

CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

compressor (19) is coupled to the first integral gearbox (20).

(57) Zusammenfassung: Verdichtungssystem (10a) zur Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und Stickstoff einer Anlage zur Erzeugung von Ammoniak, mit einem ersten Integralgetriebe (20), an welches mehrere Kältemittelverdichter (21, 22, 23, 24, 25, 26) gekoppelt sind, um das Kältemittel stufenweise zu verdichten, mit einem ersten Verdichter (19), welcher der Verdichtung des Wasserstoffs und Stickstoffs auf ein Eingangsdruckniveau für eine Ammoniaksynthesevorrichtung (13) dient, der ebenfalls an das erste Integralgetriebe (20) gekoppelt ist, wobei an das erste Integralgetriebe (20) eine erste elektrische Maschine (27) zum Antreiben der Kältemittelverdichter (21, 22, 23, 24, 25, 26) und des ersten Verdichters (19) gekoppelt ist.

Verdichtungssystem zur Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und Stickstoff
einer Anlage zur Erzeugung von Ammoniak und Anlage zur Erzeugung von Am-
5 moniak

Die Erfindung betrifft ein Verdichtungssystem zur Verdichtung von Kältemittel,
Wasserstoff und Stickstoff einer Anlage zur Erzeugung von Ammoniak. Ferner be-
trifft die Erfindung eine Anlage zur Erzeugung von Ammoniak.

10

Aus der Praxis bekannte Anlagen zur Erzeugung von Ammoniak beruhen auf der
Verwendung insbesondere fossiler Energieträger, die insbesondere für die Ver-
dichtung des Kältemittels, Wasserstoffs und Stickstoffs genutzt werden. Hierbei
fallen CO₂-Emissionen an.

15

Es besteht Bedarf an einer effizienten Anlage zur Erzeugung von Ammoniak, wel-
che insbesondere geeignet ist, grünes Ammoniak zu erzeugen, also CO₂-
neutrales Ammoniak. Ferner besteht Bedarf an einem Verdichtungssystem zur ef-
fizienten Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und Stickstoff einer solchen An-
20 lage zur Erzeugung von Ammoniak. Hiervon ausgehend liegt der Erfindung die
Aufgabe zu Grunde, ein neuartiges Verdichtungssystem zur Verdichtung von Käl-
temittel, Wasserstoff und Stickstoff einer Anlage zur Erzeugung von Ammoniak
und eine Anlage zur Erzeugung von Ammoniak mit einem solchen Verdichtungs-
system zu schaffen.

25

Diese Aufgabe wird durch ein Verdichtungssystem zur Verdichtung von Kältemit-
tel, Wasserstoff und Stickstoff gemäß Anspruch 1 und durch eine Anlage zur Er-
zeugung von Ammoniak gemäß Anspruch 5 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verdichtungssystem zur Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und Stickstoff einer Anlage zur Erzeugung von Ammoniak weist ein erstes Integralgetriebe auf, an welches mehrere Kältemittelverdichter gekoppelt sind, um das Kältemittel stufenweise zu verdichten. Das Verdichtungssystem weist
5 ferner einen ersten Verdichter auf, welcher der Verdichtung des Wasserstoffs und Stickstoffs auf ein Eingangsdruckniveau für eine Ammoniaksynthesevorrichtung dient, wobei der erste Verdichter ebenfalls an das erste Integralgetriebe gekoppelt ist. An das erste Integralgetriebe ist eine erste elektrische Maschine zum Antreiben der Kältemittelverdichter und des ersten Verdichters gekoppelt.

10

Die erfindungsgemäße Anlage zur Erzeugung von Ammoniak weist eine insbesondere als Elektrolysevorrichtung ausgebildete Wasserstofferzeugungsvorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff und eine insbesondere als Luftseparationsvorrichtung ausgebildeten Stickstofferzeugungsvorrichtung zur Erzeugung von
15 Stickstoff auf. Die erfindungsgemäße Anlage zur Erzeugung von Ammoniak weist ferner ein erfindungsgemäßes Verdichtungssystem zur Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und Stickstoff und eine Ammoniaksynthesevorrichtung zur Erzeugung des Ammoniaks aus verdichtetem Wasserstoff und verdichtetem Stickstoff auf. Die Anlage weist demnach das erste Integralgetriebe des erfindungsgemäßen
20 Verdichtungssystems auf, an welches die mehreren Kältemittelverdichter desselben gekoppelt sind, um das Kältemittel für die Ammoniaksynthesevorrichtung stufenweise zu verdichten, wobei der erste Verdichter des erfindungsgemäßen Verdichtungssystems, welcher der Verdichtung des Wasserstoffs und Stickstoffs auf ein Eingangsdruckniveau für die Ammoniaksynthesevorrichtung dient, an das erste
25 Integralgetriebe gekoppelt ist, und wobei an das erste Integralgetriebe die erste elektrische Maschine zum Antreiben der Kältemittelverdichter und des ersten Verdichters gekoppelt ist.

Die Erfindung erlaubt eine effiziente Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und
30 Stickstoff und eine effiziente Herstellung von insbesondere grünem bzw. CO₂-neutralem Ammoniak.

Sollte es nicht oder nicht in ausreichendem Umfang möglich sein, in der Wasserstoffherzeugungsvorrichtung der Anlage zur Erzeugung von Ammoniak Wasserstoff und/oder in der Stickstoffherzeugungsvorrichtung Stickstoff insbesondere unter Nutzung regenerativer Energiequellen herzustellen, so kann die Ammoniaksynthesevorrichtung in gewissem Umfang über das erste Integralgetriebe des erfindungsgemäßen Verdichtungssystems weiter betrieben werden, indem Wasserstoff und Stickstoff, der bei der Ammoniaksynthese in der Ammoniaksynthesevorrichtung nicht zu Ammoniak umgesetzt wird, der Ammoniaksynthesevorrichtung über den ersten Verdichter des erfindungsgemäßen Verdichtungssystems, der an das erste Integralgetriebe gekoppelt ist, wieder zugeführt wird. Hiermit können die Verfügbarkeit sowie der Wirkungsgrad der Anlage zur Erzeugung von Ammoniak, insbesondere von grünem bzw. CO₂-neutralem Ammoniak, erhöht werden.

In einer bevorzugten Weiterbildung der erfindungsgemäßen Anlage zur Erzeugung von Ammoniak verlässt in der Ammoniaksynthesevorrichtung nicht zu Ammoniak umgesetzter Wasserstoff und Stickstoff die Ammoniaksynthesevorrichtung auf einem Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung. Der erste Verdichter des erfindungsgemäßen Verdichtungssystems verdichtet den Wasserstoff und Stickstoff ausgehend von dem Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung auf das Eingangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung. Dies ist besonders bevorzugt, um grünes bzw. CO₂-neutrales Ammoniak herzustellen.

In einer bevorzugten Weiterbildung der erfindungsgemäßen Anlage zur Erzeugung von Ammoniak wird der die Ammoniaksynthesevorrichtung auf dem Ausgangsdruckniveau verlassende Wasserstoff und Stickstoff, der in der Ammoniaksynthesevorrichtung nicht zu Ammoniak umgesetzt wird, über eine Mischeinrichtung mit von zweiten Verdichtern eines weiteren Verdichtungssystems der Anlage auf das Ausgangsdruckniveau verdichtetem Wasserstoff und Stickstoff gemischt, der über die Wasserstoffherzeugungsvorrichtung und die Stickstoffherzeugungsvorrichtung erzeugt bzw. hergestellt wurde. Dies ist besonders bevorzugt, um grünes bzw. CO₂-neutrales Ammoniak herzustellen.

Vorzugsweise stellt die Wasserstofferzeugungsvorrichtung der erfindungsgemä-
ßen Anlage zur Erzeugung von Ammoniak den Wasserstoff auf einem ersten
Druckniveau und die Stickstofferzeugungsvorrichtung der erfindungsgemäßen An-
lage zur Erzeugung von Ammoniak den Stickstoff auf einem zweiten Druckniveau
5 bereit, welches größer oder höher ist als das erste Druckniveau. Ein dritter Ver-
dichter des weiteren Verdichtungssystems der erfindungsgemäßen Anlage zur Er-
zeugung von Ammoniak verdichtet den Wasserstoff auf das zweite Druckniveau,
wobei die zweiten Verdichter des weiteren Verdichtungssystems den Wasserstoff
und Stickstoff ausgehend vom zweiten Druckniveau stufenweise auf das Aus-
10 gangsdrukkniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung für nicht umgesetzten Was-
serstoff und Stickstoff verdichten, welches größer oder höher ist als das zweite
Druckniveau ist, wobei diese zweiten Verdichter des weiteren Verdichtungssys-
tems an ein zweites Integralgetriebe des weiteren Verdichtungssystems gekoppelt
sind, und wobei an das zweite Integralgetriebe eine zweite elektrische Maschine
15 zum Antreiben der an das zweite Integralgetriebe gekoppelten zweiten Verdichter
gekoppelt ist. Der dritte Verdichter des weiteren Verdichtungssystems ist über ein
Zwischengetriebe an die an das zweite Integralgetriebe des weiteren Verdich-
tungssystems gekoppelte zweite elektrische Maschine gekoppelt und auch von
der zweiten elektrischen Maschine aus antreibbar. Auch diese Weiterbildung ist
20 besonders bevorzugt, um grünes bzw. CO₂-neutrales Ammoniak herzustellen.

Bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprü-
chen und der nachfolgenden Beschreibung. Ausführungsbeispiele der Erfindung
werden, ohne hierauf beschränkt zu sein, an Hand der Zeichnung näher erläutert.
25 Dabei zeigt:

Fig. 1 ein Schema einer Anlage zur Erzeugung von Ammoniak, die als
Bestandteil ein Verdichtungssystem zur Verdichtung von Wasser-
stoff und Stickstoff aufweist.

Fig. 1 zeigt ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Anlage 10 zur Erzeugung von Ammoniak NH_3 . Die Anlage 10 dient dabei der effizienten Erzeugung von insbesondere grünem Ammoniak NH_3 , also der Erzeugung von CO_2 -neutralem Ammoniak NH_3 insbesondere unter Nutzung ausschließlich regenerativer Energiequellen.

Die erfindungsgemäße Anlage 10 zur Erzeugung von Ammoniak NH_3 weist ein erfindungsgemäßes Verdichtungssystem 10a zur Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff H_2 und Stickstoff N_2 auf. Fig. 1 zeigt ferner Baugruppen eines weiteren Verdichtungssystems 10b der erfindungsgemäße Anlage 10.

Die erfindungsgemäße Anlage 10 zur Erzeugung von Ammoniak NH_3 verfügt über eine im gezeigten Ausführungsbeispiel als Elektrolysevorrichtung 11 ausgebildete Wasserstofferzeugungsvorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff H_2 . Der Wasserstoff H_2 wird dabei in der Elektrolysevorrichtung 11 aus Wasser H_2O erzeugt, wobei hier auch Sauerstoff O_2 anfällt, der jedoch für die Betrachtung der Erfindung von untergeordneter Bedeutung ist. Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung Elektrolysevorrichtung 11 nutzt vorzugsweise mindestens eine regenerative Energiequelle 40 zur Erzeugung des Wasserstoffs H_2 , also von mindestens einer regenerativen Energiequelle 40 erzeugte elektrische Energie.

Die erfindungsgemäße Anlage 10 zur Erzeugung von Ammoniak NH_3 verfügt weiterhin über eine im gezeigten Ausführungsbeispiel als Luftseparationsvorrichtung 12 ausgebildete Stickstofferzeugungsvorrichtung zur Erzeugung von Stickstoff N_2 . Die Luftseparationseinrichtung 12 erzeugt den Stickstoff N_2 aus Luft. Auch die Stickstofferzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12 nutzt zur Erzeugung des Stickstoffs N_2 mindestens eine regenerative Energiequelle 41, also von mindestens einer regenerativen Energiequelle 41 erzeugte elektrische Energie.

30

- Die erfindungsgemäße Anlage 10 zur Erzeugung von Ammoniak NH_3 verfügt weiterhin über eine Ammoniaksynthesevorrichtung 13. Die Ammoniaksynthesevorrichtung 13 beruht dabei vorzugsweise auf dem Haber-Bosch-Prinzip. Die Ammoniaksynthesevorrichtung 13 erzeugt den Ammoniak NH_3 aus dem Stickstoff N_2 und dem Wasserstoff H_2 , wobei hierzu der von der Wasserstofferzeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 bereitgestellte Wasserstoff H_2 und der von der Stickstofferzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12 bereitgestellte Stickstoff N_2 mithilfe mehrerer Verdichter 15, 16, 17, 18 und 19 verdichtet wird.
- 5
- 10 Ein erster Verdichter 19, der eine Baugruppe des erfindungsgemäßen Verdichtungssystem 10a ist, ist an ein erstes Integralgetriebe 20 des erfindungsgemäßen Verdichtungssystem 10a gekoppelt, wobei an dieses erste Integralgetriebe 20 ferner mehrere Kältemittelverdichter 21, 22, 23, 24, 25, 26 des erfindungsgemäßen Verdichtungssystem 10a gekoppelt sind, die in einen Kältemittelkreislauf 27 eingebunden sind, um für die Ammoniaksynthesevorrichtung 13 eine Kühlung über ein Kältemittel bereitzustellen. Als Kältemittel kann Ammoniak genutzt werden. An das erste Integralgetriebe 20 ist weiterhin eine erste elektrische Maschine 27 gekoppelt, die dem Antreiben der Kältemittelverdichter 21 bis 26 und dem Antreiben des ersten Verdichters 19 des erfindungsgemäßen Verdichtungssystem 10a dient.
- 15
- 20 Das erste Integralgetriebe 20 weist ein Großrad 28 sowie Ritzel 29 auf. Die erste elektrische Maschine 27 treibt das Großrad 28 und über die in das Großrad 28 kämmenden Ritzel 29 den ersten Verdichter 19 sowie die Kältemittelverdichter 21 bis 26 an.
- 25
- 30 Der erste Verdichter 19 stellt den Stickstoff N_2 und den Wasserstoff H_2 auf einem Eingangsdruckniveau für die Ammoniaksynthesevorrichtung 13 bereit. Dieser erste Verdichter 19 verdichtet den Stickstoff N_2 und den Wasserstoff H_2 auf dieses Eingangsdruckniveau ausgehend von einem Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung 13, nämlich von demjenigen Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung 13, auf welchem nicht zu Ammoniak NH_3 umgesetzter Wasserstoff H_2 und nicht zu Ammoniak umgesetzter Stickstoff N_2 die Ammoniaksynthesevorrichtung 13 verlässt.

Der die Ammoniaksynthesevorrichtung 13 verlassende, in derselben nicht zu Ammoniak NH_3 umgesetzte Wasserstoff H_2 und Stickstoff N_2 kann im Bereich einer Mischvorrichtung 30 mit Wasserstoff H_2 und Stickstoff N_2 gemischt werden, der von der Wasserstofferzeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 und Stickstofferzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12 bereitgestellt und über die Verdichter 15, 16, 17 und 18 des weiteren Verdichtungssystems 10b auf das Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung 13 verdichtet wird. Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 stellt den Wasserstoff H_2 vorzugsweise auf einem ersten Druckniveau bereit, die Stickstofferzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12 stellt den Stickstoff N_2 vorzugsweise auf einem zweiten Druckniveau bereit, welches größer oder höher als das erste Druckniveau ist. Ein dritter Verdichter 15, der Baugruppe des weiteren Verdichtungssystems 10b ist, verdichtet den von der Wasserstofferzeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 bereitgestellten Wasserstoff H_2 ausgehend vom ersten Druckniveau auf das zweite Druckniveau, um denselben im Bereich einer Mischvorrichtung 31 auf dem zweiten Druckniveau mit dem von der Stickstofferzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12 erzeugten Stickstoff N_2 zu mischen. Das Gemisch aus Stickstoff N_2 und Wasserstoff H_2 wird ausgehend vom zweiten Druckniveau stufenweise über die mehreren zweiten Verdichter 16, 17 und 18, die ebenfalls Baugruppen des weiteren Verdichtungssystems 10b sind, auf das Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung 13 verdichtet, also auf dasjenige Druckniveau, mit welchem in der Ammoniaksynthesevorrichtung 13 nicht zu Ammoniak NH_3 umgesetzter Stickstoff N_2 und Wasserstoff H_2 die Ammoniaksynthesevorrichtung 13 verlässt. Die mehreren zweiten Verdichter 16, 17 und 18 sind an ein zweites Integralgetriebe 32 des weiteren Verdichtungssystems 10b gekoppelt, von welchem wiederum ein Großrad 33 und Ritzel 34 gezeigt sind. An dieses zweite Integralgetriebe 32 ist eine zweite elektrische Maschine 35 gekoppelt, die dem Antreiben des Großrads 33 des zweiten Integralgetriebes 32 und über die in das Großrad 33 kämmenden Ritzel 34 dem Antreiben der mehreren zweiten Verdichter 16, 17, 18 dient.

Auch der dritte Verdichter 15, welcher der Verdichtung des von der Wasserstoff-
zeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 bereitgestellten Wasserstoffs
H₂ ausgehend vom ersten Druckniveau auf das zweite Druckniveau dient, ist von
der zweiten elektrischen Maschine 35 aus antreibbar, wobei zwischen die zweite
5 elektrische Maschine 35 und den dritten Verdichter 15 ein Zwischengetriebe 36
gekoppelt ist.

Gemäß Fig. 1 ist zwischen die zweite elektrische Maschine 35 und den das zweite
Integralgetriebe 32 eine Kupplung 37 geschaltet. Weitere Kupplungen 38 und 39
10 sind zwischen das Zwischengetriebe 36 und die elektrische Maschine 35 sowie
zwischen das Zwischengetriebe 36 und den dritten Verdichter 15 geschaltet.

Bei den zweiten Verdichtern 16, 17 und 18 des weiteren Verdichtungssystems 10b
handelt es sich vorzugsweise um Topfverdichter. Der dritte Verdichter 25 ist vor-
15 zugsweise als Schraubenverdichter ausgeführt. Das erste Integralgetriebe 20, der
erste Verdichter 19 und/oder die Kältemittelverdichter 21, 22, 23, 24, 25, 26 des
erfindungsgemäßen Verdichtungssystems 10a bilden einen Integral-
Getriebeverdichter.

20 Die Wasserstoffherzeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 nutzt min-
destens eine regenerative Energiequelle 40 zur Erzeugung des Wasserstoffs, also
von mindestens einer regenerativen Energiequelle 40 erzeugte elektrische Ener-
gie.

25 Auch die Stickstoffherzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12
nutzt mindestens eine regenerative Energiequelle 41 zur Erzeugung des Stick-
stoffs, also von mindestens einer regenerativen Energiequelle 41 erzeugte elektri-
sche Energie. Eine Stickstoffherzeugungsvorrichtung wird auch als Stickstoffgene-
rator bezeichnet. Eine Luftseparationsvorrichtung 12 kann auf dem Prinzip der
30 Druckwechseladsorption oder auf dem Prinzip der Membrantechnologie beruhen.

Auch zum Antrieb der elektrischen Maschinen 27, 35 kann von mindestens einer regenerativen Energiequelle (in Fig. 1 nicht gezeigt) erzeugte elektrische Energie genutzt werden. Ferner kann im Bereich der Ammoniaksynthesevorrichtung 20
5 elektrische Energie genutzt werden, die von mindestens einer regenerativen Energiequelle (in Fig. 1 nicht gezeigt) erzeugt wird.

Eine Besonderheit der Anlage 10 zur Erzeugung von Ammoniak besteht darin, dass dann, wenn zum Beispiel in Folge von nur in eingeschränktem Umfang zur
10 Verfügung stehender regenerativer Energiequellen 40, 41 im Bereich der Wasserstoffherzeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 kein Wasserstoff H_2 und/oder im Bereich der Stickstoffherzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12 kein Stickstoff N_2 mehr in ausreichendem Umfang erzeugt werden kann und/oder das das zweite Integralgetriebe 32 umfassende Verdichtungssystem 10b
15 nicht mehr läuft, dennoch über das erste Integralgetriebe 20 des erfindungsgemäßen Verdichtungssystems 10a, welches von der elektrischen Maschine 27 aus antreibbar ist, N_2 und H_2 durch die Ammoniaksynthesevorrichtung 20 gefördert werden kann. Hierdurch kann dann nach wie vor Ammoniak NH_3 erzeugt werden. Die Menge des erzeugten Ammoniaks NH_3 wird dann zwar geringer, es können aber
20 höhere Einsatzzeiten und ein gleichmäßigerer Betrieb für die Ammoniaksynthesevorrichtung 20 bereitgestellt werden.

Das Eingangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung 13, welches dem Ausgangsdruckniveau des ersten Verdichters 19 entspricht, beträgt insbesondere
25 zwischen 150 bar und 210 bar. Das Ausgangsdruckniveau des in der Ammoniaksynthesevorrichtung 13 nicht zu Ammoniak NH_3 umgesetzten Stickstoffs N_2 und Wasserstoffs H_2 und damit das Eingangsdruckniveau des ersten Verdichters 19 beträgt insbesondere in der Größenordnung zwischen 140 bar und 200 bar, ist also insbesondere 10 bar niedriger als das Eingangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung 13. In der Ammoniaksynthesevorrichtung 13 nicht zu Ammoniak
30 NH_3 umgesetzter Stickstoff N_2 und Wasserstoff H_2 wird auch als Recycle-Gas bezeichnet.

Das erste Druckniveau, mit welchem die Wasserstofferzeugungsvorrichtung bzw. Elektrolysevorrichtung 11 den Wasserstoff H_2 bereitstellt, kann zwischen 1 bar und 30 bar betragen, das zweite Druckniveau, mit welchem die Stickstofferzeugungsvorrichtung bzw. Luftseparationsvorrichtung 12 den Stickstoff N_2 bereitstellt, kann
5 zwischen 7 bar und 30 bar betragen. Im Beispiel der Fig. 1 beträgt das erste Druckniveau, mit welchem die Elektrolysevorrichtung 11 den Wasserstoff H_2 bereitstellt, exemplarisch 1 bar und das zweiten Druckniveau exemplarisch 7 bar. Der dritte Verdichter 15 verdichtet den Wasserstoff H_2 auf das zweite Druckniveau.

10

Die Anzahl der in Fig. 1 gezeigten zweiten Verdichter 16, 17, 18 ist exemplarischer Natur. Abhängig vom zweiten Druckniveau können auch lediglich zwei zweite Verdichter zum Einsatz kommen. Es können auch vier erste Verdichter vorhanden sein.

15

Von diesem zweiten Druckniveau aus verdichten die zweiten Verdichter 16, 17 und 18 das Gemisch aus Stickstoff N_2 und Wasserstoff H_2 auf das Eingangsdrukkniveau des ersten Verdichters 19, und zwar stufenweise. Dabei kann das Ausgangsdrukkniveau des zweiten Verdichters 16 insbesondere 30 bar und das
20 Ausgangsdrukkniveau des zweiten Verdichters 17 insbesondere 70 bar betragen.

Die Verdichter 15, 16, 17, 18, 19 sowie die Kältemittelverdichter 21 bis 26 sind lediglich schematisiert gezeigt und können mehrere Stufen aufweisen. Verdichter können paarweise back-to-back, als Rücken an Rücken, angeordnet sein. Verdichtetes Gas, welches einen Verdichter verlässt, kann zwischengekühlt werden.
25

Bei der Ammoniaksynthese in der Ammoniaksynthesevorrichtung 13 handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Das Kältemittel des Kältemittelkreislaufs 27 kann gegen Wasser H_2O rückgekühlt werden. Dabei kann Wasserdampf erzeugt
30 werden.

Als optionale, vorteilhafte Erweiterung des erfindungsgemäßen Verdichtungssystems 10a und damit der Anlage 10 zeigt Fig. 1 eine Turbine 43, welcher Wasserdampf zur Entspannung und zur Erzeugung elektrischer Energie zugeführt werden kann, wobei von der Turbine 43 entspannter Wasserdampf abgeführt werden
5 kann. Die Turbine 43 kann über ein Kupplung 42, insbesondere eine selbstsynchronisierende Kupplung 42, an das erste Integralgetriebe 20 angekuppelt werden, um einen Teil der Antriebsleistung für das erfindungsgemäße Verdichtungssystem 10a zu übernehmen und die Leistungsaufnahme bzw. den Stromverbrauch
10 der ersten elektrischen Maschine 27 zu verringern. Gestartet wird das erfindungsgemäße Verdichtungssystem 10a mit der ersten elektrischen Maschine 27. Läuft der Prozess und entsteht Dampf, kann über die Kupplung 42 die Turbine 43 im Betrieb an das erste Integralgetriebe 20 angekuppelt werden. Fig. 1 zeigt die Turbine 43 mit der Zufuhr von zu entspannendem dampfförmigen Wasser H_2O und
15 mit der Abfuhr von entspanntem dampfförmigen Wasser H_2O . Die Rückkühlung des Kältemittels des Kältemittelkreislaufs 27 gegen das Wasser in einem Wärmetauscher ist in Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die Erfindung erlaubt eine vorteilhafte effiziente Herstellung von Ammoniak NH_3 ,
20 insbesondere von grünem bzw. CO_2 -neutralem Ammoniak NH_3 , bei geringem Bauraumbedarf und geringen Kosten. Die Anlage 10 zur Erzeugung von Ammoniak NH_3 zeichnet sich durch einen hohen Wirkungsgrad aus. Das erfindungsgemäße Verdichtungssystem 10a erlaubt eine effiziente Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und Stickstoff.

25

Bezugszeichenliste

| | | |
|----|-----|------------------------------|
| | 10 | Anlage |
| 5 | 10a | Verdichtungssystem |
| | 10b | Verdichtungssystem |
| | 11 | Elektrolysevorrichtung |
| | 12 | Luftseparationsvorrichtung |
| | 13 | Ammoniaksynthesevorrichtung |
| 10 | 15 | dritter Verdichter |
| | 16 | zweiter Verdichter |
| | 17 | zweiter Verdichter |
| | 18 | zweiter Verdichter |
| | 19 | erster Verdichter |
| 15 | 20 | erstes Integralgetriebe |
| | 21 | Kältemittelverdichter |
| | 22 | Kältemittelverdichter |
| | 23 | Kältemittelverdichter |
| | 24 | Kältemittelverdichter |
| 20 | 25 | Kältemittelverdichter |
| | 26 | Kältemittelverdichter |
| | 27 | erste elektrischen Maschine |
| | 28 | Großrad |
| | 29 | Ritzel |
| 25 | 30 | Mischvorrichtung |
| | 31 | Mischvorrichtung |
| | 32 | zweites Integralgetriebe |
| | 33 | Großrad |
| | 34 | Ritzel |
| 30 | 35 | zweite elektrischen Maschine |
| | 36 | Zwischengetriebe |
| | 37 | Kupplung |
| | 28 | Kupplung |

| | | |
|---|----|----------------------------|
| | 39 | Kupplung |
| | 40 | regenerative Energiequelle |
| | 41 | regenerative Energiequelle |
| | 42 | Kupplung |
| 5 | 43 | Kupplung |

Ansprüche

1. Verdichtungssystem (10a) zur Verdichtung von Kältemittel, Wasserstoff und Stickstoff einer Anlage zur Erzeugung von Ammoniak,
5 mit einem ersten Integralgetriebe (20), an welches mehrere Kältemittelverdichter (21, 22, 23, 24, 25, 26) gekoppelt sind, um das Kältemittel stufenweise zu verdichten,
mit einem ersten Verdichter (19), welcher der Verdichtung des Wasserstoffs und Stickstoffs auf ein Eingangsdruckniveau für eine Ammoniaksynthesevorrichtung (13) dient, der ebenfalls an das erste Integralgetriebe (20) gekoppelt ist,
10 wobei an das erste Integralgetriebe (20) eine erste elektrische Maschine (27) zum Antreiben der Kältemittelverdichter (21, 22, 23, 24, 25, 26) und des ersten Verdichters (19) gekoppelt ist.
15
2. Verdichtungssystem (10a) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Verdichter (19) Wasserstoff und Stickstoff ausgehend von einem Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung (13) auf das
20 Eingangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung (13) verdichtet.
3. Verdichtungssystem (10a) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste Integralgetriebe (20), der erste Verdichter (19) und die Kältemittelverdichter (21, 22, 23, 24, 25, 26) einen Integral-
25 Getriebeverdichter bilden.
4. Verdichtungssystem (10a) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** an das erste Integralgetriebe (20) eine Turbine (43) über eine Kupplung (42) ankoppelbar und abkoppelbar ist.

5. Anlage (10) zur Erzeugung von Ammoniak,
mit einer insbesondere als Elektrolysevorrichtung (11) ausgebildeten
Wasserstofferzeugungsvorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff,
5 mit einer insbesondere als Luftseparationsvorrichtung (12) ausgebilde-
ten Stickstofferzeugungsvorrichtung zur Erzeugung von Stickstoff,
mit einer Ammoniaksynthesevorrichtung (13) zur Erzeugung des Am-
moniak aus verdichtetem Wasserstoff und verdichtetem Stickstoff,
mit einem Verdichtungssystem (10a) nach einem der Ansprüche 1 bis
10 3.
6. Anlage (10) nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Am-
moniaksynthesevorrichtung (13) nicht zu Ammoniak umgesetzter Wasser-
stoff und Stickstoff die Ammoniaksynthesevorrichtung auf dem Ausgangs-
15 druckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung (13) verlässt.
7. Anlage (10) nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der die Am-
moniaksynthesevorrichtung (13) verlassende Wasserstoff und Stickstoff über
eine Mischeinrichtung (30) mit von zweiten Verdichtern (16, 17, 18) eines
20 weiteren Verdichtungssystem (10b) auf das Ausgangsdruckniveau verdichte-
tem Wasserstoff und Stickstoff gemischt wird.
8. Anlage (10) nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**
25 die Wasserstofferzeugungsvorrichtung den Wasserstoff auf einem ers-
ten Druckniveau bereitstellt,
die Stickstofferzeugungsvorrichtung den Stickstoff auf einem zweiten
Druckniveau bereitstellt, welches größer ist als das erste Druckniveau,
ein dritter Verdichter (15) des weiteren Verdichtungssystems (10b) den
Wasserstoff auf das zweite Druckniveau verdichtet,

die zweiten Verdichter (16, 17, 18) des weiteren Verdichtungssystems (10b) den Wasserstoff und Stickstoff ausgehend vom zweiten Druckniveau stufenweise auf das Ausgangsdruckniveau der Ammoniaksynthesevorrichtung (13) verdichten, welches größer als das zweite Druckniveau ist, wobei
5 diese zweiten Verdichter (16, 17, 18) an ein zweites Integralgetriebe (32) des weiteren Verdichtungssystems (10b) gekoppelt sind,

an das zweite Integralgetriebe (32) eine zweite elektrische Maschine (35) zum Antreiben der an das zweite Integralgetriebe (32) gekoppelten zweiten Verdichter (16, 17, 18) gekoppelt ist.

10

9. Anlage (10) nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Verdichter (15) des weiteren Verdichtungssystems (10b) über ein Zwischengetriebe (36) an die an das zweite Integralgetriebe (32) des weiteren Verdichtungssystems (10b) gekoppelte zweite elektrische Maschine (35) gekoppelt ist.
15

20

10. Anlage (10) nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der auf das zweite Druckniveau verdichtete Wasserstoff mit dem auf dem zweiten Druckniveau bereitgestellten Stickstoff über eine Mischeinrichtung (31) gemischt wird.

11. Anlage (10) nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweiten Verdichter (16, 17, 18) Topfverdichter sind.

25

12. Anlage (10) nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Verdichter (15) ein Schraubenverdichter ist.

13. Anlage (10) nach einem der Ansprüche 5 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Wasserstofferzeugungsvorrichtung mindestens eine regenerative Energiequelle (40) zur Erzeugung des Wasserstoffs nutzt, und/oder

- 5 die Stickstofferzeugungsvorrichtung mindestens eine regenerative Energiequelle (41) zur Erzeugung des Stickstoffs nutzt.

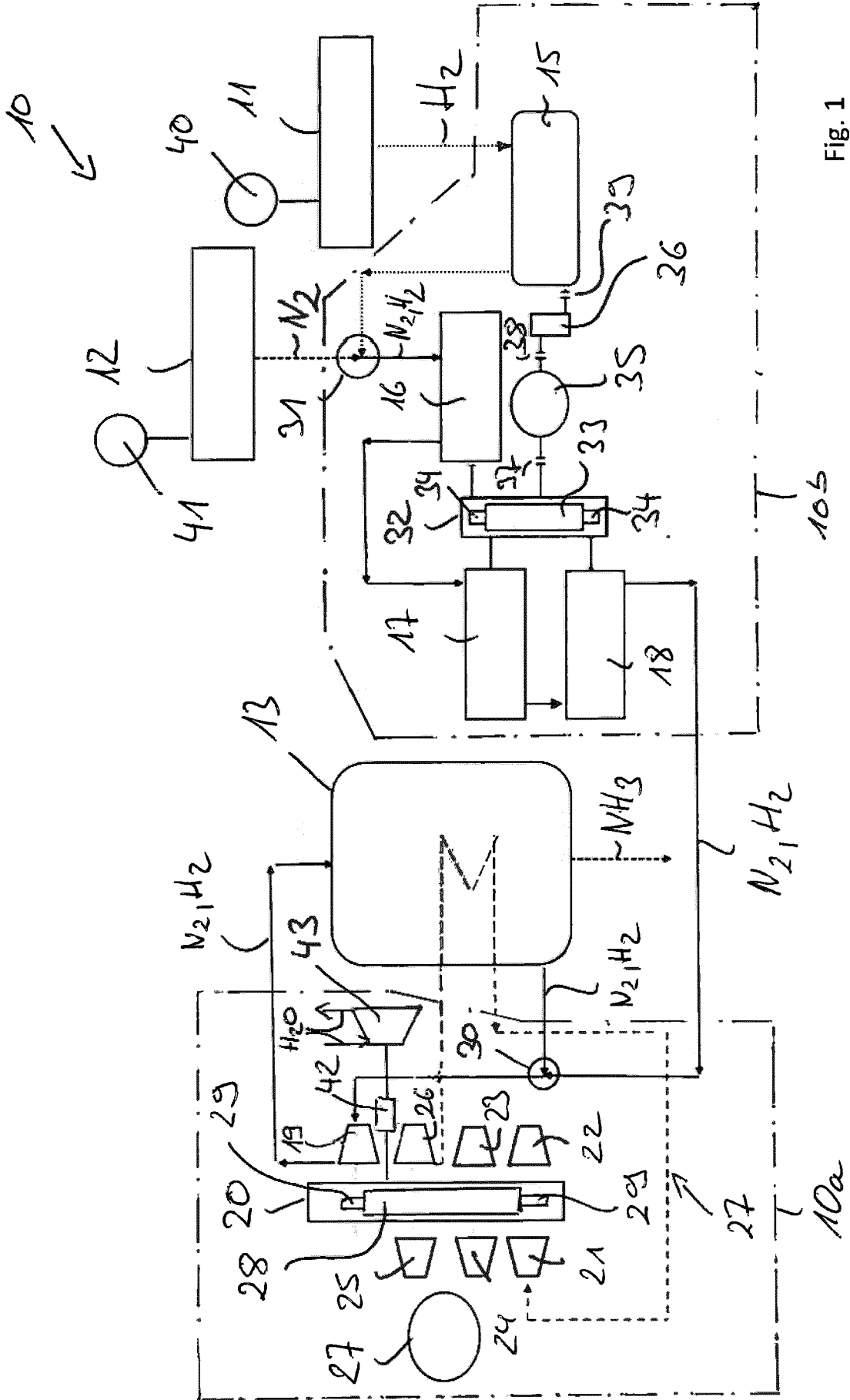


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/055010

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>F04D 25/16</i> (2006.01)i; <i>F04D 17/12</i> (2006.01)i; <i>C01B 3/02</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|---|---|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F04D; C01C; C01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X Y | IT 20180000620 A1 (NUOVO PIGNONE TECNOLOGIE SRL) 08 July 2019 (2019-07-08) paragraphs [0054], [0111], [0113]; figures 1-15 | 1, 2 3-13 |
| Y | WO 2022228720 A1 (NUOVO PIGNONE TECNOLOGIE SRL [IT]) 03 November 2022 (2022-11-03) figures 4, 5 | 3, 4 |
| Y | US 10066511 B2 (SIEMENS AG [DE]) 04 September 2018 (2018-09-04) figures 1-3 | 5-13 |
| X,P | WO 2023165739 A1 (NUOVO PIGNONE TECNOLOGIE SRL [IT]) 07 September 2023 (2023-09-07) figures 1-5 | 1-13 |
| Y | EP 0512568 A1 (UNION CARBIDE IND GASES TECH [US]) 11 November 1992 (1992-11-11) figures 1-7 | 1-13 |
| Y | WO 2023070161 A1 (FORTESCUE FUTURE IND PTY LTD [AU]) 04 May 2023 (2023-05-04) figures 1-3 | 1-13 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 10 May 2024 | | Date of mailing of the international search report 23 May 2024 |
| Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the) Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016 | | Authorized officer Morales Gonzalez, M Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/055010

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| IT | 20180000620 | A1 | 08 July 2019 | BR | 102019000254 | A2 | 16 July 2019 |
| | | | | CN | 110028082 | A | 19 July 2019 |
| | | | | DK | 3508447 | T3 | 20 December 2021 |
| | | | | EP | 3508447 | A1 | 10 July 2019 |
| | | | | JP | 7300836 | B2 | 30 June 2023 |
| | | | | JP | 2019151545 | A | 12 September 2019 |
| | | | | KR | 20190084872 | A | 17 July 2019 |
| | | | | US | 2019210885 | A1 | 11 July 2019 |
| | | | | ----- | | | |
| WO | 2022228720 | A1 | 03 November 2022 | AU | 2022266017 | A1 | 09 November 2023 |
| | | | | CA | 3216292 | A1 | 03 November 2022 |
| | | | | CN | 117203432 | A | 08 December 2023 |
| | | | | EP | 4330555 | A1 | 06 March 2024 |
| | | | | JP | 2024517137 | A | 19 April 2024 |
| | | | | KR | 20230170096 | A | 18 December 2023 |
| | | | | WO | 2022228720 | A1 | 03 November 2022 |
| | | | | ----- | | | |
| US | 10066511 | B2 | 04 September 2018 | CN | 106458618 | A | 22 February 2017 |
| | | | | DK | 3154904 | T3 | 03 December 2018 |
| | | | | EP | 3154904 | A1 | 19 April 2017 |
| | | | | ES | 2698604 | T3 | 05 February 2019 |
| | | | | KR | 20170018949 | A | 20 February 2017 |
| | | | | US | 2017122129 | A1 | 04 May 2017 |
| | | | | WO | 2015192877 | A1 | 23 December 2015 |
| ----- | | | | | | | |
| WO | 2023165739 | A1 | 07 September 2023 | NONE | | | |
| ----- | | | | | | | |
| EP | 0512568 | A1 | 11 November 1992 | CA | 2068272 | A1 | 11 November 1992 |
| | | | | CN | 1069318 | A | 24 February 1993 |
| | | | | EP | 0512568 | A1 | 11 November 1992 |
| | | | | JP | H05149147 | A | 15 June 1993 |
| | | | | KR | 920021850 | A | 18 December 1992 |
| ----- | | | | | | | |
| WO | 2023070161 | A1 | 04 May 2023 | NONE | | | |
| ----- | | | | | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. F04D25/16 F04D17/12 C01B3/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
F04D C01C C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | IT 2018 0000 0620 A1 (NUOVO PIGNONE TECNOLOGIE SRL) 8. Juli 2019 (2019-07-08) | 1,2 |
| Y | Absätze [0054], [0111], [0113]; Abbildungen 1-15 | 3-13 |
| Y | WO 2022/228720 A1 (NUOVO PIGNONE TECNOLOGIE SRL [IT]) 3. November 2022 (2022-11-03) Abbildungen 4,5 | 3,4 |
| Y | US 10 066 511 B2 (SIEMENS AG [DE]) 4. September 2018 (2018-09-04) Abbildungen 1-3 | 5-13 |
| X,P | WO 2023/165739 A1 (NUOVO PIGNONE TECNOLOGIE SRL [IT]) 7. September 2023 (2023-09-07) Abbildungen 1-5 | 1-13 |
| | ----- -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 10. Mai 2024 | 23/05/2024 |

| | |
|--|---|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Morales Gonzalez, M |
|--|---|

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | EP 0 512 568 A1 (UNION CARBIDE IND GASES TECH [US]) 11. November 1992 (1992-11-11) Abbildungen 1-7 ----- | 1-13 |
| Y | WO 2023/070161 A1 (FORTESCUE FUTURE IND PTY LTD [AU]) 4. Mai 2023 (2023-05-04) Abbildungen 1-3 ----- | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/055010

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung | | |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| IT 201800000620 A1 | 08-07-2019 | BR 102019000254 A2 | 16-07-2019 | | |
| | | CN 110028082 A | 19-07-2019 | | |
| | | DK 3508447 T3 | 20-12-2021 | | |
| | | EP 3508447 A1 | 10-07-2019 | | |
| | | JP 7300836 B2 | 30-06-2023 | | |
| | | JP 2019151545 A | 12-09-2019 | | |
| | | KR 20190084872 A | 17-07-2019 | | |
| | | US 2019210885 A1 | 11-07-2019 | | |
| | | ----- | | | |
| | | WO 2022228720 A1 | 03-11-2022 | AU 2022266017 A1 | 09-11-2023 |
| CA 3216292 A1 | 03-11-2022 | | | | |
| CN 117203432 A | 08-12-2023 | | | | |
| EP 4330555 A1 | 06-03-2024 | | | | |
| JP 2024517137 A | 19-04-2024 | | | | |
| KR 20230170096 A | 18-12-2023 | | | | |
| WO 2022228720 A1 | 03-11-2022 | | | | |
| ----- | | | | | |
| US 10066511 B2 | 04-09-2018 | CN 106458618 A | 22-02-2017 | | |
| | | DK 3154904 T3 | 03-12-2018 | | |
| | | EP 3154904 A1 | 19-04-2017 | | |
| | | ES 2698604 T3 | 05-02-2019 | | |
| | | KR 20170018949 A | 20-02-2017 | | |
| | | US 2017122129 A1 | 04-05-2017 | | |
| | | WO 2015192877 A1 | 23-12-2015 | | |
| ----- | | | | | |
| WO 2023165739 A1 | 07-09-2023 | KEINE | | | |
| ----- | | | | | |
| EP 0512568 A1 | 11-11-1992 | CA 2068272 A1 | 11-11-1992 | | |
| | | CN 1069318 A | 24-02-1993 | | |
| | | EP 0512568 A1 | 11-11-1992 | | |
| | | JP H05149147 A | 15-06-1993 | | |
| | | KR 920021850 A | 18-12-1992 | | |
| ----- | | | | | |
| WO 2023070161 A1 | 04-05-2023 | KEINE | | | |
| ----- | | | | | |