

(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  
14. November 2019 (14.11.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/215037 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C01B 7/07* (2006.01)      *B01D 53/68* (2006.01)  
*B01J 20/26* (2006.01)      *F17C 11/00* (2006.01)  
*B01D 53/02* (2006.01)      *B01J 20/28* (2006.01)  
*B01D 53/14* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/061392

(22) Internationales Anmeldedatum:  
03. Mai 2019 (03.05.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
18170956.9      07. Mai 2018 (07.05.2018)      EP  
18213282.9      18. Dezember 2018 (18.12.2018)      EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**  
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen  
(DE).

(72) Erfinder: **PAVEN, Maxime**; Louveciennesstraße 85,  
40764 Langenfeld (DE). **SCHIESSER, Yuliya**; Im grünen  
Anger 13, 53844 Troisdorf (DE). **WEBER, Rainer**;  
Forststr. 15a, 51519 Odenthal (DE). **LANGSTEIN, Ger-  
hard**; Am Lingenstock 43, 51515 Kürten (DE). **TRIEU,  
Vinh**; Grabengasse 6, 50679 Köln (DE). **HASENSTAB-  
RIEDEL, Sebastian**; Ernst-Thälmann Str. 84, 14532 Ber-  
lin (DE). **SCHWARZE, Nico**; Hainteichstraße 23, 33613  
Bielefeld (DE). **STEINHAUER, Simon**; Zähringerstr. 17,  
10707 Berlin (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,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

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)



**WO 2019/215037 A1**

(54) Title: STORAGE MEDIUM AND METHOD FOR SEPARATING, STORING AND TRANSPORTING CHLORINE FROM  
CHLORINE-CONTAINING GASES

(54) Bezeichnung: SPEICHERMEDIUM UND VERFAHREN FÜR DIE ABTRENNUNG, DIE SPEICHERUNG UND DEN  
TRANSPORT VON CHLOR AUS CHLOR ENTHALTENDEN GASEN

(57) Abstract: The invention relates to a storage medium and to a method for using a storage medium based on ionic compounds,  
which can reversibly absorb and store chlorine and chlorine from process gases, and which can release the same again by changing the  
ambient conditions, wherein the storage medium can be reused for this task after discharge.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Speichermedium und ein Verfahren zur Nutzung eines Speichermediums auf Ba-  
sis ionischer Verbindungen, welches Chlor und Chlor aus Prozessgasen reversibel aufnehmen, speichern und durch Veränderung der  
Umgebungsbedingungen wieder freigeben kann, wobei das Speichermedium für diese Aufgabe nach der Entladung wiederverwendet  
werden kann.

**Speichermedium und Verfahren für die Abtrennung, die Speicherung und den Transport von Chlor aus Chlor enthaltenden Gasen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nutzung eines Speichermediums auf Basis ionischer Verbindungen, welches Chlor und Chlor aus Prozessgasen aufnehmen, speichern und durch  
5 Veränderung der Umgebungsbedingungen wieder freigeben kann, wobei das Speichermedium für diese Aufgabe nach der Entladung wiederverwendet werden kann. Die Vorteile dieser Erfindung sind, dass die Aufnahme von Chlor durch die Speichermedien bei milden Bedingungen erfolgt, die Speicher sowohl im be- als auch entladenen Zustand flüssig sind und das Chlor bei Umgebungsbedingungen einen deutlich verringerten Dampfdruck im Gegensatz zu elementarem  
10 Chlor aufweist, was einen Sicherheitszugewinn für die Speicherung und den Transport von Chlor darstellt.

Bei der industriellen Herstellung und Verwendung von Chlor gibt es verschiedene Prozessschritte, die optimierungsfähig sind. Dazu gehören die Chlorverflüssigung für die Reinigung des Chlors, die Wiedergewinnung von Chlor aus Chlor enthaltenden Prozessgasen und die Verflüssigung zum  
15 Zwecke der Speicherung und des Transports von Chlor.

So wird bei der Chlorherstellung die Verflüssigung des Chlors genutzt, um andere Gase, die neben Chlor als Verunreinigung vorliegen, abzutrennen. Zu diesen Verunreinigungen zählen Gase wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlendioxid, die niedrigere Siedepunkte als Chlor aufweisen und somit über eine Verflüssigung des Chlors abgetrennt werden können. Bei der Chlorverflüssigung sind der  
20 hohe Energieaufwand für die Abkühlung des Chlors und die damit verbundenen Energiekosten von großem Nachteil.

Chlor wird für die industrielle Anwendung in flüssiger Form gespeichert und zu den jeweiligen Verbrauchsstellen transportiert, wobei der Transport über Rohrleitungen oder auch überirdisch über Straße oder Schiene erfolgt. In der Regel liegt das Chlor hierbei in flüssiger Form bei  
25 Raumtemperatur unter erhöhtem Druck von z.B. 7 bar vor. Alternativ hierzu kann Chlor auch bei niedrigen Drücken, dann jedoch bei gleichzeitig sehr niedrigen Temperaturen im Bereich von -35 °C, gespeichert werden. Von Vorteil wäre der Transport von Chlor in flüssiger Form bei deutlich geringeren Drücken, bevorzugt 1000 hPa und milden Temperaturen, bevorzugt 25 °C.

Bei der Produktion von Chlor und auch bei anderen chemischen Produktionen, die Chlor verwenden, fallen verschiedene Prozessgase an, die Restmengen von Chlor enthalten. Technisch  
30 wird das restliche Chlor durch chemische Umsetzung, z.B. mit Natronlauge, aus dem Prozessgas entfernt, wobei Natriumhypochlorit anfällt. Ein Teil des Chlors kann durch Zugabe von Salzsäure wieder freigesetzt werden, allerdings wird dabei Salzsäure verbraucht und Natriumchlorid fällt als

Nebenprodukt an. Von Vorteil wäre ein Prozess, der sämtliches Chlor mit guter Effizienz aus Prozessgasen abtrennt und es ermöglicht das gespeicherte Chlor vollständig wiederzuverwerten.

Die oben beschriebenen Verfahren zur Reinigung, Speicherung und Transport durch Verflüssigung oder Gaswäsche sind im Stand der Technik und der industriellen Anwendung üblich.

5 Die zu lösenden Herausforderungen bestehen darin, ein reversibles Speichermedium für Chlor bereitzustellen, welches große Mengen von Chlor unter milden Bedingungen, bevorzugt bei  
10 Temperaturen von 25 °C und Umgebungsdruck (typischerweise 1000±100 hPa) aufnehmen, speichern und nach Bedarf wieder freisetzen kann, um die energieintensive Verflüssigung bei tiefen Temperaturen und/oder hohen Drücken zu umgehen. Dieses Speichermedium soll innerhalb des Arbeitsbereiches, also zwischen be- und entlademem Zustand, insbesondere flüssig sein, um das Speichermedium mit Hilfe gängiger Pumpen zu fördern und zu den Verbrauchsstellen zu transportieren.

15 Eine weitere zu lösende Aufgabe besteht darin, ein Speichermedium mit obigen Eigenschaften bereitzustellen, um Chlor auf einfache Weise aus Gasmischungen zu isolieren und wiederzugewinnen, wobei das Speichermedium nach seiner Entladung wiederverwendet werden kann.

Eine weitere zu lösende Aufgabe besteht darin, ein Speichermedium bereitzustellen, welches Chlor, unter obigen Bedingungen, bindet und somit den Dampfdruck des Chlors deutlich senkt im Vergleich zu ungebundenem Chlor. Ein Vorteil eines solchen Speichermediums ist, dass das  
20 gebundene Chlor, im Falle einer Leckage des Speicherbehälters, deutlich langsamer als elementares Chlor in die Umgebung entweicht, was mehr Zeit für die Ergreifung entsprechender Schutz- und Reparaturmaßnahmen bietet.

Speichermedien auf Basis von Chloradsorption an porösen Festkörpern über das Verfahren der Druckwechseladsorption (PSA Pressure Swing Adsorption) sind im Stand der Technik  
25 beschrieben. In EP0741108A2 werden als Adsorbentien für Chlor Zeolithe, nicht-zeolithische poröse saure Oxide, Aktivkohle und Molekularsiebkohle vorgeschlagen. US5376164A1 beschreibt als Adsorbentien Molekularsiebe einschließlich zeolithischer Siebe, Aktivkohle, Aktivton, Silikagel, und aktiviertes Aluminiumoxid. Die in US5376164A1 beschriebenen Chloradsorptionsmessungen an verschiedenen Zeolithen und Silikagel zeigen unter den jeweiligen  
30 Messbedingungen (Raumtemperatur, maximal 0,87 bar) eine maximale Beladung von < 0,2 g Chlor pro g Speichermedium, was sehr gering und für eine industrielle Anwendung zu teuer ist. Außerdem handelt es sich bei den Speichermedien um Feststoffe, was insbesondere die Flexibilität bei Abfüllung und Transport des gespeicherten Chlors einschränkt.

Die Erfindung geht aus von der im Stand der Technik beschriebenen Beobachtung, dass bestimmte ionische Verbindungen, bestehend aus organischen Kationen und Chlorid als Anion, eine Affinität zu Chlor und Chlor enthaltenden Gasen besitzen und Chlor unter Bildung von Polychloriden ( $Cl_x^-$  mit  $x > 1$ ) aufnehmen können (F. D. Chattaway, G. Hoyle, *J. Chem. Soc., Trans.* **1923**, 123, 654.; R. Brückner, H. Haller, S. Steinhauer, C. Müller, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed* **2015**, 54, 51, 15579-15583).

So beansprucht US7638058 BB ein Verfahren zur Speicherung und Reinigung eines instabilen Fluids mit Hilfe einer ionischen Flüssigkeit innerhalb eines Behälter und die Bereitstellung dieses Behälters an einen Abnehmer. Die Freisetzung des Fluids erfolgt durch Erhöhung der Temperatur, Erniedrigung des Umgebungsdrucks oder durch Spülen mit einem Inertgas. Bei den instabilen Fluiden handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen aus der Gruppe Digerman, Boran, Diboran, Disilan, Fluor, halogenierte Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen, Selenwasserstoff, Stiban, Stickoxid, organometallische Verbindungen und Mischungen davon. Zur Speicherung wird das Fluid mit einer ionischen Flüssigkeit kontaktiert. Zur Reinigung des Fluids von Wasser,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $SO$ ,  $S_2O_2$ ,  $SO_4$  ist die Zugabe von Metalloxiden, thermisch aktiviertem Aluminium, Kohlenstoffmaterialien oder Molekularsieben teilweise bevorzugt. Neben einer Vielzahl ionischer Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Anionen werden als Vertreter ionischer Flüssigkeiten mit Chlorid als Anion substituierte Imidazolium- und Pyridinium-Kationen oder Tributylhexadecylphosphonium als Kation genannt.

WO2007109611A1 beschreibt ein Verfahren zur sicheren Speicherung und dem Transport von Chlor bei Umgebungsdruck. Bevorzugt sind 1-Methyl-3-Ethylimidazoliumchlorid und Pyridin Hydrochlorid. Tetraalkylammonium- und Phosphoniumchloride werden ebenfalls angeführt.

In WO12130803A1 ist ein Verfahren zur Abtrennung von Halogenen aus Stoffgemischen ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , Methylisocyanat und Methylbromid) beschrieben. Dabei findet die Kontaktierung der ionischen Flüssigkeit mit Chlor oder chlorhaltigem Gas in einer Rektifikationskolonne in einem Temperaturbereich von  $\geq 50$  °C bis  $\leq 200$  °C und Drücken von  $\geq 0.1$  bar bis  $\leq 30$  bar statt. Die chlorhaltige ionische Flüssigkeit wird anschließend einer Trenneinrichtung zugeführt. Dort wird unter erhöhter Temperatur und/oder Druckerniedrigung das Chlor (teilweise) freigegeben. Folgende Verbindungsklassen werden vorgeschlagen: Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, Guanidinium-, Phosphonium- und Ammoniumchloride. Bevorzugte Verbindungen sind Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid, 1-Benzyl-3-methylimidazoliumchlorid und 1-Methyl-3-octylimidazoliumchlorid. Tetrabutylammoniumchlorid wird als Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit dargelegt.

Es ist grundsätzlich bekannt, dass sich ionische Verbindungen, die als Feststoffe vorliegen, durch Chloreintrag verflüssigen können. Die technische Umsetzung eines reversiblen, flüssigen

Speichermediums auf Basis der ionischen Verbindung Trihexyltetradecylphosphoniumtrichlorid, wie in WO12130803A1 vorgeschlagen, erweist sich allerdings als nachteilig, da die genannte Verbindung im beladenen Zustand sehr viskos ist ( $\eta > 407$  mPa·s bei 25 °C, X. Li, A. Van den Bossche, T. Vander Hoogerstraete, K. Binnemans, *Chemical Communications* **2018**, 54, 5, 475-478). Selbiges gilt für mögliche Speichermedien auf Grundlage von Tetrabutylammoniumchlorid (siehe Beispiel 1) und anderer im Stand der Technik genannten Verbindungen.

Als weitere Herausforderung gilt, dass die Speichermedien sowohl chemisch, als auch strukturell stabil gegenüber korrosivem Chlor sein müssen. Zum einen führt eine Chlorierung des organischen Kations zur Freisetzung von Salzsäure, die auf Grund ihrer Korrosivität einen nachteiligen Einfluss auf Anlagenteile besitzen kann. Zum anderen führt eine Chlorierung des Kations zu einer Erhöhung des Molekulargewichts der ionischen Verbindung, was zu einer Verringerung der relativen Beladungen (g Chlor / g ionische Verbindung) führt und damit die Wirtschaftlichkeit des Speichermediums mindert. So eignen sich Imidazolium basierte Kationen, wie sie in US7638058 B, WO2007109611A1 und WO12130803A1 vorgeschlagen werden, letztlich nicht, da eine Chlorierung des aromatischen Kerns und der Seitenketten mit Kettenlängen von 4 und mehr Kohlenstoffatomen stattfindet (X. Li, A. Van den Bossche, T. Vander Hoogerstraete, K. Binnemans, *Chemical Communications* **2018**, 54, 5, 475-478). Daraus geht hervor, dass andere aromatische ionische Verbindungen, wie etwa Pyridinium basierte ionische Verbindungen, und alkyllische Ammonium- bzw. Phosphoniumchloride mit Kettenlängen von 4 und mehr Kohlenstoffatomen, wie Trihexyltetradecylphosphoniumtrichlorid, auf Grund ihrer Tendenz zur Chlorierung nicht bevorzugt sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Speichermedien auf Grundlage ionischer Verbindungen der allgemeinen Formel  $N-R1_mR2_nR3_o^+ Cl_r^-$  und  $P-R4_pR5_q^+ Cl_s^-$  oben genannte technische Herausforderungen lösen und als reversibler Chlorspeicher eingesetzt werden können und um Chlor aus Chlor enthaltenden Prozessgasen abzutrennen. Dabei können Sie einzeln oder in bestimmten Mischungsverhältnissen eingesetzt werden. Die Reste R1, R2, R3, R4 und R5 sind dabei unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen Alkylrest ausgewählt aus der Gruppe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und 2-Methylpropyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, oder n-Propyl bedeuten, und wobei jedoch einschränkend mindestens ein Rest R1, R2 oder R3 von den jeweils anderen Resten R1, R2 und R3 verschieden ist und die Reste R4 und R5 voneinander verschieden sind, wobei die Zeichen m, n, o, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl aus der Reihe von 0 bis 3 stehen, wobei die Summe von m+n+o und die Summe von p+q die Zahl 4 ergeben muss

Dementsprechend verfügen die Verbindungen über kurze Alkylketten und sind nicht aromatisch, um eine Chlorierung der ionischen Verbindung vorzubeugen. Die Erfindung geht aus von

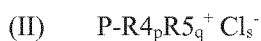
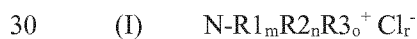
ionischen Verbindungen der Formel  $N-R1_mR2_nR3_o^+ Cl_r^-$  und  $P-R4_pR5_q^+ Cl_s^-$  mit  $r, s = 1$ . Bei 25 °C und 1000 hPa liegen die entsprechenden ionischen Verbindungen als Feststoffe vor und bilden die Grundlage des neuen Chlorspeichers.

Um zu reversiblen Chlorspeichern, die sowohl im mit Chlor be- als auch entladenen Zustand flüssig sind, zu gelangen, werden obige Feststoffe in einer Erstbeladung mit Chlor kontaktiert und für die Nutzung konditioniert. Auf diese Weise entstehen beispielsweise zunächst Chlorspeicherverbindungen der Formel  $N-R1_mR2_nR3_o^+ Cl_r^-$  und  $P-R4_pR5_q^+ Cl_s^-$  wobei  $r, s$  unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt  $r, s$  für 1 oder 3 stehen und es zu einer Verflüssigung des Speichermediums kommt. Bei weiterer Chlorzugabe gelangt man zu beladenen Chlorspeicherverbindungen der Formel  $N-R1_mR2_nR3_o^+ Cl_{(r+2)}^-$  und  $P-R4_pR5_q^+ Cl_{(s+2)}^-$  wobei die Zeichen  $r$  und  $s$

unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt  $r, s$  unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

Als beladen gilt das Speichermedium, wenn unter den anliegenden Aufnahmebedingungen (gewählte Temperatur und gewählter Druck) kein weiteres Chlor mehr durch das Speichermedium aufgenommen wird. Entladen wird das Speichermedium durch Änderung der Umgebungsbedingungen (Erhöhung der Temperatur, Minderung des Partialdrucks) oder durch Durchleiten eines Fremdgases. Das Speichermedium gilt als entladen, wenn unter den gewählten Umgebungsbedingungen (gewählte Temperatur und gewählter Druck) kein weiteres Chlor aus dem Speichermedium mehr freigegeben wird. Die Differenz zwischen dem be- und entladenen Zustand des Speichermediums entspricht der freigesetzten und damit nutzbaren Menge Chlor. Für eine technische Umsetzung ist eine hohe Chlorfreisetzung wichtig und das der Speicher unter den gewählten Bedingungen (Temperatur und Druck) ausreichend flüssig ist, um mittels Pumpen und anderer Förderanlagen prozessiert zu werden. Diese Anforderungen zu vereinen stellt eine große Herausforderung dar, die im Stand der Technik nicht hinreichend gelöst ist.

Gegenstand der Erfindung ist folglich ein Speichermedium zur reversiblen Aufnahme von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas – vorstehend und nachstehend auch abgekürzt Chlorspeicher genannt - mindestens enthaltend wenigstens eine ionische Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder (II),



bevorzugt ionischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

in denen die Reste R1, R2, R3, R4 und R5 unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen Alkylrest ausgewählt aus der Gruppe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und 2-Methylpropyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten, und jedoch einschränkend mindestens ein Rest R1, R2 oder R3 von den jeweils anderen Resten R1, R2 und R3 verschieden ist und die Reste R4 und R5 voneinander verschieden sind,

wobei die Zeichen m, n, o, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl aus der Reihe von 0 bis 3 stehen, wobei die Summe von m+n+o und die Summe von p+q die Zahl 4 ergeben muss,

die Zeichen r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s für 1 oder 3 stehen,

und wobei das Speichermedium im Arbeitsbereich der Beladung mit Chlor und Entladung von Chlor, insbesondere bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 1000±100 hPa, flüssig ist.

Basiert das Speichermedium auf einer ionische Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) beispielsweise mit den Indices r, s = 1, die unter den vorgenannten physikalischen Bedingungen fest sind, so ist in einer bevorzugten Ausführung mindestens eine weitere Verbindung insbesondere der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) im Speichermedium erforderlich, die bei diesen Bedingungen flüssig ist oder das Gemisch flüssig macht (z.B. Eutektikum).

Besonders bevorzugt ist ein Speichermedium, bei dem die ionische Verbindung (I) oder (II) ausgewählt ist aus wenigstens einer Verbindung der Reihe:  $\text{NEtMe}_3\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_2\text{Me}_2\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_3\text{MeCl}_r$ ,  $\text{NMePr}_3\text{Cl}_r$ ,  $\text{PEt}_3\text{MeCl}_s$ , wobei r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

In einer bevorzugten Variante der Erfindung ist die ionische Verbindung (I) oder (II) im Speichermedium ausgewählt aus wenigstens einer Verbindung der Reihe:  $\text{NEtMe}_3\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_2\text{Me}_2\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_3\text{MeCl}_r$ ,  $\text{NMePr}_3\text{Cl}_r$ ,  $\text{PEt}_3\text{MeCl}_s$ , wobei r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

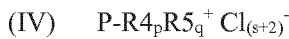
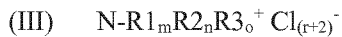
Ganz besonders bevorzugt ist die Verbindung (I) ausgewählt aus wenigstens einer Verbindung der Reihe:  $\text{NEtMe}_3\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_2\text{Me}_2\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_3\text{MeCl}_r$ , wobei r für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

Bevorzugt ist folglich ein neues Speichermedium, bei dem die enthaltenden ionischen Verbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II) mit Chlor in Kontakt gebracht sind. Dabei wird Chlor bei milden Bedingungen aufgenommen, bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von  $\geq$

- 7 -

0 °C bis  $\leq 40$  °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur  $\geq 15$  °C bis  $\leq 30$  °C, und einem Druck im Bereich von  $\geq 900$  hPa bis  $\leq 7000$  hPa, bevorzugt  $\geq 900$  hPa bis  $\leq 1100$  hPa.

Insbesondere erfolgt die Chloraufnahme durch das Speichermedium unter Umgebungsdruck (umgebender atmosphärischer Luftdruck, z.B. von 1 bar (1000 hPa) auf NN) und 20-25 °C, wobei die im Speichermedium enthaltenden ionischen Verbindungen zu Polychloriden der Formel (III) und/oder der Formel (IV) reagieren,



bevorzugt zu ionischen Verbindungen der allgemeinen Formel (III),

wobei in den Formeln (III) und (IV) die Reste R1, R2, R3, R4 und R5 unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen Alkylrest ausgewählt aus der Gruppe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und 2-Methylpropyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten, und wobei die Reste R1, R2 und R3 bzw. die Reste R4 und R5 jeweils voneinander verschieden sind,

wobei die Zeichen m, n, o, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl aus der Reihe von 0 bis 3 stehen, wobei die Summe von m+n+o und die Summe von p+q die Zahl 4 ergeben muss,

die Zeichen r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

Die erfindungsgemäßen Chlorspeicher können große Mengen Chlor aufnehmen und enthalten im beladenen Zustand (insbesondere gemessen bei 25 °C und 1000 hPa) insbesondere mindestens 0,65 g Cl<sub>2</sub> / g ionische Verbindung, bevorzugt mindestens 0,7 g Cl<sub>2</sub> / g ionische Verbindung, besonders bevorzugt 0,75 g Cl<sub>2</sub> / g ionische Verbindung. Bei diesen Beladungen können unterschiedliche Anteile von verschiedenen Polychloridanionen nebeneinander vorliegen, wie etwa Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>5</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> und höhere Polychloride.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur reversiblen Speicherung von Chlor und Chlor aus Chlor enthaltendem Gas in einem Speichermedium, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt ein oben beschriebenes neues Verfahren zur Abtrennung und Speicherung von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas durchgeführt wird und in einem weiteren Verfahrensschritt gespeichertes Chlor aus dem beladenen Speichermedium durch Temperaturerhöhung des Speichermediums und/oder Erniedrigung des Partialdrucks über dem Speichermedium entnommen und das erhaltene Chlor abgeführt wird.

Entsprechend obiger Ausführungen wird die Erstbeladung und damit die Konditionierung des Speichermediums insbesondere einmalig in einem ersten Schritt durchgeführt, welcher von der Aufgabe der reversiblen Chlorspeicherung räumlich und auch zeitlich getrennt beziehungsweise vorgelagert sein kann, um einen flüssigen Chlorspeicher der Formel  $N-R_1R_2R_3O^+ Cl^-$  und/oder  $P-R_4R_5Q^+ Cl_s^-$  mit  $r, s \geq 1$  zu erhalten. Der konditionierte Chlorspeicher wird einer Einrichtung für die reversible Chlorspeicherung zugeführt, in dem die Kontaktierung mit dem zu bindenden Chlor erfolgt und ein beladener Chlorspeicher der Formel  $N-R_1R_2R_3O^+ Cl_{(r+2)}^-$  und/oder  $P-R_4R_5Q^+ Cl_{(s+2)}^-$  erhalten wird, wobei  $r$  und  $s$  unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt  $r, s$  für 1 oder 3 stehen. Ohne auf eine bestimmte Auslegung der Anlage festgelegt zu sein, kann es sich dabei um einen Sicherheits- oder Druckbehälter oder ähnliches handeln.

Anschließend kann der beladene Chlorspeicher mittels Pumpen gefördert, transportiert und gelagert werden. Bei Bedarf kann das gebundene Chlor aus dem Chlorspeicher wieder freigesetzt werden, indem man den beladenen Chlorspeicher einer Trenneinrichtung zuführt. Bei der Entladung wird der beladene Chlorspeicher der Formel  $N-R_1R_2R_3O^+ Cl_{(r+2)}^-$  und  $P-R_4R_5Q^+ Cl_{(s+2)}^-$  mit  $r, s \geq 1$  insbesondere wieder in einen entladenen Chlorspeicher der Formel  $N-R_1R_2R_3O^+ Cl_{(r)}^-$  und  $P-R_4R_5Q^+ Cl_{(s)}^-$  mit  $r, s \geq 1$  überführt, wobei der entladene Chlorspeicher wiederverwendet werden kann.

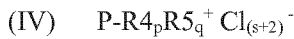
Die Entladung des Chlorspeichers erfolgt durch die gezielte Veränderung der Umgebungsbedingungen (Erhöhung der Temperatur und/oder Minderung des Partialdrucks). Dabei wird der Chlorspeicher typischerweise soweit entladen, dass der entladene Chlorspeicher noch flüssig ist und der Formel  $N-R_1R_2R_3O^+ Cl_{(r)}^-$  und  $P-R_4R_5Q^+ Cl_{(s)}^-$  mit  $r, s \geq 1$  entspricht.

Die Entladung des reversiblen Speichermediums erfolgte bei einer Temperatur im Bereich von  $\geq 40$  °C bis  $\leq 200$  °C, bevorzugt  $\geq 50$  °C bis  $\leq 150$  °C, besonders bevorzugt  $\geq 60$  °C bis  $\leq 100$  °C bei  $1000 \pm 100$  hPa. Die Freisetzung kann optional durch Minderung des Partialdrucks initiiert werden, bevorzugt ist der Partialdruck um mindestens 100 hPa gegenüber dem ersten Schritt vermindert.

In einer besonders bevorzugten Ausführung wird der Chlorspeicher bei 1000 hPa und einer Temperatur von 60 °C entladen. Dabei werden insbesondere mindestens 0,10 g Chlor / g ionische Verbindung, bevorzugt mindestens 0,20 g Chlor / g ionische Verbindung, besonders bevorzugt mindestens 0,30 g Chlor / g ionische Verbindung aus dem Chlorspeicher freigesetzt.

Bevorzugt sind Chlorspeicher, die im entladenen Zustand flüssig sind und dynamische Viskositäten  $\eta_{\text{entladen}}$  von  $\leq 400$  mPa·s, besonders bevorzugt  $\leq 200$  mPa·s aufweisen (gemessen bei 1000 hPa und 25 °C), damit die entladenen Chlorspeicher mittels üblicher Pumpen prozessiert werden können.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas mit einem flüssigen Speichermedium enthaltend ionische Verbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II), kontaktiert wird, wobei das im Gas enthaltene Chlor als ionische Verbindungen der Formel (III) und/oder der Formel (IV) gebunden wird.



bevorzugt ionischen Verbindungen der allgemeinen Formel (III),

wobei in den Formeln (III) und (IV) die Reste R1, R2, R3, R4 und R5 unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen Alkylrest ausgewählt aus der Gruppe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und 2-Methylpropyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten, und wobei jedoch einschränkend mindestens ein Rest R1, R2 oder R3 von den jeweils anderen Resten R1, R2 und R3 verschieden ist und die Reste R4 und R5 voneinander verschieden sind,

wobei die Zeichen m, n, o, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl aus der Reihe von 0 bis 3 stehen, wobei die Summe von m+n+o und die Summe von p+q die Zahl 4 ergeben muss,

die Zeichen r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt als Konditionierung das Speichermedium mit Verbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II), worin insbesondere die Indizes r und s =1 sind, nur soweit mit Chlorgas beladen wird, bis eine Verflüssigung des Speichermediums erfolgt ist.

In einer bevorzugten Variante des neuen Verfahrens erfolgt die Erstbeladung und damit Konditionierung mit Chlor soweit, dass ein Speichermedium der Formel (I) und/oder der Formel (II) erhalten wird wobei r und s unabhängig voneinander für ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen und wobei das Speichermedium nicht vollständig mit Chlor beladen ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens wird Chlor aus Chlor enthaltendem Gas durch Kontaktierung mit obigem nicht vollständig beladenem Speichermedium abgetrennt, wodurch das Speichermedium beladen wird und das Speichermedium entsprechend der Formel (I) und/oder der Formel (II) zu ionischen Verbindungen der Formel (III) bzw. (IV) umgesetzt werden.

Bevorzugt erfolgt die Abtrennung von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas bei milden Temperaturen, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von  $\geq 0$  °C bis  $\leq 40$  °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur  $\geq 15$  °C bis  $\leq 30$  °C, und einem Druck im Bereich von  $\geq 900$  hPa bis  $\leq 7000$  hPa, bevorzugt  $\geq 900$  hPa bis  $\leq 1100$  hPa.

- 5 Insbesondere können obige flüssige, reversible Chlorspeicher verwendet werden, um Chlor aus Chlor enthaltenden Prozessgasen abzutrennen, um das Prozessgas von Chlor zu reinigen und um das Chlor anschließend für andere Anwendungen wieder zur Verfügung zu stellen. Die Trennaufgabe beinhaltet Chlor aus Prozessgasen abzutrennen, insbesondere solchen die H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub> und Mischungen davon enthalten. Die
- 10 Abtrennung des Chlors aus dem Gasgemisch erfolgt durch Kontaktierung des chlorhaltigen Prozessgases mit einem flüssigen, entladenen Chlorspeicher der Formel (I) und/oder der Formel (II) entsprechend obiger Ausführungen.

- Die Kontaktierung des Speichermediums mit Chlor enthaltendem Gas kann grundsätzlich in bekannten Gas-Flüssigkeits-Absorptionsapparaten, z.B. einer Füllkörperkolonne, Bodenkolonne
- 15 etc. vorgenommen werden.

- Durch die Kontaktierung wird ein beladener Chlorspeicher mit Verbindungen der Formel N-R<sub>1m</sub>R<sub>2n</sub>R<sub>3o</sub><sup>+</sup> Cl<sub>(r+2)</sub><sup>-</sup> und P-R<sub>4p</sub>R<sub>5q</sub><sup>+</sup> Cl<sub>(s+2)</sub><sup>-</sup> mit r, s  $\geq 1$  und den weiteren Definitionen der Reste wie oben in allgemeiner Form angegeben erhalten, der am Boden der Kolonne als Flüssigkeit entnommen wird. Die abzutrennenden Prozessgase, die nicht Chlor enthalten, verbleiben in der
- 20 Gasphase über dem flüssigen Chlorspeicher und können abgetrennt werden.

- Ohne auf eine bestimmte Auslegung der Anlage festgelegt zu sein, kann der flüssige, beladene Chlorspeicher entweder in derselben Anlage durch eine Temperaturerhöhung und/oder Druckminderung wieder entladen werden oder aber mittels Pumpen in eine separate Anlage für die Entladung überführt werden. Grundsätzlich kann die Entladung des beladenen Chlorspeichers
- 25 analog zu obigen Ausführungen durchgeführt werden.

- Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des neuen Speichermediums zur Speicherung von Chlor und zur Abtrennung von Chlor aus Chlor enthaltenden Gasen, insbesondere zur Befüllung von Vorratsbehältern für Chlor. Als Vorratsbehälter kommen insbesondere Drucktanks, Gasflaschen aber auch Sicherheitsbehälter für korrosive Flüssigkeiten in Frage.

- 30 Bevorzugt bindet das neue Speichermedium Chlor, sodass der Dampfdruck des Chlorspeichers geringer ist, als der Dampfdruck elementaren Chlors unter selbigen Bedingungen. Dies führt zu einer erhöhten Sicherheit bei der Handhabung von Chlor, insbesondere beim Transport und der Lagerung. Im Falle einer Freisetzung eines solchen Chlorspeichers durch eine Leckage wird Chlor langsamer an die Umgebung abgegeben. Dadurch steht mehr Zeit für die Ergreifung geeigneter

Schutz- und Rettungsmaßnahmen zur Verfügung als bei einem Austritt elementaren, gasförmigen Chlors.

**Beispiele**

Um reversible Speichermedien zu erhalten sollten die bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck festen ionischen Verbindungen (z.B. entsprechend obiger Formel I mit  $r, s=1$ ) zunächst einer Erstbeladung mit Chlor zugeführt werden, um eine Verflüssigung der ionischen Verbindung unter Ausbildung von Polychloriden herbeizuführen. Die verflüssigten, ionische Verbindungen enthaltenden Polychloride dienen im Folgenden als reversible Speichermedien und werden durch die Wahl der Freisetzungparameter nur teilentladen, wodurch die Speichermedien sowohl im beladenen als auch im entladenen Zustand flüssig sind. Für per se bei Raumtemperatur flüssige ionische Verbindungen oder flüssige Mischungen verschiedener ionischer Verbindungen, die im Chlorspeichermedium verwendet werden sollen, erübrigt sich eine Vorbeladung mit Chlor zur Erreichung des flüssigen Zustands.

**Beispiel 1 (Stand der Technik)**

Tetrabutylammoniumchlorid  $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$  (100g) wurde in einem Reaktor vorgelegt und bei 20 °C temperiert. Die Erstbeladung der ionischen Verbindung erfolgte durch Einleiten von Chlor bei ca. 1000 hPa, wobei sich  $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$  verflüssigte. Auf diese Weise nahm  $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$  61 g Chlor, d.h. 0,61 g Chlor / g ionische Verbindung auf. Der beladene Chlorspeicher wurde bei 60 °C entladen, wobei 23 g Chlor, d.h. 0,23 g Chlor / g ionische Verbindung wieder freigesetzt wurde. Die dynamische Viskosität des bei 60 °C entladenen Chlorspeichers betrug 430 mPa·s. Die Chlorbeladungen der be- und entladenen Zustände wurden bei 20 °C und 1000 hPa ermittelt. Die dynamische Viskosität der mit Chlor be- und entladenen Speicher wurden bei 25 °C und 1000 hPa mittels eines Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter (0,53 mm Innendurchmesser, SI-Analytics GmbH, Mainz) gemessen.

Die Kombination aus hoher Viskosität und niedriger Chlorfreisetzung des beladenen Chlorspeichers und der schwereren Handhabung des im Anfang festen Speichermaterials erwiesen sich als nachteilig für eine Umsetzung des Prozesses aus dem Labor in den technischen Maßstab.

**Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**

Um flüssige und reversible Speichermedien zu erhalten wurde in einem ersten Schritt festes Triethylmethylammoniumchlorid  $[\text{NEt}_3\text{Me}]\text{Cl}$  (100g) in einem Reaktor vorgelegt und bei 20° C temperiert. Die Erstbeladung der ionischen Verbindung erfolgte durch Einleiten von Chlor bei ca. 1000 hPa, wobei 87 g Chlor gebunden wurden und sich das Speichermedium ( $[\text{NEt}_3\text{Me}]\text{Cl}$ ) verflüssigte. Auf diese Weise nahm  $[\text{NEt}_3\text{Me}]\text{Cl}$  0,87 g Chlor / g ionische Verbindung auf und die dynamische Viskosität des flüssigen, beladenen Chlorspeichers betrug 19 mPa·s. Über Ramanspektroskopie konnte gezeigt werden, dass der beladene Chlorspeicher aus einer Mischung unterschiedlicher tri- bis nonachloride besteht und formal  $[\text{NEt}_3\text{Me}]\text{Cl}_{4,7}$  entspricht. Der beladene

Speicher wurde bei 60 °C entladen, wobei 30 g Chlor, d.h. 0,30 g Chlor / g ionische Verbindung freigesetzt wurde. Die dynamische Viskosität des entladenen Chlorspeichers betrug 44 mPa·s.

Im Vergleich zu Chlorspeichern auf Basis von  $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$  ist die Viskosität des be- und entladenen Zustandes des Chlorspeichers deutlich niedriger bei gleichzeitig höherer Chlorfreisetzung.

- 5 Der bei 60 °C entladene flüssige Chlorspeicher konnte mit neuem Chlor beladen werden, wobei die Aufnahme unter den oben genannten Bedingungen erfolgte (Einleiten von Chlor bei ca. 1000 hPa und einer Temperierung des Reaktors auf 20 °C). Bei der neuerlichen Beladung wurde wieder 87 g Chlor, d.h. 0,87 g Chlor / g ionische Verbindung aufgenommen und bei einer anschließenden Entladung unter obigen Bedingungen (60°C) wieder 30 g Chlor, d.h. 0,30 g Chlor / g ionische
- 10 Verbindung freigesetzt, wobei das Speichermedium im be- und entladenen Zustand stets flüssig blieb. Der Speicher konnte mehr als 4 mal be- und entladen werden, ohne dass eine Abnahme der Speicher- und Freisetzungsmenge für Chlor festgestellt wurde.

### **Beispiel 3 (erfindungsgemäß)**

- 15 Um flüssige und reversible Speichermedien zu erhalten wurde in einem ersten Schritt festes Diethyldimethylammoniumchlorid  $[\text{NEt}_2\text{Me}_2]\text{Cl}$  (100g) in einem Reaktor vorgelegt und bei 20 °C temperiert. Die Erstbeladung der ionischen Verbindung erfolgte durch Einleiten von Chlor bei ca. 1000 hPa, wobei 82 g Chlor gebunden wurden und sich das Speichermedium ( $[\text{NEt}_2\text{Me}_2]\text{Cl}$ ) verflüssigte. Auf diese Weise nahm  $[\text{NEt}_2\text{Me}_2]\text{Cl}$  0,82 g Chlor / g ionische Verbindung auf und die
- 20 dynamische Viskosität des flüssigen, beladenen Chlorspeichers betrug 16 mPa·s. Formal entspricht der beladene Speicher der Zusammensetzung  $[\text{NEt}_2\text{Me}_2]\text{Cl}_{1,2}$ . Der beladene Speicher wurde bei 60 °C entladen, wobei 29 g Chlor, d.h. 0,29 g Chlor / g ionische Verbindung wieder freigesetzt wurde. Die dynamische Viskosität des entladenen Chlorspeichers betrug 37 mPa·s.

- 25 Im Vergleich zu Chlorspeichern auf Basis von  $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$  ist die dynamische Viskosität des be- und entladenen Zustandes des Chlorspeichers deutlich niedriger bei gleichzeitig höherer Chlorfreisetzung.

- In Analogie zu Beispiel 2 konnte der entladene Chlorspeicher mit neuem Chlor beladen werden, wobei die Aufnahme unter den oben genannten Bedingungen erfolgte (Einleiten von Chlor bei ca. 1000 hPa und einer Temperierung des Reaktors auf 20 °C). Bei der neuerlichen Beladung wurde 82
- 30 g Chlor, d.h. 0,82 g Chlor / g ionische Verbindung aufgenommen und bei einer anschließenden Entladung unter obigen Bedingungen wieder 29 g Chlor, d.h. 0,29 g Chlor / g ionische Verbindung freigesetzt, wobei das Speichermedium im be- und entladenen Zustand stets flüssig blieb. Der

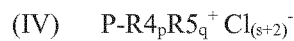
Speicher konnte mehr als 4 mal be- und entladen werden, ohne dass eine Abnahme der Speicher- und Freisetzungsmenge für Chlor festgestellt wurde.

**Patentansprüche**

1. Speichermedium zum Zwecke eines Chlorspeichers zur reversiblen Aufnahme von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas mindestens enthaltend wenigstens eine ionische Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder (II),
- 5 (I)  $N-R_1{}_m R_2{}_n R_3{}_o{}^+ Cl_r^-$
- (II)  $P-R_4{}_p R_5{}_q{}^+ Cl_s^-$
- bevorzugt ionischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I),
- in denen die Reste R1, R2, R3, R4 und R5 unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen Alkylrest ausgewählt aus der Gruppe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und 2-Methylpropyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, oder n-Propyl
- 10 bedeuten, und wobei jedoch einschränkend mindestens ein Rest R1, R2 oder R3 von den jeweils anderen Resten R1, R2 und R3 verschieden ist und die Reste R4 und R5 voneinander verschieden sind,
- wobei die Zeichen m, n, o, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl aus der
- 15 Reihe von 0 bis 3 stehen, wobei die Summe von m+n+o und die Summe von p+q die Zahl 4 ergeben muss,
- die Zeichen r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s für 1 oder 3 stehen,
- und wobei das Speichermedium im Arbeitsbereich der Beladung mit Chlor und Entladung
- 20 von Chlor, insbesondere bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von  $1000 \pm 100$  hPa, flüssig ist.
2. Speichermedium gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) die Zeichen m und n für die 1, 2, 3 und o für die 0 stehen.
3. Speichermedium gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 25 ionische Verbindung (I) oder (II) ausgewählt ist aus wenigstens einer Verbindung der Reihe:  $NEtMe_3Cl_r$ ,  $NEt_2Me_2Cl_r$ ,  $NEt_3MeCl_r$ ,  $NBuEt_2MeCl_r$ ,  $NMePr_3Cl_r$ ,  $NBu_2Me_2Cl_r$ ,  $PEt_3MeCl_s$ , wobei r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.
4. Speichermedium gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 30 Verbindung (I) insbesondere ausgewählt ist aus wenigstens einer Verbindung der Reihe:

$\text{NEtMe}_3\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_2\text{Me}_2\text{Cl}_r$ ,  $\text{NEt}_3\text{MeCl}_r$ , wobei r für eine Zahl  $\geq 1$  bis  $\leq 7$ , bevorzugt r,  $s \geq 1$  bis  $\leq 3$  steht.

5. Speichermedium zur reversiblen Aufnahme von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas, mindestens enthaltend wenigstens eine ionische Verbindung der Formel (I) und/oder der Formel (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die enthaltenden ionischen Verbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II), insbesondere unter Umgebungsdruck (atmosphärischer Luftdruck z.B. von 1 bar (1000 hPa) auf NN) mit Chlor in Kontakt gebracht sind und die ionischen Verbindungen zu Polychloriden der Formel (III) und/oder der Formel (IV) reagiert sind,



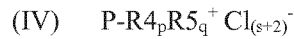
wobei r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

6. Speichermedium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermedium im beladenen Zustand mindestens 0,65 g  $\text{Cl}_2/\text{g}$  ionische Verbindung, bevorzugt mindestens 0,7 g  $\text{Cl}_2/\text{g}$  ionische Verbindung, besonders bevorzugt mindestens 0,75 g  $\text{Cl}_2/\text{g}$  ionische Verbindung enthält.

7. Speichermedium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermedium im beladenen Zustand bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von  $1000 \pm 100$  hPa flüssig ist.

8. Speichermedium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermedium im mit Chlor vollständig beladenen Zustand bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 1000 hPa eine dynamische Viskosität von höchstens 250  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , bevorzugt höchstens 150  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , besonders bevorzugt höchstens 70  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  aufweist und unabhängig davon im entladenen Zustand die dynamische Viskosität des Speichermediums höchstens 400  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , bevorzugt höchstens 200  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , besonders bevorzugt höchstens 100  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  beträgt.

9. Verfahren zur Abtrennung von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas mit einem flüssigen Speichermedium enthaltend ionische Verbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II), kontaktiert wird, wobei das im Gas enthaltene Chlor als ionische Verbindungen der Formel (III) und/oder der Formel (IV) gebunden wird,



bevorzugt als ionischen Verbindungen der allgemeinen Formel (III),

5 in denen die Reste R1, R2, R3, R4 und R5 unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen Alkylrest ausgewählt aus der Gruppe: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und 2-Methylpropyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten, und wobei jedoch einschränkend mindestens ein Rest R1, R2 oder R3 von den jeweils anderen Resten R1, R2 und R3 verschieden ist und die Reste R4 und R5 jeweils voneinander verschieden sind,

10 wobei die Zeichen m, n, o, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl aus der Reihe von 0 bis 3 stehen, wobei die Summe von m+n+o und die Summe von p+q die Zahl 4 ergeben muss,

die Zeichen r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen.

15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt als Konditionierung das Speichermedium mit Verbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II), insbesondere mit r, s=1, nur soweit mit Chlorgas beladen wird, bis eine Verflüssigung des Speichermediums erfolgt ist.

20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Konditionierung mit Chlor soweit erfolgt, dass ein Speichermedium der Formel (I) und/oder der Formel (II) erhalten wird, wobei r und s unabhängig voneinander für eine ungerade Zahl von 1 bis 7, bevorzugt r, s unabhängig voneinander für 1 oder 3 stehen und wobei das Speichermedium nicht vollständig mit Chlor beladen ist.

25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in einem zweiten Schritt nach der Konditionierung Chlor aus Chlor enthaltendem Gas durch Kontaktierung mit dem flüssigen Speichermedium aus dem ersten Schritt abgetrennt wird, wodurch das Speichermedium beladen wird und die Verbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II) zu ionischen Verbindungen der Formel (III) bzw. (IV) umgesetzt werden.

30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt, die Beladung des Speichermediums, bei einer Temperatur im Bereich von  $\geq 0$  °C bis  $\leq 40$  °C, besonders bevorzugt  $\geq 15$  °C bis  $\leq 30$  °C, und einem Druck im Bereich von  $\geq 900$  hPa bis  $\leq 7000$  hPa, bevorzugt  $\geq 900$  hPa bis  $\leq 1100$  hPa erfolgt.

14. Verfahren zur reversiblen Speicherung von Chlor aus Chlor enthaltendem Gas in einem Speichermedium, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt eine Abtrennung nach einem der Ansprüche 9 bis 13 durchgeführt wird und in einem weiteren Verfahrensschritt gespeichertes Chlor aus dem beladenen Speichermedium durch Temperaturerhöhung des Speichermediums und/oder Erniedrigung des Partialdrucks über dem Speichermedium entnommen und das erhaltene Chlor abgeführt wird.
- 5
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Entnahme des Chlors durch die Entladung des reversiblen Speichermediums bei einer Temperatur im Bereich von  $\geq 40$  °C bis  $\leq 200$  °C, bevorzugt  $\geq 50$  °C bis  $\leq 150$  °C, besonders bevorzugt  $\geq 60$  °C bis  $\leq 100$  °C und bei einem Druck im Bereich von  $1000 \pm 100$  hPa erfolgt.
- 10
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Entnahme des Chlors durch eine Minderung des Partialdrucks um mindestens 100 hPa gegenüber dem ersten Schritt initiiert wird.
- 15
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 0,10 g Chlor / g ionische Verbindung, bevorzugt mindestens 0,20 g Chlor / g ionische Verbindung, besonders bevorzugt mindestens 0,30 g Chlor / g ionische Verbindung aus dem Speichermedium entnommen werden.
- 20
18. Verwendung des Speichermediums nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Abtrennung von Chlor aus Chlor enthaltenden Gasen oder als reversibles Chlorspeichermaterial, insbesondere zur Befüllung von Vorratsbehältern für Chlor.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/061392**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C01B 7/07</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/26</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/02</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/14</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/68</i> (2006.01)i; <i>F17C 11/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/28</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B; B01J; B01D; F17C		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Robin K Brückner. "Investigation of polychloride anions stabilized by quaternary ammonium and other n-based cations" 04 October 2016 (2016-10-04), Retrieved from the Internet: <a href="https://refubium.fu-berlin.de/bitstream/handle/fub188/8057/Dissertation_Brueckner_2016.pdf?sequence=1&amp;isAllowed=y">https://refubium.fu-berlin.de/bitstream/handle/fub188/8057/Dissertation_Brueckner_2016.pdf?sequence=1&amp;isAllowed=y</a> [retrieved on 2019-05-22] XP055591154 pages 34-37 pages 73-75	1-18
X	US 3812081 A (DENNIS W ET AL) 21 May 1974 (1974-05-21)	1-8
A	example 3	9-18
X	WO 2012130803 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]; MEDVED MITJA [DE] ET AL.) 04 October 2012 (2012-10-04) cited in the application	1,2,18
A	claims 1,3,7	3-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>04 July 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>15 July 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer  <b>Werner, Håkan</b>  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/061392

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Robin Brückner ET AL. "A 2D Polychloride Network Held Together by Halogen-Halogen Interactions" <i>ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, DE</i> , Vol. 54, No. 51, 06 November 2015 (2015-11-06), pages 15579-15583 DOI: 10.1002/anie.201507948 ISSN: 1433-7851, XP055591129 the whole document	1-18
A	US 2007221879 A1 (HULSE RYAN J [US] ET AL) 27 September 2007 (2007-09-27) paragraphs [0001], [0004], [0016], [0021]; example 1	1-18
A	US 2006226072 A1 (WYSE CARRIE L [US] ET AL) 12 October 2006 (2006-10-12) the whole document	1-18

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/061392**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	3812081	A	21 May 1974	CA	1019884	A	25 October 1977
				DE	2415361	A1	21 November 1974
				FR	2228087	A1	29 November 1974
				GB	1419353	A	31 December 1975
				JP	S503461	A	14 January 1975
				JP	S5127707	B2	14 August 1976
				US	3812081	A	21 May 1974
<hr/>							
WO	2012130803	A1	04 October 2012	NONE			
<hr/>							
US	2007221879	A1	27 September 2007	US	2007221879	A1	27 September 2007
				WO	2007109611	A1	27 September 2007
<hr/>							
US	2006226072	A1	12 October 2006	CN	101189052	A	28 May 2008
				JP	2008540939	A	20 November 2008
				US	2006226072	A1	12 October 2006
				US	2006226073	A1	12 October 2006
				US	2006226074	A1	12 October 2006
				US	2008210633	A1	04 September 2008
				US	2008211118	A1	04 September 2008
				US	2009317317	A1	24 December 2009
				US	2010223208	A1	02 September 2010
<hr/>							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C01B7/07 F17C11/00	B01J20/26 B01J20/28
		B01D53/02
		B01D53/14
		B01D53/68
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )		
C01B B01J B01D F17C		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Robin K Brückner: "Investigation of polychloride anions stabilized by quaternary ammonium and other n-based cations", 4. Oktober 2016 (2016-10-04), XP055591154, Gefunden im Internet: URL:https://refubium.fu-berlin.de/bitstream/handle/fub188/8057/Dissertation_Brueckner_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y [gefunden am 2019-05-22] Seiten 34-37 Seiten 73-75	1-18
X	US 3 812 081 A (DENNIS W ET AL) 21. Mai 1974 (1974-05-21)	1-8
A	Beispiel 3	9-18
	----- -/--	
<input checked="" 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Juli 2019		15/07/2019
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  Werner, Håkan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/130803 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]; MEDVED MITJA [DE] ET AL.) 4. Oktober 2012 (2012-10-04) in der Anmeldung erwähnt	1,2,18
A	Ansprüche 1,3,7 -----	3-17
A	Robin Brückner ET AL: "A 2D Polychloride Network Held Together by Halogen-Halogen Interactions", ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, Bd. 54, Nr. 51, 6. November 2015 (2015-11-06), Seiten 15579-15583, XP055591129, DE ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201507948 das ganze Dokument	1-18
A	US 2007/221879 A1 (HULSE RYAN J [US] ET AL) 27. September 2007 (2007-09-27) Absätze [0001], [0004], [0016], [0021]; Beispiel 1 -----	1-18
A	US 2006/226072 A1 (WYSE CARRIE L [US] ET AL) 12. Oktober 2006 (2006-10-12) das ganze Dokument -----	1-18

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/061392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3812081	A	21-05-1974	CA 1019884 A
			DE 2415361 A1
			FR 2228087 A1
			GB 1419353 A
			JP S503461 A
			JP S5127707 B2
			US 3812081 A
-----			
WO 2012130803	A1	04-10-2012	KEINE
-----			
US 2007221879	A1	27-09-2007	US 2007221879 A1
			WO 2007109611 A1
-----			
US 2006226072	A1	12-10-2006	CN 101189052 A
			JP 2008540939 A
			US 2006226072 A1
			US 2006226073 A1
			US 2006226074 A1
			US 2008210633 A1
			US 2008211118 A1
			US 2009317317 A1
			US 2010223208 A1
-----			