

(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
03. Dezember 2020 (03.12.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/239716 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C10B 53/07 (2006.01) C07C 263/00 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01) C07C 263/10 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/064486

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2020 (26.05.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19176668.2 27. Mai 2019 (27.05.2019) EP

(71) Anmelder: COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).

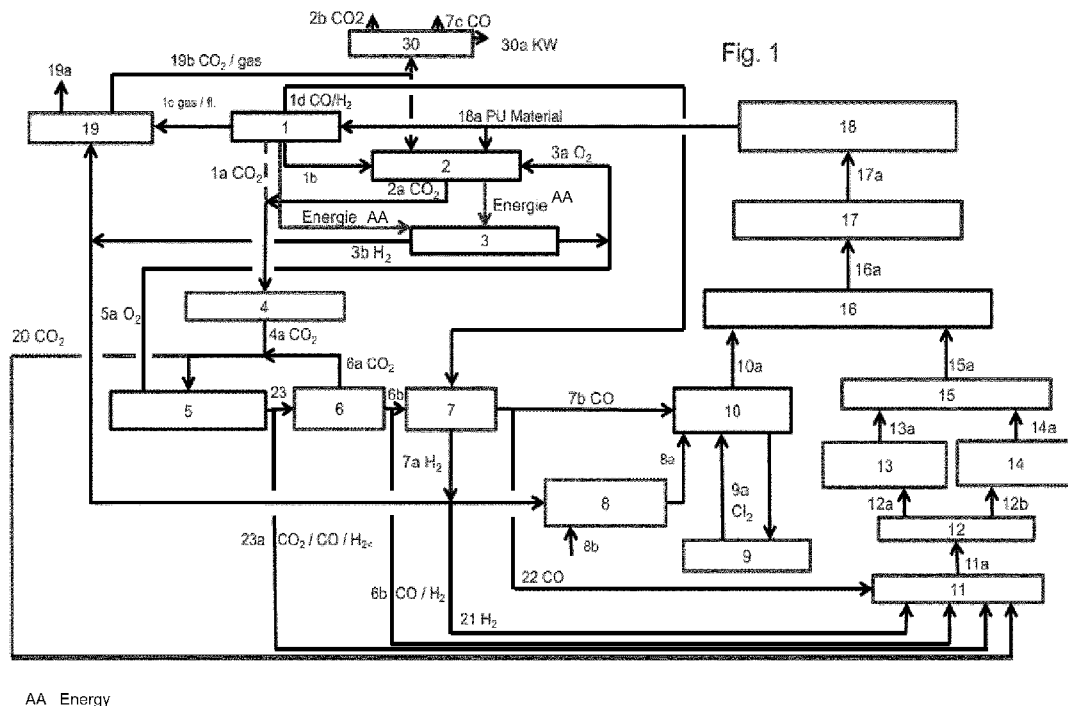
(72) Erfinder: BULAN, Andreas; Alt Langenfeld 15, 40764 Langenfeld (DE). WEBER, Rainer; Forststr. 15a, 51519 Odenthal (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 Leverkusen (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: METHOD FOR THE RECYCLING OF POLYURETHANE MATERIAL WASTE FOR PRODUCING CHEMICAL FEEDSTOCK FOR THE PRODUCTION OF ISOCYANATES AND POLYURETHANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERWERTUNG VON POLYURETHAN MATERIAL ABFALL ZUR HERSTELLUNG VON CHEMIKALISCHEN ROHSTOFFEN FÜR DIE HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN UND POLYURETHANEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for recycling polyurethane material waste (18a) for producing chemical feedstock for the production of isocyanates (10a) and then polyurethanes (16a), in which method, proceeding from polyurethane material waste (18a), carbon dioxide (1a) and hydrocarbons (1c) are generated by pyrolysis (1), the carbon dioxide (1a; 4a) is converted by electrolysis (5) into carbon monoxide (7b) and hydrogen (7a), as appropriate, the carbon monoxide (7b; 7c) obtained is converted via phosgene to isocyanate (10a) and the isocyanate (10a) can be further processed into new polyurethane material (16a).



WO 2020/239716 A1

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Verwertung von Polyurethan Material Abfall (18 a) zur Herstellung von chemikalischen Rohstoffen für die Herstellung von Isocyanaten (10 a) und anschließend Polyurethanen (16 a) beschrieben, bei dem ausgehend von Polyurethan Material Abfall (18 a) durch Pyrolyse (1) Kohlendioxid (1a) und Kohlenwasserstoffe (1c) erzeugt wird, das Kohlendioxid (1a; 4a) durch Elektrolyse (5) zu Kohlenmonoxid (7b) und ggf. Wasserstoff (7a) umgesetzt wird, erhaltenes Kohlenmonoxid (7b; 7c) über Phosgen zu Isocyanat (10 a) umgesetzt wird und das Isocyanat (10 a) zu neuem Polyurethan Material (16 a) weiterverarbeitet werden kann.

Verfahren zur Verwertung von Polyurethan Material Abfall zur Herstellung von chemikalischen Rohstoffen für die Herstellung von Isocyanaten und Polyurethanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von Polyurethan-Material Abfall zur Herstellung von chemikalischen Rohstoffen für die Herstellung von Isocyanaten und anschließend Polyurethanen, bei dem ausgehend von Polyurethan-Material Abfall durch Pyrolyse, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt werden, das Kohlendioxid durch Elektrolyse zu Kohlenmonoxid und ggf. Wasserstoff umgesetzt wird, , erhaltenes Kohlenmonoxid über Phosgen zu Isocyanat umgesetzt wird und das Isocyanat zu neuem Polyurethan-Material weiterverarbeitet werden kann.

Die Erfindung betrifft besonders ein Verfahren zur emissionsarmen Herstellung von Isocyanaten und Polyolen unter Einsatz der elektrochemischen Umsetzung von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und ggf. Wasserstoff und Herstellung von Sauerstoff sowie der Nutzung des Sauerstoffs zur Verbrennung von Polyurethan enthaltenen Materialien zu Kohlendioxid und ggf. Verbrennung von Pyrolyserückständen erhalten aus Polyurethan enthaltenen Materialien und Nutzung des jeweilig erhaltenen Kohlendioxids als Rohstoff für die elektrochemische CO₂ Reduktion. Das erzeugte Kohlenmonoxid wird zur Herstellung von Isocyanaten und gegebenenfalls zur Herstellung von Methanol als Vorprodukt für Polyalkylenoxide verwendet

Das erhaltene Kohlenmonoxid und ggf. erzeugtes CO₂ wird dabei anschließend wahlweise weiter mit Wasserstoff zu Methanol und dieses weiter durch den Methanol to Olefine (MTO) Prozess bzw. speziell Methanol to Propen (MTP) Prozess zur Hauptkomponente Propen umgesetzt. Das Propen wird zu Propylenoxid und dieses dann zu Polyethern umgesetzt. Ein weiterer Teil des Kohlenmonoxid wird mit Chlor zu Phosgen und dieses mit Aminen zu Isocyanaten umgesetzt. Aus den Isocyanaten und den Polyethern können erneut wieder Polyurethan-Materialien hergestellt werden. Somit ist ein großer Teil der Wertschöpfungskette geschlossen. Bei Einsatz von CO₂ und regenerativer Energie für die Elektrolyse kann in nachhaltiger Weise Polyurethan Material hergestellt werden.

Weiter kann durch Integration einer Wasserelektrolyse zusätzlich benötigter Wasserstoff zur Hydrierung der Nitro-Verbindungen zu Aminen hergestellt werden, die mit dem Phosgen zu Isocyanaten umgewandelt werden können. Sowohl bei der elektrochemischen CO₂ Reduktion als auch bei der Wasserelektrolyse wird das Koppelprodukt Sauerstoff jeweils an der Anode erzeugt. Dieser Sauerstoff kann für die Verbrennung der Polyurethan-enthaltenden Abfall-Materialien und des Pyrolyserückstands eingesetzt werden, wodurch bei der Verbrennung ein hochkonzentrierter CO₂ Abgasstrom erhalten wird und die CO₂ Rückgewinnung hierdurch deutlich wirtschaftlicher wird, als bei der Verbrennung des Polyurethan-Material enthaltenen Abfalls mit Luft.

- 2 -

Polyurethane, nachfolgend auch PU genannt, sind Kunststoffe, die aus der Polyadditionsreaktion von Dialkoholen beziehungsweise Polyolen mit Polyisocyanaten entstehen. Diole und Diisocyanate führen zu linearen Polyurethanen, vernetzte Polyurethane können durch Umsetzung von Triisocyanat-Diisocyanat-Gemischen mit Triol-Diol-Gemischen hergestellt werden. Die Eigenschaften von PU können in einem weiten Rahmen variiert werden. Je nach Vernetzungsgrad und/oder eingesetzter Isocyanat- oder OH-Komponente erhält man Duroplaste, Thermoplaste oder Elastomere. Polyurethane werden jedoch auch als Formmassen zum Formpressen, als Gießharze (Isocyanat-Harze), als (textile) elastische Faserstoffe, Polyurethanlacke und als Polyurethanklebstoffe verwendet. Aus Polyurethan lassen sich auch sehr einfach Schaumstoffe herstellen.

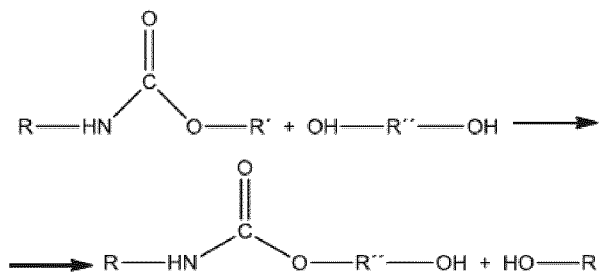
10 Weiche PU-Schaumstoffe werden für sehr viele Zwecke verwendet, vor allem als Polstermaterial z. B. für Möbel und Autositze, als Matratzenschaum, als Teppichrückenmaterial, zur Textilkaschierung, als Reinigungsschwamm oder als Filtermaterial.

PU-Hartschäume werden vor allem zur Wärmedämmung z. B. in Gebäuden, Kühlgeräten, Wärme- und Kältespeichern sowie einigen Rohrsystemen (Kunststoffmantelverbundrohr, flexible Verbundrohre) eingesetzt.

Weitere, relativ neue Anwendungsgebiete für PU-Schäume gibt es im Fahrzeugbau wie Lenkrad, Armauflage, Softbeschichtung von Handgriffen, Innenraumverkleidung, Armaturenbrett, Schalldämmung, Klapperschutz, Abdichtungen, Transparentbeschichtung von Holzdekoren.

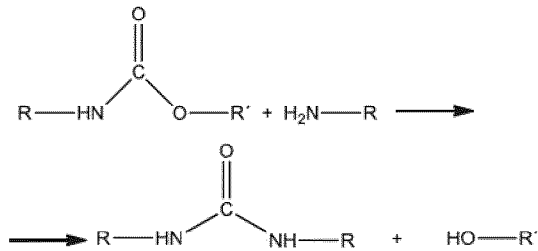
Nach dem Ablauf der Nutzungsphase der PU-Material enthaltenen Produkte werden diese üblicherweise entsorgt, d.h. auf Mülldeponien gelagert oder in Müllverbrennungsanlagen verbrannt. Eine stoffliche Nutzung konnte bisher noch nicht wirtschaftlich erfolgreich durchgeführt werden, d.h. dass es bisher nicht gelang, aus den PU-Materialien die eingesetzten Polyole bzw. Isocyanate in wirtschaftlicher Ausbeute wieder zu gewinnen.

Ein Ansatz zum stofflichen Recycling ist die Glykolyse, bei der die Urethangruppe mit Glykol zu Carbamat und einem Polyol umgesetzt wird.



Weiterhin kann die Urethangruppe mit einem Amin zu Urea und einem Polyol umgesetzt werden.

- 3 -



Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein nachhaltiges alternatives Verfahren für die Isocyanatherstellung und letztlich auch für die Polyurethan-Herstellung unter Einbeziehung von Recyclingprozessen und Schließung der Wertschöpfungsketten zu finden. Bisher werden wesentliche Komponenten zur Polyurethanherstellung wie das Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Propen oder auch Ethen bzw. deren Oxide zur Herstellung von Polyolen aus fossilen Energieträgern hergestellt. So wird konventionell Kohlenmonoxid und Wasserstoff aus Erdgas bzw. aus Kohle mittels Reformingprozessen, und Propen und Ethen aus Erdölfraktionen gewonnen.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es also den stofflichen Einsatz von fossilen Rohstoffen und gegebenenfalls auch den energetischen Einsatz von fossilen Rohstoffen für die Isocyanatproduktion zu vermindern. Hiermit soll die Kohlendioxid-Bilanz (Carbon Footprint) der PU-Produktion weiter verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verwertung von Polyurethan Material enthaltendem Abfall zur Herstellung von chemikalischen Rohstoffen für die Herstellung von Isocyanaten und Polyurethanen durch

- a) Pyrolyse des Polyurethan Materials bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysator, unter Erhalt von gegebenenfalls Kohlendioxid, gegebenenfalls Kohlenmonoxid, gegebenenfalls Wasserstoff, einem Gemisch von aliphatischen und aromatischen niedermolekularen Kohlenwasserstoffen und stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und einem Rückstand von höher molekularen Kohlenwasserstoffen,
- b) gegebenenfalls Raffination des in Schritt a) erhaltenen Gemisches von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen unter Erhalt von einem Gemisch von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen und einem Gemisch von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und weiteren gasförmigen niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen, und Trennung der erhaltenen Gemische und,

- 4 -

- c) Verbrennung des in Schritt a) erhaltenen Rückstands und gegebenenfalls von weiterem Polyurethan Materialabfall mit sauerstoffhaltigem Gas, insbesondere mit reinem Sauerstoff, unter Erhalt von Kohlendioxid enthaltendem Gas,
- d) Reinigung des aus Schritt c) und gegebenenfalls aus Schritt a) erhaltenen Kohlendioxids von Nebenbestandteilen, insbesondere von Stickoxiden, Schwefelverbindungen, Staub, Wasser, Sauerstoff und HCl wahlweise mittels Adsorption, Membranverfahren oder Gaswäsche, oder katalytischer Behandlung, unter Erhalt eines gereinigten Kohlendioxids,
- e) Elektrolyse des in Schritt d) erhaltenen gereinigten Kohlendioxids, insbesondere elektrochemische Umsetzung des Kohlendioxids an einer Gasdiffusionselektrode, unter Erhalt eines Gemischs mindestens von Kohlenmonoxid, nicht umgesetztem Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasserstoff,
- f) Abtrennung des nicht umgesetzten Kohlendioxids von dem in Schritt e) erhaltenen Gemisch unter Erhalt eines Gemischs von mindestens Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasserstoff und Rückführung des nicht umgesetzten Kohlendioxids in die Elektrolyse,
- g) optional Abtrennung des gegebenenfalls erhaltenen Wasserstoffs aus dem in Schritt f) erhaltenen Gemisch von Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasserstoff,
- h) Umsetzung des aus Schritt g) oder f) erhaltenen Kohlenmonoxids mit Chlor zu Phosgen in einem Prozess zur Herstellung von Isocyanat,
- i) gegebenenfalls Umsetzung des aus Schritt h) erhaltenen Isocyanats mit Polyether und gegebenenfalls zusätzlich mit Polyester zu einem fertigen Polyurethan Material.

Bevorzugt wird der Sauerstoff für die Verbrennung in Schritt c) aus einer Wasserelektrolyse erhalten.

Durch Einsatz von Strom aus nachhaltiger Energieerzeugung (Windkraft, Wasserkraft, Sonnenenergie) wird die CO₂-Emission bei dem Gesamtverfahren weiter herabgesetzt. In einem bevorzugten neuen Verfahren wird der bei der Wasserelektrolyse gebildete Wasserstoff wahlweise bei der optionalen Raffination und/oder bei einer Hydrierung von Nitroaromaten verwendet, wobei die bei der Hydrierung von Nitroaromaten erhaltenen Amine in der Isocyanat Herstellung eingesetzt werden können. Der gegebenenfalls in Schritt g) des neuen Verfahrens erhaltene abgetrennte Wasserstoff wird bevorzugt

bei der Hydrierung von Nitroaromaten eingesetzt. Hiermit werden Amine als Vorprodukte des Isocyanats zugänglich.

Der Stoffkreislauf wird in einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahren weiter dadurch geschlossen, dass das Polyurethan Material nach seiner Nutzung zu Polyurethan
5 Abfallmaterial recycelt wird und der isolierte Polyurethan Abfall als Einsatzmaterial in Schritt a) des Gesamtverfahrens eingesetzt wird.

Unter weiteren gasförmigen niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen werden hier in der Raffination nach Schritt b) insbesondere gegebenenfalls stickstoffhaltige C₁ bis C₄-Kohlenwasserstoffe verstanden.

10 Beim Recycling von PU-Material nach dem Ende der Nutzungsdauer werden übliche Trennverfahren zur Abtrennung von Verbundstoffen im Abfall angewandt. So wird das PU-Material automatisiert oder händisch grob abgetrennt, dann mechanisch zerkleinert und ggf. weiter getrennt. Das erhaltene PU-Material dient als Rohstoff für die Verbrennung oder die Pyrolyse.

Im Falle der Verbrennung in Schritt c) wird das PU-Material beispielsweise mit reinem Sauerstoff O₂,
15 welches als Nebenprodukt der CO₂-Elektrolyse oder der optionalen Wasserelektrolyse, an der Anode entwickelt wird, umgesetzt. Die bei der Verbrennung in Schritt c) anfallende Reaktionswärme kann zur Herstellung von Dampf und/oder von elektrischem Strom eingesetzt werden. Besonders kann die Wärme zum Betrieb der Pyrolyse in Schritt a) eingesetzt werden und der erzeugte elektrische Strom in der Elektrolyse in Schritt e). Hierdurch wird die Effizienz des neuen Gesamtverfahrens weiter
20 verbessert.

Das aus der Verbrennung in Schritt c) stammende CO₂ fällt in hochkonzentrierter Form an und wird vor der weiteren Nutzung einer Reinigung in Schritt d) zugeführt. Hierbei werden die Nebenprodukte der Verbrennung, z.B. Schwefelverbindungen wie SO₂, Stickstoffverbindungen wie NO_x sowie restliche Organika als auch Staub und andere entstandene Verbindungen, die aus denen im PU-
25 Material vorhandenen Komponenten entstanden sind, abgetrennt.

Die Verbrennung des PU-Materials mit reinem Sauerstoff gemäß Schritt c) kann z.B. gemäß dem als Oxyfuel-Verfahren bekannten Verfahren in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff und CO₂ (rezirkulierendem Rauchgas) erfolgen. Das dabei entstehende Rauchgas ist nicht mit dem in der Luft enthaltenen Stickstoff verdünnt und besteht im Wesentlichen aus CO₂ und Wasserdampf. Der
30 Wasserdampf kann mit wenig Aufwand kondensiert werden, so dass ein hochkonzentrierter CO₂-Strom (Konzentration im Idealfall nahe 100 Prozent) entsteht. Das CO₂ kann dann gereinigt und weiterverarbeitet, ggf. auch verdichtet und gelagert werden.

Weiterhin kann ein Teil der Energie, die bei der Pyrolyse in Schritt a) oder bei der Verbrennung in Schritt c) des Polyurethanmaterials gewonnen wird in Dampf oder Elektrizität umgesetzt werden. Mit der gewonnenen Elektrizität kann die Elektrolyse in Schritt e) betrieben werden, womit ein noch effizienteres Verfahren mit geringem Verbrauch an elektrischer Energie entsteht.

- 5 Die Reinigung des CO₂ aus Verbrennungsgasen kann nach aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannten Verfahren erfolgen. Dies wird im folgenden beispielhaft beschrieben.

Zuerst erfolgt dabei z.B. eine Reinigung der Verbrennungsgase, deren Hauptbestandteil CO₂ ist. Der Aufbau einer Verbrennungsgasreinigung unterteilt sich in unterschiedliche Stufen. Besondere Aufgabe der Reinigung ist es, ein CO₂ ohne störende Nebenbestandteile für die nachfolgende, im weiteren
10 beschriebene bevorzugte elektrochemische Reduktion von CO₂ an einer Gasdiffusionselektrode bereit zu stellen.

In der ersten Stufe wird Staub aus dem Verbrennungsgas entfernt. Dies kann mit Gewebefiltern oder mit einem Elektrofilter erfolgen. Danach können ggf. vorhandene saure Gas, wie Chlorwasserstoff, der sich aus im Abfall vorhandenen Chlor-Verbindungen bildet, entfernt werden. Hierbei werden z.B.
15 Abgaswaschtürme eingesetzt. Das Verbrennungsgas wird hierbei auch abgekühlt und von weiteren Stäuben und ggf. Schwermetallen befreit. Weiterhin wird auch gebildetes Schwefeldioxid-Gas in einem Waschkreislauf abgeschieden und z.B. mit Kalkhydrat zu Gips umgesetzt. Die Entfernung von Stickstoffverbindungen aus den Verbrennungsgasen kann z.B. an katalysatorenthaltenden Zeolithen oder durch Zugabe von Harnstoff oder Ammoniak die Stickoxide wieder zu Stickstoff und Wasser
20 umgewandelt werden. Um eine Entstehung von Ammoniumsalzen zu verhindern, die die Katalysatorporen verstopfen würden, erfolgt der Betrieb der Katalysatoren meist bei einer Temperatur von über 320 °C (beispielhaft grundsätzlich beschrieben bei: <https://de.wikipedia.org/wiki/Rauchgasreinigung>). Ebenso können die N₂-Verbindungen durch Wäsche mit Salpetersäure oder eine Wäsche mit Katalysatoren entfernt werden.

- 25 Die Trocknung und weitere Reinigung des CO₂ kann durch übliche bekannte Verfahren erfolgen. Trocknung z.B. durch eine Behandlung mit konz. Schwefelsäure.

In der letzten Reinigungsstufe werden Aktivkohlefilter eingesetzt, um noch im Verbrennungsgas enthaltene restliche Organika sowie letzte Reste von Metallen durch Aktivkohle zu entfernen. Hierzu kann z.B. staubförmige Aktivkohle in den Verbrennungsgasstrom bzw. Rauchgasstrom dosiert
30 zugeführt und anschließend zusammen mit den angelagerten Schadstoffen auf den Gewebefilter wieder abgeschieden werden. Die verbrauchte Kohle wird ausgeschleust und der energetischen Verwertung zugeführt (grundsätzlich beschrieben in: <https://www.ava-augsburg.de/umwelt/rauchgasreinigung/>).

Nach den durchgeführten Reinigungsverfahren der Verbrennungsgase steht ein CO₂ zur Verfügung, welches in Schritt e) als Rohstoff eingesetzt werden kann.

Optional kann auch die CO₂ Abtrennung mittels Aminwäsche aus Gasströmen mit geringerer Konzentration an CO₂ erfolgen.

- 5 Das wie zuvor beschrieben recycelte und zerkleinerte PU-Material kann der Pyrolyse in Schritt a) zugeführt werden, wobei die Pyrolyse wahlweise mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden kann.

Die bei der Pyrolyse entstehenden Fraktionen sind gasförmig, flüssig und fest, wobei die feste Phase meist vorwiegend aus pyrolytischem Kohlenstoff besteht. Die flüssigen langkettigen Kohlenstoff-Verbindungen, enthaltend Aromaten wie Toluol, Benzol, Xylol, werden bevorzugt einem
10 Raffinationsprozess in Schritt c) zugeführt. Hier können die Verbindungen aufgetrennt oder in Raffinationsprozessen ggf. mit Wasserstoff, vorzugsweise Wasserstoff aus der Wasserelektrolyse weiter umgesetzt werden, so dass im Ergebnis auch Propen und Ethen (als Vorprodukte für Polyole, Polyether) erhalten werden können. Die langkettigen, flüssigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen können abgetrennt und weiterverarbeitet werden. Auch die aromatischen Verbindungen wie Benzol
15 oder Anilin oder, falls vorkommend auch Isocyanate, könnten in den entsprechenden Synthesen als Rohstoffe wieder eingesetzt werden.

Weiterhin kann die Pyrolyse in Schritt a) wahlweise insbesondere so betrieben werden, dass größere Mengen an Kohlenmonoxid und ggf. Wasserstoff erzeugt werden. Diese Gase können gemeinsam mit den kurzkettigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen z.B. in der Raffination abgetrennt oder auch separat
20 abgetrennt werden und dann einer Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Trennung (7) zugeführt und verwendet werden.

Die bei der Pyrolyse in Schritt a) anfallenden festen Stoffe, bestehen meist aus Kohlenstoff. Diese feste Phase kann mit reinem Sauerstoff aus der CO₂-Elektrolyse oder aus der bevorzugt eingesetzten Wasserelektrolyse umgesetzt werden. Hierbei entsteht ebenfalls ein hoch konzentrierter Stoffstrom an
25 CO₂, welcher einer Reinigung zugeführt wird.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von hochreinem CO₂ ist die Absorption des CO₂ in Alkalilauge, zum Beispiel Kalilauge. Hierbei bildet sich Kaliumhydrogencarbonat, welches anschließend wieder zu CO₂ und Kalilauge thermisch zersetzt werden kann. Hierbei kann erzeugte Wärme aus der Pyrolyse oder Verbrennung eingesetzt werden.

- 30 Das gereinigte CO₂ wird bevorzugt dem Kathodenraum einer CO₂ -Elektrolyse gemäß Schritt e) zugeführt.

Hierbei kann die CO₂-Elektrolyse beispielsweise eine Hochtemperaturolektrolyse sein, die bei einer Temperatur von mehr als 600°C ggf. auch unter Zusatz von Wasser zur Herstellung von Synthesegas, betrieben wird. Hochtemperaturolektrolysen sind grundsätzlich bekannt und im Markt verfügbar z.B. von Haldor Topsoe, eCOs™ (<https://www.topsoe.com/processes/carbon-monoxide/site-carbon-monoxide>). Bei der Hochtemperaturolektrolyse entsteht an der Anode ebenfalls Sauerstoff. Nachteil der bekannten Hochtemperaturolektrolyse ist ihre schlechte Scale-up Fähigkeit, so dass bei größeren COMengen, z.B. mehr als 1 t/h CO, derzeit noch die Niedertemperaturolektrolyse zu bevorzugen ist.

Wird die CO₂ -Elektrolyse als Niedertemperaturolektrolyse betrieben, so erfolgt die Elektrolyse bei einer Temperatur unter 150°C.

10 Bei allen CO₂ -Elektrolysen wird das gereinigte CO₂ Gas dem Kathodenraum zugeführt.

Im Falle der Niedertemperaturolektrolyse wird CO₂ insbesondere an einer Gasdiffusionselektrode zu Kohlenmonoxid und ggf. Wasserstoff umgesetzt. Gleichzeitig kann an der Anode O₂ oder ggf. alternativ auch Chlor erzeugt werden.

Nach den bekannten Prinzipien kann bei der Niedertemperatur-Elektrolyse auch ein MEA (Membran-Electrode-Assembly) Konzept zum Einsatz kommen. Hierbei wird auf die Membran ein Katalysator aufgebracht. Eine davor gelagerte Gasdiffusionsschicht reguliert den Gas- und Flüssigkeitstransport. Dies kann sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite erfolgen. Weiterhin besteht die Möglichkeit eine Gasdiffusionselektrode in direktem Kontakt mit der Membran zu bringen.

Wird an der Anode Chlor erzeugt, so kann dieses Chlor der Phosgensynthese und somit der Isocyanat-
20 Herstellung als weiterer Rohstoff zugeführt werden.

Im Kathodenraum wird z.B. eine Gasdiffusionselektrode installiert. Dies kann wie auch bei der Chlor/Alkalielektrolyse in zero-gap als auch in finite-gap Anordnung (COV-Patentanmeldung COV 101 186) erfolgen.

Dem Kathodenraum, in dem die Gasdiffusionselektrode betrieben wird, kann ein Überschuss an CO₂ zugeführt werden. Überschuss bedeutet, mehr CO₂ einzuleiten als für die stöchiometrische Umsetzung aufgrund des fließenden elektrischen Stromes notwendig wäre. Somit gelangt aus dem Kathodenraum eine Gasmischung bestehend aus nicht umgesetzten CO₂, CO und H₂. Die gesamte Gasmischung kann beispielsweise direkt einer Methanolsynthese zugeführt werden (Stoffstrom 23). Hier erfolgt die Umsetzung des CO₂ zu Methanol mit ggf. zusätzlich zugeführtem Wasserstoff sowie die Umsetzung von CO mit H₂ zu Methanol. Der zusätzlich benötigte Wasserstoff wird dabei gegebenenfalls aus einer oben beschriebenen Wasserelektrolyse bezogen. In einer bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens wird das in Schritt f) erhaltene Gemisch (6b) aus Kohlenmonoxid und gegebenenfalls
30

Wasserstoff einer Methanolsynthese (11) zugeführt. Das Methanol 11a wird dann auch Vorprodukt der Polyetherherstellung.

Soll aus dem Gasgemisch, das dem Kathodenraum bei der CO₂-Elektrolyse entnommen wird, Kohlenmonoxid abgetrennt werden, so wird das überschüssige nicht umgesetzte CO₂ zunächst in Schritt f) durch eine Gasabtrennung (6), z.B. durch eine Aminwäsche entfernt und das Restgas aus CO und H₂ einer Gastrenneinheit (7) in Schritt g) zugeführt. Das in Schritt g) erhaltene CO wird dann der Isocyanatherstellung (10) zugeführt, bei der es mit Chlor, z.B. aus einem HCl Recyclingprozess (9), zu Phosgen und das Phosgen mit Aminen (8a) (insbesondere mit Diaminen) zu Isocyanat (insbesondere zu Diisocyanaten) in der Isocyanat-Herstellung (10) umgesetzt wird.

- 10 Der aus der Wasserelektrolyse 3 bzw. der Gastrennung (7) in Schritt g) erhaltene Wasserstoff kann entweder zur Hydrierung der Nitroaromaten zu den Aminen (8a) und damit der Herstellung der Isocyanate (10) oder der Methanol-Herstellung (11) zugeführt werden.

Bevorzugt ist daher eine Ausführung des neuen Verfahrens, bei der mindestens Teilströme des Kohlenmonoxids (22) und/oder des Wasserstoffs (21) aus der Gastrennung (7) einer Methanolsynthese (11) zugeführt werden.

Das bei der bevorzugt eingesetzten Methanolsynthese entstehende Methanol 11a wird in einer weiteren bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens einem Methanol to Olefin (MTO) Prozess (12) und die hieraus erhaltenen Alkene werden anschließend einem Prozess (13) bzw. (14) zur Herstellung von Alkylenoxiden, insbesondere von Propylenoxid (13 a) und/oder von Ethylenoxid (14 a) zugeführt.

- 20 Angeschlossen an diese bevorzugte Herstellung von Alkylenoxiden wird in einer besonders bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens das Propylenoxid (13 a) und/oder das Ethylenoxid (14 a) aus der Propylenoxidherstellung (13) bzw. aus der Ethylenoxidherstellung (14) einer Polyether Herstellung (15) zugeführt und der hieraus erhaltene Polyether (15 a) wird im Herstellungsprozess (16) zur Herstellung von neuem Polyurethan Material eingesetzt.

- 25 Hiermit wird auch das weitere für die Polyurethanherstellung benötigte Rohmaterial, der Polyether, in besonders ressourcenschonender Weise zugänglich.

Das gegebenenfalls bei der Raffination in Schritt b) erhaltene Gasgemisch (19 b) aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird in einer bevorzugten Variante des neuen Verfahrens ebenfalls der Verbrennung (2) in Schritt c) zugeführt.

- 30 Alternativ wird das gegebenenfalls bei der Raffination in Schritt b) erhaltene Gasgemisch (19 b) aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und gasförmigen Kohlenwasserstoffen in einer bevorzugten weiteren

Variante des neuen Verfahrens in einer Gastrennung (30) in die Komponenten: Kohlendioxid (2b), Kohlenmonoxid (7c) und Kohlenwasserstoffe (30a) aufgetrennt und die aufgetrennten Komponenten (2b; 7c; 30a) werden einzeln weiterverwendet; insbesondere wird das abgetrennte Kohlendioxid (2b) der Reinigung (4) in Schritt d) zugeführt.

- 5 Das aus der vorgenannten optionalen Gastrennung 30 erhaltene Kohlenmonoxid (7c) wird in einer besonders bevorzugten Ausführung der Isocyanatherstellung (10), z.B. zur Aminherstellung wie oben beschrieben, zugeführt.

Das neue Verfahren kann auch bevorzugt so betrieben werden, dass ein Teil des Polyurethan Materials anstelle der Pyrolyse 1 in Schritt a) direkt der Verbrennung (2) in Schritt c) zugeführt wird.

- 10 Es ist auch eine Ausführung des neuen Verfahrens bevorzugt, bei der mindestens ein Teil des in Schritt e) aus der Elektrolyse (5) erhaltenen Gemisches (23) aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasserstoff direkt der zuvor beschriebenen Methanolsynthese (11) zugeführt wird.

- Sauerstoff, der bei der Umsetzung durch Elektrolyse (5) von Kohlendioxid (4a) in Schritt e) gebildet wird, wird in einer bevorzugten Variante des neuen Verfahrens mindestens teilweise der Verbrennung
15 (2) in Schritt c) zugeführt.

Die Gesamtstoffbilanz wird weiter verbessert, indem in einem bevorzugten neuen Verfahren ein Teil des bei der Abtrennung (6) in Schritt f) erhaltenen Kohlendioxids (6a) wahlweise in den Eingangsstrom (4a) der Elektrolyse (5) in Schritt e) und/oder der optionalen Methanolsynthese (11) zugeführt wird.

- 20 Der bei der Isocyanat-Herstellung anfallende Chlorwasserstoff (HCl) kann der Niedertemperatur CO₂-Elektrolyse (5) zugeführt (in Fig. 1 nicht gezeichnet) oder einer anderen HCl-Recyclingseinheit (9) wie z.B. einer HCl-Diaphragma oder HCl-Elektrolyse mit Gasdiffusionselektrode oder einer katalytischen Gasphasenoxidation zugeführt werden. Im Falle der HCl-Elektrolyse mit Gasdiffusionselektrode oder einer Gasphasenoxidation kann der benötigte O₂ aus der Niedertemperatur
25 oder Hochtemperatur CO₂-Elektrolyse (5) und/oder der Wasserelektrolyse (3) bezogen werden (in Fig. 1 nicht gezeichnet).

- Das in den bevorzugten Ausführungen des neuen Verfahrens hergestellte Methanol wird durch den grundsätzlich bekannten MTO (Methanol to Olefin) Prozess (12) beispielsweise zu Propen oder Ethen umgewandelt. Die dabei entstehenden Nebenprodukte können in die optionale Raffination (19) in
30 Schritt b) geführt und somit einer sinnvollen weiteren Verwertung zugänglich werden. Aus dem Propen und Ethen des MTO Prozesses (12) können über die bekannt Verfahren Propylenoxid (13a) und Ethylenoxid (14a) hergestellt werden, aus denen z.B. die Polyether (15a) hergestellt werden können.

Mit den Isocyanaten und den Polyethern und gegebenenfalls zusätzlich mit Polyestern können dann die im Markt benötigten PU-Materialien (16a) hergestellt werden. Die Polyurethane werden in verschiedenen Anwendungen genutzt (17). Nach dem Ende ihrer Nutzungszeit werden die Materialien einem Recycling (18) zugeführt und hier die PU-Materialien abgetrennt. Das abgetrennte Material wird
 5 dann wieder der Pyrolyse (1) und/oder der Verbrennung (2) zugeführt.

Hierdurch werden keine weiteren fossilen Rohstoffe für die Isocyanat-Herstellung benötigt und es kann in nachhaltiger Weise Polyurethan Material hergestellt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Figuren beispielhaft näher erläutert.

10 Es zeigen:

Fig. 1 Eine schematische Übersicht über das Gesamtverfahren einschließlich der PU Herstellung, Verwendung und Recyklierung

In Figur 1 haben die folgenden Bezugszeichen die jeweils rechtsstehende Bedeutung:

- | | | |
|----|----|---|
| | 1 | Pyrolyse Einheit |
| 15 | 1a | CO ₂ aus Pyrolyse (optional, ggf. werden die gasförmigen Komponenten einer CO ₂ -Abtrennung zugeführt (Kalilauge, Bildung KHCO ₃ und dessen Zersetzung – nicht gezeichnet) |
| | 1b | Rückstand fest, aus der Pyrolyse |
| | 1c | Gasförmige und flüssigen Komponenten aus der Pyrolyse |
| | 1d | CO – Wasserstoff-Mischung aus der Pyrolyse |
| 20 | 2 | Verbrennung von PU-Material mit reinem Sauerstoff |
| | 2a | CO ₂ Gasstrom aus der Verbrennung 2 |
| | 3 | optionale Wasserelektrolyse |
| | 3a | Sauerstoff aus der Wasserelektrolyse, Anodenraum |
| | 3b | Wasserstoff aus der Wasserelektrolyse, Kathodenraum |
| 25 | 4 | CO ₂ Reinigung |
| | 4a | CO ₂ Gasstrom gereinigt |
| | 5 | CO ₂ Elektrolyse |
| | 5a | O ₂ aus der CO ₂ -Elektrolyse, Anodenraum |

- 12 -

- 6 CO₂ Abtrennung aus CO, H₂, CO₂ Gasgemisch
- 6a CO₂ Gasstrom aus CO₂ Abtrennung
- 6b CO / H₂ abgetrennt aus CO₂-Abtrennung
- 7 CO₂-H₂ Gastrennung
- 5 7a Wasserstoff aus der Gastrennung CO-H₂ 7
- 7b Kohlenmonoxid aus der Gastrennung CO-H₂ 7
- 7c Kohlenmonoxid aus der Gastrennung 30
- 8 Hydrierung von Nitroaromaten
- 8a Amine
- 10 8b Nitroaromat
- 9 HCl-Recycling
- 9a Chlor aus dem HCl Recycling
- 10 Isocyanat-Herstellung
- 10 a Isocyanate
- 15 11 Methanol-Synthese
- 11a Methanol
- 12 Methanol zu Olefin Prozess (MTO)
- 12a Propen
- 12b Ethen
- 20 13 Propylenoxid-Herstellung
- 13a Propylenoxid
- 14 Ethylenoxid-Herstellung
- 14a Ethylenoxid
- 15 Polyether-Herstellung
- 25 15a Polyether
- 16 Polyurethan-Material Herstellung
- 16a PU-Material
- 17 Markt – Nutzung der Polyurethan-Materialien bis zum Nutzungsende

- 13 -

- 17a PU-Material benutzt
- 18 Recycling von benutztem Polyurethan-Material unter Isolierung der Polyurethan-Komponente
- 18a Polyurethan-Material zur Pyrolyse bzw. Verbrennung
- 19 Raffination
- 5 19a Produkte aus der Raffination
- 19b CO₂ / CO und nicht abgetrennte gasförmige Verbindungen
- 20 CO₂ aus der CO₂ Reinigung 4 bzw. CO₂ Abtrennung 6 zur Methanol-Synthese 11
- 21 Wasserstoff aus CO-H₂ Gastrennung 7 oder der Wasserelektrolyse 3
- 22 CO aus der CO-H₂ Gastrennung 7 (ggf. aus der Pyrolyse, nicht gezeichnet in Fig.1)
- 10 23 CO, CO₂, H₂-Gasmischung aus der Niedertemperatur- oder Hochtemperatur-CO₂ Elektrolyse

- 30 Gastrennung für CO₂, CO, Kohlenwasserstoffe aus Raffination 19
- 30a Kohlenwasserstoffe aus der Gastrennung 30

Beispiel

Beispiel 1 Pyrolyse mit Katalysator, Verbrennung der gasförmigen Fraktion gem. Fig.1

Es wurde ein PU-Material mit einer Elementzusammensetzung von Kohlenstoff 66,5 Gew.-%, Wasserstoff 6,6 Gew.-%, Stickstoff 7,2 Gew.-% und Sauerstoff 18.8 Gew.-% eingesetzt und in einer katalytischen Pyrolyse 1 behandelt. Das PU-Material wurde zuvor in einer Schneidmühle kleingeschnitten, danach das Material heiß gepresst und erneut zerkleinert, so dass alle Partikel einen Durchmesser von weniger als 4 mm aufwiesen. Dieses Material 18a wurde mit einem Zeolith-basierten Katalysator HZSM-5 Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt und einer Wirbelschicht zugeführt. In der Wirbelschicht befand sich bereits vorab eingefüllter Katalysators HZSM-5. Die Wirbelschicht wurde bei 600°C betrieben.

Aus der Pyrolyse 1 wurden 25,0 Gew.-% des zugeführten Materials an festem Rückstand 1b (vorwiegend Kohlenstoff) erhalten. Weiterhin wurden 37% der eingesetzten Masse als gasförmige Produkte und 35% als flüssige Materialien 1c entnommen. Die gasförmigen Verbindungen bestehend aus CO₂, CO, Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan wurden ohne Raffination 19 direkt der Verbrennung 2 mit reinem Sauerstoff zugeführt.

Es werden 2838 t/a PU-Material aus dem Recycling von PU-Isolationsmaterial aus Kühlschränken eingesetzt. Dabei werden 1516 t/a der Pyrolyse 1 und 1322 t/a der Verbrennung 2 zugeführt. Aus Pyrolyse 1 und Verbrennung 2 werden 5580 t/a CO₂ 1a; 2a nach Reinigung 4 des CO₂ der Elektrolyse 5 zugeführt, wobei aus der Elektrolyse 5 eine Gasmischung 23 von 3505 t/a CO und 135 t/a H₂ entnommen werden können. Weiterhin werden dem Anodenraum der Elektrolyse 3081 t/a O₂ 5a entnommen und der Verbrennung 2 des PU-Materials 18a bzw. des Rückstands 1b zugeführt.

Die Elektrolyse 5 wird dabei zweckmäßigerweise gemäß der europäischen Patentanmeldung Anmeldenummer 18195279.7, Beispiel 1 betrieben. Es werden 160 Elemente von je 2,5m² Elektrodenfläche (CO₂ GDE) benötigt, die zu einem Elektrolyseur zusammen geschaltet werden. Die Betriebszeit beträgt 8500 h je Jahr. Die Elektrolyse wird bei einer Zellspannung von 3,17 V mit einer Stromausbeute bzgl. CO von 68% betrieben. Es werden 32.722 MWh an regenerativ erzeugter Energie, insbesondere Windstrom, verbraucht.

Die gasförmigen Verbindungen 19b aus der Pyrolyse 1 werden der Verbrennung 2 zugeführt. Die festen Verbindungen 1b aus der Pyrolyse 1 werden ebenfalls einer Verbrennung 2 zugeführt.

Aus der flüssigen Fraktion der Pyrolyse 1 können 182 t/a Heterocyklen, 139 t/a Benzol/Toluol-Gemisch, 27 t/a Xylol und Naphthalin-Gemisch und 182 t/a Anilin mit einer zusätzlichen Raffination 19 gewonnen werden.

- 15 -

Das aus der Niedertemperaturelektrolyse 5 hergestellte Gasgemisch 23 wird einer Aminwäsche zugeführt und das nicht umgesetzte CO₂ aus dem Gemisch 23 abgetrennt und in die Elektrolyse 5 zurückgeführt. Das von CO₂ befreite Gas 6b bestehend aus CO und H₂ wird einer CO-H₂ Trennung in Form einer einer Cold-box 7 zugeführt, in der die Trennung von CO und H₂ erfolgt. Das CO 7b wird mit dem aus dem HCl-Recycling 9 stammende Cl₂ 9a zu Phosgen umgesetzt und dieses mit Anilin zu Isocyanat 10a umgesetzt.

Ein Teilstrom des Gasgemisches 23a aus der Elektrolyse 5 bestehend aus CO₂, CO und H₂ wird nach Trocknung der Methanolsynthese zugeführt und der zur Umsetzung benötigte Wasserstoff 3b auch aus der Wasserelektrolyse 3 bezogen. Das Methanol 11a wird anschließend mittels MTO Prozess zu Propylen 12a und dem Nebenprodukt Ethylen 12b umgesetzt, welche weiter in den Stufen 13 bzw. 14 zu Propylenoxid 13a und Ethylenoxid 14a umgesetzt werden. Etwaig fehlende Mengen an Propylen/Ethylen werden aus anderen Herstellprozessen zugeführt. Aus den Alkyloxiden werden in der Polyetherherstellung 15 die für die PU-Material-Herstellung benötigten Polyole 15a hergestellt. Aus den Isocyanaten 10a und den Polyolen 14a wird neues PU-Material hergestellt 16a. Dieses kann nach Nutzung als benutztes PU-Material 17a dem Recycling 18 zur Herstellung von PU-Rohmaterial 18a für die Verbrennung 1 / Pyrolyse 2 zugeführt werden, wodurch sich der Wertschöpfungskreis schließt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verwertung von Polyurethan Material enthaltendem Abfall (18 a) zur Herstellung von chemikalischen Rohstoffen für die Herstellung von Isocyanaten und Polyurethanen durch
 - 5 a) Pyrolyse (1) des Polyurethan Materials (18 a) bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysator, unter Erhalt von gegebenenfalls Kohlendioxid (1a), gegebenenfalls Kohlenmonoxid, gegebenenfalls/ Wasserstoff (1d), einem Gemisch (1c) von aliphatischen und aromatischen niedermolekularen Kohlenwasserstoffen und stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und einem Rückstand (1b) von höher
10 molekularen Kohlenstoffverbindungen,
 - b) gegebenenfalls Raffination (19) des in Schritt a) erhaltenen Gemisches (1c) von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen unter Erhalt von einem Gemisch (19 a) von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen und einem Gemisch (19 b) von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, Wasserstoff und weiteren gasförmigen
15 Kohlenwasserstoffverbindungen, und Trennung der erhaltenen Gemische (19 b) in einer Gastrennung 30
 - c) Verbrennung (2) des in Schritt a) erhaltenen Rückstands (1b) und gegebenenfalls von weiterem Polyurethan Materialabfall (18 a) mit sauerstoffhaltigem Gas (3a), insbesondere mit reinem Sauerstoff, unter Erhalt von Kohlendioxid enthaltendem Gas
20 (2a),
 - d) Reinigung (4) des aus Schritt c) und gegebenenfalls aus Schritt a) erhaltenen Kohlendioxids (1a) und (2a) von Nebenbestandteilen, insbesondere von Stickoxiden, Schwefelverbindungen, Staub, Wasser, Sauerstoff und HCl wahlweise mittels Adsorption, Gaswäsche oder katalytischer Behandlung unter Erhalt eines gereinigten
25 Kohlendioxids (4a),
 - e) Elektrolyse (5) des in Schritt d) erhaltenen gereinigten Kohlendioxids (4a), insbesondere elektrochemische Umsetzung des Kohlendioxids (4a) an einer Gasdiffusionselektrode, unter Erhalt eines Gemisches (23) mindestens von Kohlenmonoxid, nicht umgesetztem Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasserstoff,
 - 30 f) Abtrennung (6) des nicht umgesetzten Kohlendioxids (6a) von dem in Schritt e) erhaltenen Gemisch (23) unter Erhalt eines Gemischs (6b) von mindestens

Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasserstoff und Rückführung des nicht umgesetzten Kohlendioxids (6a) in die Elektrolyse (5),

- 5 g) optional Abtrennung (7) des gegebenenfalls erhaltenen Wasserstoffs (7a) aus dem in Schritt f) erhaltenen Gemisch (6b) von Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasserstoff,
- h) Umsetzung des aus Schritt g) oder f) erhaltenen Kohlenmonoxids (7b) oder (6b) mit Chlor (9a) zu Phosgen in einem Prozess (10) zur Herstellung von Isocyanat (10 a),
- 10 i) gegebenenfalls Umsetzung (16) des aus Schritt h) erhaltenen Isocyanats (10 a) mit Polyethern (15 a) und gegebenenfalls zusätzlich mit Polyester zu einem fertigen Polyurethan Material (16 a).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff (3a) für die Verbrennung (2) in Schritt c) aus einer Wasserelektrolyse (3) oder der CO₂ Elektrolyse (5) erhalten wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Wasserelektrolyse (3) gebildete Wasserstoff (3b) wahlweise bei der Raffination (19) und/oder bei einer Hydrierung (8) von Nitroaromaten verwendet wird, wobei die bei der Hydrierung (8) von Nitroaromaten erhaltenen Amine (8a) in der Isocyanat Herstellung (10) eingesetzt werden.
- 15 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der gegebenenfalls in Schritt g) erhaltene abgetrennte Wasserstoff (7a) bei der Hydrierung (8) von Nitroaromaten eingesetzt wird.
- 20 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan Material (16 a) nach seiner Nutzung (17) zu Polyurethan Abfallmaterial (17a) recycelt wird und der isolierte Polyurethan Abfall als Einsatzmaterial (18 a) in Schritt a) eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt e) und f) erhaltene Gemisch (6b) aus Kohlenmonoxid ggf. Kohlendioxid und gegebenenfalls Wasserstoff einer Methanolsynthese (11) zugeführt wird.
- 25 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens Teilströme des Kohlenmonoxids (22) und/oder des Wasserstoffs (21) aus der Gastrennung (7) bzw. der Wasserelektrolyse (3) einer Methanolsynthese (11) zugeführt werden.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Methanol (11 a) aus der Methanolsynthese (11) einem Methanol zu Olefin (MTO) Prozess (12) und die hieraus erhaltenen Alkene anschließend einem Prozess (13) bzw. (14) zur Herstellung von Alkylenoxiden, insbesondere von Propylenoxid (13 a) und/oder von Ethylenoxid (14 a) zugeführt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Propylenoxid (13 a) und/oder das Ethylenoxid (14 a) aus der Propylenoxidherstellung (13) bzw. aus der Ethylenoxidherstellung (14) einer Polyether Herstellung (15) zugeführt werden und der hieraus erhaltene Polyether (15 a) im Herstellungsprozess (16) zur Herstellung von neuem Polyurethan Material eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Raffination (19) in Schritt b) erhaltene Gasgemisch (19 b) aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und gasförmigen Kohlenwasserstoffen und ggf. Wasserstoff der Verbrennung (2) in Schritt c) zugeführt wird.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Raffination (19) in Schritt b) erhaltene Gasgemisch (19 b) in einer Gastrennung (30) in die Komponenten: Kohlendioxid (2b), Kohlenmonoxid (7c) und Kohlenwasserstoffe (30a) aufgetrennt wird und die Komponenten (2b; 7c; 30a) einzeln weiterverwendet werden, insbesondere dass das Kohlendioxid (2b) der Reinigung (4) in Schritt d) zugeführt wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenmonoxid (7c) aus der Gastrennung (30) der Isocyanatherstellung (10) zugeführt wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Polyurethan Materials (18 a) direkt der Verbrennung (2) in Schritt c) zugeführt wird.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des in Schritt e) aus der Elektrolyse (5) erhaltenen Gemisches (23) aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasserstoff direkt der Methanolsynthese (11) zugeführt wird.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Elektrolyse (5) von Kohlendioxid (4a) in Schritt e) Sauerstoff (5a) gebildet wird, der mindestens teilweise der Verbrennung (2) in Schritt c) zugeführt wird.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des bei der Abtrennung (6) in Schritt f) erhaltenen Kohlendioxids (6a) wahlweise in den Eingangsstrom (4a) der Elektrolyse (5) in Schritt e) und/oder der optionalen Methanolsynthese (11) zugeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/064486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10B 53/07</i> (2006.01)i; <i>C25B 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/00</i> (2006.01)i; <i>C07C 263/00</i> (2006.01)i; <i>C07C 263/10</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) C10B; B01D; C25B; C08G; C07C 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4243560 A (BALESTRINI AUGUSTO) 06 January 1981 (1981-01-06) abstract; claims 1-6; example 1	1-16
A	US 2018194632 A1 (JAKOBSSON NIKLAS BENGT [SE] ET AL) 12 July 2018 (2018-07-12) paragraphs [0023], [0024], [0031] - [0042] abstract; claims	1-16
A	US 2007276154 A1 (HAAS MICHEL [DE] ET AL) 29 November 2007 (2007-11-29) abstract; claims	1-16
<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 09 July 2020		Date of mailing of the international search report 09 September 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Bertin, Séverine Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/064486

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4243560	A	06 January 1981	DE	2914055	A1	11 October 1979
				FR	2421922	A1	02 November 1979
				IT	1109129	B	16 December 1985
				US	4243560	A	06 January 1981

US	2018194632	A1	12 July 2018	AU	2015273800	A1	15 December 2016
				CA	2948222	A1	17 December 2015
				CN	106414321	A	15 February 2017
				DK	2955158	T3	31 August 2020
				EA	201790004	A1	30 June 2017
				EP	2955158	A1	16 December 2015
				JP	6620115	B2	11 December 2019
				JP	2017524631	A	31 August 2017
				KR	20170015309	A	08 February 2017
				TW	201604132	A	01 February 2016
				US	2018194632	A1	12 July 2018
				WO	2015189064	A1	17 December 2015

US	2007276154	A1	29 November 2007	CN	101448783	A	03 June 2009
				DE	102006024549	A1	29 November 2007
				EP	2049470	A1	22 April 2009
				JP	2009537578	A	29 October 2009
				KR	20090010074	A	28 January 2009
				RU	2008150588	A	27 June 2010
				TW	200808703	A	16 February 2008
				US	2007276154	A1	29 November 2007
				WO	2007134774	A1	29 November 2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/064486

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C10B53/07 C25B1/00 C08G18/00 C07C263/00 C07C263/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C10B B01D C25B C08G C07C		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 243 560 A (BALESTRINI AUGUSTO) 6. Januar 1981 (1981-01-06) Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiel 1 -----	1-16
A	US 2018/194632 A1 (JAKOBSSON NIKLAS BENGT [SE] ET AL) 12. Juli 2018 (2018-07-12) Absätze [0023], [0024], [0031] - [0042] Zusammenfassung; Ansprüche -----	1-16
A	US 2007/276154 A1 (HAAS MICHEL [DE] ET AL) 29. November 2007 (2007-11-29) Zusammenfassung; Ansprüche -----	1-16
<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 9. Juli 2020		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09/09/2020
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 Bertin, Séverine

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/064486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4243560	A	06-01-1981	DE 2914055 A1 11-10-1979
			FR 2421922 A1 02-11-1979
			IT 1109129 B 16-12-1985
			US 4243560 A 06-01-1981

US 2018194632	A1	12-07-2018	AU 2015273800 A1 15-12-2016
			CA 2948222 A1 17-12-2015
			CN 106414321 A 15-02-2017
			EA 201790004 A1 30-06-2017
			EP 2955158 A1 16-12-2015
			JP 6620115 B2 11-12-2019
			JP 2017524631 A 31-08-2017
			KR 20170015309 A 08-02-2017
			TW 201604132 A 01-02-2016
			US 2018194632 A1 12-07-2018
			WO 2015189064 A1 17-12-2015

US 2007276154	A1	29-11-2007	CN 101448783 A 03-06-2009
			DE 102006024549 A1 29-11-2007
			EP 2049470 A1 22-04-2009
			JP 2009537578 A 29-10-2009
			KR 20090010074 A 28-01-2009
			RU 2008150588 A 27-06-2010
			TW 200808703 A 16-02-2008
			US 2007276154 A1 29-11-2007
WO 2007134774 A1 29-11-2007			
