

(19)



(11)

EP 3 431 859 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.01.2019 Patentblatt 2019/04

(51) Int Cl.:
F17C 1/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17182482.4**

(22) Anmeldetag: **21.07.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

- **Fonseca, Jose**
51375 Leverkusen (DE)
- **Eiden, Stefanie**
51371 Leverkusen (DE)
- **König, Thomas**
51375 Leverkusen (DE)
- **Weber, Rainer**
51519 Odenthal (DE)
- **Kintrup, Jürgen**
51373 Leverkusen (DE)
- **Bulan, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)

(71) Anmelder: **Covestro Deutschland AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Duff, Daniel Gordon**
51373 Leverkusen (DE)
- **Haverkamp, Verena**
51467 Bergisch Gladbach (DE)
- **Lolli, Giulio**
51069 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Levpat**
c/o Covestro AG
Gebäude 4825
51365 Leverkusen (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR LECKAGE-SICHEREN SPEICHERUNG VON VERFLÜSSIGTEM CHLOR**

(57) Es wird ein Verfahren zur leakage-sicheren Speicherung von verflüssigtem Chlor unter erhöhtem Druck in Druckbehältern beschrieben, bei dem bis zu 20 Gew.-% von Polyvinylchlorid (PVC) oder chloriertes Polyvinylchlorid (cPVC) vor der Befüllung des Druckbehälters mit verflüssigtem Chlor im Druckbehälter vorgelegt werden.

EP 3 431 859 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die leckagesichere Speicherung von verflüssigtem Chlor in Drucktanks unter erhöhtem Druck, die einen Austritt von Chlor bei Undichtigkeiten des Drucktanks vermeidet oder vermindern soll.

[0002] Zum Stand der Technik beschreibt US5788743A1 u.a. einige Lösemittel für Chlor, aber keine makromolekularen Lösemittel. Polymerlösungen in flüssigem Chlor sind schon bekannt. Zum Beispiel wird in US4459387 ein Prozess zur Photochlorierung von Polyvinylchlorid (PVC) beschrieben, bei dem verflüssigtes Chlor das PVC-Granulat quillt und damit ein Gel bildet. Dabei reagiert das Chlor mit dem PVC und bildet CPVC (chloriertes PVC). Jedoch wird die somit gebildete Lösung (ob PVC in Chlor oder CPVC in Chlor) nicht als potenzielle Speicherungsform für Chlor beschrieben. Al-ChE-Journal 34 (1988) 1683-1690 sowie J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics 38 (2000) 3201-3209 beschreiben zudem u.a. die Diffusion von Chlor in cPVC. In US8343261 wird die Lagerung von Methan in metallorganischen Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOF) beschrieben, und in US5518528 die Anwendung von Sorbentien zur verbesserten Sicherheit beim Transport und bei der Lagerung von gefährlichen Gasen. Bei den beiden Anwendungen geht es jeweils um eine sorptive Wechselwirkung und nicht um gegenseitige molekulare Lösung der Komponenten ineinander. Als Alternative zu MOFs gibt es die sogenannten POPs (poröse organische Polymere). Ein mit Chlor funktionalisiertes POP zeigt eine stark selektive, sorptive Wechselwirkung mit CO₂, verglichen mit CH₄ (J. Mater Chem. 2012, 22,13524) - über eine mögliche Wechselwirkung des POP mit Chlor-Gas (oder gar flüssigem Cl₂) wird im Artikel gar nicht eingegangen.

[0003] Chlor wird nach Stand der Technik entweder bei niedrigen Drücken und tiefen Temperaturen, im Bereich von -34°C, oder bei hohen Drücken, im Bereich von 4-10 bar, und Umgebungstemperaturen gelagert. [Euro Chlor (2002), Guideline "Technical and safety aspects for chlorine producers and users" GEST 73/17 6th Edition, November 2002, "Low Pressure Storage of Liquid Chlorine"; Euro Chlor (2002), Guideline "Technical and safety aspects for chlorine producers and users" GEST 72/10, 9th Edition, September 2002, "Pressure Storage of Liquid Chlorine"]

[0004] Für die Niederdruck-Lagerung muss Chlor tiefgekühlt und dann als Flüssigchlor in Lagertanks gefüllt werden.

[0005] Für die Druck-Lagerung muss Chlor über Kompression verflüssigt und dann in Lagertanks gefüllt werden.

[0006] Euro Chlor empfiehlt als maximale Lagerkapazität eines einzelnen Tanks 300 - 400 t, das entspricht bei Drucklagerung etwa 200 - 270 m³. [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2011), 7th Edition, "Chlorine", 8 (12), S. 604]

[0007] Nachteil beider Lagerarten ist, dass bei Verlust

der Lagerbehälterintegrität schnell größere Mengen Chlor in die Umgebung entweichen könnten und daher aufwendige Sicherheitsmaßnahmen notwendig sind, um dies zu vermeiden. Daher wird von Seiten der Chlorhersteller auch die Lagermenge an Chlor möglichst gering gehalten, was wiederum dazu führt, dass keine größeren Puffer an Chlor zur Verfügung stehen.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es eine sichere Lagerung von Chlor zu ermöglichen, die insbesondere die Leckage von Chlortanks und den Austritt von Chlor aus dem Drucktank vermeidet oder vermindert.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Drucktank mit PVC oder cPVC von dem Befüllen mit verflüssigtem Chlor befüllt wird, die bei einer Leckage des Drucktanks das Leck abdichten können.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur leckage-sicheren Speicherung von verflüssigtem Chlor unter erhöhtem Druck in Druckbehältern, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 20 Gew.-% von Polyvinylchlorid (PVC) oder chloriertem Polyvinylchlorid (cPVC) vor der Befüllung des Druckbehälters mit verflüssigtem Chlor im Druckbehälter vorgelegt werden.

[0011] Bevorzugt es eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass 1 bis 20 Gew.-% PVC oder cPVC, bevorzugt von 2 bis 18 Gew.-% PVC im Druckbehälter vorgelegt werden.

[0012] Bevorzugt ist eine Ausführung des Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Molekulargewicht M_n des PVCs oder cPVCs von 20.000 bis 250.000, bevorzugt von 25.000 bis 200.000 beträgt.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens beträgt der Druck im Druckbehälter nach der Beaufschlagung mit Chlor 2 bis 15 bar (2000 bis 15.000 hPa).

Beispiel PVC/cPVC

[0014] Die Messungen wurden in einer Anlage zur Messung von Phasengleichgewichten durchgeführt, Die Anlage beinhaltet eine Hochdrucksichtzelle, Pumpen zum Befüllen der Sichtzelle mit Chlor und einen Vakuumbehälter. Die Hochdrucksichtzelle besteht aus einem Saphirglaszylinder und Edelstahlflanschen (Material Edelstahl 316, Volumen 325 cm³, maximaler Druck: 10 Mpa).

[0015] Die Temperatur wird durch ein kalibriertes Pt-100 Platin Widerstandsthermometer und der Druck mittels eines kalibrierten Präzisions-Druckaufnehmers (Keller PA-25 HTC) gemessen, welcher direkt an die Zelle gekoppelt ist. Komprimiertes Chlor wird mittels einer Schraubenpumpen (Sitec) zugegeben. Der obere Flansch der Sichtzelle ist mit Öffnungen versehen, über die mittels Schaltung eines Ventils ein plötzlicher Druckabfall im Behälter simuliert werden kann.

[0016] Hierzu ist die Hochdrucksichtzelle über das Ventil mit einem Vakuumbehälter (Volumen 20 l) verbunden, in dem das entweichende Gas aufgefangen wird.

[0017] Während jedes Experiments wurde der Druck

und die Temperatur im Vakuumbehälter, der Druck und die Temperatur in der Hochdrucksichtzelle und die Zeit bis zu Erreichen eines von 1 bar abs Druck im Vakuumbehälter gemessen.

Beispiel 1: Chlorfreisetzung von flüssigem Chlor

[0018] Für dieses Beispiel wurde flüssiges Chlor (Firma Linde, 99,999%) in die Zelle gegeben, bis das Niveau des flüssigen Chlors etwa 2 Zentimetern betrug. Der Druck in der Zelle war gleich dem Dampfdruck von Chlor, 7,1 bar bei 22°C. Im Anschluss wurde der Druck in der Zelle über das Öffnen eines Ventils plötzlich gegen Vakuum entspannt. Das Ventil wurde bei Erreichen eines Druckes von 1 bar abs im Vakuumbehälter geschlossen. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Druckes betrug 69 s.

Beispiel 2: Chlorfreisetzung aus einer Mischung von Chlor und cPVC (13 Gew.-%)

[0019] In einem ersten Schritt wurde in die Hochdrucksichtzelle, 48 g Polyvinylchlorid, PVC (Firma Aldrich Chemistry, product number 189588-1kg mit einem mittleren, number-average, Molekulargewicht von M_n 35.000.), vorgelegt. Flüssiges Chlor (Firma Linde, 99,990%) wurde bis zu einem Druck von 7,1 bar abs und einer Temperatur von 22°C zugegeben, so dass sich eine flüssige PVC/Chlor Lösung gebildet hat. Hierbei stellte sich ein Verhältnis von 13 Gew.-% PVC in Lösung ein. Nach Zugabe des Chlors setzt sich das PVC zunächst unter Abspaltung von HCl zu cPVC um. Daher wurde über einen Zeitraum von 2 h abgewartet und entstandenes HCl aus der Zelle abgelassen.

[0020] Anschließend wurde der Druck in dem Behälter durch Öffnen eines Ventils plötzlich gegen Vakuum entspannt. Hierbei wurde Chlor freigesetzt bis auf einen Enddruck im Vakuumbehälter von 1 bar abs. Nach Öffnen bildete sich ein Schaum aus, welcher mehrere Zentimeter hoch stieg und auch nach Schliessen des Ventils bestehen blieb.

[0021] Die Zeit bis zum Erreichen des Druckes von 1 bar abs im Vakuumbehälter betrug 145 s.

Beispiel 3: Chlorfreisetzung aus einer Mischung von Chlor und cPVC (16 Gew.-%)

[0022] Es wurde wiederum Polyvinylchlorid vorgelegt und Chlor zugegeben bis zu einem Verhältnis von 16 Gew.-% PVC in Lösung. Nach Zugabe des Chlors setzt sich das PVC zunächst unter Abspaltung von HCl zu cPVC um. Daher wurde über einen Zeitraum von 2 h abgewartet und entstandenes HCl aus der Zelle abgelassen.

[0023] Anschließend wurde der Druck in dem Behälter durch Öffnen eines Ventils plötzlich gegen Vakuum entspannt. Hierbei wurde Chlor freigesetzt bis auf einen Enddruck im Vakuumbehälter von 1 bar abs.

[0024] Nach Öffnen bildete sich ein Schaum aus, wel-

cher mehrere Zentimeter hoch stieg und auch nach Schliessen des Ventils bestehen blieb.

[0025] Die Zeit bis zum Erreichen des Druckes von 1 bar abs im Vakuumbehälter betrug 179 s.

[0026] Die Beispiele 2 und 3 zeigen im Vergleich zu Beispiel 1 eine Verlangsamung der Chlorfreisetzung um den Faktor 2 - 2,5.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur leakage-sicheren Speicherung von verflüssigtem Chlor unter erhöhtem Druck in Druckbehältern, **dadurch gekennzeichnet, dass** bis zu 20 Gew.-% von Polyvinylchlorid (PVC) oder chloriertes Polyvinylchlorid (cPVC) vor der Befüllung des Druckbehälters mit verflüssigtem Chlor im Druckbehälter vorgelegt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** 1 bis 20 Gew.-% PVC oder cPVC, bevorzugt von 2 bis 18 Gew.-% PVC im Druckbehälter vorgelegt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molekulargewicht M_n des PVCs oder cPVCs von 20.000 bis 250.000, bevorzugt von 25.000 bis 200.000 beträgt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck im Druckbehälter nach der Beaufschlagung mit Chlor 2 bis 15 bar (2000 bis 15.000 hPa) beträgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 17 18 2482

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	US 4 459 387 A (PARKER RICHARD G [US]) 10. Juli 1984 (1984-07-10) * Spalte 4, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 35 * * Spalte 7, Zeile 20 - Spalte 10, Zeile 60 * -----	1-4	INV. F17C1/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			F17C C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. November 2017	Prüfer Forsberg, Peter
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 17 18 2482

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

14-11-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 4459387	A	10-07-1984	KEINE
20	-----			
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

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 Patentedokumente

- US 5788743 A1 [0002]
- US 4459387 A [0002]
- US 8343261 B [0002]
- US 5518528 A [0002]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *AIChE-Journal*, 1988, vol. 34, 1683-1690 [0002]
- Polymer Physics. *J. Polym. Sci.*, 2000, vol. 38, 3201-3209 [0002]
- *J. Mater Chem.*, 2012, vol. 22, 13524 [0002]
- Guideline "Technical and safety aspects for chlorine producers and users" GEST 73/17. Low Pressure Storage of Liquid Chlorine. Euro Chlor, November 2002 [0003]
- Guideline "Technical and safety aspects for chlorine producers and users" GEST 72/10. Pressure Storage of Liquid Chlorine. Euro Chlor, September 2002 [0003]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Chlorine. 2011, vol. 8, 604 [0006]