

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2016 (09.09.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/138978 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
F25J 1/00 (2006.01) F25J 1/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/000231
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
11. Februar 2016 (11.02.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2015 002 822.7 5. März 2015 (05.03.2015) DE
- (71) **Anmelder:** LINDE AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Klosterhofstr. 1, 80331 München (DE).
- (72) **Erfinder:** HEINZ, Bauer; Gartenstraße 12, 82067 Ebenhausen (DE).
- (74) **Anwalt:** ZAHN, Christoph; Linde AG, Technology & Innovation Corporate Intellectual Property, Dr.-Carl-von-Linde-Str. 6-14, 82049 Pullach (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

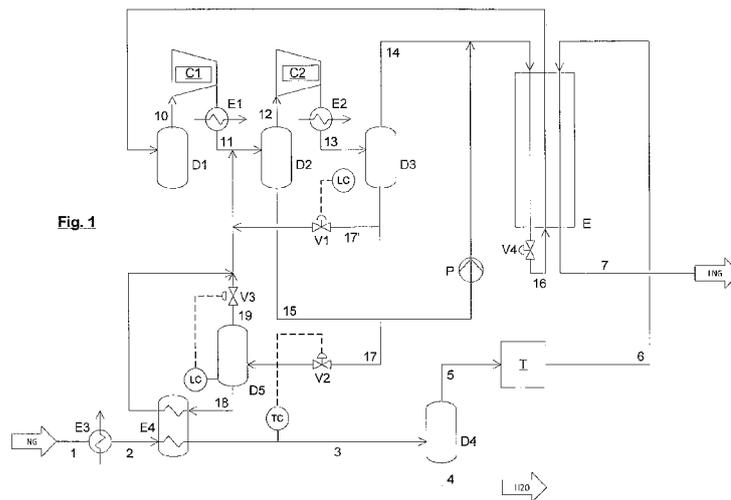
(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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)

(54) **Title:** METHOD FOR LIQUEFYING A HYDROCARBON-RICH FRACTION

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUM VERFLÜSSIGEN EINER KOHLENWASSERSTOFF-REICHEN FRAKTION



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for liquefying a hydrocarbon-rich fraction, in particular natural gas, wherein - the hydrocarbon-rich fraction is pre-cooled before liquefying, is subjected to water separation and a subsequent drying process, and the hydrocarbon-rich fraction is liquefied against at least one mixture refrigerant circuit, wherein - the refrigerant circulating in the mixture refrigerant circuit is compressed in at least two stages, then at least partially condensed and the fluid fraction generated in the process is mixed at least partially with the refrigerant compressed to an intermediate pressure. According to the invention, a partial flow of the fluid fraction (17) is used to pre-cool the hydrocarbon-rich fraction (1, 2) to be liquefied, before the introduction of same to the water separation (D4), wherein the heat exchange between the fluid fraction (17) and the hydrocarbon-rich fraction (1, 2) to be liquefied occurs via at least one heat exchange system (E4).

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2016/138978 A1



Es wird ein Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion, insbesondere Erdgas beschrieben, wobei - die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion vor ihrer Verflüssigung vorgekühlt, einer Wasserabtrennung und einem daran anschließenden Trocknungsprozess unterworfen und die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion gegen wenigstens einen Gemischkältekreislauf verflüssigt wird, - wobei das in dem Gemischkältekreislauf zirkulierende Kältemittel wenigstens zweistufig verdichtet, anschließend wenigstens partiell kondensiert und die dabei anfallende Flüssigfraktion zumindest teilweise dem auf einen Zwischendruck verdichteten Kältemittel zugemischt wird. Erfindungsgemäß dient ein Teilstrom der Flüssigfraktion (17) der Vorkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion (1, 2) vor deren Zuführung in die Wasserabtrennung (D4), wobei der Wärmeaustausch zwischen der Flüssigfraktion (17) und der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion (1, 2) über wenigstens ein Wärmeaustauschsystem (E4) erfolgt.

Beschreibung

Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion, insbesondere Erdgas, wobei

- 5 - die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion vor ihrer Verflüssigung vorgekühlt, einer Wasserabtrennung und einem daran anschließenden Trocknungsprozess unterworfen und
- die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion gegen wenigstens einen Gemischkältekreislauf verflüssigt wird,
- 10 - wobei das in dem Gemischkältekreislauf zirkulierende Kältemittel wenigstens zweistufig verdichtet, anschließend wenigstens partiell kondensiert und die dabei anfallende Flüssigfraktion zumindest teilweise dem auf einen Zwischendruck verdichteten Kältemittel zugemischt wird und
- wobei ein Teilstrom der Flüssigfraktion der Vorkühlung der zu verflüssigenden
- 15 Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion vor deren Zuführung in die Wasserabtrennung dient.

Zur Verflüssigung Kohlenwasserstoff-reicher Gasfraktionen, insbesondere Erdgas, werden unter anderem Verfahren mit einem Kältemittelgemisch bestehend aus leichten

20 Kohlenwasserstoffen sowie Stickstoff verwendet, wobei das Kältemittelgemisch gegen Umgebung unter erhöhtem Druck zumindest teilweise kondensiert wird. Um das Erdgas zu verflüssigen, wird das flüssige Kältemittel anschließend unter reduziertem Druck im indirekten Wärmeaustausch mit dem Erdgas verdampft. Da bei einem (nicht azeotropen) Gemisch die Tautemperatur bei gegebenem Druck immer oberhalb der

25 Siedetemperatur liegt, findet die Kältemittelverdampfung je nach Zusammensetzung gleitend über einen Temperaturbereich statt, der sich je nach Verfahren über wenigstens 20 °C, teilweise sogar über 200 °C erstreckt.

Wenn die Investitionskosten für eine Erdgasverflüssigungsanlage niedrig gehalten

30 werden sollen, wird ausschließlich ein Gemischkreislauf der vorbeschriebenen Art für den gesamten Temperaturbereich zwischen Umgebungstemperatur und LNG(Liquefied Natural Gas)-Produkttemperatur (ca. -160 °C) verwendet. Auf den Einsatz eines

gesonderten Vorkühlkreislaufes für den Temperaturbereich zwischen Umgebungstemperatur und etwa -50 °C wird dabei verzichtet.

Bei einer Verfahrensführung dieser Art, die üblicherweise als SMR(Single Mixed
5 Refrigerant)-Prozess bezeichnet wird, steht also nur ein Kältemittel, bzw. dessen Teilströme, zur Verfügung, das eine gleitende Verdampfung aufweist. Ein derartiges Erdgas-Verflüssigungsverfahren ist bspw. aus der DE 197 22 490 bekannt.

10 Vor der Verflüssigung wird das Erdgas in der Regel mittels einer chemischen Wäsche, bspw. einer Aminwäsche, von Sauerstoffkomponenten wie CO₂ und H₂S gereinigt. Dadurch wird das Erdgas mit Wasser(dampf) gesättigt. Um eine wirtschaftliche Auslegung der anschließenden Trocknung – diese basiert in der Regel auf Adsorption an einem zeolithischem Molekularsieb – zu erreichen, wird das Erdgas möglichst weit abgekühlt und durch partielle Wasserkondensation sowie anschließende
15 Wasserabscheidung in der Wasserkonzentration soweit abgesenkt, bis die drohende Bildung von Hydraten oder Wassereis eine Grenze setzt. Diese Grenze wird je nach Gaszusammensetzung bei einer Temperatur bis zu 20 °C erreicht.

Unter vielen klimatischen Bedingungen ist es nicht möglich, das Erdgas gegen Luft
20 und/oder Kühlwasser hinreichend nahe (höchstens 10 °C, vorzugsweise 5 °C über der Hydrattemperatur) an die vorgenannte Grenztemperatur abzukühlen.

In der DE 10 2006 021 620 wird deshalb eine Weiterbildung des in der DE 197 22 490 offenbarten Verfahrens zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion
25 vorgeschlagen, bei dem ein Teilstrom der Flüssigfraktion des Kältemittels der Vorkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion vor deren Zuführung in die Wasserabtrennung dient.

Gemischkältemittel sind jedoch aufgrund der gleitenden Verdampfung wenig geeignet,
30 um die optimale Temperatur des feuchten Erdgases vor der Trocknung auf wirtschaftliche Weise möglichst genau zu erreichen, ohne gleichzeitig zumindest in Teilen des verwendeten Wärmetauschers die Hydrattemperatur zu unterschreiten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion anzugeben, das es ermöglicht, die zu verflüssigende Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion ohne Verwendung eines
5 vollständigen Vorkühlkreislaufs, d. h. ohne einen zusätzlichen Verdichter, vor der Trocknung vorzukühlen. Insbesondere soll die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion auf eine Temperatur von höchstens 10 °C, vorzugsweise höchstens 5 °C über der Hydrattemperatur vorgekühlt werden, ohne dass die feuchte Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion mit Temperaturen unterhalb des Hydratpunktes in thermischen Kontakt
10 kommt.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein gattungsgemäßes Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Wärmeaustausch zwischen der Flüssigfraktion und der zu verflüssigenden
15 Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion über wenigstens ein Wärmeaustauschsystem erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion weiterbildend wird vorgeschlagen, dass ein Teilstrom der Flüssigfraktion des
20 Kältemittels auf einen Druck wenigstens 0,3 bar, vorzugsweise wenigstens 0,7 bar oberhalb des Saugdrucks der zweiten bzw. letzten Verdichterstufe entspannt und lediglich der dabei anfallende Flüssiganteil für die Vorkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion vor deren Zuführung in die Wasserabtrennung verwendet wird.

25 Die Vorkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion vor ihrer Zuführung in die Wasserabtrennung erfolgt gegen einen Teilstrom, der bei der partiellen Kondensation des verdichteten Kältemittels anfallenden Flüssigfraktion. Hierbei wird erfindungsgemäß der Wärmeaustausch zwischen dieser Flüssigfraktion
30 und der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion über ein Wärmeaustauschsystem realisiert. Das Wärmeaustauschsystem dient dem indirekten Wärmeübergang zwischen der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion und dem gleitend verdampfenden Kältemittel.

Unter dem Begriff "Wärmeaustauschsystem" sei jedes System zu verstehen, bei dem ein indirekter Wärmeübergang zwischen wenigstens zwei Medien mittels eines Wärmeträgerfluids erfolgt. Ein derartiges Wärmeaustauschsystem ist beispielsweise aus dem US-Patent 2,119,091 bekannt.

5

Derartige Wärmeaustauschsysteme verwenden als Wärmeträgerfluid vorzugsweise einen siedenden, im Temperaturbereich zwischen 0 und 30 °C flüssig vorliegenden Reinstoff, bei dem es sich beispielsweise um Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, Butan, Kohlendioxid oder Ammoniak handeln kann.

10

Das Wärmeaustauschsystem wird vorzugsweise aus zwei Geradrohrbündeln, zwei gewickelten Wärmetauschern, zwei Plattentauschern oder einer beliebigen Kombination dieser Bauarten realisiert, wobei die vorgenannten Wärmetauscherkomponenten vorzugsweise in einem Druckbehälter, der das siedende

15 Wärmeträgerfluid enthält, eingebaut sind.

20

Durch geeignete Auswahl des Reinstoff-Wärmeträgerfluids sowie durch Regelung seines Betriebsdruckes und somit seiner Siedetemperatur kann die Kohlenwasserstoffreiche Fraktion sehr nahe an die Hydrattemperatur abgekühlt werden, ohne mit einem unzulässig kalten Kältemittelstrom unmittelbar in thermischen Kontakt zu treten. Das Wärmeträgerfluid bewerkstelligt vergleichsweise effizient durch fortwährende Kondensation an der Kältemittelseite und Verdampfung an der Seite der Kohlenwasserstoffreichen Fraktion den angestrebten Wärmeumsatz. Im Gegensatz zu dem gleitend verdampfenden Gemischkältemittel arbeitet das Wärmeträgerfluid bei

25 konstanter Siede- und damit Tautemperatur. Auch wenn die Kondensation des Wärmeträgerfluids zumindest teilweise gegen Gemischkältemittel erfolgt, das unterhalb der Hydrattemperatur der Kohlenwasserstoffreichen Fraktion verdampft, so werden die Kohlenwasserstoffreiche Fraktion und das Gemischkältemittel wirksam durch das Wärmeträgerfluid thermisch getrennt.

30

Mittels der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann eine optimale Entlastung des Trocknungsprozesses durch Abkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffreichen Fraktion bzw. des zu verflüssigenden Erdgases bis nahe an den Hydratpunkt und Wasserabscheidung ermöglicht werden.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion sowie weitere vorteilhafte Ausgestaltungen desselben seien anhand der in den **Figuren 1 und 2** dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert.

5 Bei den in den Figuren 1 und 2 dargestellten Ausführungsbeispielen, die sich lediglich im eigentlichen Verflüssigungsprozess unterscheiden, wird die zu verflüssigende Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 1, die im Regelfall eine Temperatur zwischen 40 und 80 °C aufweist, im Wärmetauscher E3 gegen Kühlluft und/oder Kühlwasser auf eine Temperatur zwischen 30 und 60 °C abgekühlt. Anschließend wird die zu
10 verflüssigende Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 2 einem Wärmeaustauschsystem E4 zugeführt und in diesem auf eine Temperatur von höchstens 10 °C, vorzugsweise höchstens 5 °C über ihrer Hydrattemperatur vorgekühlt. Die derart vorgekühlte Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 3 wird einem Abscheider D4 zugeführt, in dessen Sumpf das auskondensierte Wasser 4 anfällt. Die am Kopf des Abscheiders D4
15 abgezogene Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 5 wird nunmehr einem lediglich als Black-Box dargestellten Trocknungsprozess T zugeführt. Bei diesem handelt es sich im Regelfall um einen Adsorptionsprozess, bei dem als Adsorptionsmittel üblicherweise ein zeolithisches Molekularsieb verwendet wird. Die derart vorbehandelte, zu verflüssigende Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 6 wird anschließend im
20 Wärmetauscher E gegen den noch zu erläuternden Kältekreislauf abgekühlt, verflüssigt und ggf. unterkühlt, so dass über Leitung 7 im Falle einer Erdgas-Verflüssigung ein LNG-Produktstrom abgezogen werden kann.

Die Verflüssigung der Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion erfolgt bei den in den
25 Figuren 1 und 2 dargestellten Ausführungsbeispielen gegen einen Gemischkältekreislauf. Derartige Gemischkältekreisläufe weisen als Kältemittel üblicherweise Stickstoff und wenigstens einen C₁₊-Kohlenwasserstoff auf. Das zu verdichtende Kältemittel 10 wird in der ersten Verdichterstufe C1 auf einen Zwischendruck verdichtet. Anschließend wird das verdichtete Kältemittel 11 im
30 Nachkühler E1 partiell kondensiert und im Abscheider D2 in eine tiefersiedende Gasfraktion 12 und eine höhersiedende Flüssigfraktion 15 aufgetrennt. Lediglich die tiefersiedende Gasfraktion 12 wird in der zweiten Verdichterstufe C2 auf den maximalen Kreislaufdruck verdichtet. Das verdichtete Kältemittel 13 wird im Nachkühler E2 erneut partiell kondensiert und im Abscheider D3 in eine Gasfraktion 14
35 sowie eine Flüssigfraktion 17/17' aufgetrennt. Bei dem in der Figur 1 dargestellten

Ausführungsbeispiel werden die Gasfraktion 14 sowie die vorerwähnte, höhersiedende Kältemittel-Flüssigfraktion 15, die mittels der Pumpe P auf den Druck der Kältemittel-Gasfraktion 14 gepumpt wird, gemeinsam im Wärmetauscher E gegen sich selbst abgekühlt und anschließend im Entspannungsventil V4 kälteleistend entspannt. Das

5 kälteleistend entspannte Kältemittel 16 wird sodann im Wärmetauscher E gegen die zu verflüssigende Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion 6 vollständig verdampft und erneut dem der ersten Verdichterstufe C1 vorgeschalteten Abscheider D1 zugeführt; dieser dient der Absicherung der Verdichterstufe C1, da in ihm ggf. mitgeführte Flüssiganteile abgetrennt werden.

10

Während bei der zum Stand der Technik zählenden Verfahrensweise die aus dem Abscheider D3 abgezogene Kältemittel-Flüssigfraktion 17' über das Entspannungsventil V1 vollständig vor den Abscheider D2 zurückgeführt wird, wird nunmehr ein Teilstrom 17 dieser Flüssigfraktion für die Vorkühlung der zu

15 verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion 1/2 herangezogen. Dazu wird der vorbeschriebene Teilstrom 17 der Flüssigfraktion im Ventil V2 vorzugsweise auf einen Druck wenigstens 0,3 bar, insbesondere wenigstens 0,7 bar oberhalb des Saugdrucks der zweiten Verdichterstufe C2 entspannt und der daraus resultierende zweiphasige Strom dem Abscheider D5 zugeführt. Die in ihm anfallende Gasfraktion 19 wird über

20 Regelventil V3 vor den Abscheider D2 zurückgeführt, während der im Abscheider D5 anfallende Flüssiganteil 18 für die Vorkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion 1/2 herangezogen und anschließend ebenfalls vor den Abscheider D2 zurückgeführt wird.

25

Der Wärmeaustausch zwischen der Flüssigfraktion 17 bzw. dem nach der Entspannung im Ventil V2 anfallenden Flüssiganteil 18 und der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion 1/2 erfolgt über das Wärmeaustauschsystem E4.

30

Bei dem in der Figur 2 dargestellten Ausführungsbeispiel werden der aus dem Abscheider D2 abgezogene höhersiedende Flüssiganteil 50 des Kältemittels und die aus dem Abscheider D3 abgezogene Kältemittel-Gasfraktion 40 getrennt in der Vorkühlzone a des Wärmetauschers E' abgekühlt. Während die höhersiedende Flüssigfraktion 50 im Ventil V5 kälteleistend entspannt und anschließend im

35 Gegenstrom zu dem zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion 6 verdampft wird, wird die vorgenannte Gasfraktion 40 partiell kondensiert und im

Abscheider D6 in eine weitere Gasfraktion 41 sowie eine weitere Flüssigfraktion 42 aufgetrennt. Die Gasfraktion 41 wird in den Verflüssigungs- und Unterkühlungszonen b und c des Wärmetauschers E' abgekühlt und partiell kondensiert. Anschließend wird sie im Entspannungsventil V7 kälteleistend entspannt und im Gegenstrom zu der zu

5 verflüssigenden und ggf. zu unterkühlenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion 6 vollständig verdampft. Die im Abscheider D6 anfallende Flüssigfraktion 42 wird in der Verflüssigungszone b des Wärmetauschers E' weiter abgekühlt, im Entspannungsventil V6 kälteleistend entspannt und im Gegenstrom zu der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion 6 vollständig verdampft. Sofern der in der Figur 2

10 dargestellte Wärmetauscher E' als sog. gewickelter Wärmetauscher ausgebildet ist, erfolgt die Verdampfung der vorgenannten Kältemittelströme 41, 42 und 50 im Außenmantel des gewickelten Wärmetauschers. Die im Wärmetauscher E' vereinigten und in ihm vollständig verdampften Kältemittelströme 41, 42 und 50 werden über Leitung 43 dem der ersten Verdichterstufe C1 vorgeschalteten Abscheider D1

15 zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verflüssigen einer Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion,
insbesondere Erdgas, wobei
 - 5 - die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion vor ihrer Verflüssigung vorgekühlt, einer Wasserabtrennung und einem daran anschließenden Trocknungsprozess unterworfen und
 - die Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion gegen wenigstens einen Gemischkältekreislauf verflüssigt wird,
 - 10 - wobei das in dem Gemischkältekreislauf zirkulierende Kältemittel wenigstens zweistufig verdichtet, anschließend wenigstens partiell kondensiert und die dabei anfallende Flüssigfraktion zumindest teilweise dem auf einen Zwischendruck verdichteten Kältemittel zugemischt wird, und
 - wobei ein Teilstrom der Flüssigfraktion der Vorkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion vor deren Zuführung in die
 - 15 Wasserabtrennung dient,
dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeaustausch zwischen der Flüssigfraktion (17) und der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion (1, 2) über wenigstens ein Wärmeaustauschsystem (E4) erfolgt.
 - 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilstrom der Flüssigfraktion (17) auf einen Druck wenigstens 0,3 bar, vorzugsweise wenigstens 0,7 bar oberhalb des Saugdrucks der zweiten oder letzten Verdichterstufe entspannt wird (V2) und lediglich der dabei anfallende Flüssiganteil (18) der
- 25 Vorkühlung der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Fraktion (1, 2) vor deren Zuführung die Wasserabtrennung (D4) dient.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Wärmeträgerfluid des Wärmeaustauschsystems (E4) ein siedender, im
- 30 Temperaturbereich zwischen 0 und 30 °C flüssig vorliegender Reinstoff, vorzugsweise Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, Butan, CO₂ oder NH₃, verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmeaustauschsystem (E4) aus zwei Geradrohrbündeln, zwei gewickelten Wärmetauschern, zwei Plattentauschern oder einer beliebigen Kombination dieser Bauarten realisiert wird, wobei die Wärmetauscherkomponenten vorzugsweise in
- 5 einen Druckbehälter, der das siedende Wärmeträgerfluid enthält, eingebaut sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in dem Gemischkältekreislauf zirkulierende Kältemittel Stickstoff und wenigstens einen C₁₊- Kohlenwasserstoff aufweist.

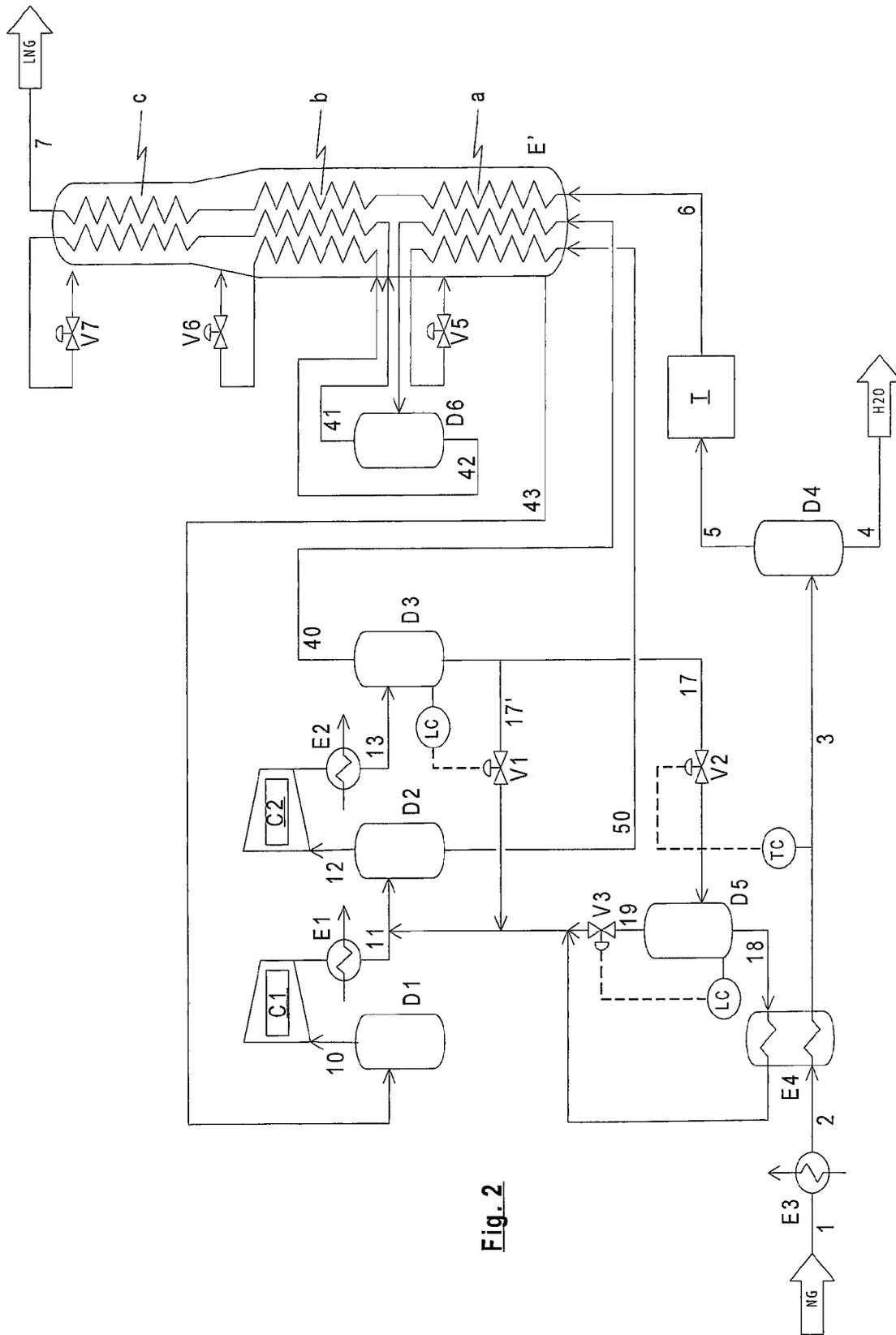


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/000231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F25J1/00 F25J1/02
 ADD.
 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)
 F25J

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	DE 10 2006 021620 A1 (LINDE AG [DE]) 15 November 2007 (2007-11-15) paragraph [0020]; figure 1 -----	1-5
X	WO 2014/079590 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]; SHELL OIL CO [US]) 30 May 2014 (2014-05-30) pages 1, 5, columns 2-4; figure 2 -----	1-5
A	DE 10 2009 018248 A1 (LINDE AG [DE]) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraphs [0010], [0012], [0014], [0019]; figure 1 -----	3,4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 20 May 2016	Date of mailing of the international search report 31/05/2016
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schopfer, Georg
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/000231

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102006021620 A1	15-11-2007	NONE	

WO 2014079590 A2	30-05-2014	US 2015300731 A1	22-10-2015
		WO 2014079590 A2	30-05-2014

DE 102009018248 A1	28-10-2010	AR 075917 A1	04-05-2011
		AU 2010238844 A1	15-09-2011
		BR PI1013712 A2	05-04-2016
		CN 102575897 A	11-07-2012
		DE 102009018248 A1	28-10-2010
		PE 11082012 A1	03-08-2012
		RU 2011147065 A	27-05-2013
		WO 2010121752 A2	28-10-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/000231

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. F25J1/00 F25J1/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) F25J		
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	DE 10 2006 021620 A1 (LINDE AG [DE]) 15. November 2007 (2007-11-15) Absatz [0020]; Abbildung 1 -----	1-5
X	WO 2014/079590 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]; SHELL OIL CO [US]) 30. Mai 2014 (2014-05-30) Seiten 1, 5, Spalten 2-4; Abbildung 2 -----	1-5
A	DE 10 2009 018248 A1 (LINDE AG [DE]) 28. Oktober 2010 (2010-10-28) Absätze [0010], [0012], [0014], [0019]; Abbildung 1 -----	3,4
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 20. Mai 2016		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31/05/2016
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 Schopfer, Georg

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/000231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102006021620 A1	15-11-2007	KEINE	

WO 2014079590 A2	30-05-2014	US 2015300731 A1	22-10-2015
		WO 2014079590 A2	30-05-2014

DE 102009018248 A1	28-10-2010	AR 075917 A1	04-05-2011
		AU 2010238844 A1	15-09-2011
		BR PI1013712 A2	05-04-2016
		CN 102575897 A	11-07-2012
		DE 102009018248 A1	28-10-2010
		PE 11082012 A1	03-08-2012
		RU 2011147065 A	27-05-2013
		WO 2010121752 A2	28-10-2010
