



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
05.01.2011 Patentblatt 2011/01

(51) Int Cl.:  
*F25J 3/02 (2006.01)*  
*F25J 3/06 (2006.01)*

EP 2 270 408 A1

(11)



(21) Anmeldenummer: 09007779.3

(22) Anmeldetag: 12.06.2009

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL  
PT RO SE SI SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA RS

(71) Anmelder: IMPaC Offshore Engineering GmbH  
20354 Hamburg (DE)

(72) Erfinder: Schlemm, Friedrich  
30559 Hannover (DE)

(74) Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

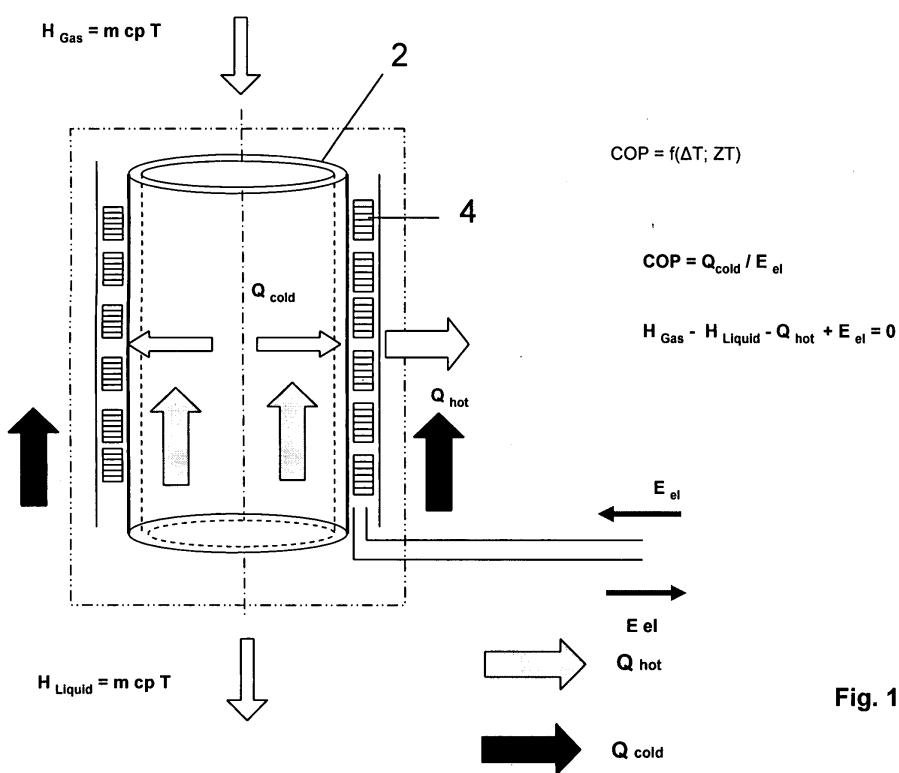
### Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)  
EPÜ.

### (54) Verfahren zur Verflüssigung und zur Separation von in Erdgas oder Erdölgas enthaltenem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung und zur Separation von in Erdgas oder Erdölgas enthaltenem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdgas oder Erdölgas kontinuierlich durch wenigstens einen Reaktor (2) geleitet wird, der mit einer Mehrzahl von ther-

moelektrischen Modulen (4) ausgerüstet ist, die gesteuert durch eine Steuereinheit (1) jeweils mit elektrischer Energie versorgt werden, um den den Reaktor durchströmenden Gasstrom abzukühlen, wonach kondensiertes Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Restgasstrom entfernt werden.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung und zur Separation von in Erdgas oder Erdölgas enthaltenem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen. Bei Verwendung von verbesserten Thermoelementen kann das Verfahren auch zur Verflüssigung aller Erdgaskomponenten angewendet werden.

**[0002]** Die Verflüssigung von Naturgas gewinnt an Bedeutung, da der Verbrauch von Erdgas in den Industriestaaten zunimmt und in den aufstrebenden Ländern wie China und Indien der Energiebedarf drastisch steigt und der hohe Erdölpreis die Nachfrage nach dem Alternativprodukt "Erdgas" stark belebt. Optimierungen bei der Erdgasverflüssigung mit thermodynamischen Kreisprozesse wie Joule-Thomson-Verfahren, Linde-Hampson- oder Claude-Prozess habe dazu geführt, dass die Gasverflüssigung und der Transport des verflüssigten Gases gegenüber der Alternative des Transports des Gases durch Pipelines bei kürzeren Längen der Pipelines zu lohnen beginnt. Die Wettbewerbsfähigkeit von verflüssigtem Gas oder LNG (Liquefied Natural Gas) hat sich durch die zunehmende Nachfrage ständig verbessert und eine Kostenreduktion entlang der gesamten LNG-Versorgungskette mit sich gebracht. Die Kosten für diese LNG-Versorgungskette sind in den vergangenen Jahren bereits deutlich zurückgegangen, dennoch muss die Erdgasverflüssigung im Hinblick auf verbesserte ökonomische und ökologische Effizienz weiter optimiert werden, damit der Einsatz von Erdgas eine dauerhafte Alternative zum Erdöl ist. Gerade der Verflüssigungsprozess fordert neue Lösungen mit verbesserten operativen Alternativen heraus. Das trifft besonders dann zu, wenn Erdgas mit hohem Stickstoffgehalten nicht ökonomisch verwertet werden kann, da sich der Transport eines so energiearmen Brennstoffs nicht lohnt und eine Zumischung in vorhandene Erdgastransportsysteme aus Qualitätsgründen verworfen werden muss.

**[0003]** Außerdem gibt es sehr viele Erdgaslagerstätten mit relativ geringen wirtschaftlich förderbaren Reserven, die mit konventionellen Technologien nicht wirtschaftlich erschlossen werden können.

**[0004]** Eine weitere Entwicklung bei der Förderung und dem Transport von kondensatreichen Erdgasen, die sich aus den fallenden Förderdrücken ergeben, ist zunehmend im Blickpunkt der Erdgasproduzenten. Diese Erdgase werden mittels "Low Temperature Separation" Prozessen in geeigneten Anlagen von den höheren Kohlenwasserstoffen befreit, wobei man sich bei der Druckreduzierung den Joule-Thomson-Effekt zunutze macht. Wenn wegen des abnehmenden Förderdrucks die durch die Druckreduzierung erzeugte Kühlleistung nicht mehr ausreichend ist, müssen externe Kühlquellen herangezogen werden.

**[0005]** Im vorrangigen Focus steht allerdings Erdölgas, das bis heute zur Energieversorgung noch wenig genutzt wird, denn noch immer werden ca. 100 Mrd. m<sup>3</sup> Erdölgas im Jahr in die Atmosphäre abgelassen, teilwei-

se sogar unverbrannt. Bisher hat sich kein Verfahren als wirtschaftlich erwiesen, das in die Atmosphäre abgelassene Erdölgas so zu behandeln, dass eine messbare Entlastung der Umwelt eintritt und wirtschaftlich verwertbare Produkte aus dem Erdölgas gewonnen werden können.

Möglichkeiten der Verstromung scheitern meist an der fehlenden Infrastruktur und den fehlenden Verbrauchern. Die Einspeisung von Erdölgas in möglicherweise vorhandene Erdgasleitungen verbietet sich meist durch die unterschiedlichen Qualitätsmerkmale und die Gefahr, die Versorgungssicherheit negativ zu beeinflussen, vor allem dann, wenn mit dem Ausfall von höheren Kohlenwasserstoffen während des Transportes zu rechnen ist. Es bleibt zwar grundsätzlich noch die Möglichkeit, schwere Kohlenwasserstoffe aus dem Erdölgas zu separieren und zu verkaufsfähigen Produkten zu verarbeiten; technisch geeignete Verfahren dafür sind prinzipiell vorhanden, aber nach dem heutigen Stand zu komplex und für den Einsatz in Erdölfeldern wenig geeignet. Erst

operativ einfachere und wirtschaftlichere Verfahren werden praktisch die Möglichkeit eröffnen, Erdölgas wirtschaftlich zu verwerten und die schädlichen Umwelteinflüsse, die sich aus dem Ablassen von Erdölgas in die Atmosphäre ergeben, zu reduzieren.

**[0006]** Thermoelektrische Module, die unter Ausnutzung des Peltier-Effekts elektrische Energie direkt in Temperaturdifferenzen umwandeln, sind als Kühl- oder Wärmequellen für verschiedene Anwendungen bekannt. Aus WO 2004/076947 A1 ist der Vorschlag bekannt, technische Gase, wie zum Beispiel Helium, Stickstoff oder Sauerstoff, nach Vorkühlung mittels Stickstoff, durch den Einsatz von Peltier-Elementen als Wärmepumpen, zu kondensieren. Allerdings werden hier nur vorgegebene kleine Mengen des Gases aus einem Tank der Kühlapparatur zugeführt und das darin erzeugte Kondensat anschließend in einen zweiten Tank überführt.

**[0007]** Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, mit dem sich Erdgas oder Erdölgas zur Erzeugung von wirtschaftlich verwertbaren Komponenten in Form von flüssigem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen verarbeiten lassen.

**[0008]** Zur Lösung dieser Aufgabe dient das Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüche angegeben.

**[0009]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Erdgas oder Erdölgas kontinuierlich durch wenigstens einen Reaktor geleitet, der mit einer Mehrzahl von thermoelektrischen Modulen ausgerüstet ist, die gesteuert durch eine Steuereinheit jeweils mit elektrischer Energie versorgt werden, um den den Reaktor durchströmenden Gasstrom abzukühlen, wonach kondensiertes Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Restgasstrom entfernt werden.

**[0010]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Reaktor in Durchströmungsrichtung in Segmente aufgeteilt, wobei in jedem Segment wenigstens ein separates thermoelektrisches Modul vorhanden ist, das von der

Steuereinheit individuell ansteuerbar ist, um so entlang der aufeinanderfolgenden Segmente ein von der Steuereinheit bestimmtes Kühlprofil in Strömungsrichtung zu erzielen. Vorzugsweise ist jedes Segment wiederum in Umfangsrichtung in mehrere Sektoren unterteilt, wobei in jedem Sektor wenigstens ein thermoelektrisches Modul vorhanden ist.

**[0011]** Vorzugsweise wird für jedes thermoelektrische Modul ein Maß für die Temperatur an seiner wärmeren, von dem Reaktor abgewandten Seite und ein Maß für die Temperatur an seiner dem Reaktor zugewandten, kühleren Seite erfasst und daraus ein Maß für die Temperaturdifferenz über das thermoelektrische Modul bestimmt. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet die Steuereinheit die erfassten Temperaturen und Temperaturdifferenzen für die thermoelektrischen Module, um nach einem vorgegebenen Algorithmus die jedem thermoelektrischen Modul zuzuführende elektrische Leistung zu bestimmen und mittels Zuführung von Kühlmittel für eine vorgegebene Wärmeabfuhr auf der wärmeren Seite jedes thermoelektrischen Moduls zu sorgen, um so dessen Wirkungsgrad zu optimieren. Dies ist möglich, da der Wirkungsgrad (coefficient of performance-COP) unter anderem von der Temperaturdifferenz über das thermoelektrische Modul abhängt.

**[0012]** Zur Einstellung der Wärmeabfuhr können zum Beispiel Kühlmittel mit zwei unterschiedlichen Temperaturen bereitgehalten werden, um durch gesteuerte Mischung der beiden ein Kühlmittel mit gewünschter Temperatur zu erhalten, das dann dem thermoelektrischen Modul zugeführt wird, für das diese Kühlmitteltemperatur gewünscht wird.

**[0013]** Zur Erfassung der Maße für die Temperaturen kann zum Beispiel auf der Innenseite (im Normalbetrieb der kühleren Seite) der thermoelektrischen Module ein Netz von Widerstandsdrähten so angeordnet sein, dass Widerstandsdrähte in Längsrichtung des Reaktors und in dessen Umfangsrichtung so verlaufen, dass an jedem thermoelektrischen Modul ein Überkreuzungspunkt eines in Längsrichtung verlaufenden Drahtes und eines in Umlaufrichtung verlaufenden Drahtes liegt. Eine eben-solche netzartige Anordnung von Widerstandsdrähten ist auf der (im Normalbetrieb wärmeren) Außenseite der thermoelektrischen Module vorgesehen. Durch Auswertung der für alle Widerstandsdrähte gemessenen Widerstände kann für jedes thermoelektrische Modul ein Maß für dessen Temperatur in der Innenseite und an der Außenseite ermittelt werden. Diese Werte können dann in der Steuereinheit zu einer dem Wirkungsgrad der thermoelektrischen Module optimierenden Weise zur Ansteuerung der thermoelektrischen Module verwendet werden.

**[0014]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird das nach Abtrennung von Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen verbleibende Restgas, insbesondere das noch enthaltende heruntergekühlte Methan zur wärmetechnischen Optimierung genutzt, anschließend verbrannt und aus der Verbrennung elektrische Energie ge-

wonnen, die dann in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Betrieb der thermoelektrischen Module verwendet wird. Diese Vorgehensweise ist besonders für entlegene Förderstätten vorteilhaft, da so das verbleibende Restgas in elektrische Energie umgewandelt werden kann, um mit dieser elektrischen Energie Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffe zu verflüssigen, die dann im verflüssigten Zustand in wirtschaftlicher Weise abtransportiert werden können. Gleichzeitig wird das angefallene Restgas optimal verwertet und die nachteilige Beeinflussung der Atmosphäre durch das Restgas minimiert.

**[0015]** Die thermoelektrischen Module werden zur direkten Energieumwandlung als Kühler eingesetzt, allerdings war bislang bei der kommerziellen Nutzung noch von einem relativ geringen Wirkungsgrad auszugehen. Thermoelektrische Elemente werden nach der Leistungszeit ZT charakterisiert, die sich aus dem Seebeck-Koeffizienten S, der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , der Wärmeleitfähigkeit k und der Temperatur in Kelvin ergibt und zwar durch  $ZT = S^2 \sigma T / k$ . In den letzten Jahren hat sich das ZT der meisten Halbleitern minimal von 0,6 nach 1,0 bewegt, da die Wechselwirkung der eingehenden physikalischen Eigenschaften untereinander eine Optimierung erschwert. Ein Weg die Leistungszahl zu erhöhen wird durch die Verwendung von Halbleitern von hohem Atomgewicht und die Entwicklung von nanostrukturierten Materialien erreicht. Zum Beispiel wurden in den letzten Jahren nanostrukturierte Dünnschicht-Supergitter aus  $Bi_2Te_3$  und  $Sb_2Te_3$  erzeugt, die ein ZT von ungefähr 2,4 bei Raumtemperatur hatten.

**[0016]** Im vorliegenden Zusammenhang wird aber nicht auf die Verbesserung der Leistungszahl ZT der thermoelektrischen Materialien selbst abgezielt, sondern in einer bevorzugten Ausführungsform eher darauf abgestellt, einen weiteren Leistungsindikator, nämlich den Wirkungsgrad (coefficient of performance - COP) zu optimieren, der das Verhältnis der erzeugten Kühlleistung zu der eingespeisten elektrischen Leistung wiedergibt. Der Wirkungsgrad hängt sowohl von der Leistungszahl ZT des thermoelektrischen Moduls als auch von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  über das Modul ab.

**[0017]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Figuren näher erläutert, in denen:

**Fig. 1** Eine schematische Darstellung eines Reaktors zur Ab- kühlung und Verflüssigung von Komponenten aus Erdgas und Erdölgas zeigt;

**Fig. 2** ein Blockdiagramm der Funktionskomponenten einer Vorrichtung zur mess- und steuerungstechnisch optimierten Durchführung des Verfahrens zeigt, und

**Fig. 3** den Wirkungsgrad COP als Funktion der Temperatur an der gekühlten Seite des thermoelektrischen Moduls bei fester Temperatur an der warmen Außenseite zeigt.

**[0018]** In Fig. 1 ist schematisch ein Reaktor 2 gezeigt, der in Längsrichtung, hier in vertikaler Richtung, von Erdgas oder Erdölgas durchströmt wird, wobei das Gas oben eintritt und unten ein Gemisch aus verflüssigtem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen und gasförmigem Restgas austritt, wobei die flüssigen Komponenten aus dem Restgasstrom abgetrennt und zur weiteren Verwertung gelagert werden.

**[0019]** Der in Fig. 1 zylindrisch dargestellte Reaktor 2 ist tatsächlich vorzugsweise ein länglicher, im Querschnitt vieleckiger Körper, zum Beispiel im Querschnitt ein Oktaeder. Eine solche Gestaltung mit vieleckigem Querschnitt hat den Vorteil, dass verteilt über den Umfang jeweils ein thermoelektrisches Modul an ein im Wesentlichen ebenes Stück der Außenfläche des Reaktors angekoppelt werden kann, zum Beispiel würden sich im Fall eines oktaedrischen Querschnitts des Reaktors acht thermoelektrische Elemente 4 über den Umfang des Reaktors verteilen. Die Ankopplung der thermoelektrischen Module 4 ist möglichst vollflächig und mit minimalen Wärmeleitungsverlusten ausgeführt.

**[0020]** Neben der Unterteilung der thermoelektrischen Elemente in mehrere Einheiten entlang des Umfangs um den Reaktor 2 sind die thermoelektrischen Module auch segmentweise in unabhängige Segmente entlang der Durchströmungsrichtung des Reaktors 2 unterteilt, zum Beispiel in sechs Segmente in dem Ausführungsbeispiel von Fig. 1. Die Aufteilung in Segmente in Längsrichtung des Reaktors ermöglicht es, ein durch die Steuereinrichtung vorzugebendes Temperaturprofil entlang der Durchströmungsrichtung durch den Reaktor durch individuelle Steuerung der thermoelektrischen Module 4 in den einzelnen Segmenten einzustellen. Dazu wird jedes thermoelektrische Modul 4, von denen es in jedem Segment zum Beispiel acht um den Umfang verteilt ergibt, individuell mit elektrischer Energie versorgt, um die Kühlleistung individuell einzustellen. Ferner wird jedes thermoelektrische Modul 4 an seiner warmen, vom Reaktor 2 abgewandten Seite mit Kühlmittel versorgt, um die durch das thermoelektrische Modul gepumpte Wärme abzuführen.

**[0021]** Um für eine optimale Steuerung des Reaktors und des Kühlvorgangs sorgen zu können, sind die thermoelektrischen Module an ihrer inneren, dem Reaktor zugewandten Seite und an ihrer äußeren, vom Reaktor abgewandten Seite mit Einrichtungen zum Erfassen eines Maßes für die Temperatur versehen. Dadurch lassen sich die Temperaturen und Temperaturdifferenzen erfassen und eine entsprechende Steuerung und Versorgung der einzelnen thermoelektrischen Module mit elektrischer Energie durch die Steuereinheit sicherstellen. Die Temperaturmessung und die Messung der Temperaturdifferenzen dient ferner dazu, auch die Kühlung durch zugeführtes Kühlmittel an der warmen Außenseite der thermoelektrischen Module zu steuern. Dazu kann es vorgesehen sein, dass die Steuereinheit den Kühlmitteleinfluss zu jedem thermoelektrischen Modul individuell steuert, um so die über das thermoelektrische Modul

herrschende Temperaturdifferenz einzustellen. Zur Steuerung können zum Beispiel auch zwei Kühlmittelreservoirs bereitgestellt werden, die auf verschiedenen Temperaturen liegen, wobei dann die Steuereinheit dazu vorbereitet ist, Kühlmittel aus dem ersten und dem zweiten Reservoir mit einem Verhältnis zu mischen, das die gewünschte Temperatur für ein individuelles thermoelektrisches Modul ergibt und das so hergestellte Kühlmittelgemisch diesem thermoelektrischen Element zuzuführen, um eine gewünschte Temperaturdifferenz über das thermoelektrische Modul zu erhalten.

**[0022]** Die individuelle Einstellung der zugeführten elektrischen Energie und der durch Kühlmittelzufuhr zur Außenseite der thermoelektrischen Module abgeführten Wärme zur Einstellung der Temperaturdifferenz sind wichtig, um den Prozess der Verflüssigung von Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen energetisch zu optimieren. Wie Fig. 3 zeigt, hängt der Wirkungsgrad COP bei gegebener Außentemperatur stark von der Temperatur an der kühlen Seite des thermoelektrischen Elements sowie von der Leistungszahl ZT ab. Nach der vorliegenden Erfindung kann die Steuereinheit mit Algorithmen versehen sein, die die Versorgung jedes thermoelektrischen Modul mit elektrischer Energie und mit Kühlmittel zur Abfuhr von Wärme an der warmen Seite so regelt, dass die Gesamtbilanz des Prozesses optimiert wird.

**[0023]** Fig. 2 zeigt eine Blockdarstellung der wesentlichen Funktionskomponenten einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Steuereinheit 1 ist hier mit zwei Komponenten dargestellt, nämlich einem programmierbaren Prozessor, der auf Steuerschaltungen einwirkt, um die einzelnen thermoelektrischen Module 4 individuell mit elektrischer Energie zu versorgen. An dem Reaktor 2 wird an den Innenseiten und Außenseiten der thermoelektrischen Elemente durch ein Netz von Widerstandsdrähten, das schematisch als Sensornetz 6 angedeutet ist, Signale an die Steuereinheit (1) geleitet. Aus den Widerständen der einzelnen Widerstandsdrähte können ortsabhängige Werte (mit einer etwa den Drahtabständen im Gitter entsprechenden Auflösung) für die Temperatur an der Innenseite und an der Außenseite der thermoelektrischen Module erhalten werden. Die Anordnung der Widerstandsdrähte ist dabei so, dass jedem thermoelektrischen Modul 4 auf seiner Innenseite und auf seiner Außenseite jeweils ein Überkreuzungspunkt eines in Längsrichtung des Reaktors verlaufenden Widerstandsdrähts und eines in Umfangsrichtung verlaufenden Widerstandsdrähts zugeordnet ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verflüssigung und zur Separation von in Erdgas oder Erdölgas enthaltenem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erdgas oder Erdölgas kon-

- tinuierlich durch wenigstens einen Reaktor (2) geleitet wird, der mit einer Mehrzahl von thermoelektrischen Modulen (4) ausgerüstet ist, die gesteuert durch eine Steuereinheit (1) jeweils mit elektrischer Energie versorgt werden, um den Reaktor durchströmenden Gasstrom abzukühlen, wonach kondensiertes Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Restgasstrom entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermoelektrischen Module (4) entlang der Durchströmungsrichtung des Reaktors den Reaktor in Segmente aufteilen, wobei die thermoelektrischen Module (4) in den Segmenten von der Steuereinheit (1) zur Lieferung eines von der Steuereinheit bestimmten Kühlprofils entlang der Segmente in Durchströmungsrichtung angesteuert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** jedes Segment entlang der Länge des Reaktors (2) in Durchströmungsrichtung in Umfangsrichtung in eine Mehrzahl von Sektoren unterteilt ist, denen jeweils wenigstens ein thermoelektrisches Modul (4) zugeordnet ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** für jedes thermoelektrische Modul (4) ein Maß für die Temperatur an seiner wärmeren, von dem Reaktor abgewandten Seite und ein Maß für die Temperatur an seiner dem Reaktor zugewandten, kälteren Seite erfasst und daraus ein Maß wie Temperaturdifferenz über das thermoelektrische Modul bestimmt wird.
5. Verfahrens nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Steuereinheit (1) nach Maßgabe der erfassten Temperaturen und Temperaturdifferenzen über die thermoelektrischen Module (4) nach einem vorgegebenen Algorithmus jedes thermoelektrische Modul (4) mit einer ermittelten elektrischen Leistung versorgt und der wärmeren Seite jedes thermoelektrischen Moduls (4) jeweils individuell Kühlmittel zur Wärmeabfuhr mit einer individuell ermittelten Kühlleistung zuführt, um den Wirkungsgrad jedes thermoelektrischen Moduls (4) zu optimieren.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Kühlmedien mit zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus bereitgestellt werden und die Steuereinheit die beiden Kühlmedien in einem Verhältnis mischt, das eine gewünschte Kühlmitteltemperatur ergibt, und dieses Kühlmittel mit der gewünschten Kühlmitteltemperatur dem jeweiligen thermoelektrischen Modul zuführt, das mit der gewünschten Kühlmitteltemperatur versorgt werden soll.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vor der Kühlung durch die thermoelektrischen Module (4) bei vorhandenem höheren Druckniveau des Gasstroms der Joule-Thomson-Effekt oder der Ranque-Hilsch-Effekt zur Erzielung einer Vorkühlung verwendet wird und der vorgekühlte Gasstrom durch die thermoelektrischen Module weiter abgekühlt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Widerstandsdrähte in Umfangsrichtung des Reaktors in jedem Segment und in Längsrichtung des Reaktors in jedem Sektor an der inneren, dem Reaktor zugewandten der thermoelektrischen Module und an der äußeren, dem Reaktor abgewandten Seite der thermoelektrischen Module geführt sind, so dass sich bei jedem thermoelektrischen Modul an der Innenseite und an der Außenseite ein Kreuzungspunkt eines in Umfangsrichtung verlaufenden und eines in Längsrichtung verlaufenden Widerstandsrahtes ergibt und das die Steuereinheit die Widerstandsmessungen in jedem Widerstandsraht auswertet, um für jedes thermoelektrische Modul ein Maß für die Temperatur an der Innenseite und an der Außenseite zu bestimmen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Restgas enthaltende Kühlpotential für den Prozess genutzt und enthaltene Kohlenwasserstoffe dazu verwendet werden, um durch deren Verbrennung elektrische Energie zu erzeugen, wobei die so erzeugte elektrische Energie zur Versorgung der thermoelektrischen Module verwendet wird.
10. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** einen Reaktor (2), **durch** den Erdgas oder Erdölgas kontinuierlich hindurchleitbar ist, eine Mehrzahl von thermoelektrischen Modulen (4) ausgerüstet ist, die an den Reaktor zu dessen Kühlung angekoppelt sind, eine Steuereinheit (1), die dazu vorbereitet ist, die thermoelektrischen Module (4) nach einem vorgegebenen Algorithmus in Abhängigkeit von die Temperatur der thermoelektrischen Module repräsentierenden Signalen diese mit elektrischer Energie zu versorgen, um den Reaktor durchströmenden Gasstrom abzukühlen, Einrichtungen zum Abführen von kondensiertem Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffen aus dem Restgasstrom.

**Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.**

1. Verfahren zur Verflüssigung und zur Separation von in Erdgas oder Erdölgas enthaltenem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erdgas oder Erdölgas kontinuierlich durch wenigstens einen Reaktor (2) geleitet wird, der mit einer Mehrzahl von thermoelektrischen Modulen (4) ausgerüstet ist, die gesteuert durch eine Steuereinheit (1) jeweils mit elektrischer Energie versorgt werden, um den den Reaktor durchströmenden Gasstrom abzukühlen, wonach kondensiertes Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Restgasstrom entfernt werden, dass die thermoelektrischen Module (4) entlang der Durchströmungsrichtung des Reaktors den Reaktor in Segmente aufteilen, wobei die thermoelektrischen Module (4) in den Segmenten von der Steuereinheit (1) zur Lieferung eines von der Steuereinheit bestimmten Kühlprofils entlang der Segmente in Durchströmungsrichtung angesteuert werden, dass jedes Segment entlang der Länge des Reaktors (2) in Durchströmungsrichtung in Umfangsrichtung in eine Mehrzahl von Sektoren unterteilt ist, denen jeweils wenigstens ein thermoelektrisches Modul (4) zugeordnet ist, und dass für jedes thermoelektrische Modul (4) ein Maß für die Temperatur an seiner wärmeren, von dem Reaktor abgewandten Seite und ein Maß für die Temperatur an seiner dem Reaktor zugewandten, kühleren Seite erfasst und daraus ein Maß wie Temperaturdifferenz über das thermoelektrische Modul bestimmt wird, und dass die Steuereinheit (1) nach Maßgabe der erfassten Temperaturen und Temperaturdifferenzen über die thermoelektrischen Module (4) nach einem vorgegebenen Algorithmus jedes thermoelektrische Modul (4) mit einer ermittelten elektrischen Leistung versorgt und der wärmeren Seite jedes thermoelektrischen Moduls (4) jeweils individuell Kühlmittel zur Wärmeabfuhr mit einer individuell ermittelten Kühlleistung zuführt, um den Wirkungsgrad jedes thermoelektrischen Moduls (4) zu optimieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Kühlmedien mit zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus bereitgestellt werden und die Steuereinheit die beiden Kühlmedien in einem Verhältnis mischt, das eine gewünschte Kühlmitteltemperatur ergibt, und dieses Kühlmittel mit der gewünschten Kühlmitteltemperatur dem jeweiligen thermoelektrischen Modul zuführt, das mit der gewünschten Kühlmitteltemperatur versorgt werden soll.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vor der Kühlung durch die thermoelektrischen Module

(4) bei vorhandenem höheren Druckniveau des Gasstroms der Joule-Thomson-Effekt oder der Ranque-Hilsch-Effekt zur Erzielung einer Vorkühlung verwendet wird und der vorgekühlte Gasstrom durch die thermoelektrischen Module weiter abgekühlt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergesehenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Widerstandsdrähte in Umfangsrichtung des Reaktors in jedem Segment und in Längsrichtung des Reaktors in jedem Sektor an der inneren, dem Reaktor zugewandten der thermoelektrischen Module und an der äußeren, dem Reaktor abgewandten Seite der thermoelektrischen Module geführt sind, so dass sich bei jedem thermoelektrischen Modul an der Innenseite und an der Außenseite ein Kreuzungspunkt eines in Umfangsrichtung verlaufenden und eines in Längsrichtung verlaufenden Widerstandsdrähtes ergibt und das die Steuereinheit die Widerstandsmessungen in jedem Widerstandsdräht auswertet, um für jedes thermoelektrische Modul ein Maß für die Temperatur an der Innenseite und an der Außenseite zu bestimmen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Restgas enthaltende Kühlpotential für den Prozess genutzt und enthaltene Kohlenwasserstoffe dazu verwendet werden, um durch deren Verbrennung elektrische Energie zu erzeugen, wobei die so erzeugte elektrische Energie zur Versorgung der thermoelektrischen Module verwendet wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** einen Reaktor (2), **durch** den Erdgas oder Erdölgas kontinuierlich hindurchleitbar ist, eine Mehrzahl von thermoelektrischen Modulen (4) ausgerüstet ist, die an den Reaktor zu dessen Kühlung angekoppelt sind, eine Steuereinheit (1), die dazu vorbereitet ist, die thermoelektrischen Module (4) nach einem vorgegebenen Algorithmus in Abhängigkeit von die Temperatur der thermoelektrischen Module repräsentierenden Signalen diese mit elektrischer Energie zu versorgen, um den den Reaktor durchströmenden Gasstrom abzukühlen, Einrichtungen zum Abführen von kondensiertem Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffen aus dem Restgasstrom, wobei die thermoelektrischen Module (4) entlang der Durchströmungsrichtung des Reaktors den Reaktor in Segmente aufteilen, wobei die Steuereinheit dazu vorbereitet ist, die thermoelektrischen Module (4) in den Segmenten von der zur Lieferung eines von der Steuereinheit bestimmten Kühlprofils entlang der Segmente in Durchströmungsrichtung anzusteuern,

wobei jedes Segment in Umfangsrichtung in eine Mehrzahl von Sektoren unterteilt ist, denen jeweils wenigstens ein thermoelektrisches Modul (4) zugeordnet ist, und wobei für jedes thermoelektrische Modul (4) ein Maß für die Temperatur an seiner wärmeren, von dem Reaktor abgewandten Seite und ein Maß für die Temperatur an seiner dem Reaktor zugewandten, kühleren Seite erfasst und daraus ein Maß wie Temperaturdifferenz über das thermoelektrische Modul bestimmt wird, und dass die Steuer- 5  
einheit (1) dazu vorbereitet ist, nach Maßgabe der erfassten Temperaturen und Temperaturdifferen- 10  
zen über die thermoelektrischen Module (4) nach einem vorgegebenen Algorithmus jedes thermo- 15  
elektrische Modul (4) mit einer ermittelten elektri-  
schen Leistung zu versorgen und der wärmeren Sei-  
te jedes thermoelektrischen Moduls (4) jeweils indi-  
viduell Kühlmittel zur Wärmeabfuhr mit einer indi-  
viduell ermittelten Kühlleistung zuzuführen, um den 20  
Wirkungsgrad jedes thermoelektrischen Moduls (4)  
zu optimieren.

25

30

35

40

45

50

55

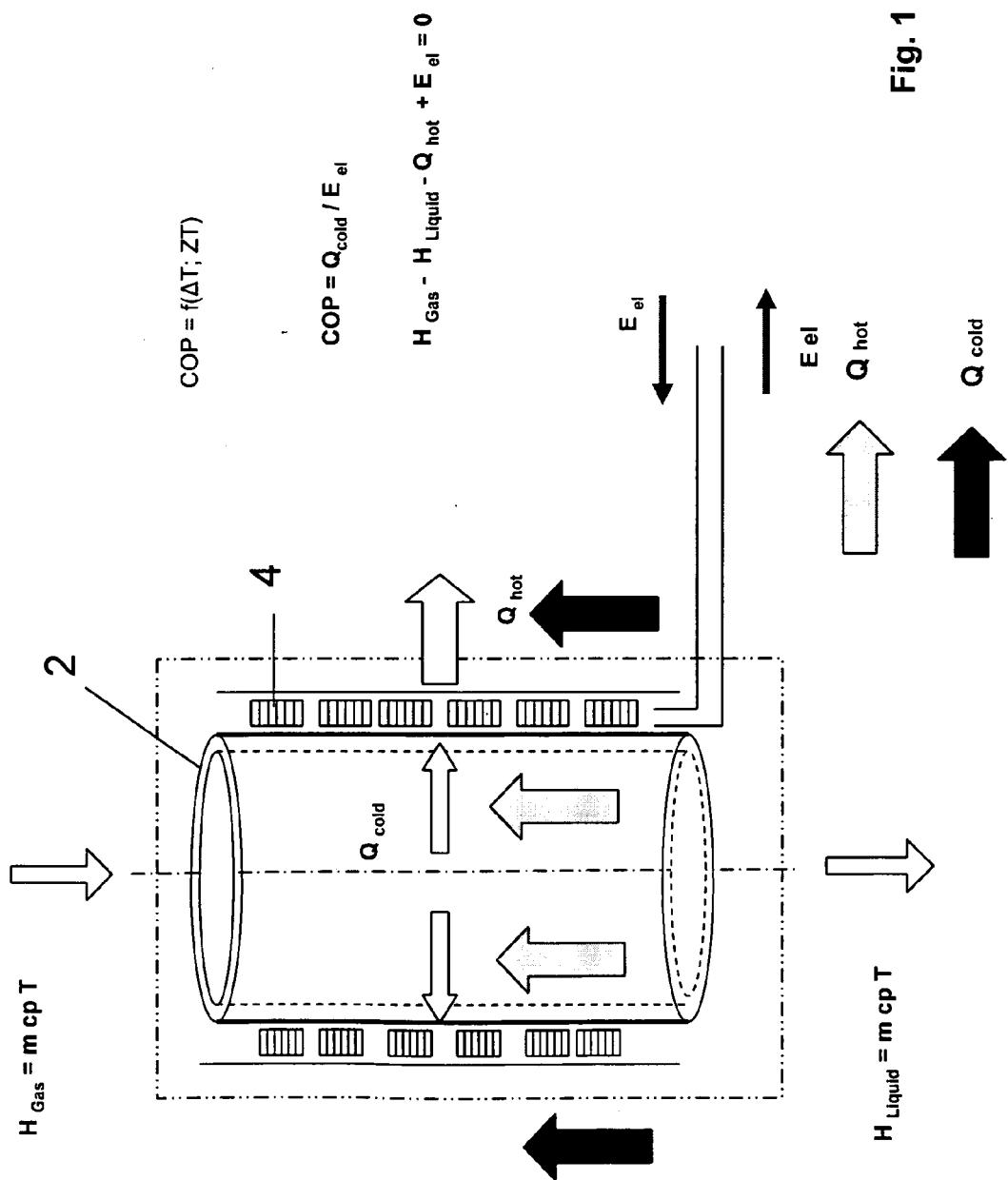


Fig. 1

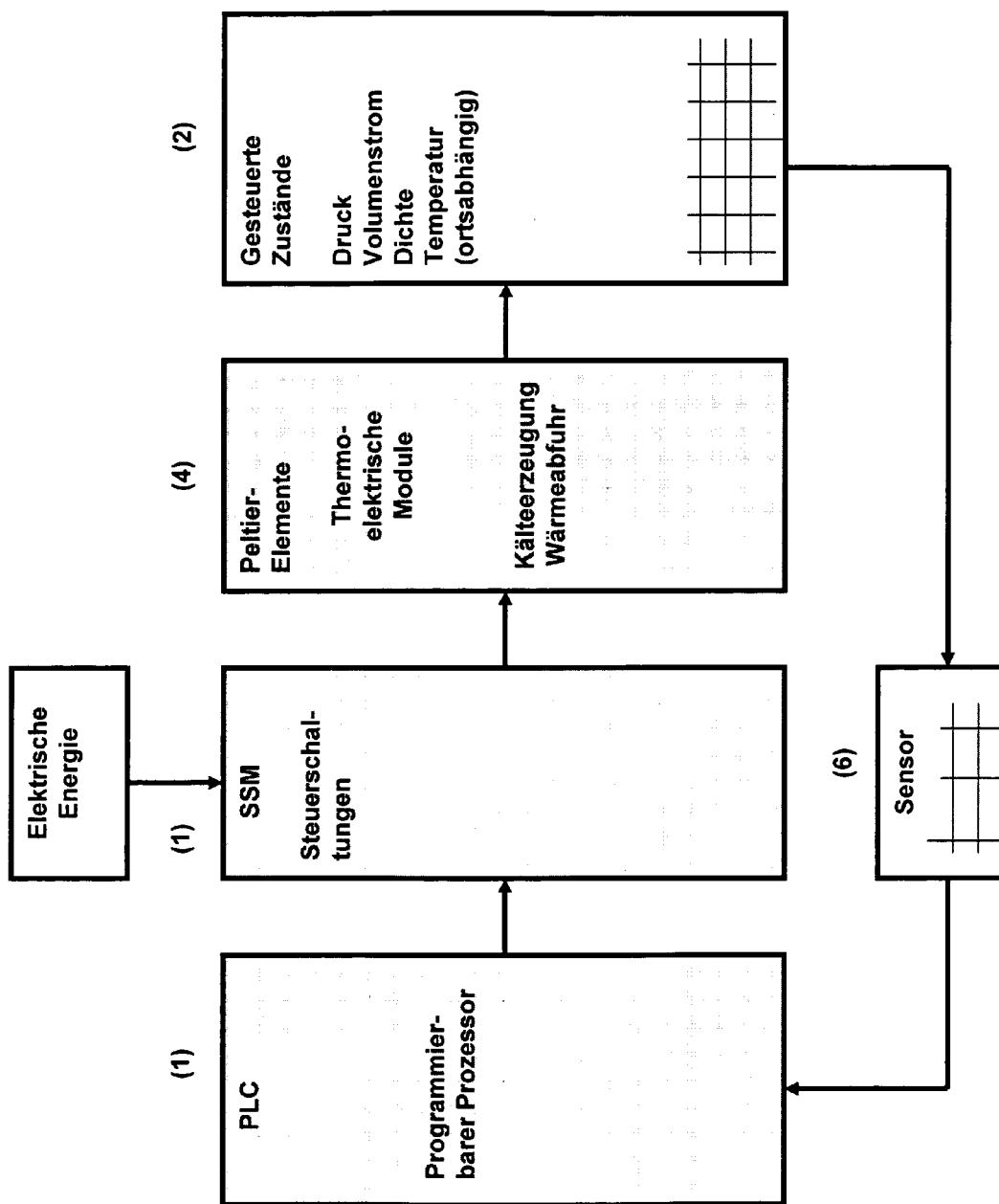
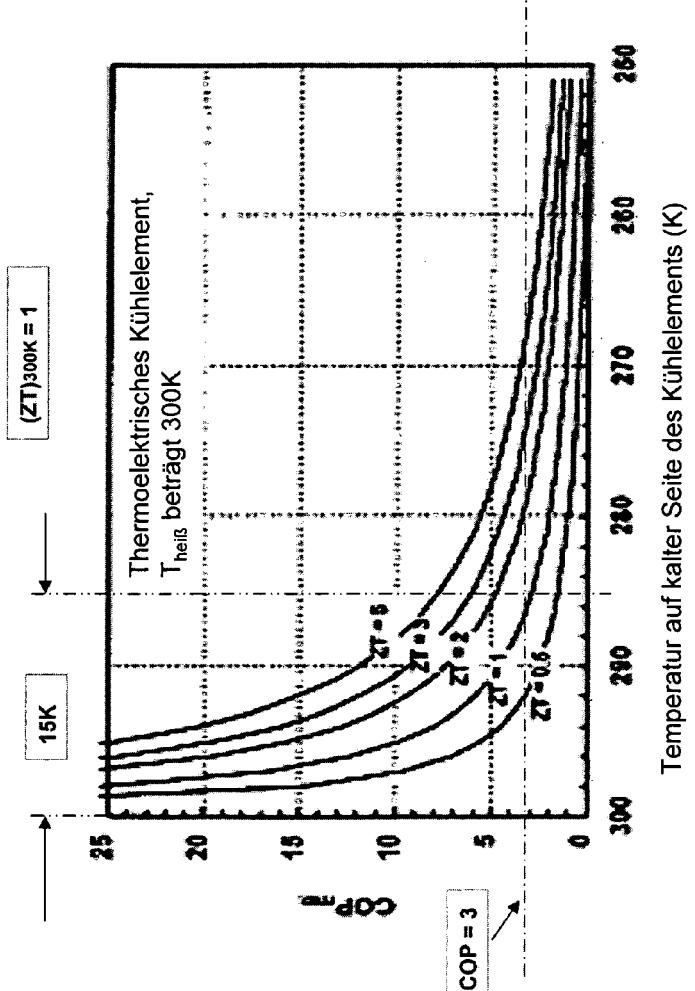


Fig. 2

Physikalische Einschränkungen:  
 • COP ist abhängig von  $ZT$  und dem  $\Delta T = T_{\text{heiß}} - T_{\text{kalt}}$   
 • Bei einem COP von 3 darf die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  max. 15 K betragen



Temperatur auf kalter Seite des Kühelements (K)

Fig. 3



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 09 00 7779

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2006/016215 A1 (TONKOVICH ANNA L [US] ET AL TONKOVICH ANNA LEE [US] ET AL) 26. Januar 2006 (2006-01-26) * Absätze [0092], [0113]; Abbildung 19 * -----	1-3,7-10	INV. F25J3/02 F25B21/02 F25J3/06
Y	US 2007/130991 A1 (SHIPCHANDLER ARIF [US] ET AL) 14. Juni 2007 (2007-06-14) * Absätze [0006], [0008], [0012], [0013], [0017], [0021], [0023], [0025]; Abbildung *	4-6 1-10	
Y	EP 2 026 023 A1 (LINDE AG [DE]) 18. Februar 2009 (2009-02-18) * Absätze [0008], [0012], [0018], [0026], [0030], [0033] - [0040] * -----	1-10	
Y,D	WO 2004/076947 A1 (RUSSMANN FRANK [DE]) 10. September 2004 (2004-09-10) * Seite 4, Zeilen 21-32; Abbildung * -----	1-3,10	
Y	US 2004/154312 A1 (ABRAS ALEXEI D [US]) 12. August 2004 (2004-08-12) * Absatz [0047] - Absatz [0048]; Abbildungen 8,9 *	2-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	US 2007/033951 A1 (GOENKA LAKHI N [US] ET AL) 15. Februar 2007 (2007-02-15) * Absatz [0036] - Absatz [0038]; Abbildung 3 * -----	6	F25J F25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
3	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 7. April 2010	Prüfer Göritz, Dirk
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 00 7779

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-04-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006016215	A1	26-01-2006	CN US	101035601 A 2010071410 A1		12-09-2007 25-03-2010
US 2007130991	A1	14-06-2007	AU CA CN EA EP US WO	2006325319 A1 2640873 A1 101356412 A 200870047 A1 1960725 A2 2009095020 A1 2007070198 A2		21-06-2007 21-06-2007 28-01-2009 30-12-2008 27-08-2008 16-04-2009 21-06-2007
EP 2026023	A1	18-02-2009	DE	102007038709 A1		19-02-2009
WO 2004076947	A1	10-09-2004	DE	10309134 A1		16-09-2004
US 2004154312	A1	12-08-2004	US WO	2004221585 A1 2004088231 A2		11-11-2004 14-10-2004
US 2007033951	A1	15-02-2007		KEINE		

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 2004076947 A1 [0006]