器包括电机、壳体、转子、换热部件、换热介质进口、反应物料进口、动密封、换热介质出口、生成物料出口；优选地，所述第一低温精馏设备和第二低温精馏设备选自能强化气液传质的旋转式精馏分离设备。

3.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：所述第一低温精馏设备的操作温度为-100~50℃、操作压力为 0.1~10 MPa；所述第二低温精馏

设备 107 的操作温度为-180~-50℃、操作压力为 0.1~10 MPa。

4.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：所述多级移热式超重力反应器内部从下至上依次是转动的反应模块和固定的移热模块，反应模块和换热模块的层数为 1-10 层，优选地，反应模块和换热模块的层数为 2-6 层；转子内装载的是用于催化 CO_2 甲烷化的催化剂，催化剂的装填类型是规整装填类型或散装类型。

5.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：多级移热式超重力反应器的反应转子区域内的温度为 150~500℃、反应压力为 0.1~10 MPa，优选地，转子区域内的温度为 250~400 ℃、反应压力为 0.1~2 MPa。

6.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：多级移热式超重力反应器内转子转速为 100~3000 r/min，优选地，转速范围为 500~1500 r/min。

7.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：所述清洁能源发电设备为太阳能光伏发电设备、风能发电设备、海洋天然气平台上其他剩余能源发电设备中的一种或多种。

8.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：所述电解水制氢装置原料水的来源为海水、淡化海水、第三冷凝器分离出的水中的一种或几种组合。

9.根据权利要求 1 所述零碳排放的海洋液化天然气生产系统装置，其特征在于：所述电解水制氢设备为碱性电解槽、质子交换膜电解槽、高温固体氧化物水电解槽或固体聚合物阴离子交换膜电解槽中的一种。

10.一种利用上述权利要求 1~9 中任一所述系统装置生产海洋液化天然气的方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1、经预处理后主要含 CH_4、CO_2、N_2 的天然气原料由管道输送至海洋天然气储罐，再通过第一原料输送泵和第一冷凝器部分冷凝后输送至第一低温精馏设备中，第一低温精馏设备塔顶分离出 CH_4 和 N_2、塔底分离得到高纯度的 CO_2；

S2、由第一低温精馏设备塔顶采出的 CH_4 和 N_2，经过第二原料输送泵和第二冷凝器进行冷凝后，输送至第二低温精馏设备中，第二低温精馏设备塔顶采出 N_2 排空，塔底分离出高纯度 CH_4，进一步经天然气冷凝干燥设备进行冷凝干燥、天然气加压液化设备进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中；

S3、由清洁能源发电设备提供电能的电解水制氢设备制取出高纯度氢气；

S4、由所述第一低温精馏设备塔底分离得到高纯度 CO_2 和电解水制氢设备制取的 H_2，在气体混合器内按比例进行混合，然后经过换热器预热后，进入到多级移热式超重力反应器中；在多级移热式超重力反应器中交替依次经过转动的反应模块和固定的移热模块，分别进行 CO_2 甲烷化反应和热量交换，最后产物经过第三冷凝器进行冷凝得到符合要求的天然气，进一步经天然气冷凝干燥设备进行冷凝干燥、天然气加压液化设备进行加压液化后输送至外界天然气输运管网中。

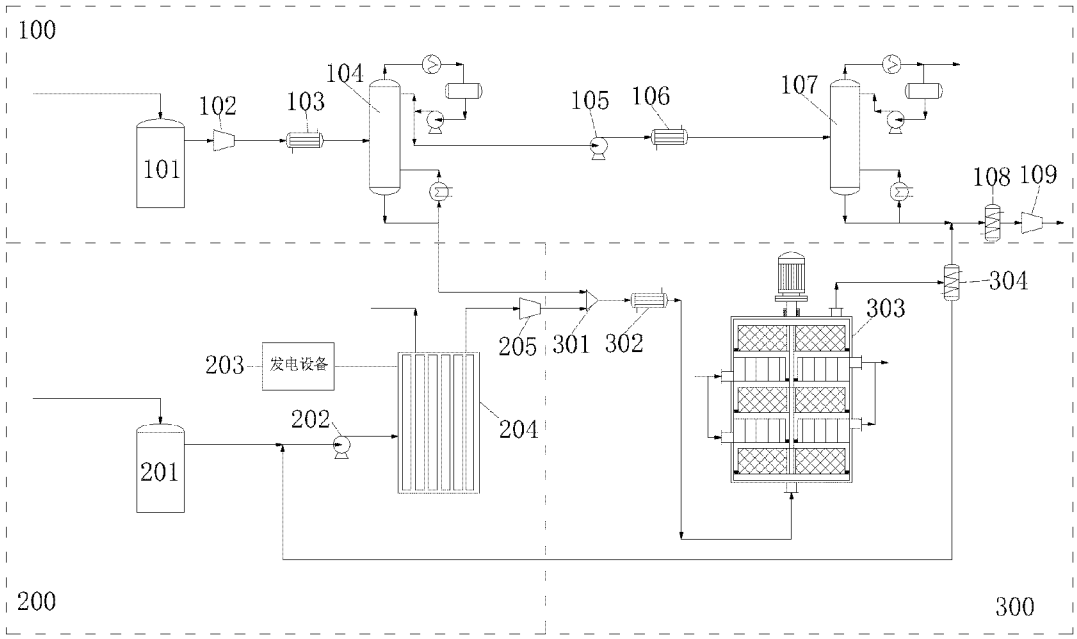

100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
304
303
205
301
302
203
发电设备
202
204
201
200
300

图 1

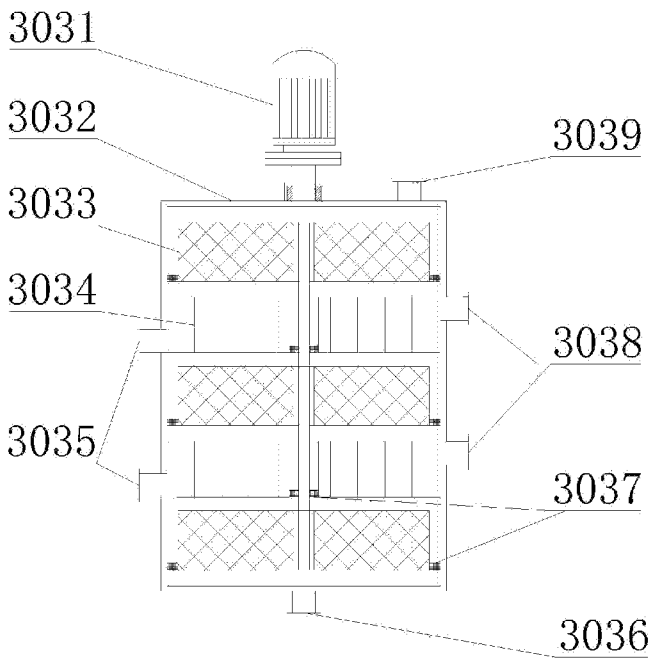

3031
3032
3039
3033
3034
3038
3035
3037
3036

图 2

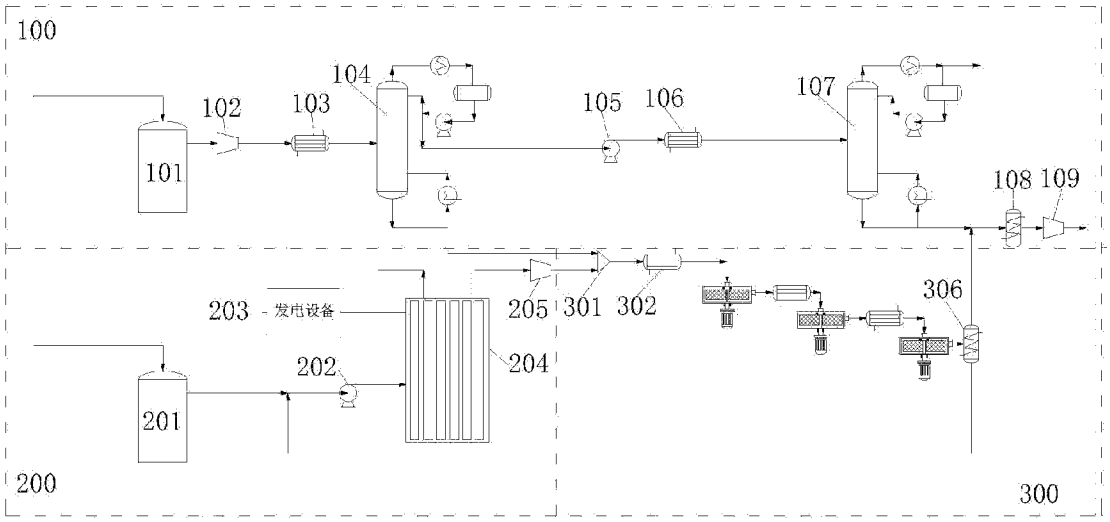

100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
203
发电设备
202
201
204
205
301
302
306
200
300

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/136588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L3/08(2006.01)i; C10L3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10L3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, VEN, ENTXTC, ENTXT, CNKI, ISI Web of Science: 北京化工大学, 罗勇, 王立华, 陈建峰, 初广文, 邹海魁, 孙宝昌, 张亮亮, 海, 天然气, 甲烷, 电解水, 制氢, 氢气, 二氧化碳, CO2, 催化, 低温, 精馏, 换热, 移热, 重力反应器, ocean, sea, methane, natural gas, electrolyze+, water, hydrogen, carbon dioxide, cataly+, rectify+, heat, exchange, gravity, reactor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117866676 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 12 April 2024 (2024-04-12) claims 1-10	1-10
A	CN 110358594 A (SICHUAN ENERGY INTERNET RESEARCH INSTITUTE, TSINGHUA UNIVERSITY) 22 October 2019 (2019-10-22) claims 1-7, and figures 1-3	1-10
A	CN 101225338 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF ENERGY CONVERSION, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 23 July 2008 (2008-07-23) entire document	1-10
A	CN 116505576 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORP. et al.) 28 July 2023 (2023-07-28) entire document	1-10
A	CN 102660340 A (WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 12 September 2012 (2012-09-12) entire document	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 January 2025	**22 January 2025**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2023079115 A1 (MAN ENERGY SOLUTIONS SE) 16 March 2023 (2023-03-16) entire document	1-10
A	US 2021221753 A1 (SOUTHERN GREEN GAS LTD.) 22 July 2021 (2021-07-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/136588

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	117866676	A	12 April 2024	None			
CN	110358594	A	22 October 2019	CN	210635951	U	29 May 2020
CN	101225338	A	23 July 2008	CN	101225338	B	23 March 2011
CN	116505576	A	28 July 2023	None			
CN	102660340	A	12 September 2012	AU	2013252315	A1	11 December 2014
				AU	2013252315	B2	22 September 2016
				WO	2013159661	A1	31 October 2013
				AP	2014008075	A0	30 November 2014
				AP	201408075	A0	19 November 2016
				EP	2843030	A1	04 March 2015
				EP	2843030	A4	06 January 2016
				MY	170716	A	27 August 2019
				BR	112014026514	A2	27 June 2017
				SG	11201406823	VA	27 November 2014
				US	2015045458	A1	12 February 2015
				US	9193927	B2	24 November 2015
				US	2016040084	A1	11 February 2016
				US	9758740	B2	12 September 2017
				MX	2014012967	A	08 May 2015
				AP	201408075	D0	30 November 2014
				KR	20150001796	A	06 January 2015
				KR	101648976	B1	17 August 2016
				JP	2015516490	A	11 June 2015
				JP	5959036	B2	02 August 2016
				RU	2014146980	A	10 June 2016
				ZA	201408561	B	26 August 2015
				CA	2871699	A1	31 October 2013
				CN	102660340	B	11 June 2014
				SG	11201406823	A1	27 November 2014
				VN	40892	A	26 January 2015
				JP	2015516490	W	11 June 2015
				ZA	201408561	A	26 August 2015
				IN	201402169	P3	28 August 2015
				RU	2588135	C2	27 June 2016
				ID	201604323	A	15 July 2016
				SG	11201406823	B	04 November 2016
				VN	10018581	B	25 April 2018
				IN	319859	B	13 September 2019
US	2023079115	A1	16 March 2023	DE	102021123556	A1	16 March 2023
				CA	3171876	A1	10 March 2023
				EP	4148109	A1	15 March 2023
				JP	2023041049	A	23 March 2023
US	2021221753	A1	22 July 2021	AU	2019296511	A1	14 January 2021
				US	11858871	B2	02 January 2024
				ES	2819057	A2	14 April 2021
				ES	2819057	R1	14 September 2021
				WO	2020000020	A1	02 January 2020

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/136588

A. 主题的分类

C10L3/08(2006.01)i；C10L3/10(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C10L3/−

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT,VEN,ENTXTC,ENTXT,CNKI,ISI Web of Science,北京化工大学，罗勇，王立华，陈建峰，初广文，邹海魁，孙宝昌，张亮亮，海，天然气，甲烷，电解水，制氢，氢气，二氧化碳，CO2，催化，低温，精馏，换热，移热，重力反应器，ocean, sea, methane, natural gas, electrolyze+, water, hydrogen, carbon dioxide, cataly+, rectify+, heat, exchange, gravity, reactor

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 117866676 A (北京化工大学) 2024年4月12日 (2024 - 04 - 12) 权利要求1−10	1−10
A	CN 110358594 A (清华四川能源互联网研究院) 2019年10月22日 (2019 - 10 - 22) 权利要求1−7，图1−3	1−10
A	CN 101225338 A (中国科学院广州能源研究所) 2008年7月23日 (2008 - 07 - 23) 全文	1−10
A	CN 116505576 A (中海石油（中国）有限公司等) 2023年7月28日 (2023 - 07 - 28) 全文	1−10
A	CN 102660340 A (武汉凯迪工程技术研究总院有限公司) 2012年9月12日 (2012 - 09 - 12) 全文	1−10
A	US 2023079115 A1 (MAN ENERGY SOLUTIONS SE) 2023年3月16日 (2023 - 03 - 16) 全文	1−10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。　　☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
“D” 申请人在国际申请中引证的文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性
“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2025年1月21日	2025年1月22日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 刘暄 电话号码 (+86) 028−62968248

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2021221753 A1 (SOUTHERN GREEN GAS LTD.) 2021年7月22日 (2021 - 07 - 22) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/136588

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	117866676	A	2024年4月12日	无			
CN	110358594	A	2019年10月22日	CN	210635951	U	2020年5月29日
CN	101225338	A	2008年7月23日	CN	101225338	B	2011年3月23日
CN	116505576	A	2023年7月28日	无			
CN	102660340	A	2012年9月12日	AU	2013252315	A1	2014年12月11日
				AU	2013252315	B2	2016年9月22日
				WO	2013159661	A1	2013年10月31日
				AP	2014008075	A0	2014年11月30日
				AP	201408075	A0	2016年11月19日
				EP	2843030	A1	2015年3月4日
				EP	2843030	A4	2016年1月6日
				MY	170716	A	2019年8月27日
				BR	112014026514	A2	2017年6月27日
				SG	11201406823	VA	2014年11月27日
				US	2015045458	A1	2015年2月12日
				US	9193927	B2	2015年11月24日
				US	2016040084	A1	2016年2月11日
				US	9758740	B2	2017年9月12日
				MX	2014012967	A	2015年5月8日
				AP	201408075	D0	2014年11月30日
				KR	20150001796	A	2015年1月6日
				KR	101648976	B1	2016年8月17日
				JP	2015516490	A	2015年6月11日
				JP	5959036	B2	2016年8月2日
				RU	2014146980	A	2016年6月10日
				ZA	201408561	B	2015年8月26日
				CA	2871699	A1	2013年10月31日
				CN	102660340	B	2014年6月11日
				SG	11201406823	A1	2014年11月27日
				VN	40892	A	2015年1月26日
				JP	2015516490	W	2015年6月11日
				ZA	201408561	A	2015年8月26日
				IN	201402169	P3	2015年8月28日
				RU	2588135	C2	2016年6月27日
				ID	201604323	A	2016年7月15日
				SG	11201406823	B	2016年11月4日
				VN	10018581	B	2018年4月25日
				IN	319859	B	2019年9月13日
US	2023079115	A1	2023年3月16日	DE	102021123556	A1	2023年3月16日
				CA	3171876	A1	2023年3月10日
				EP	4148109	A1	2023年3月15日
				JP	2023041049	A	2023年3月23日
US	2021221753	A1	2021年7月22日	AU	2019296511	A1	2021年1月14日
				US	11858871	B2	2024年1月2日
				ES	2819057	A2	2021年4月14日
				ES	2819057	R1	2021年9月14日
				WO	2020000020	A1	2020年1月2日