(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 600 20 173 T2** 2006.01.19

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 340 952 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 20 173.2**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 011 142.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.10.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.09.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***F25J 1/02*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
**416042** **12.10.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
**Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US**

(72) Erfinder:
**Roberts, Mark Julian, Kempton, US; Agrawal, Rakesh, Emmaus, US**

(74) Vertreter:
**Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München**

(54) Bezeichnung: **Hybridkreislauf zur Verflüssigung von Erdgas**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und einen Apparat gemäß der Präambel der Ansprüche 1 bzw. 25. Ein solches Verfahren bzw. ein solcher Apparat sind aus DE-A-24 40 215 bekannt.

**[0002]** Die Herstellung von verflüssigtem Erdgas (liquefied natural gas = LNG) wird durch Kühlen und Kondensieren eines Beschickungsgasstroms gegen mehrere Kältemittelströme, die durch umlaufende Kälteerzeugungssysteme bereitgestellt werden, erreicht. Das Kühlen der Erdgasbeschickung erfolgt durch verschiedene Kühlzyklen wie den bekannten Kaskadenzyklus, in dem die Kälte durch drei unterschiedliche Kälteerzeugungskreise erzeugt wird. Ein solcher Kaskadenzyklus verwendet Methan-, Ethylen- und Propanzyklen nacheinander, um auf drei unterschiedlichen Temperaturniveaus Kälte zu erzeugen. Ein anderer bekannter Kälteerzeugungszyklus verwendet einen mit Propan vorgekühlten Zyklus mit gemischten Kältemitteln, in dem ein Multikomponentengemisch aus Kältemitteln Kälte über einen ausgewählten Temperaturbereich erzeugt. Das gemischte Kältemittel kann Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Propan und andere leichte Kohlenwasserstoffe sowie auch Stickstoff enthalten. Versionen dieses effizienten Kälteerzeugungssystems werden in vielen LNG-Anlagen auf der ganzen Welt verwendet.

**[0003]** Bei einem anderen Kältezeugungsverfahren zur Verflüssigung von Erdgas wird ein Stickstoffexpanderzyklus verwendet, bei dem Stickstoffgas zuerst komprimiert, mit Luft- oder Wasserkühlung auf Umgebungswerte gekühlt und dann durch gegenläufigen Austausch mit kaltem Stickstoffgas mit niedrigem Druck weiter gekühlt wird. Der gekühlte Stickstoffstrom wird dann durch einen Turboexpander kalt entspannt, um einen kalten Strom von geringem Druck herzustellen. Das kalte Stickstoffgas wird dazu verwendet, die Erdgasbeschickung und den Stickstoffstrom mit hohem Druck zu kühlen. Die durch die Stickstoffexpansion erzeugte Energie kann dazu verwendet werden, eine Stickstoffexpansionsmaschine mit Kompressor, der mit ihrem Schaft verbunden ist, anzutreiben. In diesem Verfahren wird der kalt entspannte Stickstoff dazu verwendet, das Erdgas zu verflüssigen sowie das komprimierte Stickstoffgas im gleichen Wärmetauscher zu kühlen. Der gekühlte unter Druck gesetzte Stickstoff wird im Kaltexpansionsschritt weiter gekühlt, um das kalte Stickstoffkältemittel zur Verfügung zu stellen.

**[0004]** Kälteerzeugungssysteme, bei denen man die Expansion stickstoffhaltiger Kältemittelgasströme nutzt, wurden in der Vergangenheit für kleine LNG-Anlagen benutzt, die typischerweise zum Peakshaving eingesetzt werden. Solche Systeme sind in Veröffentlichungen von K. Müller et al. mit dem Titel "Natural Gas Liquefaction by an Expansion Turbine Mixture Cycle" in Chemical Economy & Engineering Review, Band 8, Nr. 10 (Nr. 99), Oktober 1976, und "The Liquefaction of Natural Gas in the Refrigeration Cycle with Expansion Turbine" in Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie Brennst-Chem, Band 27, Nr. 7, S. 379 bis 380 (Juli 1974) beschrieben. Ein weiteres solches System ist in einem Artikel mit dem Titel "SDG&E: Experience Pays Off for Peak Shaving Pioneer" in Cryogenics & Industrial Gases, September/Oktober 1971, S. 25 bis 28 beschrieben.

**[0005]** US-A-3,511,058 beschreibt ein LNG-Produktionssystem unter Verwendung einer Stickstoffkälteerzeugungsmaschine mit geschlossenem Kreislauf und einem Gasexpander oder einem Umkehrzyklus vom Brayton-Typ. Bei diesem Verfahren wird flüssiger Stickstoff durch einen Stickstoffkälteerzeugungskreislauf unter Einsatz von zwei Turboexpandern erzeugt. Der hergestellte flüssige Stickstoff wird durch einen dichten Fluidexpander zusätzlich gekühlt. Zum Schluss wird das Erdgas dadurch gekühlt, dass man den aus dem Stickstoffverflüssiger erzeugten flüssigen Stickstoff siedet. Die erste Kühlung des Erdgases wird durch einen Teil des kalten gasförmigen Stickstoffs bereitgestellt, der aus dem wärmeren der beiden Expander abgelassen wird, um die Kühlkurven am warmen Ende des Wärmetauschers besser aneinander anzupassen. Dieses Verfahren ist auf Erdgasströme bei subkritischen Drücken anwendbar, da das Gas in einem frei ablaufenden Kondensator, der an eine Phasentrenntrommel angeschlossen ist, verflüssigt wird.

**[0006]** US-A-5,768,912 (entspricht der Internationalen Patentschrift WO 95/27179) offenbart ein Verfahren zur Verflüssigung von Erdgas, das Stickstoff in einem geschlossenen Kälteerzeugungskreislauf vom Brayton-Typ verwendet. Die Beschickung und der unter Hochdruck stehende Stickstoff können mit einem kleinen herkömmlichen Kälteerzeugungspaket, das Propan-, Freon- oder Ammoniakabsorptionszyklen verwendet, vorgekühlt werden. Dieses Kälteerzeugungssystem mit Vorkühlung verwendet etwa 4 % der gesamten durch das Stickstoffkälteerzeugungssystem verbrauchten Energie. Das Erdgas wird dann verflüssigt und auf –149°C unterkühlt. Dazu verwendet man einen Brayton- oder Turboexpanderumkehrkreislauf, der zwei oder drei bezüglich des abkühlenden Erdgases in Reihe angeordnete Expander aufweist.

**[0007]** Ein gemischtes Kältemittelsystem für die Verflüssigung von Erdgas ist in der Internationalen Patentschrift WO 96/11370 beschrieben, in dem das gemischte Kältemittel komprimiert, durch eine externe Kühlflüssigkeit teilweise kondensiert und in Flüssig- und Dampfphasen getrennt wird. Der resultierende Dampf wird kalt expandiert, um am kalten Ende des Verfahrens Kälte zu erzeugen, und die Flüssigkeit wird unterkühlt und verdampft, um für zusätzliche Kälteerzeugung zu sorgen.

**[0008]** Die Internationale Patentschrift WO 97/13109 offenbart ein Verfahren zur Verflüssigung von Erdgas, das Stickstoff in einem geschlossenen Kälteerzeugungsumkehrkreislauf vom Brayton-Typ, erzeugt. Das Erdgas wird bei superkritischem Druck gegen das Stickstoffkältemittel gekühlt, isentropisch expandiert und in einer Fraktioniersäule abgetrieben, um leichte Komponenten zu entfernen.

**[0009]** Die Verflüssigung von Erdgas erfordert hohen Energieaufwand. Es besteht große Nachfrage nach einer verbesserten Effizienz von Gasverflüssigungsverfahren. Das ist auch das Hauptziel neuer Kreisläufe, die in der Technik der Gasverflüssigung entwickelt werden. Wie nachstehend beschrieben und in den beiliegenden Ansprüchen definiert, ist es Ziel der vorliegenden Erfindung, die Verflüssigungseffizienz dadurch zu verbessern, dass zwei integrierte Kälteerzeugungssysteme zur Verfügung gestellt werden. Eines davon verwendet einen oder mehrere verdampfende Kältemittelkreisläufe, um Kälte bis zu etwa –100°C zu erzeugen. Ein Gasexpansionskreislauf wird dazu eingesetzt, Kälte unter etwa –100°C zu erzeugen. Es werden verschiedene Ausführungsformen für die Anwendung dieses verbesserten Kälteerzeugungssystems beschrieben, die die Verflüssigungseffizienz noch zusätzlich verbessern.

## Kurze Zusammenfassung der Erfindung

**[0010]** Bei der Erfindung geht es um ein Verfahren zur Verflüssigung eines Beschickungsgases, wie in den Ansprüchen ausgeführt. Dieses Verfahren umfasst die Erzeugung mindestens eines Teils der gesamten zum Kühlen und Kondensieren des Beschickungsgases erforderlichen Kälte durch Einsatz eines ersten Kälteerzeugungssystems, das mindestens einen umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf umfasst, wobei das erste Kälteerzeugungssystem zwei oder mehrere Kälteerzeugungskomponenten verwendet und die Kälte in einem ersten Temperaturbereich erzeugt; und eines zweiten Kälteerzeugungssystems, das die Kälte in einem zweiten Temperaturbereich durch Kaltexpandieren eines unter Druck gesetzten gasförmigen Kälteerzeugungsstroms erzeugt. Die Erfindung betrifft auch einen Apparat zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 25.

**[0011]** Die niedrigste Temperatur im zweiten Temperaturbereich liegt vorzugsweise unter der niedrigsten Temperatur im ersten Temperaturbereich. Typischerweise werden mindestens 5 % der gesamten Kälteerzeugungsenergie, die erforderlich ist, um das Beschickungsgas zu verflüssigen, im ersten Kälteerzeugungssystem verbraucht. Unter vielen Betriebsbedingungen können mindestens 10 % der gesamten zur Verflüssigung des Gases erforderlichen Kälteerzeugungsenergie im ersten umlaufenden Kälteerzeugungssystem verbraucht werden. Vorzugsweise ist das Beschickungsgas Erdgas.

**[0012]** Das Kältemittel im ersten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf kann zwei oder mehrere Komponenten umfassen, die aus der aus Stickstoff, Kohlenwasserstoffen mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen und Halogenkohlenstoffen mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe ausgewählt werden. Das Prozesskältemittel im zweiten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf kann Stickstoff umfassen.

**[0013]** Mindestens ein Teil des ersten Temperaturbereichs liegt zwischen etwa –40°C und etwa –100°C, und bevorzugt liegt mindestens ein Teil des ersten Temperaturbereichs zwischen etwa –60°C und etwa –100°C. Mindestens ein Teil des zweiten Temperaturbereichs liegt unter etwa –100°C.

**[0014]** Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird das erste umlaufende Kälteerzeugungssystem betrieben durch:

(1) Komprimieren eines ersten gasförmigen Kältemittels;
(2) Kühlen und zumindest teilweises Kondensieren des resultierenden komprimierten Kältemittels;
(3) Verringern des Drucks des resultierenden zumindest teilweise kondensierten komprimierten Kältemittels;
(4) Verdampfen des resultierenden Kältemittels mit verringertem Druck, um Kälte im ersten Temperaturbereich zu erzeugen und ein verdampftes Kältemittel herzustellen, und
(5) Zurückführen des verdampften Kältemittels in den Kreislauf, um das erste gasförmige Kältemittel aus (1) bereitzustellen.

**[0015]** Zumindest ein Teil der Kühlung des resultierenden komprimierten Kältemittels in (2) kann durch indi-

rekten Wärmeaustausch mit einem verdampfenden Kältemittel mit verringertem Druck in (4) erzeugt werden. Zumindest ein Teil der Kühlung in (2) kann durch indirekten Wärmeaustausch mit einem oder mehreren zusätzlichen verdampfende Kältemittelströmen erzeugt werden, die durch einen dritten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf zur Verfügung gestellt werden.

**[0016]** Der dritte umlaufende Kälteerzeugungskreislauf verwendet typischerweise ein Kältemittel mit einer einzigen Komponente. Der dritte umlaufende Kälteerzeugungskreislauf kann auch ein. gemischtes Kältemittel mit zwei oder mehr Komponenten verwenden.

**[0017]** Das zweite umlaufende Kälteerzeugungssystem wird betrieben durch:

(1) Komprimieren eines zweiten gasförmigen Kältemittels, um das unter Druck gesetzte gasförmige Kältemittel in (b) bereitzustellen;
(2) Kühlen des unter Druck gesetzten gasförmigen Kältemittels, um ein gekühltes gasförmiges Kältemittel bereitzustellen;
(3) Kaltexpandieren des gekühlten gasförmigen Kältemittels, um das kalte Kältemittel in (b) bereitzustellen;
(4) Erwärmen des kalten Kältemittels, um Kälte im zweiten Temperaturbereich zu erzeugen, und
(5) Zurückleiten des resultierenden erwärmten Kältemittels in den Kreislauf, um das zweite gasförmige Kältemittel von (1) bereitzustellen.

**[0018]** Zumindest ein Teil der Kühlung in (2) kann durch indirekten Wärmeaustausch durch Erwärmen des kalten Kältemittelstroms in (4) bereitgestellt werden. Außerdem kann zumindest ein Teil der Kühlung in (2) durch indirekten Wärmeaustausch mit dem verdampfenden Kältemittel von (a) bereitgestellt werden. Zumindest ein Teil der Kühlung in (2) kann durch indirekten Wärmeaustausch mit einem oder mehreren zusätzlichen verdampfende Kältemitteln erzeugt werden, die durch einen dritten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf zur Verfügung gestellt werden. Dieser kann ein Einkomponentenkältemittel verwenden. Alternativ kann der dritte umlaufende Kälteerzeugungskreislauf ein gemischtes Kältemittel verwenden, das zwei oder mehrere Komponenten umfasst.

**[0019]** Der erste umlaufende Kälteerzeugungskreislauf und der zweite umlaufende Kälteerzeugungskreislauf kann in einem einzigen Wärmetauscher einen Teil der gesamten zur Verflüssigung des Beschickungsgases erforderlichen Kälte erzeugen.

**[0020]** Die Verdampfung der resultierende Flüssigkeit in (4) kann bei einem geringeren Druck als die Verdampfung der resultierenden flüssigen Kältemittelfraktion in (3) erfolgen, wobei das zweite verdampfte Kältemittel vor der Zusammenführung mit dem ersten verdampften Kältemittel komprimiert würde. Die Energie aus dem Kaltexpandieren des gekühlten gasförmigen Kältemittels in (3) kann einen Teil der Energie zur Verfügung stellen, die zum Verdichten des zweiten gasförmigen Kältemittels in (1) erforderlich ist.

**[0021]** Das Beschickungsgas kann Erdgas sein. In diesem Fall kann der resultierende verflüssigte Erdgasgasstrom zu einem geringeren Druck expandiert werden, um einen ersten Entspannungsdampf und ein endgültiges flüssiges Produkt zu ergeben. Der leichte Entspannungsdampf kann dazu verwendet werden, im zweiten Kälteerzeugungskreislauf das zweite gasförmige Kältemittel zur Verfügung zu stellen.

## Kurze Beschreibung verschiedener Ansichten der Zeichnungen

**[0022]** Fig. 1 ist ein schematisches Fließdiagramm eines LNG-Zyklus, das einen Dampfrekompressions-Kälteerzeugungskreislauf und einen Gasexpander-Kälteerzeugungskreislauf zum Vergleich verwendet.

**[0023]** Fig. 2 ist ein schematisches Fließdiagramm einer anderen Ausführungsform der Erfindung. Sie verwendet ein zusätzliches Kälteerzeugungssystem, um das Beschickungsgas vorzukühlen, das komprimierte Kältemittel im Dampfrekompressions-Kälteerzeugungskreislauf und das komprimierte Kältemittel im Gasexpander-Kälteerzeugungskreislauf.

**[0024]** Fig. 3 ist ein schematisches Fließdiagramm einer anderen Ausführungsform der Erfindung, in der ein zusätzliches Dampfrekompressions-Kälteerzeugungssystem verwendet wird.

**[0025]** Fig. 4 ist ein schematisches Fließdiagramm einer anderen Ausführungsform der Erfindung, die einen Kaskadenkälteerzeugungskreislauf verwendet, um das Beschickungsgas vorzukühlen.

**[0026]** In den meisten Anlagen zur Herstellung von LNG wird heutzutage Kälte verwendet, die durch Komprimieren eines Gases auf hohen Druck, Verflüssigen des Gases gegen eine Kühlquelle, Expandieren der resultierenden Flüssigkeit auf einen geringen Druck und Verdampfen der resultierenden Flüssigkeit, um die Kälte zu erzeugen, erzeugt wird. Das verdampfte Kältemittel wird erneut komprimiert und wieder im umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf verwendet. In dieser Art von Kälteerzeugungsverfahren kann man ein gemischtes Multikomponenten-Kältemittel oder einen Einkomponenten-Kälteerzeugungskreislauf in Kaskadenform zum Kühlen verwenden. Es wird hier generisch als verdampfender Kälteerzeugungskreislauf oder als Dampfrekompressionskreislauf definiert. Diese Art Kreislauf ist sehr effizient darin, Kühlung bei Temperaturen nahe der Umgebungstemperatur zur Verfügung zu stellen. In diesem Fall stehen kälteerzeugende Fluids zur Verfügung, die bei einem Druck weit unterhalb des kritischen Drucks des Kältemittels kondensieren, während sie Wärme an ein Wärmeabführungselement bei Umgebungstemperatur abweisen, und auch bei einem Druck oberhalb des atmosphärischen Wertes sieden, während sie Wärme aus der Kälteerzeugungsbeladung absorbieren.

**[0027]** Da die erforderliche Kälteerzeugungstemperatur in einem Einkomponenten-Kälteerzeugungssystem durch Dampfkompression sinkt, ist ein spezielles Kältemittel, das oberhalb atmosphärischen Drucks bei einer ausreichend niedrigen Temperatur, um die erforderliche Kälte zu erzeugen, siedet, zu flüchtig, um gegen ein Wärmeabführungselement bei Umgebungstemperatur zu kondensieren, weil die kritische Temperatur des Kältemittels unter der Umgebungstemperatur liegt. In dieser Situation kann man Kaskadenkreisläufe verwenden. Beispielsweise kann man eine Zwei-Fluid-Kaskade verwenden, in der ein schwereres Fluid die wärmere Kälteerzeugung zur Verfügung stellt, während ein leichteres Fluid für die kältere Kälteerzeugung sorgt. Anstatt Wärme bis zur Umgebungstemperatur abzuweisen, weist das leichte Fluid jedoch die Wärme an das siedende schwerere Fluid ab, während es selbst kondensiert. Indem man mehrere Fluids auf diese Weise in einer Kaskade einsetzt, kann man sehr niedrige Temperaturen erreichen.

**[0028]** Ein Multikomponenten-Kälteerzeugungskreislauf (MCR-Kreislauf) kann als ein Typ Kaskadenkreislauf gelten, in dem die schwersten Komponenten des Kältemittelgemischs gegen die Wärmeableitungsvorrichtung bei Umgebungstemperatur kondensieren und bei geringem Druck sieden, während sie die nächstleichtere Komponente kondensieren, die selbst siedet, um eine noch leichtere Komponente zu kondensieren, und so weiter, bis die erwünschte Temperatur erreicht ist. Der Hauptvorteil eines Multikomponentensystems gegenüber einem Kaskadensystem besteht darin, dass die Kompressions- und Wärmetauscheranlagen stark vereinfacht sind. Das Multikomponentensystem erfordert einen einzigen Kompressor und Wärmetauscher, während beim Kaskadensystem mehrere Kompressoren und Wärmetauscher erforderlich sind.

**[0029]** Beide diese Kreisläufe büßen an Effizienz ein, wenn die Temperatur der Kälteerzeugungsbeladung abnimmt, weil mehrere Fluids über die Kaskade geführt werden müssen. Um die für die LNG-Erzeugung erforderlichen Temperaturen (typischerweise –220°F bis –270°F) zur Verfügung zu stellen, werden mehrere Schritte eingesetzt, an denen mehrere Komponenten beteiligt sind. In jedem Schritt treten thermodynamische Verluste auf, die mit der Wärmeübertragung durch Sieden/Kondensieren über eine endliche Temperaturdifferenz zusammenhängen, und mit jedem zusätzlichen Schritt werden diese Verluste größer.

**[0030]** Ein weiterer, industriell wichtiger Kälteerzeugungskreislauf ist der Gasexpanderkreislauf. Bei diesem Kreislauf wird das Arbeitsfluid komprimiert, auf vernünftige Weise (ohne Phasenveränderung) gekühlt, als Dampf in einer Turbine kalt entspannt und erwärmt, während die Kälteerzeugungsbeladung gekühlt wird. Dieser Kreislauf wird auch als Gasexpanderkreislauf definiert. Man kann mit diesem Typ Kreislauf, in dem eine einzige umlaufende Kühlschlange verwendet wird, relativ effizient sehr niedrige Temperaturen erreichen. Bei dieser Art Kreislauf durchläuft das Arbeitsfluid typischerweise keine Phasenveränderung. Daher wird Wärme absorbiert, wenn das Fluid auf vernünftige Weise erwärmt wird. In einigen Fällen kann das Arbeitsfluid während der Kaltexpansion jedoch einen geringen Grad der Phasenveränderung durchlaufen.

**[0031]** Der Gasexpanderkreislauf stellt effiziente Kälteerzeugung bei Fluids zur Verfügung, die auch über einen Temperaturbereich kühlen, und ist besonders brauchbar bei der Erzeugung von Kälte auf sehr niedrige Temperaturen, wie z.B. bei der Erzeugung von flüssigem Stickstoff und Wasserstoff erforderlich ist.

**[0032]** Ein Nachteil des Gaspexander-Kälteerzeugungskreislaufs liegt jedoch darin, dass er relativ ineffizient dabei ist, "warme" Kälte zu erzeugen. Der Nettoaufwand, der für eine Gasexpanderkreislauf-Kälteerzeugungsvorrichtung erforderlich ist, entspricht der Differenz zwischen der Kompressorarbeit und der Expanderarbeit, während der Aufwand bei einem Kaskaden- oder Einkomponenten-Kälteerzeugungskreislauf einfach die Kompressorarbeit ist. Im Gasexpanderkreislauf kann der Expansionsaufwand leicht 50 % oder mehr der Kompres-

sorarbeit betragen, wenn man "warme" Kälte erzeugt. Das Problem bei der Erzeugung "warmer" Kälte durch einen Gasexpanderkreislauf besteht darin, dass jede Ineffizienz im Kompressorsystem vervielfacht wird.

**[0033]** Die Aufgabe der Erfindung liegt darin, die Vorteile des Gasexpanderkreislaufs bei der Erzeugung "kalter" Kälte besser zu nutzen, sich dabei aber auch der Vorteile von reinen oder Multikomponenten-Kälteerzeugungkreisläufen mit Dampfrekompression bei der Erzeugung "warmer" Kälte bedienen, und diese Kombination von Kälteerzeugungskreisläufen auf die Gasverflüssigung anzuwenden. Dieser kombinierte Kälteerzeugungskreislauf eignet sich besonders gut für die Verflüssigung von Erdgas.

**[0034]** Erfindungsgemäß werden Dampfrekompressions-Kälteerzeugungssysteme mit gemischten Komponenten, reinen Komponenten und/oder in Form einer Kaskade dazu verwendet, einen Teil der für die Gasverflüssigung erforderlichen Kälte bei Temperaturen unter etwa –40°C und bis hinab zu –100°C zu erzeugen. Die restliche Kälte im kältesten Temperaturbereich unter etwa –100°C wird durch Kaltexpandieren eines kälteerzeugenden Gases erzeugt. Der umlaufende Kreislauf des zum Kaltexpandieren verwendeten kälteerzeugenden Gasstroms ist physikalisch unabhängig von dem oder den Kreisläufen der reinen oder Mischkomponenten-Dampfrekompressionszyklen, aber thermisch in diese integriert. Mehr als 5 % und üblicherweise mehr als 10 % der gesamten Kälteerzeugungsenergie, die für die Verflüssigung des Beschickungsgases erforderlich ist, kann durch den oder die reinen oder Mischkomponenten-Dampfrekompressionszyklen verbraucht werden. Die Erfindung kann in die Bauweise einer neuen Verflüssigungsanlage integriert oder bei der Nachrüstung oder Erweiterung einer existierenden Anlage eingesetzt werden, indem man den Gasexpander-Kühl-Kreislauf in das bestehende Kälteerzeugungssystem einbaut.

**[0035]** Das oder die reinen oder Mischkomponenten-Dampfrekompressionsfluids umfassen im Allgemeinen eine oder mehrere Komponenten, die aus Stickstoff, Kohlenwasserstoffen mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen und Halogenkohlenwasserstoffen mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen ausgewählt sind. Typische Kältemittel aus Kohlenwasserstoff umfassen Methan, Ethan, Propan, i-Butan, Butan und i-Pentan. Beispielhafte Kältemittel aus Halogenkohlenwasserstoff umfassen R22, R23, R32, R134a und R410a. Der Gasstrom, der im Gasexpanderzyklus kalt expandiert werden soll, kann eine reine Komponente oder ein Gemisch aus Komponenten sein; Beispiele umfassen einen reinen Stickstoffstrom oder ein Gemisch aus Stickstoff mit anderen Gasen wie Methan.

**[0036]** Das Verfahren, mit dem unter Verwendung eines Mischkomponentenkreislaufs Kälte erzeugt werden soll, umfasst das Verdichten eines Mischkomponentenstroms und das Kühlen des komprimierten Stroms unter Verwendung eines externen Kühlfluids wie Luft, Kühlwasser oder eines anderen Prozessstroms. Ein Teil des komprimierten gemischten Kältemittelstroms wird nach externer Kühlung verflüssigt. Mindestens ein Teil des komprimierten und gekühlten gemischten Kältemittelstroms wird in einem Wärmetauscher zusätzlich gekühlt und sein Druck verringert. Dann wird er durch Wärmeaustausch mit dem Gasstrom, der verflüssigt wird, verdampft. Der verdampfte und erwärmte gemischte Kühlmittelstrom wird dann zurückgeleitet und wie vorstehend beschrieben komprimiert.

**[0037]** Das Verfahren zur Kälteerzeugung unter Verwendung eines Kreislaufs mit reinen Komponenten besteht aus dem Verdichten eines Stroms aus reinen Komponenten und dessen Abkühlen unter Verwendung eines externen Kühlfluids wie Luft, Kühlwasser oder eines anderen Stroms aus reinen Komponenten. Ein Teil des Kältemittelstroms wird nach externer Kühlung verflüssigt. Bei mindestens einem Teil des verdichteten und verflüssigten Kältemittels wird dann der Druck reduziert. Anschließend wird er durch Wärmeaustausch mit dem Gasstrom, der verflüssigt wird, oder einem anderen Kältemittelstrom, der gekühlt wird, verdampft. Der resultierende verdampfte Kältemittelstrom wird dann verdichtet und wie vorstehend beschrieben wieder in den Kreislauf eingeleitet.

**[0038]** Erfindungsgemäß erzeugen der bzw. die Dampfrekompressionskreisläufe mit reinen oder gemischten Komponenten vorzugsweise eine Kälte bis zu Temperaturniveaus unter etwa –40°C, vorzugsweise unter etwa –60°C und bis zu etwa –100°C, erzeugen aber nicht die gesamte zur Verflüssigung des Beschickungsgases erforderliche Kälte. Diese Kreisläufe können typischerweise mehr als 5 % und üblicherweise mehr als 10 % der gesamten für die Verflüssigung des Beschickungsgases erforderlichen Kälteerzeugungsenergie verbrauchen. Bei der Verflüssigung von Erdgas kann der bzw. können die reinen oder Multikomponenten-Dampfrekompressionskreisläufe typischerweise mehr als 30 % des gesamten zur Verflüssigung des Beschickungsgases erforderliche Energieaufwandes verbrauchen. Bei dieser Anwendung wird das bevorzugte Erdgas durch den oder die reinen oder Mischkomponenten-Dampfrekompressionskreisläufe auf Temperaturen weit unter –40°C und vorzugsweise unter –60°C gekühlt.

**[0039]** Das Verfahren zur Erzeugung von Kälte im Gasexpanderkreislauf umfasst das Komprimieren eines Gasstroms, das Kühlen des komprimierten Gasstroms unter Verwendung eines externen Kühlfluids, das zusätzliche Kühlen mindestens eines Teils des gekühlten komprimierten Gasstroms, das Expandieren mindestens eines Teils des zusätzlich gekühlten Stroms in einem Expander, um Energie zu erzeugen, das Erwärmen des expandierten Stroms durch Wärmeaustausch mit dem Strom, der verflüssigt werden soll, und das Rückführen des erwärmten Gasstroms zur weiteren Kompression. Dieser Zyklus erzeugt Kälte auf Temperaturniveaus, die unterhalb der Temperaturniveaus der Kälte liegen, die durch den Dampfrekompressionszyklus mit reinen oder gemischten Kältemitteln erzeugt wird.

**[0040]** In einem bevorzugten Modus stellt der bzw. stellen die reinen oder Mischkomponenten-Dampfrekompressionskreisläufe einen Teil der Kühlung des komprimierten Gasstroms vor seiner Expansion in einem Expander zur Verfügung. In einem alternativem Modus kann der Gasstrom in mehr als einem Expander expandiert werden. Dazu kann man alle bekannten Expanderanordnungen zur Verflüssigung eines Gasstroms verwenden. Die Erfindung kann viele verschiedene Wärmetauschervorrichtungen in den Kälteerzeugungskreisläufen verwenden, darunter Wärmetauscher vom Typ Platte-Lamellen, gewundene Spiralen sowie Gehäuse-und-Röhren oder Kombinationen davon, je nach der speziellen Anwendung. Die Erfindung ist unabhängig von der Anzahl und Anordnung der im beanspruchten Verfahren verwendeten Wärmetauscher.

**[0041]** Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung. Das Verfahren kann dazu eingesetzt werden, jeden beliebigen Gasbeschickungsstrom zu verflüssigen, und wird bevorzugt zur Verflüssigung von Erdgas eingesetzt, wie nachstehend zur Veranschaulichung des Verfahrens beschrieben. Erdgas wird zuerst gereinigt und dann im Vorbehandlungsabschnitt **172** getrocknet, um saure Gase wie $CO_2$ und $H_2S$ zusammen mit anderen Verunreinigungen wie Quecksilber zu entfernen. Der vorbehandelte Gasstrom **100** tritt in den Wärmetauscher **106** ein und wird auf eine typische Zwischentemperatur von etwa –30°C gekühlt. Der gekühlte Strom **102** fließt dann in die Gaswäschersäule **108**. Die Kühlung im Wärmetauscher **106** erfolgt durch Erwärmen des gemischten Kältemittelstroms **125** im Inneren **109** des Wärmetauschers **106**. Das gemischte Kältemittel umfasst typischerweise einen oder mehrere aus Methan, Ethan, Propan, i-Butan, Butan und möglicherweise i-Pentan ausgewählte Kohlenwasserstoffe. Außerdem kann das Kältemittel auch andere Komponenten wie Stickstoff enthalten. In der Gaswäschersäule **108** werden die schwereren Komponenten der Erdgasbeschickung, wie z.B. Pentan und schwerere Komponenten, entfernt. Im vorliegenden Beispiel wird die Gaswäschersäule mit nur einem Strippabschnitt gezeigt. In anderen Fällen kann ein Rektifizierabschnitt mit einem Kondensator verwendet werden, um die schweren Verunreinigungen wie Benzol bis zu sehr geringen Mengen zu entfernen. Wenn im fertigen LNG-Produkt sehr geringe Mengen an schweren Komponenten erforderlich sind, kann an der Gaswäschersäule **110** jede beliebige Modifizierung vorgenommen werden. Beispielsweise kann eine schwerere Komponente wie Butan als Waschflüssigkeit verwendet werden.

**[0042]** Das Bodenprodukt **110** aus der Gaswäschersäule tritt dann in den Fraktionierabschnitt **112** ein, wo die schweren Komponenten als Strom **114** zurückgewonnen werden. Das Propan und die leichteren Komponenten im Strom **118** fließen durch den Wärmetauscher **106**, wo der Strom auf etwa –30°C gekühlt wird, und werden wieder mit dem Destillatprodukt aus der Gaswäschersäule kombiniert, um den gereinigten Beschickungsstrom **120** zu bilden. Der Strom **120** wird dann im Wärmetauscher **122** weiter auf eine typische Temperatur von etwa –100°C gekühlt, indem der gemischte Kühlmittelstrom **124** erwärmt wird. Der resultierende gekühlte Strom **126** wird dann im Wärmetauscher **128** weiter auf eine Temperatur von etwa –166°C gekühlt. Die Kälte zum Kühlen im Wärmetauscher **128** wird durch einen kalten Kältemittelfluidstrom **130** aus dem Turboexpander **166** erzeugt. Dieses Fluid, vorzugsweise Stickstoff, besteht überwiegend aus Dampf, der weniger als 20 % Flüssigkeit enthält, und hat typischerweise einen Druck von etwa 11 bara (alle hier angegebenen Drücke sind absolut Drücke) und eine typische Temperatur von etwa –168°C. Der weiter gekühlte Strom **132** kann über das Drosselventil **134** adiabatisch auf einen Druck von etwa 1,05 bara entspannt werden. Alternativ könnte der Druck des weiter gekühlten Stroms **132** über einen Kaltexpander verringert werden. Das verflüssigte Gas fließt dann in eine Abscheidevorrichtung oder einen Lagertank **136**, und das fertige LNG-Produkt wird als Strom **142** abgezogen. In einigen Fällen entsteht abhängig von der Erdgaszusammensetzung und der Temperatur am Ausgang des Wärmetauschers **128** eine signifikante Menge an leichtem Gas als Strom **138** nach der Entspannung über das Ventil **134**. Das Gas kann in den Wärmetauschern **128** und **150** erwärmt und auf einen Druck komprimiert werden, der für die Verwendung als Treibstoffgas in der LNG-Anlage ausreicht.

**[0043]** Die Kälte, die zum Kühlen des Erdgases von Umgebungstemperatur auf eine Temperatur von etwa –100°C erforderlich ist, wird durch einen Multikomponenten-Kälteerzeugungskreislauf der vorstehend beschriebenen Art erzeugt. Der Strom **146** ist das gemischte Kältemittel mit hohem Druck, das bei Umgebungstemperatur und einem typischen Druck von etwa 38 bara in den Wärmetauscher **106** eintritt. Das Kältemittel wird in den Wärmetauschern **106** und **122** auf eine Temperatur von etwa –100°C gekühlt und tritt als Strom **148**

aus. Der Strom **148** wird in dieser Ausführungsform in zwei Teile geteilt. Bei einem kleinerer Teil, typischerweise etwa 4 %, wird der Druck adiabatisch auf etwa 10 bara verringert. Dann wird er als Strom **149** in den Wärmetauscher **150** eingeleitet, um wie nachstehend beschrieben zusätzliche Kühlung zur Verfügung zu stellen. Auch beim größeren Teil des Kältemittels, dem Strom **124**, wird der Druck adiabatisch auf einen typischen Wert von etwa 10 bara verringert. Dann wird er in das kalte Ende des Wärmetauschers **106** eingeleitet. Das Kältemittel fließt nach unten und verdampft im Inneren **109** des Wärmetauschers **106** und tritt mit etwas weniger als Umgebungstemperatur als Strom **152** aus. Der Strom **152** wird dann wieder mit dem kleineren Strom **154** kombiniert, der im Wärmetauscher **150** verdampft und auf nahezu Umgebungstemperatur erwärmt wurde. Der kombinierte Strom **156** mit niedrigem Druck wird dann im zwischengekühlten Mehrstufenkompressor **158** wieder auf den Enddruck von etwa 38 bara komprimiert. Im Zwischenkühler des Kompressors kann sich Flüssigkeit bilden, und diese Flüssigkeit wird abgetrennt und wieder mit dem Hauptstrom **160** kombiniert, der an der Endstufe der Kompression austritt. Dann wird der kombinierte Strom wieder auf Umgebungstemperatur gekühlt, um den Strom **146** zu ergeben.

**[0044]** Die letzte Kühlung des Erdgases von etwa –100°C auf etwa –166°C erfolgt mit einem Gasexpanderkreislauf in dem Stickstoff als Arbeitsfluid verwendet wird. Ein unter Hochdruck stehender Stickstoffstrom **162** tritt typischerweise bei Umgebungstemperatur und einem Druck von etwa 67 bara in den Wärmetauscher **150** ein und wird dann im Wärmetauscher **150** auf eine Temperatur von etwa –100°C gekühlt. Der gekühlte Dampfstrom **164** wird im Turboexpander **132** im Wesentlichen isentropisch kalt expandiert und tritt typischerweise bei einem Druck von etwa 11 bara und einer Temperatur von etwa –168°C wieder aus. Idealerweise liegt der Druck am Ausgang auf dem oder etwas unter dem Taupunktdruck des Stickstoffs bei einer Temperatur, die kalt genug ist, um das Kühlen des LNG auf die erwünschte Temperatur zu bewirken. Der expandierte Stickstoffstrom **130** wird dann in den Wärmetauschern **128** und **150** auf einen Wert nahe der Umgebungstemperatur erwärmt. Zusätzliche Kälte wird dem Wärmetauscher **150** durch einen kleinen Strom **149** des gemischten Kältemittels wie vorstehend beschrieben zugeführt. Dies erfolgt, um die Unumkehrbarkeit des Verfahrens zu verringern, indem die Kühlkurven im Wärmetauscher **150** genauer aufeinander abgestimmt werden. Aus dem Wärmetauscher **150** wird ein erwärmter Stickstoffstrom **170** mit niedrigem Druck im Mehrstufenkompressor **168** wieder auf einen hohen Druck von etwa 67 bara komprimiert.

**[0045]** Wie vorstehend erwähnt, kann der Gasexpanderkreislauf nachgerüstet oder im Rahmen der Erweiterung einer bereits bestehenden LNG-Anlage mit gemischten Kältemitteln eingebaut werden.

**[0046]** Eine alternative Ausführungsform ist in Fig. 2 zu sehen, wo ein anderes Kältemittel (z.B. Propan) dazu verwendet wird, die Beschickung, Stickstoff und die gemischten Kältemittelströme vor der Einleitung in die Wärmetauscher **106** und **150** in den Wärmetauschern **402**, **401** bzw. **400** zu kühlen. In dieser Ausführungsform werden drei Stufen der Vorkühlung in den Wärmetauschern **402**, **401** und **400** eingesetzt, obwohl man bei Bedarf eine beliebige Anzahl von Stufen verwenden kann. In diesem Fall werden die zurückfließenden Kältemittelfluids **156** und **170** kalt verdichtet, und zwar bei einer Einlasstemperatur, die etwas unter der liegt, die durch das Vorkühlungskältemittel zur Verfügung gestellt wird. Diese Anordnung könnte als Nachrüstung oder Erweiterung einer bereits bestehenden, mit Propan vorgekühlten LNG-Anlage mit gemischten Kältemitteln eingebaut werden.

**[0047]** Fig. 3 stellt eine Ausführungsform der Erfindung dar, in der zwei getrennte Kreisläufe mit gemischten Kältemitteln vor dem endgültigen Kühlen durch den Gasexpander-Kälteerzeugungskreislauf verwendet werden. Der erste Kälteerzeugungskreislauf der den Kompressor **701** und die Druckverringerungsvorrichtung **703** verwendet, stellt die erste Kühlung auf eine Temperatur unter etwa –30°C zur Verfügung. Ein zweiter Kälteerzeugungskreislauf in dem der Kompressor **702** und die Expansionsvorrichtungen **704** und **705** verwendet werden, werden dazu eingesetzt, um weitere Kühlung auf eine Temperatur unter etwa –100°C zur Verfügung zu stellen. Diese Anordnung könnte als Nachrüstung oder Erweiterung einer bestehenden dualen LNG-Anlage mit gemischten Kältemitteln eingebaut werden.

**[0048]** Fig. 4 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, in der ein Zwei-Fluid-Kaskadenzyklus eingesetzt wird, um vor der endgültigen Kühlung durch den Gasexpander-Kälteerzeugungskreislauf für eine Vorkühlung zu sorgen.

**[0049]** Die vorstehend anhand der Ausführungsform von Fig. 1 bis Fig. 4 beschriebene Erfindung kann in einer Vielzahl von Wärmetauschervorrichtungen in den Kälteerzeugungskreisläufen verwendet werden, darunter Wärmetauscher vom Typ gewundene Spiralen, Platten-Lamellen, Gehäuse und Röhre, sowie der Kesseltyp. Je nach der spezifischen Anwendung können auch Kombinationen dieser Wärmetauschertypen verwendet werden.

**[0050]** In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Großteil der Kälte im Temperaturbereich von etwa –40°C bis etwa –100°C durch indirekten Wärmeaustausch mit mindestens einem verdampfenden Kältemittel in einem umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf erzeugt. Ein Teil der Kälte in diesem Temperaturbereich kann auch durch die Kaltexpansion eines unter Druck gesetzten gasförmigen Kältemittels erzeugt werden.

Beispiel

**[0051]** Unter Bezugnahme auf Fig. 1 wird Erdgas im Vorbehandlungsabschnitt **172** gereinigt und getrocknet, um saure Gase wie $CO_2$ und $H_2S$ zusammen mit anderen Verunreinigungen wie Quecksilber zu entfernen. Das vorbehandelte Beschickungsgas **100** hat eine Fließgeschwindigkeit von 24.431 kg-Mol/h, einen Druck von 66,5 bara und eine Temperatur von 32°C. Die Molzusammensetzung des Stroms ist wie folgt:

Tabelle 1

Zusammensetzung des Beschickungsgases

| Komponente | Molfraktion |
|---|---|
| Stickstoff | 0,009 |
| Methan | 0,9378 |
| Ethan | 0,031 |
| Propan | 0,013 |
| i-Butan | 0,003 |
| Butan | 0,004 |
| i-Pentan | 0,0008 |
| Pentan | 0,0005 |
| Hexan | 0,001 |
| Heptan | 0,0006 |

**[0052]** Das vorbehandelte Gas **100** tritt in den ersten Wärmetauscher **106** ein und wird auf eine Temperatur von –31 °C gekühlt, ehe es als Strom **102** in die Gaswäschersäule **108** eintritt. Die Kühlung erfolgt durch die Erwärmung des gemischten Kältemittelstroms **109**, der mit 554.425 kg-Mol/h fließt und folgende Zusammensetzung hat:

Tabelle 2

Zusammensetzung des gemischten Kältemittels

| Komponente | Molfraktion |
|---|---|
| Stickstoff | 0,014 |
| Methan | 0,343 |
| Ethan | 0,395 |
| Propan | 0,006 |
| i-Butan | 0,090 |
| Butan | 0,151 |

**[0053]** In der Gaswäschersäule **108** werden Pentan und die schwereren Komponenten der Beschickung entfernt. Das Bodenprodukt **110** aus der Gaswäschersäule tritt in den Fraktionierabschnitt **112** ein, wo die schweren Komponenten als Strom **114** zurückgewonnen und das Propan und die leichteren Komponenten im Strom **118** zum Wärmetauscher **106** zurückgeführt, auf –31 °C gekühlt und wieder mit dem Destillatprodukt aus der

Gaswäschersäule kombiniert werden, um den Strom **120** zu bilden. Der Strom **120** fließt mit einer Geschwindigkeit von 24.339 kg-Mol/h.

**[0054]** Der Strom **120** wird im Wärmetauscher **122** zusätzlich auf eine Temperatur von –102,4°C gekühlt, indem der gemischte Kältemittelstrom **124**, der bei einer Temperatur von –104,0°C in den Wärmetauscher **122** eintritt, erwärmt wird. Der resultierende Strom **128** [AdÜ: falsche Bezugszahl] wird dann im Wärmetauscher **128** weiter auf eine Temperatur von –165,7°C gekühlt. Die Kälte zum Kühlen im Wärmetauscher **128** wird durch einen reinen Stickstoffstrom **130** erzeugt, der bei –168,0°C mit einer flüssigen Fraktion von 2,0 % aus dem Turboexpander **166** austritt. Der resultierende LNG-Strom **132** wird dann über das Ventil **134** adiabatisch bis zum Blasenbildungspunktdruck von 1,5 bara entspannt. Anschließend tritt das LNG in die Abscheidevorrichtung **136** ein, aus der das fertige LNG-Produkt als Strom **142** austritt. In diesem Beispiel entsteht nach der Entspannung über das Ventil **134** kein leichtes Gas **138**, und der Kompressor **140** zur Rückgewinnung des Entspannungsgases ist nicht erforderlich.

**[0055]** Die Kälte, um das Erdgas von der Umgebungstemperatur auf eine Temperatur von –102,4°C zu kühlen, wird durch einen Mehrkomponentenkälteerzeugungskreislauf der vorstehend erwähnten Art erzeugt. Der Strom **146** ist der gemischte Kältemittelstrom unter hohem Druck, der bei einer Temperatur von 32°C und einem Druck von 38,6 bara in den Wärmetauscher **106** eintritt. Dann wird er in den Wärmetauschern **106** und **122** auf eine Temperatur von –102,4°c gekühlt und tritt als Strom **148** bei einem Druck von 34,5 bara aus. Der Strom **148** wird dann in zwei Teile geteilt. Bei einem kleineren Teil, 4,1 %, wird der Druck adiabatisch auf 9,8 bara verringert. Dann wird er als Strom **149** in den Wärmetauscher **150** geleitet, um dort zusätzliche Kälte zu erzeugen. Auch der größere Teil **124** des gemischten Kältemittels wird adiabatisch auf einen Druck von 9,8 bara entspannt und als Strom **124** in das kalte Ende des Wärmetauschers **122** geleitet. Der Strom **124** wird in den Wärmetauschern **122** und **106** erwärmt und verdampft und tritt schließlich als Strom **152** mit 29°C und 9,3 bara aus dem Wärmetauscher **106** aus. Der Strom **152** wird dann wieder mit dem kleineren Teil des gemischten Kühlmittels als Strom **154** kombiniert, der im Wärmetauscher **150** verdampft und auf 29°C erwärmt wurde. Der kombinierte Strom **156** mit dem niedrigen Druck wird dann im zwischengekühlten Zweistufenkompressor **158** auf den Enddruck von 34,5 bara komprimiert. Im Zwischenkühler des Kompressors bildet sich Flüssigkeit, und diese Flüssigkeit wird wieder mit dem Hauptstrom **160**, der aus der letzten Kompressorstufe ausstritt, kombiniert. Die Flüssigkeit fließt mit 4.440 kg-Mol/h.

**[0056]** Die letzte Kühlung des Erdgases von –102,4°C auf –165,7°C erfolgt durch einen geschlossenen Kreislauf vom Expandertyp, bei dem Stickstoff als Arbeitsflüssigkeit verwendet wird. Der unter Hochdruck stehende Stickstoffstrom **162** tritt bei 32°C und einem Druck von etwa 67,1 bara sowie einer Fließgeschwindigkeit von 40.352 kg-Mol/h in den Wärmetauscher **150** ein und wird dann im Wärmetauscher **150** auf eine Temperatur von –102,4°C gekühlt. Der Dampfstrom **164** wird dann im Turboexpander 166 im Wesentlichen isentropisch kalt expandiert und tritt bei –168,0°C mit einer flüssigen Fraktion von 2,0 % aus. Der expandierte Stickstoff wird dann in den Wärmetauschern **128** und **150** auf 29°C erwärmt. Zusätzliche Kälte wird dem Wärmetauscher **150** durch den Strom **149** zugeführt. Aus dem Wärmetauscher **150** wird der erwärmte Stickstoff mit niedrigem Druck in einem dreistufigen Zentrifugenkompressor **168** von 10,5 bara wieder auf 67,1 bara komprimiert. In diesem Beispiel werden 65 % der gesamten Kühlenergie, die zur Verflüssigung des vorbehandelten Beschickungsgases **100** erforderlich ist, durch den umlaufenden Kälteerzeugungskreis verbraucht, in dem der Kältemittelstrom **146** in den Wärmetauschern **106** und **150** verdampft und der resultierende verdampfte Kältemittelstrom **156** im Kompressor **158** komprimiert wird.

**[0057]** Somit bietet die Erfindung ein verbessertes Kälteerzeugungsverfahren zur Verflüssigung von Gas, das einen oder mehrere verdampfende Kälteerzeugungskreisläufe verwendet, um Kälte bis unter etwa –40°C und bis zu etwa –100°C zu erzeugen, und einen Gasexpanderkreislauf verwendet, um Kälte unter etwa –100°C zu erzeugen. Der Gasexpanderkreislauf kann auch einen Teil der Kälte im Bereich von etwa –40°C bis etwa –100°C erzeugen. Jeder dieser beiden Typen von Kälteerzeugungssystemen wird in einem optimalen Temperaturbereich eingesetzt, der die Effizienz des jeweiligen Systems maximiert. Typischerweise kann ein signifikanter Teil der gesamten Kälteerzeugungsenergie, die zur Verflüssigung des Beschickungsgases erforderlich ist (mehr als 5 % und meistens mehr als 10 %) durch den oder die verdampfenden Kälteerzeugungskreisläufe verbraucht werden. Die Erfindung kann in eine neue Verflüssigungsanlage eingebaut oder für die Nachrüstung bzw. Erweiterung einer bereits existierenden Anlage verwendet werden, indem man das existierende Kälteerzeugungssystem der Anlage um einen Gasexpanderkälteerzeugungskreislauf ergänzt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verflüssigung eines Beschickungsgases (**100**), umfassend die Erzeugung mindestens ei-

nes Teils der gesamten zum Kühlen und Kondensieren des Beschickungsgases (**100**) erforderlichen Kälte durch Einsatz
(a) eines ersten Kälteerzeugungssystems, umfassend mindestens einen umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf (**152**, **156**, **158**, **160**, **146**, **109**, **148**, **125**), wobei das erste Kälteerzeugungssystem zwei oder mehrere Kälteerzeugungskomponenten verwendet und die Kälte in einem ersten Temperaturbereich erzeugt; und
(b) eines zweiten Kälteerzeugungssystems, das die Kälte in einem zweiten Temperaturbereich erzeugt, dessen niedrigste Temperatur unter der niedrigsten Temperatur des ersten Temperaturbereichs liegt, durch
(1) Komprimieren (**168**) eines zweiten gasförmigen Kältemittels, um das unter Druck gesetzte gasförmige Kältemittel (**162**) bereitzustellen;
(2) Kühlen (**150**) des unter Druck gesetzten gasförmigen Kältemittels (**162**), um ein gekühltes gasförmiges Kältemittel (**164**) bereitzustellen;
(3) Kaltexpandieren (**166**) des gekühlten gasförmigen Kältemittels (**164**), um das kalte Kältemittel (**130**) bereitzustellen;
(4) Erwärmen (**128**) des kalten Kältemittels (**130**), um Kälte im zweiten Temperaturbereich zu erzeugen, und
(5) Zurückleiten des resultierenden erwärmten Kältemittels (**170**) in den Kreislauf, um das zweite gasförmige Kältemittel von (1) bereitzustellen,
**dadurch gekennzeichnet**, dass das erste Kälteerzeugungssystem mindestens zwei Dampfrekompressionszyklen mit reinen oder gemischten Komponenten umfasst (Fig. 2, **152**, **156**, **158**, **400**, **146**, **106**, **148**, **125** und **402**, Fig. 3, **152**, **156**, **701**, **160**, **146**, **106**, **148**, **703**, **125** und **702**, **704**, **705**, **706**, Fig. 4, **802** und **803**).

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens ein Teil des unter Druck gesetzten gasförmigen Kältemittels (**162**) durch indirekten Wärmeaustausch mit dem verdampfenden Kältemittel aus dem ersten Kälteerzeugungskreislauf (**701**, **703**) des ersten Kälteerzeugungssystems (a) zur Verfügung gestellt wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das erste Kälteerzeugungssystem ein Dampfrekompressions-Kälteerzeugungssystem (a) mit gemischten Komponenten, reinen Komponenten oder in Kaskadenform verwendet.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem mindestens 5 % der gesamten Kälteerzeugungsenergie, die zur Verflüssigung des Beschickungsgases erforderlich ist, durch das erste Kälteerzeugungssystem verbraucht werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem mindestens 10 % der gesamten Kälteerzeugungsenergie, die zur Verflüssigung des Beschickungsgases erforderlich ist, durch das erste umlaufende Kälteerzeugungssystem verbraucht werden.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Beschickungsgas Erdgas ist.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Kältemittel im ersten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf zwei oder mehr Komponenten umfasst, ausgewählt aus Stickstoff, Kohlenwasserstoffen, die ein oder mehrere Kohlenstoffatome enthalten, sowie Halogenkohlenstoffen, die ein oder mehrere Kohlenstoffatome enthalten.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Kältemittel im zweiten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf Stickstoff umfasst.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem mindestens ein Teil des ersten Temperaturbereichs zwischen –40°C und –100°C liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem mindestens ein Teil des ersten Temperaturbereichs zwischen –60°C und –100°C liegt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem mindestens ein Teil des zweiten Temperaturbereichs unter –100°C liegt.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem mindestens einer der Rekompressionszyklen des ersten umlaufenden Kälteerzeugungssystems betrieben wird durch:
(A) Komprimieren eines ersten gasförmigen Kältemittels (**158**);
(B) Kühlen (**109**) und zumindest teilweises Kondensieren des resultierenden komprimierten Kältemittels (**146**);
(C) Verringern des Drucks des resultierenden zumindest teilweise kondensierten komprimierten Kältemittels

(**148**);
(D) Verdampfen des resultierenden Kältemittels mit verringertem Druck (**125**), um Kälte im ersten Temperaturbereich zu erzeugen und ein verdampftes Kältemittel (**152**) zu ergeben; und
(E) Rückführen (**156**) des verdampften Kältemittels, um das erste gasförmige Kältemittel aus (A) zur Verfügung zu stellen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem mindestens ein Teil der Kühlung (**109**) des resultierenden komprimierten Kältemittels (**146**) in (2) durch indirekten Wärmeaustausch (**106**) mit dem verdampfenden Kältemittel mit verringertem Druck (**125**) in (D) zur Verfügung gestellt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem mindestens ein Teil der Kühlung in (B) durch indirekten Wärmeaustausch (**400**) mit einem oder mehreren zusätzlichen verdampfenden Kältemittelströmen, die von einem dritten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf zur Verfügung gestellt werden, zur Verfügung gestellt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem der dritte umlaufende Kälteerzeugungskreislauf ein Einkomponentenkältemittel verwendet.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem der dritte umlaufende Kälteerzeugungskreislauf ein gemischtes Kältemittel mit zwei oder mehr Komponenten verwendet.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem mindestens ein Teil der Kühlung (**150**) in (2) durch indirekten Wärmeaustausch durch Erwärmen des kalten Kältemittelstroms (**130**) in (4) zur Verfügung gestellt wird.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem mindestens ein Teil der Kühlung in (2) durch indirekten Wärmeaustausch (**401**) mit einem oder mehreren zusätzlichen verdampfenden Kältemitteln, die durch einen dritten umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf zur Verfügung gestellt werden, zur Verfügung gestellt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem der dritte umlaufende Kälteerzeugungskreislauf ein Einkomponentenkältemittel verwendet.

20. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem der dritte umlaufende Kälteerzeugungskreislauf ein gemischtes Kältemittel mit zwei oder mehr Komponenten verwendet.

21. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der erste umlaufende Kälteerzeugungskreislauf und der zweite umlaufende Kälteerzeugungskreislauf in einem einzigen Wärmetauscher einen Teil der gesamten Kälte erzeugen, die zur Verflüssigung des Beschickungsgases erforderlich ist.

22. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Energie aus der Kaltexpansion (**166**) des gekühlten gasförmigen Kältemittels (**164**) in (3) einen Teil der Energie liefert, die zum Komprimieren (**168**) des zweiten gasförmigen Kältemittels (**170**) in (1) erforderlich ist.

23. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Beschickungsgas (**100**) Erdgas ist, der resultierende verflüssigte Erdgasstrom (**132**) einer Flash-Destillation (**134**) unterzogen wird, um den Druck zu senken und einen leichten Flash-Dampf (**138**) und ein endgültiges flüssiges Produkt (**142**) zu ergeben, und der leichte Flash-Dampf (**138**) dazu verwendet wird, das zweite gasförmige Kältemittel (**170**) im zweiten Kälteerzeugungskreislauf zur Verfügung zu stellen.

24. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens eines des ersten und zweiten Kälteerzeugungssystems einen Wärmetauscher in Form einer Spirale umfasst.

25. Apparat zur Verflüssigung eines Beschickungsgases (**100**) durch das Verfahren von Anspruch 1, umfassend:
(a) ein erstes Kälteerzeugungssystem, umfassend mindestens einen umlaufenden Kälteerzeugungskreislauf (**152**, **156**, **158**, **160**, **146**, **109**, **148**, **125**), das zwei oder mehrere Kältemittelkomponenten verwendet und die Kälte in einem ersten Temperaturbereich erzeugt, und
(b) ein zweites Kälteerzeugungssystem, das die Kälte in einem zweiten Temperaturbereich erzeugt, dessen niedrigste Temperatur unter der niedrigsten Temperatur des ersten Temperaturbereichs liegt, wobei das zweite Kälteerzeugungssystem umfasst:

(1) eine Kompressionsvorrichtung (**168**) zum Komprimieren des zweiten gasförmigen Kältemittels, um das unter Druck gesetzte gasförmige Kältemittel (**162**) bereitzustellen;
(2) eine Wärmetauschervorrichtung (**150**) zum Kühlen des unter Druck gesetzten gasförmigen Kältemittels (**162**), um das gekühlte gasförmige Kältemittel (**164**) bereitzustellen;
(3) eine Expansionsvorrichtung (**166**) zum Kaltexpandieren des gekühlten gasförmigen Kältemittels (**164**), um das kalte Kältemittel (**130**) bereitzustellen;
(4) eine Wärmetauschervorrichtung (**128**) zum Erwärmen des kalten Kältemittels (**130**), um die Kälte im zweiten Temperaturbereich zu erzeugen, und
(5) eine Vorrichtung zum Zurückleiten des resultierenden erwärmten Kältemittels (**170**) in den Kreislauf, um das zweite gasförmige Kältemittel von (1) bereitzustellen, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Kälteerzeugungssystem mindestens zwei Dampfrekompressionszyklen mit reinen oder gemischten Komponenten umfasst (Fig. 2, **152**, **156**, **158**, **400**, **146**, **106**, **148**, **125** und **402**, Fig. 3, **152**, **156**, **701**, **160**, **146**, **106**, **148**, **703**, **125** und **702**, **704**, **705**, **706**, Fig. 4, **802** und **803**).

26. Apparat nach Anspruch 25, umfassend eine Wärmetauschervorrichtung zum Kühlen mindestens eines Teils des unter Druck gesetzten gasförmigen Kältemittels (**162**) durch indirekten Wärmeaustausch mit dem verdampfenden Kältemittel des ersten Kälteerzeugungskreislaufs (**701**, **703**) des ersten Kälteerzeugungssystems (a).

27. Apparat nach einem der Ansprüche 25 und 26, bei dem das erste Kälteerzeugungssystem (a) ein Dampfrekompressions-Kälteerzeugungssystem mit gemischten Komponenten, reinen Komponenten und/oder in Form einer Kaskade verwendet.

28. Apparat nach einem der Ansprüche 25 bis 27, bei dem mindestens einer der Rekompressionszyklen des ersten umlaufenden Kälteerzeugungssystems umfasst:
(A) eine Kompressionsvorrichtung (**158**) zum Komprimieren des ersten gasförmigen Kältemittels;
(B) eine Wärmetauschervorrichtung (**109**) zum Kühlen (**109**) und zumindest teilweisen Kondensieren des resultierenden komprimierten Kältemittels (**146**);
(C) eine Vorrichtung zum Verringern des Drucks des resultierenden zumindest teilweise kondensierten komprimierten Kältemittels (**148**);
(D) eine Vorrichtung zum Verdampfen des resultierenden Kältemittels mit verringertem Druck (**125**), um Kälte im ersten Temperaturbereich zu erzeugen und ein verdampftes Kältemittel (**152**) herzustellen, und
(E) eine Vorrichtung (**156**) zum Zurückführen des verdampften Kältemittels in den Kreislauf, um das erste gasförmige Kältemittel aus (A) bereitzustellen.

29. Apparat nach einem der Ansprüche 25 bis 28, bei dem mindestens ein Teil der Kühlung (**150**) im Wärmetauscher (**150**) von (2) durch indirekten Wärmeaustausch durch Erwärmen des kalten Kältemittelstroms (**130**) in (4) zur Verfügung gestellt wird.

30. Apparat nach Anspruch 25, bei dem die Expansionsvorrichtung (**166**) in (3) einen Teil der für die Kompressionsvorrichtung (**168**) in (1) erforderlichen Energie zur Verfügung stellt.

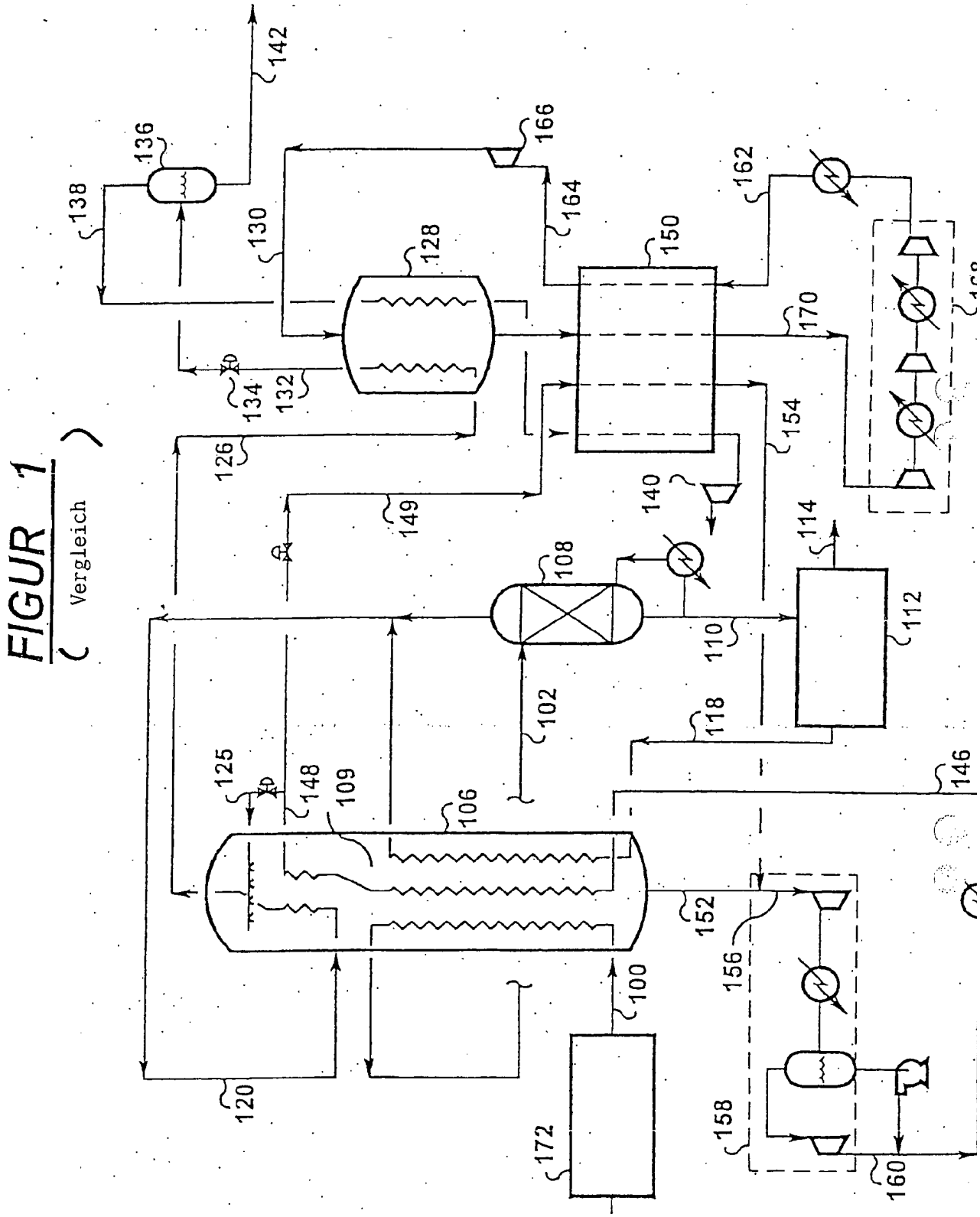
31. Verfahren nach Anspruch 25, umfassend eine Vorrichtung (**134**) für eine Flash-Destillation des resultierenden verflüssigten Erdgasstroms (**132**), um den Druck zu senken und einen leichten Flash-Dampf (**138**) und ein endgültiges flüssiges Produkt (**142**) zu ergeben, und eine Vorrichtung, um den leichten Flash-Dampf (**138**) zur Verwendung als zweites gasförmiges Kältemittel (**170**) im zweiten Kälteerzeugungskreislauf zur Verfügung zu stellen.

32. Apparat nach Anspruch 25, bei dem mindestens eines des ersten und zweiten Kälteerzeugungssystems einen Wärmetauscher in Form einer Spirale umfasst.

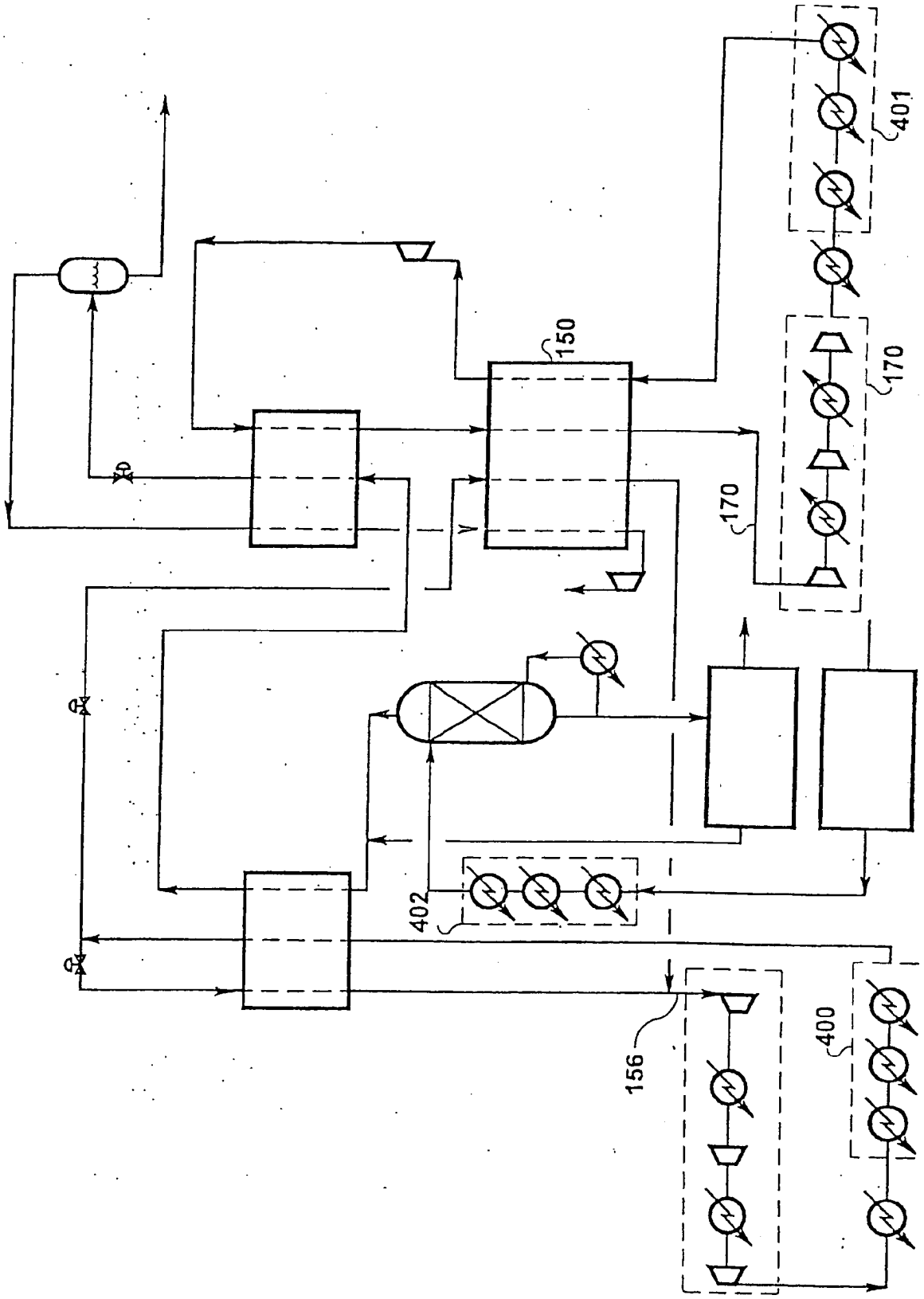
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

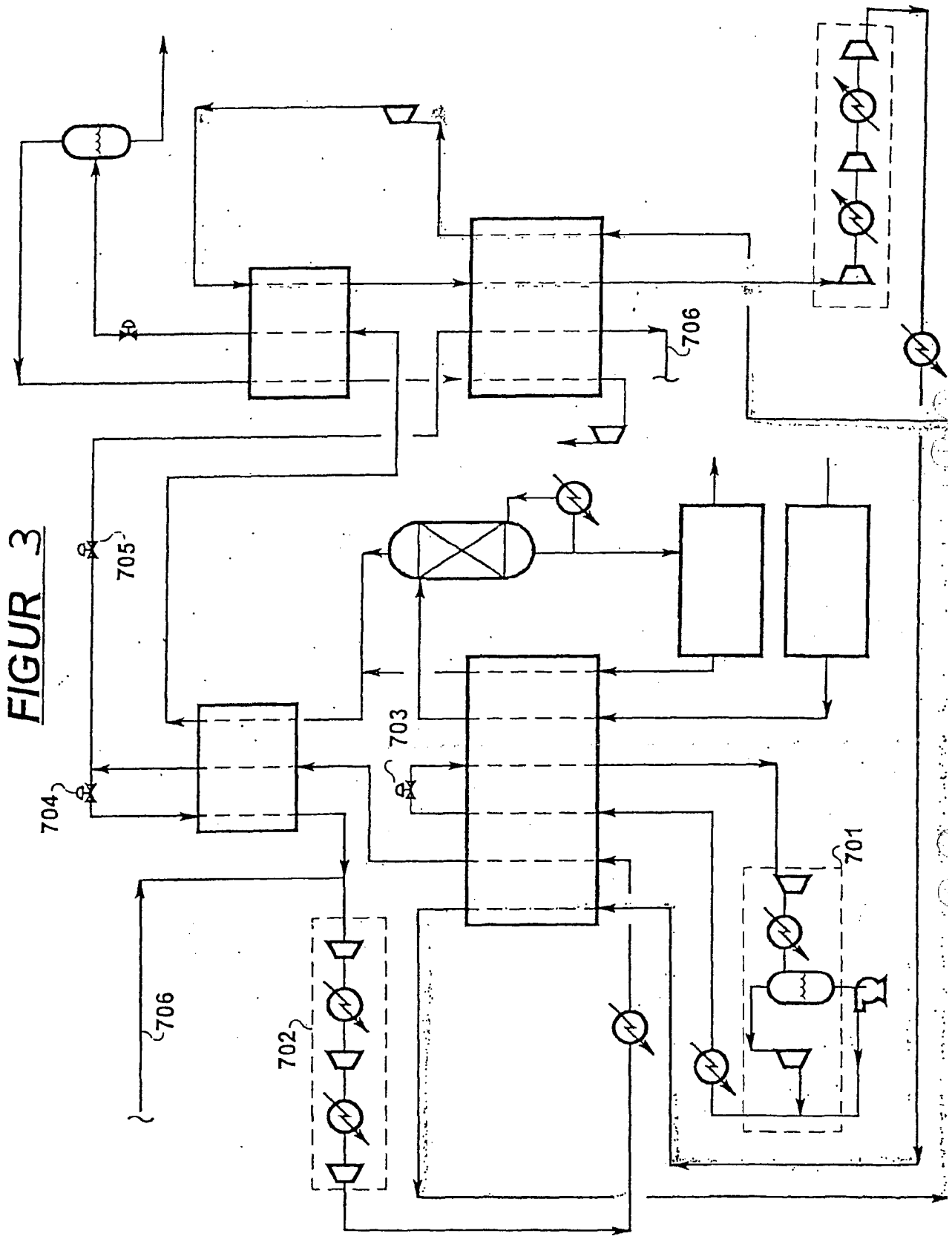
FIGUR 1
( Vergleich )



FIGUR 2



FIGUR 3



FIGUR 4

