

(19)



(11)

EP 2 270 408 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.09.2016 Patentblatt 2016/39

(51) Int Cl.:
F25J 3/02 (2006.01) **F25B 21/02** (2006.01)
F25J 3/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09007779.3**

(22) Anmeldetag: **12.06.2009**

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

Method for liquefying and separation of propane, butane and higher hydrocarbons contained in natural gas or natural oil gas

Procédé de liquéfaction et de séparation de propane, butane et d'hydrocarbures à teneur plus élevée contenues dans du gaz naturel ou du gaz pétrolier

(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**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.01.2011 Patentblatt 2011/01

(73) Patentinhaber: **IMPac Offshore Engineering
GmbH
20354 Hamburg (DE)**

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

(74) Vertreter: **Uexküll & Stolberg
Partnerschaft von
Patent- und Rechtsanwälten mbB
Beselerstraße 4
22607 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A1- 2 026 023 WO-A1-2004/076947
US-A1- 2004 154 312 US-A1- 2006 016 215
US-A1- 2007 033 951 US-A1- 2007 130 991**

EP 2 270 408 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 haben dazu geführt, dass sie 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 Stickstoffgehalt 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. m³ 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] Ein Verfahren bzw. System gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 bzw. Anspruch 6 ist aus US 2006/0016215 bekannt.

[0008] 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.

[0009] Zur Lösung dieser Aufgabe dient das Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0010] 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.

[0011] 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 ebensolche 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.

[0012] 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 gewonnen, 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.

[0013] 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 σ , 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.

[0014] 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 Kühleistung zu der eingespeisten elektrischen Leistung wiedergibt. Der Wirkungsgrad hängt sowohl von der Leistungszahl ZT des thermoelektrischen Moduls als auch von der Temperaturdifferenz ΔT über das Modul ab.

[0015] Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Figuren näher erläutert, in denen:

10 Fig. 1 Eine schematische Darstellung eines Reaktors zur Abkühlung und Verflüssigung von Komponenten aus Erdgas und Erdölgas zeigt;

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

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

25 **[0016]** 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.

30 **[0017]** 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.

35 **[0018]** 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 vorgegebendes 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.

[0019] 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 ist es vorgesehen, dass die Steuereinheit den Kühlmittelfluss 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.

[0020] 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.

[0021] 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 Innen-

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 Widerstandsdrahts und eines in Umfangsrichtung verlaufenden Widerstandsdrahts zugeordnet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verflüssigung und zur Separation von in Erdgas oder Erdölgas enthaltenem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen, wobei das Erdgas oder Erdölgas kontinuierlich durch wenigstens einen Reaktor (2) geleitet wird, der den Reaktor durchströmende Gasstrom abgekühlt wird, wonach kondensiertes Propan, Butan und höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Restgasstrom entfernt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reaktor (2) mit einer Mehrzahl von thermoelektrischen Modulen (4) ausgerüstet ist, die gesteuert durch die Steuereinheit (1) jeweils mit elektrischer Energie versorgt 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 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 thermoelektri-

schen 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. 5
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-Hiltsch-Effekt zur Erzielung einer Vorkühlung verwendet wird und der vorgekühlte Gasstrom durch die thermoelektrischen Module weiter abgekühlt wird. 10
4. 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 Seite 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 Widerstandsdrahtes ergibt, und dass die Steuereinheit die Widerstandsmessungen in jedem Widerstandsdraht auswertet, um für jedes thermoelektrische Modul ein Maß für die Temperatur an der Innenseite und an der Außenseite zu bestimmen. 15 20 25 30 35
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Restgas 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. 40 45
6. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, beinhaltend einen Reaktor (2), durch den Erdgas oder Erdölgas kontinuierlich hindurchleitbar ist, Einrichtungen zum Abführen von kondensiertem Propan, Butan und höheren Kohlenwasserstoffen aus dem Restgasstrom, **gekennzeichnet durch** eine Mehrzahl von thermoelektrischen Modulen (4), 50 55

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 der Temperatur der thermoelektrischen Module repräsentierenden Signalen diese mit elektrischer Energie zu versorgen, um den den Reaktor durchströmenden Gasstrom abzukühlen,
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 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 wobei die Steuereinheit (1) dazu vorbereitet ist, 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 zu versorgen und der wärmeren Seite jedes thermoelektrischen Moduls (4) jeweils individuell Kühlmittel zur Wärmeabfuhr mit einer individuell ermittelten Kühlleistung zuzuführen, um den Wirkungsgrad jedes thermoelektrischen Moduls (4) zu optimieren.

Claims

1. Method for liquefaction and separation of propane, butane and higher hydrocarbons contained in natural gas or petroleum gas, wherein the natural gas or the petroleum gas is continuously passed through at least one reactor (2), the gas flow flowing through the reactor is cooled down, whereafter condensed propane, butane and higher hydrocarbons are removed from the residual gas flow, **characterized in that** the reactor (2) is equipped with a plurality of thermoelectric modules (4) which are, under control of a control unit (1), provided with electrical energy, **in that** the thermoelectric modules (4) subdivide the reactor along the flow direction of the reactor into segments, wherein the thermoelectric modules (4) in the segments are controlled by the control unit to provide a cooling profile along the segments in flow direction as determined by the control unit, **in that** each segment along the length of the reactor (2) is 50 55

- subdivided in circumferential direction into a plurality of sectors, each sector being associated with at least one thermoelectric module (4), and **in that** for each thermoelectric module (4) a measure of the temperature on the warmer side facing away from the reactor and a measure of the temperature on the cooler side facing the reactor is determined and that therefrom a measure of the temperature difference over the thermoelectric module is determined, and **in that** the control unit (1), based on the determined temperatures and temperature differences over the thermoelectrical modules (4) using a predetermined algorithm, provides each thermoelectrical module (4) with a derived electrical power, and supplies the warmer side of each thermoelectrical module (4) individually with cooling agent to remove heat using an individually determined cooling power in order to optimize the coefficient of performance of each thermoelectric module (4).
2. Method according to claim 1, **characterized in that** cooling media with two different temperature levels are provided and that the control unit blends the cooling media in a proportion that results in a desired cooling agent temperature, and that this cooling agent with the desired cooling agent temperature is delivered to the respective thermoelectric module which is to be provided with the desired cooling agent temperature.
 3. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that** before the cooling by the thermoelectric modules (4) at a present higher pressure level of the gas flow the Joule-Thomson effect or the Ranque-Hilsch effect is utilized to achieve a pre-cooling, and that the precooled gas flow is further cooled down by the thermoelectric modules.
 4. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that** resistance wires are disposed to extend in circumferential direction of the reactor in each segment, and in longitudinal direction of the reactor in each sector along the inner side of the thermoelectric module facing the reactor and on the outer side of the thermoelectrical module facing away from the reactor, such that at each thermoelectrical module on the inner side and on the outer side an intersection point of a circumferentially extending resistance wire and of a longitudinal the extending resistance wire is formed, and **in that** the control unit analyses the resistance measurement in each resistance wire in order to determine for each thermoelectrical module measures of the temperature at the inner side and at the outer side.
 5. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the cooling potential contained in the residual gas is utilized for the process

and that contained hydrocarbons are utilized to generate energy by combustion, wherein the electrical energy generated in this manner is utilized for supplying the thermoelectrical modules.

6. Apparatus for carrying out a method according to claim 1 comprising
 - a reactor (2) through which natural gas or petroleum gas can be passed continuously;
 - appliances for removing condensed propane, butane and higher hydrocarbons from the residual gas flow, **characterized by**
 - a plurality of thermoelectric modules (4) which are coupled to the reactor for cooling it;
 - a control unit (1) which is arranged to provide the thermoelectrical modules (4) with electrical energy according to a predetermined algorithm in dependence on signals representing the temperature of the thermoelectric modules, in order to cool the gas flow flowing through the reactor;
 - wherein the thermoelectric modules (4) along the flow direction of the reactor subdivide the reactor into segments, wherein the control unit is arranged to control the thermoelectric modules (4) in the segments to provide a cooling profile along the segments in flow direction as determined by the control unit, wherein each segment is subdivided in circumferential direction into a plurality of sectors, each of which being associated with at least one thermoelectric module (4), and wherein for each thermoelectric module (4) a measure of the temperature at its warmer side facing away from the reactor and a measure of the temperature on its cooler side facing the reactor is determined and based thereon a measure of the temperature difference over the thermoelectric module is determined, and wherein the control unit (1) is arranged, based on the determined temperatures and temperature differences over the thermoelectric modules (4) using a predetermined algorithm, to supply each thermoelectric module (4) with a determined electrical power, and to supply the warmer side of each thermoelectric module (4) individually in each case with cooling agent for heat removal with an individually determined cooling power, in order to optimize the coefficient of performance of each thermoelectric module (4).

Revendications

1. Procédé de liquéfaction et de séparation de propane, de butane et d'hydrocarbures supérieurs contenus dans du gaz naturel ou du gaz de pétrole, dans lequel le gaz naturel ou le gaz de pétrole est acheminé de façon continue à travers au moins un réacteur (2), l'écoulement de gaz circulant à travers le réacteur est refroidi, puis le propane, le butane et les hydrocarbures supérieurs condensés sont retirés de

- l'écoulement de gaz résiduel, **caractérisé en ce que** le réacteur (2) est équipé d'une pluralité de modules thermoélectriques (4) qui sont, sous le contrôle d'une unité de commande (1), alimentés avec de l'énergie électrique, **en ce que** les modules thermoélectriques (4) subdivisent le réacteur le long de la direction d'écoulement du réacteur en segments, les modules thermoélectriques (4) dans les segments étant contrôlés par l'unité de commande pour appliquer un profil de refroidissement le long des segments dans la direction d'écoulement tel que déterminé par l'unité de commande, **en ce que** chaque segment sur la longueur du réacteur (2) est subdivisé dans la direction circonférentielle en une pluralité de secteurs, chaque secteur étant associé à au moins un module thermoélectrique (4), et **en ce que** pour chaque module thermoélectrique (4) une mesure de la température sur le côté plus chaud tournant le dos au réacteur et une mesure de la température sur le côté plus froid faisant face au réacteur sont déterminées et **en ce que**, à partir de celles-ci, une mesure de la différence de température sur le module thermoélectrique est déterminée, et **en ce que** l'unité de commande (1), sur la base des températures et différences de température déterminées sur les modules thermoélectriques (4), en utilisant un algorithme prédéterminé, alimente chaque module thermoélectrique (4) avec une énergie électrique dérivée, et alimente le côté plus chaud de chaque module thermoélectrique (4) individuellement avec un agent réfrigérant pour évacuer la chaleur en utilisant un pouvoir réfrigérant déterminé individuellement afin d'optimiser le coefficient de performance de chaque module thermoélectrique (4).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** des milieux réfrigérants avec deux niveaux de température différents sont prévus et **en ce que** l'unité de commande mélange les milieux réfrigérants dans une proportion qui aboutit à une température d'agent réfrigérant souhaitée, et **en ce que** cet agent réfrigérant avec la température d'agent réfrigérant souhaitée est distribué au module thermoélectrique respectif qui doit être alimenté avec la température d'agent réfrigérant souhaitée.
 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, avant le refroidissement par les modules thermoélectriques (4) à un niveau de pression en cours supérieur de l'écoulement de gaz, l'effet Joule-Thomson ou l'effet Ranque-Hilsch est utilisé pour réaliser un prérefroidissement, et **en ce que** l'écoulement de gaz prérefroidi est encore refroidi par les modules thermoélectriques.
 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** des fils de résistance sont disposés pour s'étendre dans la direction circonférentielle du réacteur dans chaque segment, et dans la direction longitudinale du réacteur dans chaque segment le long du côté intérieur du module thermoélectrique faisant face au réacteur et sur le côté extérieur du module thermoélectrique tournant le dos au réacteur, de telle sorte qu'au niveau de chaque module thermoélectrique sur le côté intérieur et sur le côté extérieur un point d'intersection d'un fil de résistance s'étendant circonférentiellement et d'un fil de résistance s'étendant longitudinalement est formé, et **en ce que** l'unité de commande analyse la mesure de résistance dans chaque fil de résistance afin de déterminer pour chaque module thermoélectrique des mesures de la température du côté intérieur et du côté extérieur.
 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le potentiel de refroidissement contenu dans le gaz résiduel est utilisé pour le procédé et **en ce que** les hydrocarbures contenus sont utilisés pour générer de l'énergie par combustion, l'énergie électrique générée de cette manière étant utilisée pour alimenter les modules thermoélectriques.
 6. Appareil destiné à mettre en oeuvre un procédé selon la revendication 1 comprenant un réacteur (2) à travers lequel du gaz naturel ou du gaz de pétrole peut être acheminé de façon continue ; des équipements servant à retirer le propane, le butane et les hydrocarbures supérieurs condensés de l'écoulement de gaz résiduel, **caractérisé par** une pluralité de modules thermoélectriques (4) qui sont couplés au réacteur pour le refroidir ; une unité de commande (1) qui est configurée pour alimenter les modules thermoélectriques (4) avec de l'énergie électrique selon un algorithme prédéterminé en fonction de signaux représentant la température des modules thermoélectriques, afin de refroidir l'écoulement de gaz circulant à travers le réacteur ; dans lequel les modules thermoélectriques (4) le long de la direction d'écoulement du réacteur subdivisent le réacteur en segments, dans lequel l'unité de commande est configurée pour contrôler les modules thermoélectriques (4) dans les segments pour appliquer un profil de refroidissement le long des segments dans la direction d'écoulement tel que déterminé par l'unité de commande, dans lequel chaque segment est subdivisé dans la direction circonférentielle en une pluralité de secteurs, chacun d'eux étant associé à au moins un module thermoélectrique (4), et dans lequel pour chaque module thermoélectrique (4) une mesure de la température sur son côté plus chaud tournant le dos au réacteur et une mesure de la température sur son côté plus froid faisant face au réacteur sont déterminées, et sur la

base de celles-ci, une mesure de la différence de température sur le module thermoélectrique est déterminée, et dans lequel l'unité de commande (1) est configurée, sur la base des températures et différences de température déterminées sur les modules thermoélectriques (4), en utilisant un algorithme prédéterminé, pour alimenter chaque module thermoélectrique (4) avec une énergie électrique prédéterminée, et pour alimenter le côté plus chaud de chaque module thermoélectrique (4) individuellement dans chaque cas avec un agent réfrigérant pour extraire la chaleur avec un pouvoir réfrigérant déterminé individuellement, afin d'optimiser le coefficient de performance de chaque module thermoélectrique (4).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

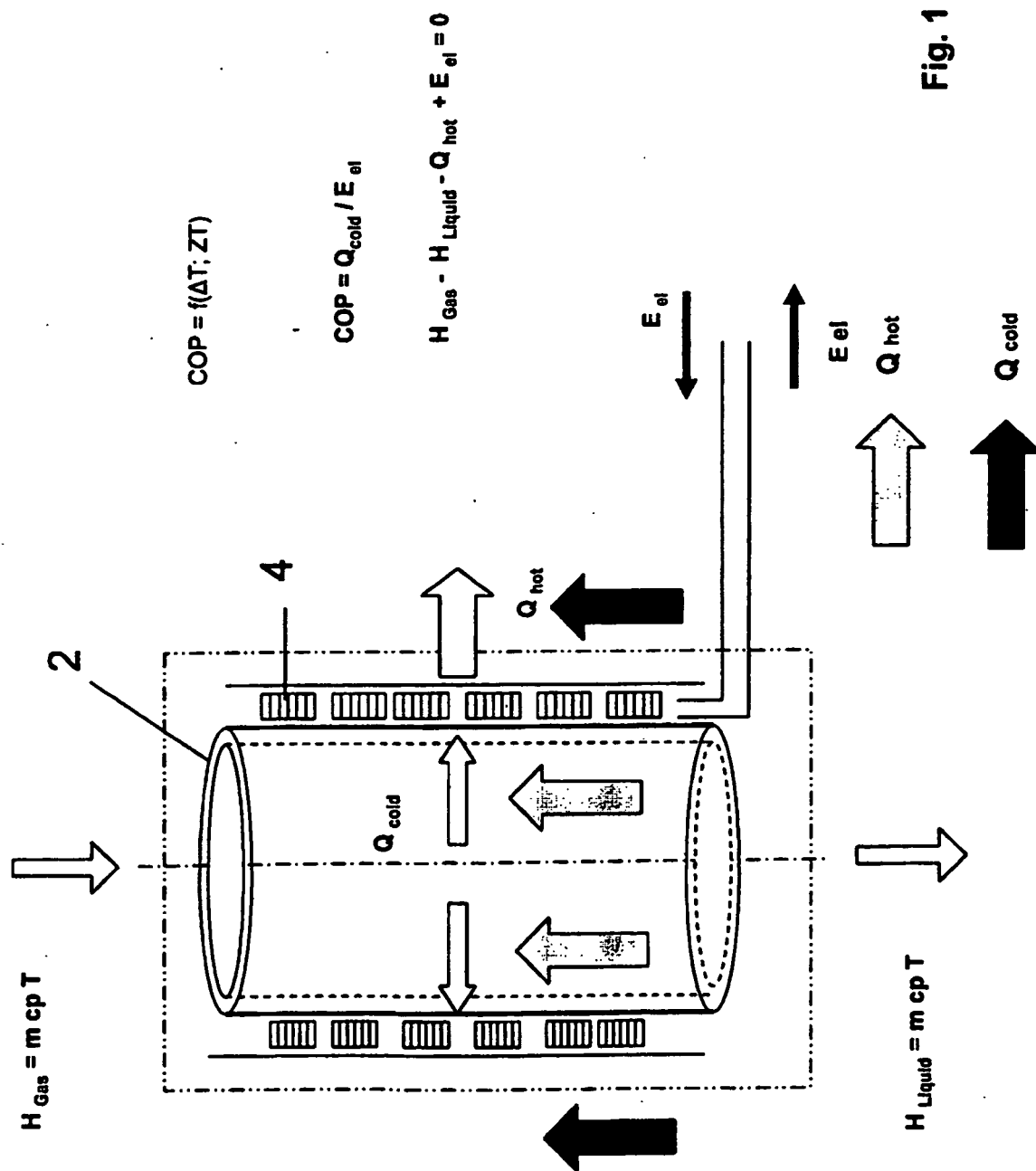


Fig. 1

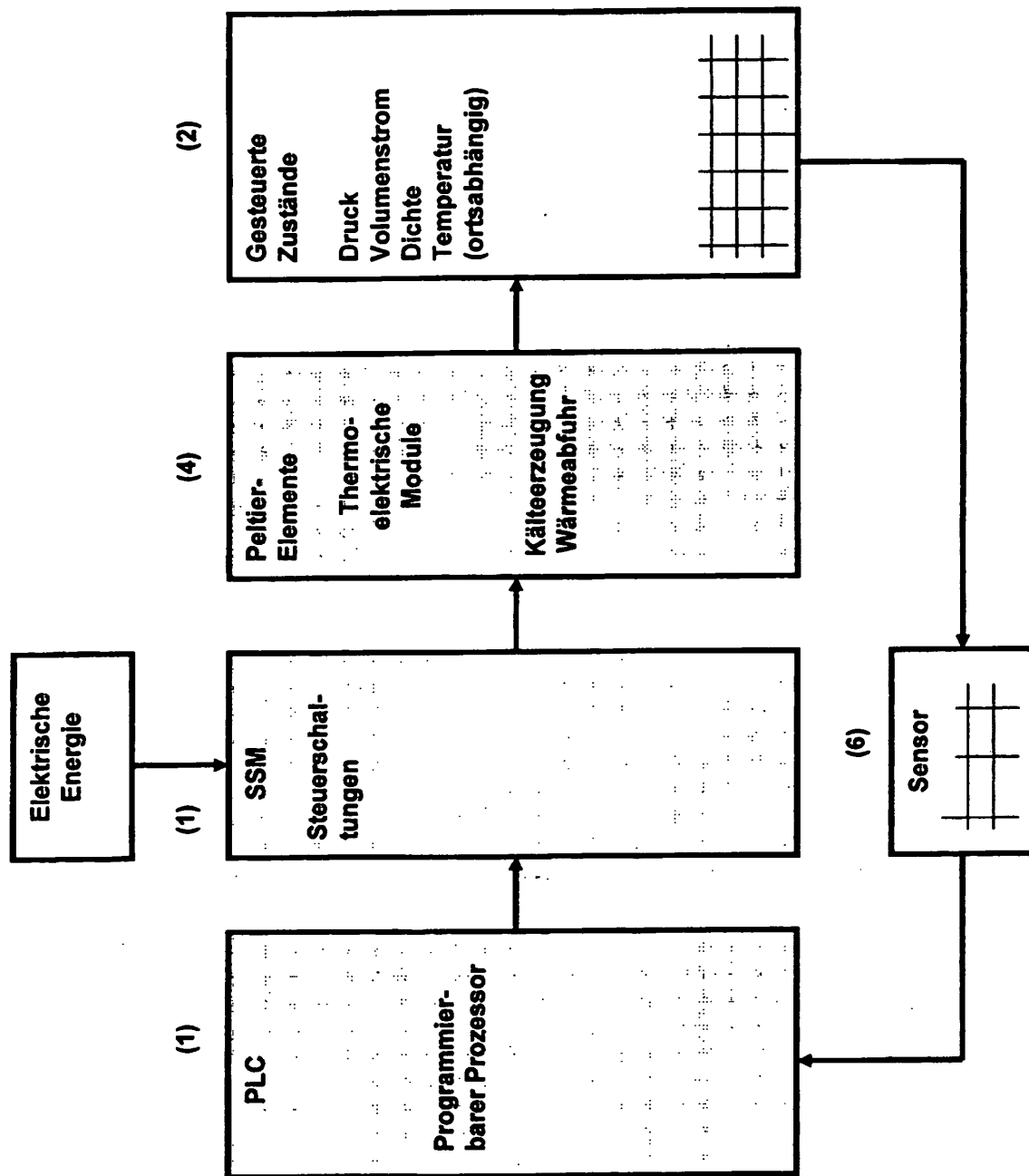


Fig. 2

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 ΔT max. 15 K betragen

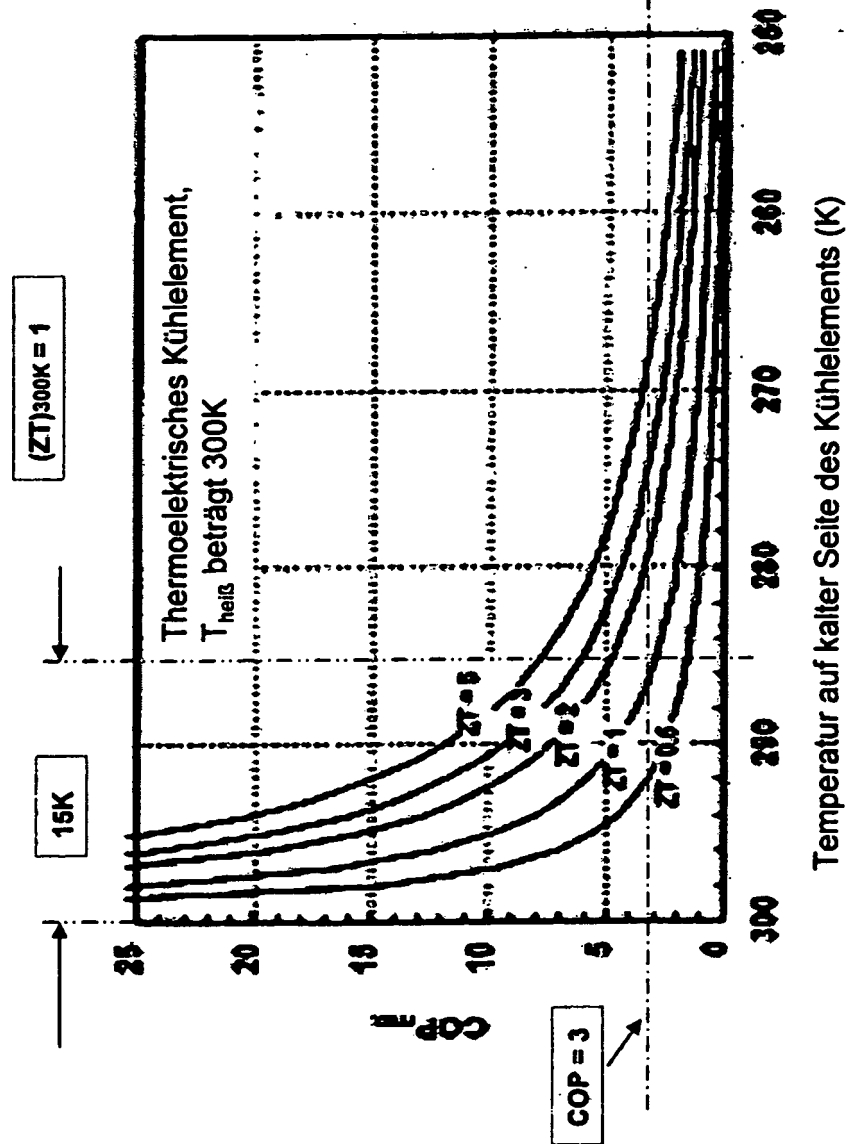


Fig. 3

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]
- US 20060016215 A [0007]