

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C10K 1/003; C10G 1/10; C10K 1/121;
C10G 2300/201; C10G 2300/80

(74) Vertreter: **SONN Patentanwälte OG**
Riemergasse 14
1010 Wien (AT)

- gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom (2) zu erhalten;
- Inkontaktbringen des gasförmigen Kohlenwasserstoffstroms (2) mit einer Zusammensetzung (3) enthaltend mindestens eine Stickstoffverbindung um ein gasförmiges Gemisch (4) zu erhalten, wodurch organisch gebundenes Halogen in Halogenid-Ionen umgesetzt wird; und
- Abscheiden der Halogenid-Ionen, um das Kohlenwasserstoffprodukt (5) zu erhalten.

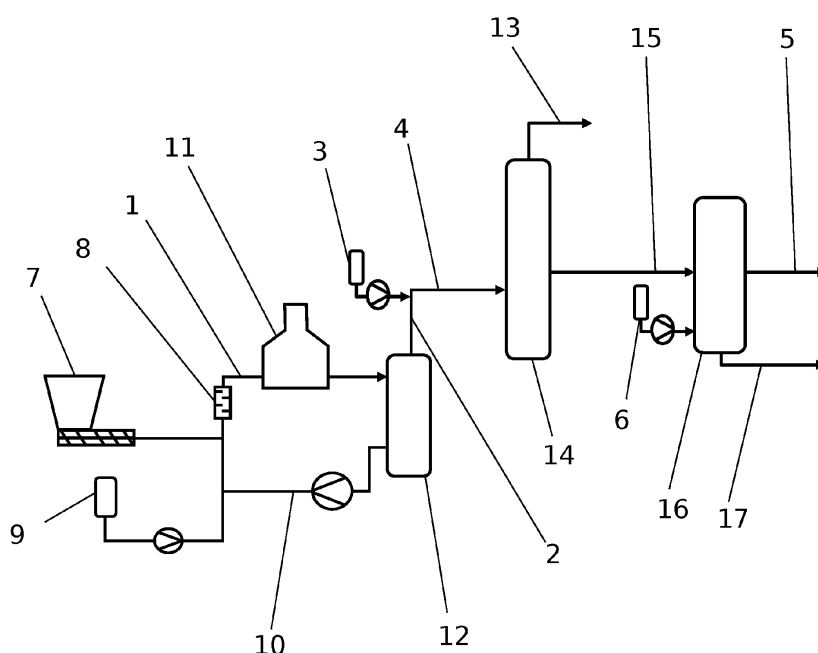


Fig.1

Beschreibung

[0001] Verunreinigungen mit organischen Halogenverbindungen stellen bei vielen Raffinerieprozessen ein Problem dar. Beispielsweise betrifft dies die Herstellung von synthetischen Rohölen aus der Pyrolyse von Kunststoffmaterial oder anderen Rohstoffen. Kunststoffgemische enthalten häufig halogenierte Polymere, beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder auch halogenierte Flammenschutzmittel, welche bei Pyrolyseverfahren in den Prozess gelangen und sich in den jeweiligen Produkten in Form von organischen Halogenverbindungen wiederfinden können. Die Produktqualität wird dadurch deutlich vermindert. Dasselbe gilt auch für andere Raffinerieprozesse, beispielsweise sind auch fossile Rohöle oder Rohölprodukte häufig mit erheblichen Mengen von organischen Halogenverbindungen kontaminiert.

[0002] Organisch gebundenes Halogen kann bei hohen Temperaturen teilweise durch β -Eliminierung entfernt werden. Beispielsweise kann es bei der Pyrolyse von Kunststoffgemischen enthaltend PVC teilweise zur Eliminierung von Chlorwasserstoff unter Spaltung der organischen Kohlenstoff-Chlor Bindungen kommen. Allerdings verlaufen diese Reaktionen häufig nicht vollständig und organische Chlorverbindungen bleiben in großen Mengen bestehen.

[0003] Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren begegnen diesem Problem in der Regel durch Spezifizierung geringer Organohalogen-Toleranzen für die Ausgangsmaterialien, beispielsweise in Kombination mit aufwendiger Vorselektierung der Ausgangsmaterialien, und/oder durch intensive Nachbehandlung der erhaltenen Produkte, beispielsweise durch Hydrierung. Dies führt allerdings zu weniger flexiblen, weniger effizienten und weniger ökonomischen Prozessen.

[0004] Es besteht daher ein Bedarf an neuen bzw. verbesserten Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffprodukten, beispielsweise von synthetischen Rohölen oder von Rohölprodukten. Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung solche Verfahren zur Verfügung zu stellen. Insbesondere ist es eine Aufgabe der Erfindung, Verfahren bereitzustellen, welche den Einsatz von Kohlenwasserstoffgemischen enthaltend hohe Mengen an organisch gebundenem Halogen erlauben bzw. welche eine Reduktion des Gehalts an organisch gebundenem Halogen im Kohlenwasserstoffprodukt ermöglichen.

[0005] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlenwasserstoffprodukts aus einem Kohlenwasserstoffgemisch vorzugsweise enthaltend mindestens 1 ppm organisch gebundenes Halogen, das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen des Kohlenwasserstoffgemisches, vorzugsweise enthaltend mindestens 1 ppm organisch gebundenes Halogen;
- Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemisches um einen gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom zu erhalten;
- Inkontaktbringen des gasförmigen Kohlenwasserstoffstroms mit einer Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Stickstoffverbindung um ein gasförmiges Gemisch zu erhalten, wodurch organisch gebundenes Halogen in Halogenid-Ionen umgesetzt wird; und
- Abscheiden der Halogenid-Ionen, um das Kohlenwasserstoffprodukt zu erhalten.

[0006] Im Zuge der vorliegenden Erfindung hat sich überraschend ergeben, dass der Gehalt an organisch gebundenem Halogen im Kohlenwasserstoffprodukt erheblich reduziert werden kann, wenn bei der Herstellung ein aus dem Ausgangsmaterial gewonnener Kohlenwasserstoffstrom in der Gasphase mit Stickstoffverbindungen in Kontakt gebracht wird. Die zugesetzten Stickstoffverbindungen können nukleophile Substitutionsreaktionen mit den organischen Halogenverbindungen eingehen und so die Kohlenstoff-Halogen Bindungen spalten. Organisch gebundenes Halogen wird dadurch in Halogenid-Ionen umgesetzt, welche in der Folge einfach abgeschieden werden können, beispielsweise durch Waschen mit einer wässrigen Lösung oder durch Destillation. Die Durchführung der Substitutionsreaktionen in der Gasphase hat einerseits den Vorteil, dass eine besonders gute Durchmischung des Kohlenwasserstoffstroms mit den Stickstoffverbindungen erfolgt und andererseits, dass die Substitutionsreaktionen besonders effizient ablaufen und eine kurze Reaktionszeit ermöglicht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es somit, Kohlenwasserstoffgemische mit einem hohen Gehalt an organisch gebundenem Halogen als Ausgangsmaterial einzusetzen und gleichzeitig Kohlenwasserstoffprodukte mit niedrigem Gehalt an organisch gebundenem Halogen zu erhalten.

[0007] Unter "organisch gebundenem Halogen" werden im Zusammenhang mit der Erfindung vorzugsweise Halogene verstanden, welche in chemischen Verbindungen gebunden an Kohlenstoff vorliegen. Vorzugsweise wird der Gehalt an organisch gebundenem Halogen bestimmt nach DIN EN 14077:2004-03. Alternativ dazu kann der Gehalt an organisch gebundenem Halogen auch bestimmt werden nach DIN EN 14582:2016-12. Im Zusammenhang mit der Erfindung ebenfalls geeignet zur Bestimmung von organisch gebundenem Halogen, insbesondere organisch gebundenem Fluor und/oder Chlor, ist der Standard ASTM D7359:2014 07 01.

[0008] In bevorzugten Ausführungsformen ist das organisch gebundene Halogen ausgewählt aus organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Mischungen davon; besonders bevorzugt Chlor, Brom, Iod oder Mischungen davon; am meisten bevorzugt Chlor. Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich dabei als besonders gut geeignet zur Entfernung von organischen Chlorverbindungen erwiesen.

[0009] Vorzugsweise enthält das Kohlenwasserstoffgemisch mindestens 1 ppm, bevorzugt mindestens 10 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 100 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 1000 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 2000 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 5000 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 10000 ppm, am meisten bevorzugt mindestens 15000 ppm organisch gebundenes Halogen, insbesondere organisch gebundenes Chlor. Vorzugsweise enthält das Kohlenwasserstoffgemisch von 1 ppm bis 70000 ppm, vorzugsweise von 10 ppm bis 65000 ppm, bevorzugt von 100 ppm bis 60000 ppm, noch mehr bevorzugt von 1000 ppm bis 50000 ppm, noch mehr bevorzugt von 2000 ppm bis 40000 ppm, noch mehr bevorzugt von 5000 ppm bis 30000 ppm, am meisten bevorzugt von 10000 bis 20000 ppm organisch gebundenes Halogen, insbesondere organisch gebundenes Chlor.

[0010] Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält das Kohlenwasserstoffgemisch vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffe, vorzugsweise ausgewählt aus Halogenalkanen, Halogenalkenen, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe und/oder Mischungen davon. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Kohlenwasserstoffgemisch halogenierte Polymere, insbesondere PVC und/oder PTFE, enthält.

[0011] PVC kann in unterschiedlichen Ausgangsmaterialien für Raffinerieprozesse vorliegen. Eine wichtige Rolle spielt PVC beispielsweise bei der Herstellung von synthetischem Rohöl durch die Pyrolyse von Kunststoffmaterial, insbesondere Altkunststoffen. Während des Pyrolyseprozesses kann zwar ein Teil der Kohlenstoff-Chlor Bindungen durch β -Eliminierung gespalten werden, jedoch verlaufen diese Reaktionen in der Regel nicht vollständig und chlorhaltige Alkene finden sich in den Produkten wieder. Um den Gehalt an organisch gebundenem Chlor im Pyrolyseöl gering zu halten, muss der Anteil von PVC im Ausgangsmaterial häufig auf niedrigere Werte begrenzt werden. Im Zuge der Erfindung hat sich herausgestellt, dass gerade die chlorhaltigen Alkene, die als PVC-Abbauprodukte im Pyrolyseprozess entstehen, besonders effizient in Substitutionsreaktionen mit den eingesetzten Stickstoffverbindungen umgesetzt werden können.

Dadurch ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, Kohlenwasserstoffgemische mit einem hohen PVC-Anteil einzusetzen. Beispielsweise können dadurch Kunststoffgemische aus der Elektroschrottverwertung eingesetzt werden, welche typischerweise hohe Organochlor- und Organobrom-Anteile enthalten, insbesondere PVC aus Kabeln, aber auch Flammenschutzmittel wie z.B. Hexabromcyclododecan (HBCD), oder auch Chlorparaffine. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Kohlenwasserstoffgemisch daher PVC, vorzugsweise mindestens 0,001 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,01 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,6 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,7 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,8 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 0,9 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 1 Gew.-% PVC. Vorzugsweise enthält das Kohlenwasserstoffgemisch von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 8 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,1 bis 7,0 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 0,2 bis 6,5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 0,3 bis 6,0 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 0,4 bis 5,5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 0,5 bis 5,0 Gew.-% PVC.

[0012] Eine weitere Quelle von organischen Halogenverbindungen, die in Raffinerieprozessen zu Problemen führen können, sind halogenhaltige Flammenschutzmittel. Beispielsweise enthalten Altkunststoffe und andere Kunststoffgemische häufig erhebliche Mengen solcher Flammenschutzmittel, welche sich in der Folge als organische Halogenverbindungen in den aus den Kunststoffgemischen gewonnenen Pyrolyseölen wiederfinden. Besonders stark verbreitet sind in diesem Zusammenhang bromhaltige Flammenschutzmittel, beispielsweise Decabromdiphenylether (DecaBDE), welches unter anderem in erheblichen Mengen zu Polyamiden und Polyolefinen zugesetzt wird, oder Tetrabrombisphenol A (TBBPA), welches unter anderem zu Polyestern zugesetzt wird, oder auch Hexabromcyclododecan (HBCD), welches beispielsweise in Insulationsschäumen, z.B. EPS (expandierter Polystyrol-Hartschaum) und XPS (extrudierter Polystyrol-Hartschaum), eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich auch als besonders gut geeignet zur Entfernung von organisch gebundenem Halogen aus halogenhaltigen Flammenschutzmitteln erwiesen, insbesondere von organisch gebundenem Brom. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Kohlenwasserstoffgemisch daher halogenhaltige, vorzugsweise bromhaltige, Flammenschutzmittel, vorzugsweise polybromierte Diphenylether und/oder polybromierte Biphenyle, besonders bevorzugt Decabromdiphenylether (DecaBDE), Tetrabrombisphenol A (TBBPA) und/oder Hexabromcyclododecan (HBCD). Besonders bevorzugt ist es, wenn das Kohlenwasserstoffgemisch mindestens 1 ppm, vorzugsweise mindestens 10 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 50 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 200 ppm am meisten bevorzugt mindestens 1000 ppm organisch gebundenes Brom, vorzugsweise in Form von bromhaltigen Flammenschutzmitteln, enthält.

[0013] Die vorliegende Erfindung hat sich als besonders vorteilhaft im Zusammenhang mit der Herstellung von synthetischem Rohöl erwiesen. Synthetisches Rohöl, teilweise auch als Syncrude bezeichnet, kann aus unterschiedlichen Prozessen gewonnen werden, beispielsweise aus der Pyrolyse von Kunststoffmaterial oder aus Biomasse, beispielsweise Holz. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoffprodukt daher um ein synthetisches Rohöl oder um eine

Fraktion davon.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoffgemisch um ein aus Kunststoffmaterial, insbesondere Altkunststoff, gewonnenes Kohlenwasserstoffgemisch. Besonders bevorzugt ist das Kohlenwasserstoffgemisch eine Kunststoffschmelze. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt den Einsatz von Kunststoffmaterial mit einem hohen Anteil von organischen Halogenverbindungen und ermöglicht so den Einsatz von Kunststofffraktionen, die in anderen Recyclingprozessen nicht verwendet werden können, beispielsweise Fraktionen mit hohem PVC-Anteil oder Kunststoffen aus Elektroschrott.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoffgemisch um ein Rohöl, vorzugsweise um ein fossiles Rohöl oder ein synthetisches Rohöl, insbesondere um ein Pyrolyseöl. Beispielsweise kann es sich um einen durch halogenierte Lösungsmittel verunreinigten Rohölstrom handeln.

[0016] Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, wenn das Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemisches im Zuge eines Pyrolyseprozesses, eines Hydrierungsprozesses, oder eines Destillationsprozesses erfolgt. Dies hat den Vorteil, dass bestehende Prozesse genutzt werden können, um den gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom zu erhalten. Bestehende Prozesse können auf ökonomische Weise mit einer Zudosierung von Stickstoffverbindungen in den Gasstrom ergänzt werden, um den Gehalt an organisch gebundenem Halogen im Produkt zu reduzieren. Beispielsweise ist es bevorzugt, wenn der gasförmige Kohlenwasserstoffstrom der Produktstrom einer Thermal Gasoil Unit (TGU) oder einer Fluid Catalytic Cracking (FCC) Anlage ist. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemisches im Zuge eines Pyrolyseprozesses erfolgt, vorzugsweise der Pyrolyse von Kunststoffmaterial, beispielsweise wie aus der WO 2012/149590 A1 oder der US 6,060,631 A bekannt.

[0017] Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemisches um einen gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom zu erhalten auf eine Temperatur von mindestens 150 °C, bevorzugt mindestens 200 °C, mehr bevorzugt mindestens 250 °C, noch mehr bevorzugt mindestens 300 °C, noch mehr bevorzugt mindestens 350 °C, am meisten bevorzugt mindestens 400 °C. Durch solche hohen Temperaturen kann bereits ein Teil der Kohlenwasserstoff-Halogen Bindungen vor dem Inkontaktbringen mit den Stickstoffverbindungen durch Eliminierungsreaktionen gespalten werden, was insgesamt zu einer noch effizienteren Reduktion des Gehalts an organisch gebundenem Halogen führt.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur des gasförmigen Kohlenwasserstoffstroms beim Inkontaktbringen mit der Zusammensetzung enthaltend die mindestens eine Stickstoffverbindung mindestens 150 °C, bevorzugt mindestens 200 °C, mehr bevorzugt mindestens 250 °C, noch mehr bevorzugt mindestens 300 °C, am meisten bevorzugt mindestens 350 °C. Vorzugsweise beträgt die Temperatur zwischen 150 °C und 550 °C, bevorzugt zwischen 200 °C und 500 °C, mehr bevorzugt zwischen 200 °C und 480 °C, noch mehr bevorzugt zwischen 250 °C und 460 °C, noch mehr bevorzugt zwischen 300 °C und 450 °C. Die Zudosierung der Zusammensetzung in einen so heißen gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom ermöglicht eine besonders gute Durchmischung, da die Zusammensetzung beim Inkontaktbringen rascher verdampft und sich so besser mit dem Kohlenwasserstoffstrom durchmischt. Dies führt wiederum zu einem effizienteren Ablauf der Substitutionsreaktionen und damit zu einer effizienteren Entfernung von organisch gebundenem Halogen.

[0019] Es hat sich weiters als günstig erwiesen, wenn die Temperatur des erhaltenen gasförmigen Gemisches mindestens 150 °C, bevorzugt mindestens 200 °C, mehr bevorzugt mindestens 250 °C, noch mehr bevorzugt mindestens 300 °C, am meisten bevorzugt mindestens 350 °C beträgt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur zwischen 150 °C und 550 °C, bevorzugt zwischen 200 °C und 500 °C, mehr bevorzugt zwischen 200 °C und 480 °C, noch mehr bevorzugt zwischen 250 °C und 460 °C, noch mehr bevorzugt zwischen 300 °C und 450 °C. Eine hohe Temperatur des gasförmigen Gemisches begünstigt den Ablauf von nukleophilen Substitutionsreaktionen. Dies hat sich als besonders vorteilhaft bei der Entfernung von organischen Chlorverbindungen herausgestellt, da diese weniger reaktiv sind als organische Brom- oder Iodverbindungen.

[0020] Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Stickstoffverbindungen im Wesentlichen in purer Form zudosiert werden, d.h. die Zusammensetzung kann im Wesentlichen aus einer oder mehreren Stickstoffverbindungen bestehen. Als besonders vorteilhaft hat es sich allerdings erwiesen, wenn die Zusammensetzung enthaltend die mindestens eine Stickstoffverbindung eine wässrige Zusammensetzung ist. Überraschenderweise kann dadurch eine noch effizientere Entfernung von organisch gebundenem Halogen erreicht werden. Nach Ansicht der Erfinder, ohne an eine Theorie gebunden zu sein, liegt dies einerseits daran, dass die Anwesenheit von Wasser nukleophile Substitutionsreaktionen begünstigen kann, und andererseits daran, dass das Wasser beim Inkontaktbringen mit dem gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom rasch verdampfen und zu einer besseren Durchmischung von Kohlenwasserstoffstrom und Stickstoffverbindungen führen kann.

[0021] In diesem Zusammenhang hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn die Konzentration von Stickstoffverbindungen in der Zusammensetzung, vorzugsweise der wässrigen Zusammensetzung, zwischen 5 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 7 und 70 Gew.-%, noch mehr bevorzugt zwischen 10 und 50 Gew.-%, beträgt. Eine Konzentration in diesem Bereich ermöglicht einen effizienten Ablauf der Substitutionsreaktionen. Wenn die Zusammensetzung eine wässrige Zusammensetzung ist, liegt in diesem Bereich außerdem ein für den Ablauf der nukleophilen Substitutionsreaktionen günstiges Verhältnis zwischen Stickstoffverbindungen und dem Wasser vor.

[0022] Vorzugsweise liegt das Massenverhältnis zwischen dem gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom und der Zusammensetzung enthaltend die mindestens eine Stickstoffverbindung mindestens 5:1, vorzugsweise mindestens 10:1, noch mehr bevorzugt mindestens 20:1, noch mehr bevorzugt mindestens 50:1, noch mehr bevorzugt mindestens 100:1, noch mehr bevorzugt mindestens 150:1 beträgt. Vorzugsweise liegt das Massenverhältnis zwischen 5:1 und 250:1, bevorzugt zwischen 10:1 und 200:1, noch mehr bevorzugt zwischen 20:1 und 150:1, am meisten bevorzugt zwischen 40:1 und 100:1. Es hat sich gezeigt, dass bei einem solchen Massenverhältnis eine ausreichende Menge an Stickstoffverbindungen vorliegt, um einen effizienten Ablauf der Substitutionsreaktionen zu gewährleisten, aber gleichzeitig der Kohlenwasserstoffstrom nicht zu stark verdünnt wird, sodass das Verfahren dennoch besonders ökonomisch durchgeführt werden kann.

[0023] Bei der mindestens einen Stickstoffverbindung, welche in der Zusammensetzung enthalten ist, handelt es sich vorzugsweise um eine nukleophile Stickstoffverbindung. Vorzugsweise ist die Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen, Ammoniak und Hydrazin. Bevorzugt ist die Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethanolamin, Morpholin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Ethyl-Isopropylamin, Piperidin, Pyrrolidin, Piperazin, Ethanolamin, 2-Methoxyethylamin, 3-Methoxypropylamin, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Decylamin, Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminohexan, Diaminocyclohexan, Ammoniak, Hydrazin, Trimethylamin, Triethylamin, Triethanolamin und Tripropylamin. Im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt sind Ammoniak, Ethanolamin, 3-Methoxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Morpholin, Diethanolamin, und/oder Triethylamin. In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Zusammensetzung auch Mischungen mehrerer unterschiedlicher Stickstoffverbindungen enthalten.

[0024] Im Rahmen der Versuche, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung durchgeführt wurden, hat es sich herausgestellt, dass sich mit bestimmten Arten von Stickstoffverbindungen besonders gute Ergebnisse erzielen lassen. So hat es sich einerseits als günstig erwiesen, wenn die Stickstoffverbindung ein primäres oder ein sekundäres Amin, insbesondere ein sekundäres Amin, ist. Andererseits wurden insbesondere mit flüchtigen Aminen gute Resultate erzielt. Nach Ansicht der Erfinder, ohne an eine Theorie gebunden zu sein, lässt sich dies dadurch erklären, dass flüchtige Amine einen schnelleren Übergang in die Gasphase und damit ein besseres Durchmischen mit dem Kohlenwasserstoffstrom ermöglichen und dass die hohe Nukleophilie von sekundären Aminen zu einem rascheren Ablauf der Substitutionsreaktionen führt. Vorzugsweise handelt es sich bei der mindestens einen Stickstoffverbindung daher um ein sekundäres Amin. Unabhängig davon ist es bevorzugt, wenn die Stickstoffverbindung einen Siedepunkt von weniger als 260 °C, vorzugsweise weniger als 200 °C, noch mehr bevorzugt weniger als 150 °C, insbesondere weniger als 130 °C hat. Besonders bevorzugt ist es, wenn die mindestens eine Stickstoffverbindung ein sekundäres Amin mit einem Siedepunkt von weniger als 260 °C, vorzugsweise weniger als 200 °C, noch mehr bevorzugt weniger als 150 °C, insbesondere weniger als 130 °C ist. Als besonders gut geeignete Stickstoffverbindungen haben sich im Zusammenhang mit der Erfindung flüchtige sekundäre Amine, vorzugsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin und Morpholin erwiesen, insbesondere Morpholin. Als ebenfalls sehr gut geeignet haben sich Mischungen von primären Aminen, beispielsweise Ethanolamin, mit flüchtigen sekundären Aminen erwiesen.

[0025] Das Abscheiden der Halogenid-Ionen kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise durch Waschen mit einer wässrigen Waschlösung erfolgen. Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit können Halogenid-Ionen bzw. daraus gebildete Salze, z.B. Amin Hydrochloride, in die Wasserphase übergehen und über diese abgeschieden werden. Das Waschen kann beispielsweise in einem mechanischen Mischer, in einem statischen Mischer und/oder in einem Mixer-Settler durchgeführt werden. Als besonders gut geeignet haben sich in diesem Zusammenhang Mixer-Settler erwiesen, da das Mischen von Ölphase und wässriger Waschlösung sowie der anschließenden Absetzvorgangs zur Trennung der Phasen und Abscheidung der gereinigten Ölphase in einem kontinuierlichen Prozess erfolgen kann. In diesem Zusammenhang ist es besonders bevorzugt, wenn die wässrige Waschlösung eine basische wässrige Waschlösung ist, vorzugsweise wobei der pH-Wert der wässrigen Waschlösung mindestens 7,5, vorzugsweise mindestens 8, noch mehr bevorzugt mindestens 9, noch mehr bevorzugt mindestens 10, noch mehr bevorzugt mindestens 12, am meisten bevorzugt mindestens 13 beträgt.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform erfolgt das Abscheiden der Halogenid-Ionen durch Destillation. Dies ermöglicht eine besonders einfache und gleichzeitig gründliche Entfernung der Halogenid-Ionen, da sich Salze der Halogenid-Ionen einfach im Sumpf der Destillation ablagern können.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, Kohlenwasserstoffprodukte mit einem besonders niedrigen Gehalt an organisch gebundenem Halogen zu erhalten. Vorzugsweise enthält das Kohlenwasserstoffprodukt weniger als 200 ppm, bevorzugt weniger als 150 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 100 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 75 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 50 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 30 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 20 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 10 ppm, am meisten bevorzugt weniger als 5 ppm organisch gebundenes Halogen, vorzugsweise organisch gebundenes Halogen nach DIN EN 14077:2004-03. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Kohlenwasserstoffprodukt weniger als 200 ppm, bevorzugt weniger als 150 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 100 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 75 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 50 ppm,

noch mehr bevorzugt weniger als 30 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 20 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 10 ppm, am meisten bevorzugt weniger als 5 ppm organisch gebundenes Chlor enthält. Die Bestimmung von organisch gebundenem Halogen bzw. von organisch gebundenem Chlor wird vorzugsweise nach DIN EN 14077:2004-03 oder nach ASTM D7359:20140701 durchgeführt.

[0028] Sämtliche hierin genannten Parameter beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf SATP-Bedingungen nach IUPAC ("Standard Ambient Temperature and Pressure"), insbesondere auf eine Temperatur von 25 °C und einen Druck von 101.300 Pa.

[0029] Sämtliche Prozent-Angaben (%) hierin beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf Gewichtsprozent.

[0030] Angaben in "ppm" hierin beziehen sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, auf parts per million auf Massebasis (ppmw). 1 ppm wie hierin verwendet entspricht 0,0001 Gew.-%.

[0031] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgende Figur und die folgenden Beispiele illustriert, auf welche sie selbstverständlich nicht eingeschränkt ist.

[0032] Figur 1 zeigt ein Verfahrensschema einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0033] In der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform handelt es sich beim Kohlenwasserstoffgemisch 1 um eine aus Kunststoffmaterial gewonnene Schmelze, vorzugsweise enthaltend von 0,1 bis 5 Gew.-% PVC. Das Kunststoffmaterial wird in einem Extruder 7 kompaktiert, entgast und geschmolzen. Die aus dem Extruder 7 austretende Kunststoffschmelze wird in einem statischen Mischer 8 mit einem externen Lösungsmittel 9, vorzugsweise Schweröl, und/oder mit bereits pyrolysiertem Kunststoffmaterial, welches als Recyclingstrom 10 rückgeführt wird, vermischt, um die Viskosität der Kunststoffschmelze zu reduzieren. Das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch 1 wird in einem Depolymerisationsreaktor 11 erhitzt, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 400°C und 440°C, wobei es zu einer Depolymerisation des Kunststoffmaterials kommt. Ein gasförmiger Kohlenwasserstoffstrom 2 enthaltend pyrolysiertes Kunststoffmaterial wird anschließend als Kopfprodukt einer Kolonne 12 gewonnen. Der gasförmige Kohlenwasserstoffstrom 2 wird in der Folge mit einer Zusammensetzung 3 enthaltend mindestens eine Stickstoffverbindung in Kontakt gebracht, um ein gasförmiges Gemisch 4 zu erhalten. Die Temperatur des gasförmigen Kohlenwasserstoffstroms 2 beträgt beim Inkontaktbringen mit der Zusammensetzung 3 vorzugsweise mindestens 300 °C. Die Zusammensetzung 3 kann in flüssiger Form zum heißen Kohlenwasserstoffstrom 2 zudosiert werden, wobei die Zusammensetzung 3 rasch verdampft, was eine gute Durchmischung mit dem Kohlenwasserstoffstrom 2 ermöglicht, insbesondere wenn es sich bei der Zusammensetzung 3 um eine wässrige Zusammensetzung handelt. Im so erhaltenen gasförmigen Gemisch 4 laufen nukleophile Substitutionsreaktionen ab, in denen die in der Zusammensetzung 3 enthaltenen Stickstoffverbindungen die aus dem PVC stammenden organischen Chlorverbindungen nukleophil angreifen und so das organisch gebundene Chlor in Chlorid-Ionen umgesetzt wird. Vom gasförmigen Gemisch 4 kann in der gezeigten Ausführungsform ein Gasstrom 13 in einer weiteren Kolonne 14 abgetrennt werden. Der daraus erhaltene Stoffstrom 15 wird in der gezeigten Ausführungsform mit einer wässrigen Waschlösung 6 in einer Mischzone eines Mixer-Settlers 16 vermischt, wobei Chlorid-Ionen in die Wasserphase übergehen. In der Folge wird die gereinigte Ölphase von der Wasserphase in einer Absetzzone des Mixer-Settlers 16 getrennt. Die Wasserphase wird als Abwasserstroms 17 entfernt und die Ölphase wird als Kohlenwasserstoffprodukt 5 erhalten.

Beispiel 1: Herstellung von synthetischem Rohöl mit reduziertem Gehalt an organisch gebundenem Halogen.

[0034] Um die Reduktion von organisch gebundenem Chlor und Brom mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu testen, wurden Testläufe zur Herstellung von synthetischem Rohöl im Wesentlichen wie in Figur 1 beschrieben durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurden Kunststoffgemische eingesetzt, welchen 0,5 Gew.-% oder 1 Gew.-% PVC zugeetzt wurde und welche zwischen 5 und 250 ppm Brom enthielten.

[0035] Die Kunststoffgemische wurden wie in Figur 1 beschrieben extrudiert und bei einer Temperatur zwischen 400°C und 440°C gecrackt. Ein gasförmiger Kohlenwasserstoffstrom wurde als Kopfprodukt einer dem Depolymerisationsreaktor nachgeschalteten Kolonne abgetrennt. Direkt nach der Kolonne wurde eine Amin-Zusammensetzung zum Kohlenwasserstoffstrom zudosiert. Die Temperatur des Kohlenwasserstoffstroms bei der Zudosierung betrug 370 °C. Als Amin-Zusammensetzung wurde eine Lösung von 10 Gew.-% Ethanolamin in Wasser eingesetzt. Die zudosierte Menge der Amin-Zusammensetzung betrug 3 kg/h bei einem Feed-Einsatz von 80 kg/h. Das erhaltene Produkt wurde gewaschen und der Gehalt an organisch gebundenem Chlor und Brom in der organischen Phase wurde bestimmt.

[0036] Folgende Konzentrationen von organisch gebundenem Chlor und Brom wurden im Produkt erhalten:

- 0,5 Gew.-% PVC im Feed: 16 ppm organisch gebundenes Chlor, 0 ppm organisch gebundenes Brom;
- 1 Gew.-% PVC im Feed: 58 ppm organisch gebundenes Chlor, 0 ppm organisch gebundenes Brom;
- Vergleichsversuche ohne Zudosierung der Amin-Zusammensetzung: 200-2000 ppm organisch gebundenes Chlor;

bis zu 250 ppm organisch gebundenes Brom.

[0037] Zusammenfassend führte die erfindungsgemäß vorgesehene Zudosierung von Stickstoffverbindungen somit zu einer erheblichen Reduktion des Gehalts an organisch gebundenem Halogen im Produkt.

Beispiel 2: Vergleichsversuche mit unterschiedlichen Stickstoffverbindungen.

[0038] Um den Einfluss der Wahl der Stickstoffverbindung zu untersuchen, wurden Vergleichsversuche mit unterschiedlichen Stickstoffverbindungen durchgeführt. Als Einsatzmaterial wurde ein mit Halogenkohlenwasserstoffen verunreinigtes synthetische Rohöl mit einem Organochlorgehalt von 58 ppm eingesetzt. Das Einsatzmaterial wurde in einem Druckgefäß mit dem jeweiligen Amin (2 Gew.-%) bei Raumtemperatur vorgelegt und auf 130 °C für 30 min erhitzt. Die organische Phase wurde nach dem Abkühlen mit Wasser gewaschen und analysiert.

[0039] Folgende Resultate wurden mit den jeweiligen Stickstoffverbindungen erzielt:

Stickstoffverbindung	Substitutionsgrad	Siedepunkt	Resultat (organisch gebundenes Chlor [ppm])
Ammoniak	-	-33 °C	52,0
Ethanolamin	primär	170 °C	32,1
Dimethylamin	sekundär	7 °C	22,0
Diethylamin	sekundär	56 °C	27,4
Dibutylamin	sekundär	159 °C	28,3
Morpholin	sekundär	129 °C	24,6
Diethanolamin	sekundär	269 °C	43,0
Triethylamin	tertiär	89 °C	54,0

[0040] Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich, wurden die besten Resultate mit sekundären Aminen mit einem Siedepunkt von weniger als 200 °C erzielt (Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Morpholin; alle unter 30 ppm organisch gebundenes Chlor im Produkt). Diese Stickstoffverbindungen erwiesen sich als vorteilhaft sowohl gegenüber primären (Ethanolamin) und tertiären (Triethylamin) Aminen sowie Ammoniak, als auch gegenüber sekundären Aminen mit höherem Siedepunkt (Diethanolamin).

Beispiel 3: Vergleichsversuche mit unterschiedlichen Stickstoffverbindungen bei höheren Temperaturen.

[0041] Um den Effekt der unterschiedlichen Stickstoffverbindungen bei höheren Temperaturen zu untersuchen, wurden die in Beispiel 2 beschriebenen Versuche bei einer höheren Temperatur durchgeführt. Als Einsatzmaterial wurde wiederum ein mit Halogenkohlenwasserstoffen verunreinigtes synthetische Rohöl mit einem Organochlorgehalt von 58 ppm eingesetzt. Das Einsatzmaterial wurde in einem Druckgefäß mit dem jeweiligen Amin (2 Gew.-%) bei Raumtemperatur vorgelegt und auf 300 °C für 10 min erhitzt. Die organische Phase wurde nach dem Abkühlen mit Wasser gewaschen und analysiert.

Stickstoffverbindung	Substitutionsgrad	Siedepunkt	Resultat (organisch gebundenes Chlor [ppm])
Ethanolamin	primär	170 °C	15
Dimethylamin	sekundär	7 °C	2
Morpholin	sekundär	129 °C	4
Diethanolamin	sekundär	269 °C	8

[0042] Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, führte die höhere Temperatur zu einer noch deutlich verstärkten Reduktion von organisch gebundenem Chlor. Wiederum erwies sich der Einsatz von sekundären Aminen mit einem Siedepunkt von weniger als 200 °C (Dimethylamin, Morpholin) als vorteilhaft sowohl gegenüber einem primären Amin (Ethanolamin) als auch gegenüber einem sekundären Amin mit höherem Siedepunkt (Diethanolamin).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenwasserstoffprodukts (5) aus einem Kohlenwasserstoffgemisch (1) enthaltend mindestens 1 ppm organisch gebundenes Halogen, das Verfahren umfassend die folgenden Schritte:
 - Bereitstellen des Kohlenwasserstoffgemisches (1) enthaltend mindestens 1 ppm organisch gebundenes Halogen;
 - Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemisches um einen gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom (2) zu erhalten;
 - Inkontaktbringen des gasförmigen Kohlenwasserstoffstroms (2) mit einer Zusammensetzung (3) enthaltend mindestens eine Stickstoffverbindung um ein gasförmiges Gemisch (4) zu erhalten, wodurch organisch gebundenes Halogen in Halogenid-Ionen umgesetzt wird; und
 - Abscheiden der Halogenid-Ionen, um das Kohlenwasserstoffprodukt (5) zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffgemisch (1) mindestens 0,2 Gew.-% Polyvinylchlorid (PVC) enthält.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffgemisch (1) bromhaltige Flammenschutzmittel enthält, vorzugsweise polybromierte Diphenylether und/oder polybromierte Biphenyle, besonders bevorzugt Decabromdiphenylether (DecaBDE), Tetrabrombisphenol A (TBBPA) und/oder Hexabromcyclododecan (HBCD).
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffgemisch (1) ein aus Kunststoffmaterial, insbesondere Altkunststoff, gewonnenes Kohlenwasserstoffgemisch ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffgemisch (1) ein Rohöl ist, vorzugsweise ein synthetisches Rohöl, insbesondere ein Pyrolyseöl.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erhitzen des Kohlenwasserstoffgemisches (1) im Zuge eines Pyrolyseprozesses, eines Hydrierungsprozesses, oder eines Destillationsprozesses erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des gasförmigen Kohlenwasserstoffstroms (2) beim Inkontaktbringen mit der Zusammensetzung (3) enthaltend die mindestens eine Stickstoffverbindung mindestens 200 °C beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung (3) enthaltend die mindestens eine Stickstoffverbindung eine wässrige Zusammensetzung ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration von Stickstoffverbindungen in der Zusammensetzung (3) zwischen 10 und 50 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis zwischen dem gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom (2) und der Zusammensetzung (3) enthaltend die mindestens eine Stickstoffverbindung zwischen 15:1 und 50:1 liegt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Stickstoffverbindung ein sekundäres Amin mit einem Siedepunkt von weniger als 200 °C ist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Stickstoffverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ammoniak, Ethanolamin, 3-Methoxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Morpholin, Diethanolamin, und/oder Triethylamin; vorzugsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin und/oder Morpholin.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abscheiden der Halogenid-Ionen durch Waschen mit einer wässrigen Waschlösung (6) erfolgt, vorzugsweise wobei die wässrige Waschlösung (6) basisch ist.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abscheiden der Ha-

logenid-Ionen durch Destillation erfolgt.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffprodukt (5) weniger als 200 mg/kg organisch gebundenes Halogen enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

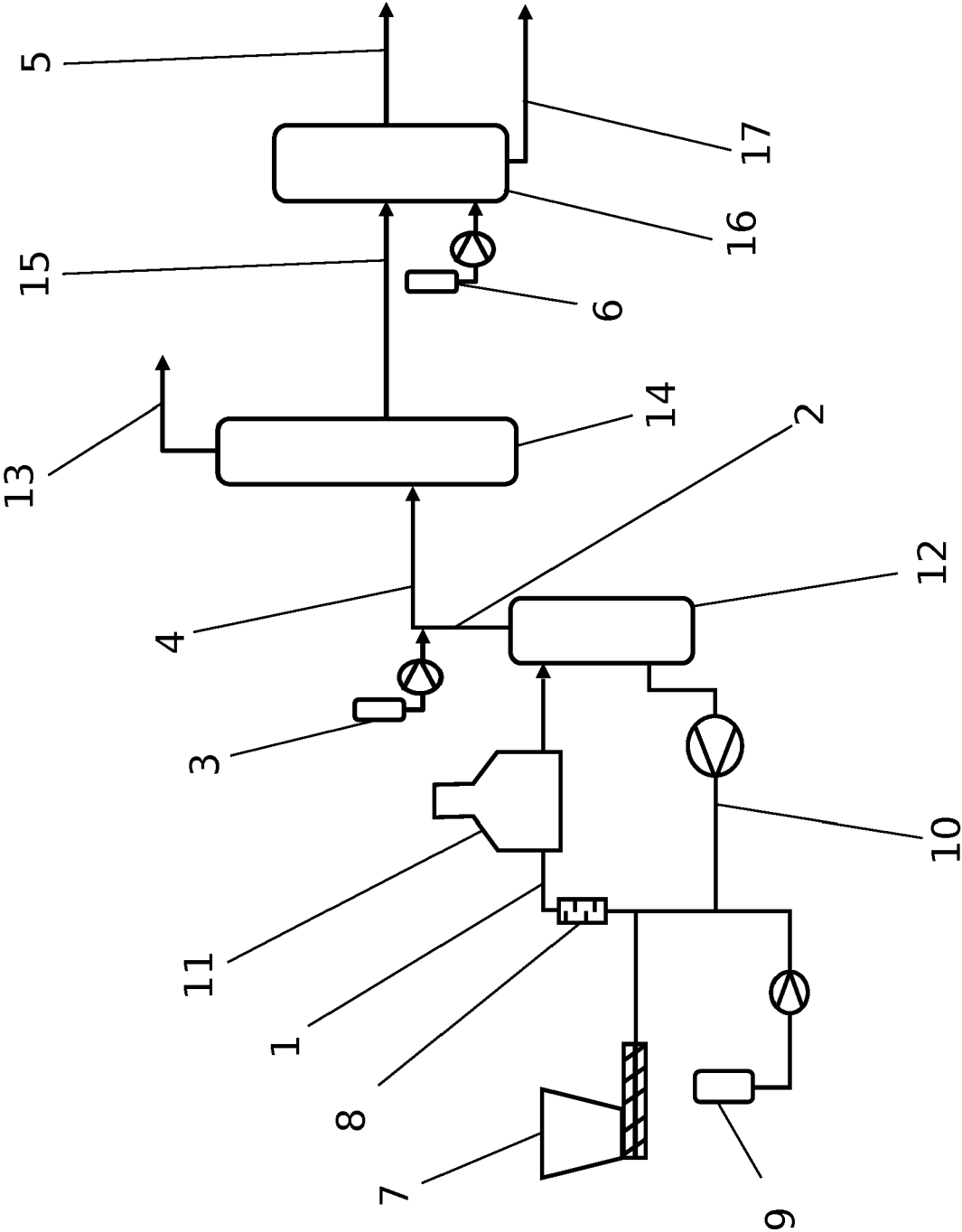


Fig.1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 20 3750

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	Hinz B ET AL: "Dehalogenation of pyrolysis products", Journal of analytical and applied pyrolysis, 1. Januar 1994 (1994-01-01), Seiten 35-46, XP055907103, Amsterdam DOI: 10.1016/0165-2370(94)00800-0 Gefunden im Internet: URL:https://www.researchgate.net/publication/229288424_Dehalogenation_of_pyrolysis_products [gefunden am 2022-03-30]	1, 2, 6, 7, 11, 12, 15	INV. C10G1/10 C10G1/02 C10B53/07 C10K1/00 C10K1/12
A	* Abbildung 3 * * Absätze 2, 2.2, 2.3 *	10	
X	BREBU ET AL: "Effect of flame retardants and Sb ²⁰ 3 synergist on the thermal decomposition of high-impact polystyrene and on its debromination by ammonia treatment", JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, ELSEVIER BV, NL, Bd. 79, Nr. 1-2, 19. April 2007 (2007-04-19), Seiten 346-352, XP022062380, ISSN: 0165-2370, DOI: 10.1016/J.JAAP.2007.02.003	1, 3, 6, 7, 11-13, 15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10G C10H C10B C10K
A	* Abbildung 1 * * Zusammenfassung * * Absatz [02.3] *	2, 4, 5, 8-10, 14	
X	CN 105 001 910 B (LUOYANG RUIZE PETROCHEMICAL ENG CO LTD) 28. September 2016 (2016-09-28)	1, 5-7, 11, 12, 15	
A	* Abbildung 1 *	2-4, 8-10, 13, 14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 31. März 2022	Prüfer Lachmann, Richard
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 20 3750

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 6 329 496 B1 (KOMAKI IKUO [JP] ET AL) 11. Dezember 2001 (2001-12-11)	1, 2, 4, 6-8, 11, 12, 14, 15	
A	* Abbildungen 1, 2 * * Spalte 3, Zeilen 56-58 * * Spalte 15, Zeile 15 * * Anspruch 1 * * Spalte 9, Zeilen 55-67 * * Spalte 21, Zeilen 17-19 * -----	3, 5, 9, 10, 13	
X	CN 112 283 712 B (SHENZHEN CRYSTAL ENERGY TECH CO LTD; UNIV HUAZHONG SCIENCE TECH ET AL.) 27. Juli 2021 (2021-07-27)	1, 3, 6, 7, 9, 11-13, 15	
A	* Abbildung 2 * * Beispiele 1-2 * * Absätze [0014], [0030], [0005] * -----	2, 4, 5, 8, 10, 14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 31. März 2022	Prüfer Lachmann, Richard
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 20 3750

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-03-2022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 105001910 B	28-09-2016	KEINE	
US 6329496 B1	11-12-2001	AU 4929199 A	21-02-2000
		CA 2338611 A1	10-02-2000
		CN 1317040 A	10-10-2001
		DE 69930519 T2	29-03-2007
		EP 1114123 A1	11-07-2001
		ES 2257063 T3	16-07-2006
		JP 3129711 B2	31-01-2001
		JP 2000104075 A	11-04-2000
		KR 20010099603 A	09-11-2001
		TW 499472 B	21-08-2002
		US 6329496 B1	11-12-2001
CN 112283712 B	27-07-2021	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2012149590 A1 **[0016]**
- US 6060631 A **[0016]**