

(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
20. März 2008 (20.03.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/031246 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 9/00 (2006.01) **A61L 2/20** (2006.01)
C07B 63/04 (2006.01) **A61L 2/18** (2006.01)

(DE). **STEPANSKI, Manfred** [DE/CH]; Erlengrund 5, CH-9470 Buchs (CH). **KUSZLIK, Andrzej** [DE/CH]; Bahnhofstrasse 4, CH-9470 Buchs (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2007/000445

(74) **Anwälte: HASLER, Erich** usw.; Riederer Hasler & Partner Patentanwälte AG, Elestrasse 8, CH-7310 Bad Ragaz (CH).

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. September 2007 (12.09.2007)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

1457/06 12. September 2006 (12.09.2006) CH

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SULZER CHEMTECH AG** [CH/CH]; Sulzer-Allee 48, CH-8404 Winterthur (CH).

(72) **Erfinder; und**

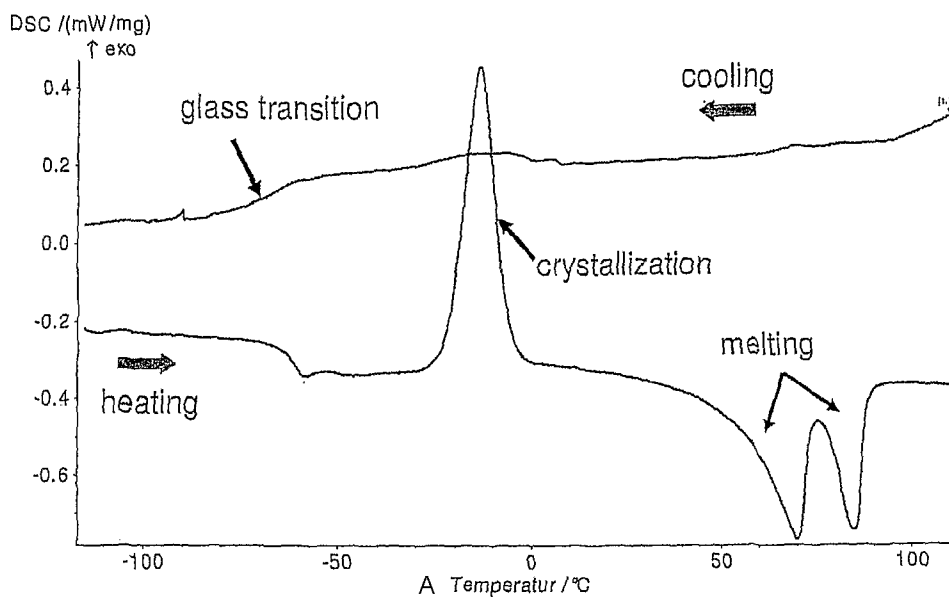
(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KÖNIG, Axel** [DE/DE]; Hans-Herold-Str. 30, 91074 Herzogenaurach

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD OF PURIFYING IONIC LIQUIDS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN



A Temperature/°C

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method of purifying an ionic liquid by means of fractional crystallization in which a part of the ionic liquid is crystallized and the crystals formed are separated off from the residual liquid. In this process a certain amount of at least one entrainer substance is added to the ionic liquid.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/031246 A2



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung einer ionischen Flüssigkeit mittels fraktionierter Kristallisation, bei welcher ein Teil der ionischen Flüssigkeit kristallisiert und das gebildete Kristallisat von der Restflüssigkeit abgetrennt wird. Dabei wird der ionischen Flüssigkeit eine bestimmte Menge mindestens einer Entrainer-Substanz zugesetzt.

Verfahren zur Reinigung von Ionischen FlüssigkeitenGebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Ionischen Flüssigkeiten
5 gemäss Oberbegriff von Anspruch 1.

Stand der Technik

Die WO2006/061188 lehrt, zur Aufreinigung einer ionischen Flüssigkeit dieselbe aus ihrer
Schmelze partiell zu kristallisieren und das bei der Kristallisation gebildete Kristallisat von
10 der Restschmelze abzutrennen. Die Kristallisation kann dabei dynamisch oder statisch
durchgeführt werden. Gemäss der WO2006/061188 können alle Arten von bekannten
ionischen Flüssigkeiten mittels partieller Kristallisation gereinigt werden.

Die DE-A-10 2004 027 196 betrifft ein Verfahren für die Kristallisation von Polymeren und
15 Biopolymeren mit einem Molekulargewicht von > 1000 g/mol unter Zuhilfenahme von
ionischen Flüssigkeiten. Gemäss dem Verfahren der DE-A-10 2004 027 196 werden die
Polymere und Biopolymere in einem Lösemittelgemisch gelöst, von welchem ein oder
mehrere Lösemittel ionische Flüssigkeiten sind. Der Anteil an ionischer Flüssigkeit beträgt
dabei mehr als 50 oder vorzugsweise mehr als 80 Volumenprozent. Das Prinzip des
20 Verfahrens besteht nun darin, zur Erreichung einer Kristallisation der gewünschten
Polymere oder Biopolymere deren Löslichkeit im Lösemittelgemisch zu verändern. Dabei
wird gemäss einer ersten Variante eine gesättigte Lösung einer zu kristallisierenden
Verbindung in einer ionischen Flüssigkeit hergestellt. Diese Lösung wird in einen Gasraum
gebracht, der eine bestimmte Konzentration eines Fällungsmittels enthält. Im Zeitablauf
25 sättigt sich nun aus dem Gasraum langsam mit dem Fällungsmittel bis zur
Gleichgewichtseinstellung. Wenn die Gleichgewichtskonzentration des Fällungsmittels in
der ionischen Flüssigkeit für eine Ausfällung ausreicht, finden sich in der ionischen
Flüssigkeit Kristalle des zu kristallisierenden Polymers oder Biopolymers.

30 Gemäss einer zweiten Variante ist das zu kristallisierende Polymer in der ionischen
Flüssigkeit wenig löslich, hingegen in einem mit der ionischen Flüssigkeit mischbaren
Cosolvens gut löslich. Das Polymer wird nun einer Mischung aus der ionischen Flüssigkeit
und Cosolvens gelöst und eine gesättigte Lösung hergestellt. Diese Mischung wird in den
Gasraum gebracht, der arm an gasförmigem Cosolvens ist. Das Cosolvens verdampft
35 langsam aus dem Gemisch mit der ionischen Flüssigkeit und hinterlässt eine ionische

Flüssigkeit mit Kristallen des gewünschten Polymers. Beim vorbeschriebenen Verfahren geht es nicht um die Reinigung von ionischen Flüssigkeiten, sondern um die Reinigung von Polymeren unter Einsatz von ionischen Flüssigkeiten. Diese liegen während des ganzen Verfahrens im flüssigen Aggregatzustand vor.

5

Ein bekanntes Problem von ionischen Flüssigkeiten ist, dass sie im Allgemeinen nicht gerne kristallisieren, weil diese ein hohes Maß an Asymmetrie aufweisen. Dies behindert oder verunmöglicht die Kristallisation. Auch zeigen viele ionische Flüssigkeiten ein kompliziertes Phasenverhalten. Die Folge davon ist, dass viele ionische Flüssigkeiten beim Abkühlen glasartige Strukturen ausbilden. Ionische Flüssigkeiten besitzen oft eine hohe Viskosität und neigen ausserdem zu starker Unterkühlung bis hin zu einer glasartigen Erstarrung.

10

Manche ionische Flüssigkeiten, wie z.B. das EMIM-Chlorid, bilden zwei Kristallmodifikationen, von denen die höher schmelzende die für die Trennung günstigere Kristallform ist. Bei Neigung zur Unterkühlung bilden sich bei der Unterschreitung des Erstarrungspunktes der höher schmelzenden Modifikation keine Kristalle. Erst nach der Umwandlungstemperatur fängt die niedriger schmelzende Modifikation an auszukristallisieren.

15

20

Erst nach Unterschreitung der Phasenumwandlungstemperatur fängt die niedriger schmelzende Modifikation an auszukristallisieren. In extremen Fällen kommt es gar nicht zur Kristallbildung während des Abkühlens, selbst wenn die Temperatur erheblich unter die Phasenumwandlungstemperatur abgesenkt wurde. Eine solche Flüssigkeit erstarrt dann amorph.

25

Bei einer hohen Viskosität der Flüssigkeit erfolgt der molekulare Stofftransport langsam, wodurch sehr kleine Kristalle wachsen. Ein solches Wachstum ist für die nachfolgende Trennung von Restschmelze und Kristalle nachteilig. Ein solches ungünstiges Wachstum kann durch Verlangsamung der Wachstumsrate der Kristalle vermieden werden, indem die Flüssigkeit langsamer gekühlt wird. Dies ist jedoch bei industriellen Prozessen grundsätzlich unerwünscht.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen als ionische Flüssigkeiten Salze mit organischen Verbindungen verstanden, welche unterhalb von 150 °C und vorzugsweise

35

unterhalb von 100 °C in flüssigem Zustand vorliegen. In der WO2006/061188 und der DE-A-10 2004 027 196 ist eine grosse Zahl von möglichen ionischen Verbindungen aufgelistet. Der Inhalt der WO2006/061188 und der DE-A-10 2004 027 196 werden deshalb unter Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen.

5

Aufgabe der Erfindung

Ausgehend von diesem Stand der Technik stellt sich die Erfindung zur Aufgabe, ein verbessertes Reinigungsverfahren für ionische Flüssigkeiten vorzuschlagen, welches die oben erwähnten Nachteile weitgehend vermeidet. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Reinigungsverfahren vorzuschlagen, mit welchem Verbindungen, die in unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren, effizienter gereinigt werden können.

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe bei einem Verfahren gemäss Oberbegriff von Anspruch 15 1 dadurch gelöst, dass der ionischen Flüssigkeit zuerst eine bestimmte Menge mindestens einer Entrainer-Substanz zugesetzt und dann erst kristallisiert wird. Als Entrainer-Substanz wird allgemein ein Schlepptmittel verstanden, welches die Verteilung der unerwünschten Komponenten zwischen der festen und flüssigen Phase im Sinne des Trennprozesses günstig beeinflusst. Die gezielte Zugabe von Entrainer-Substanzen hat ausserdem den Vorteil, dass die Viskosität der Flüssigkeit (Schmelze) herabgesetzt werden kann, und dadurch der Stofftransport intensiviert wird (sowohl durch Diffusion als auch durch Konvektion). 20 Dadurch wird die Trennwirkung gesteigert, indem bei gegebener Wachstumsgeschwindigkeit grössere Kristalle erzeugt werden, was zu einer wesentlich besseren Abtrennung fest/flüssig führt.

25

Vorteilhaft wird als Entrainer-Substanz eine Verbindung eingesetzt mit strukturähnlichen Eigenschaften zur ionischen Flüssigkeit oder zu den in der ionischen Flüssigkeit enthaltenen Verunreinigungen. Beispielsweise kann bei der Kristallisation von EMIM - Chlorid (1-Ethyl-3-methylimidazolium-Chlorid) 1-Methylimidazol zugesetzt werden. Dadurch kann die Verteilung der Verunreinigung zwischen Flüssigkeit (Schmelze) und Kristallinat günstig beeinflusst werden. Dies äussert sich darin, dass weniger Verunreinigung im Kristallinat eingebaut wird.

Vorteilhaft wird als Entrainer-Substanz eine Verbindung eingesetzt mit strukturähnlichen Eigenschaften zu den in der ionischen Flüssigkeit enthaltenen Verunreinigungen. Die 35

gezielte Zugabe einer solchen Entrainer-Substanz hat den Vorteil, dass beispielsweise die Löslichkeit der Verunreinigungen erhöht wird und diese dadurch verstärkt in der Flüssigkeit verbleiben. Grundsätzlich kann als Schleppmittel auch ein Gemisch von Verbindungen (Schleppmitteln) zugesetzt werden.

5
Vorteilhaft beträgt die gewichtsmässige Menge der zur verunreinigten ionischen Flüssigkeit zugesetzten Entrainer-Substanz weniger als 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 30 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gewichtsprozent der ionischen Flüssigkeit. Das heisst, in der Praxis wird der Fachmann in der Regel nur gerade
10 eine solche Menge einer Entrainer-Substanz zugeben, bei welcher sich die gewünschte Verbesserung der Löslichkeit der Verunreinigungen bzw. ganz allgemein die gewünschte Steigerung der Trennwirkung ergibt. Denn durch die Zugabe einer Entrainer-Substanz wird der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit im Allgemeinen herabgesetzt, sodass u. U. zur Durchführung des Kristallisationsprozesses mehr Energie erforderlich ist.

15
Unter strukturähnlichen Eigenschaften soll verstanden werden, dass die Entrainer-Substanz beispielsweise die gleiche Grundstruktur wie die ionische Flüssigkeit oder eine ähnliche Polarität hat, sodass deren Löslichkeit heraufgesetzt wird, jedoch typischerweise selbst nicht ionisch ist.

20
Als Entrainer-Substanz können auch bekannte klassische Lösungsmittel eingesetzt werden, welche strukturähnliche Eigenschaften zu den in der zu reinigenden ionischen Flüssigkeit enthaltenen Verunreinigungen aufweisen. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise in Frage: Methanol, Ethanol, i-Propanol, Butanol, Pentan, Hexan, Aceton, Methylethylketon,
25 Furan, Dimethylsulfoxid, Toluol, Benzol, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, oder ein Gemisch von einem oder mehreren der vorgenannten Lösungsmittel.

Vorteilhaft wird die Kristallisation unter Überdruck durchgeführt und als Entrainer-Substanz werden in der ionischen Flüssigkeit lösliche Gase wie CO_2 , CH_4 , N_2 eingesetzt. Der
30 Einsatz von löslichen Gasen hat den Vorteil, dass die Gase wieder leicht ausgetrieben werden können. Denkbar ist auch, als Entrainer-Substanz in der ionischen Flüssigkeit kondensierbare Gase wie Methan, Ethan, Propan, n-Butan oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Chlormethan einzusetzen. Auch diese Gase können bei leicht erhöhter Temperatur wieder ausgetrieben werden.

Entrainer-Substanzen können bei der statischen und dynamischen Kristallisation von ionischen Flüssigkeiten eingesetzt werden. Bei der statischen Kristallisation erfolgt keine von aussen erzwungene Konvektion der flüssigen Phase, und die Kristalle bilden sich an Kühlflächen aus, welche im Kristallisator angeordnet sind.

5

Bei der dynamischen Kristallisation wird die flüssige Phase gerührt oder zirkuliert. Bekannte dynamische Kristallisationsmethoden sind: Suspensionskristallisation, Kristallisation vom Typ des voll durchströmten Rohres oder Fallfilmkristallisation. Die vorerwähnten Kristallisationsmethoden sind beispielsweise in der US 5,504,247 und WO2006/061188, deren Inhalt hiermit unter Bezugnahme aufgenommen, näher beschrieben.

10

Grundsätzlich kann ein ein- oder mehrstufiges Kristallisationsverfahren für die Reinigung der ionischen Flüssigkeit eingesetzt werden. Vorteilhaft wird die Kristallisation mehrstufig als fraktionierte Kristallisation ausgeführt. Die einzelnen Kristallisationsstufen definieren dabei unterschiedliche Reinheitsgrade der gewünschten Verbindung. In der niedrigsten Kristallisationsstufe sind die Verunreinigungen am stärksten aufkonzentriert, in der höchsten Kristallisationsstufe liegt die gewünschte Verbindung in der gereinigten Form vor, in welcher die Verunreinigungen am stärksten abgereichert sind. Beim mehrstufigen Kristallisationsverfahren wird der nicht kristallisierte Rückstand einer Kristallisationsstufe der nächst niedrigeren Kristallisationsstufe zugeführt. Die abgeschiedenen Kristalle einer Kristallisationsstufe werden vorzugsweise geschwitzt und die aufgefangene Schwitzphase wieder dem Einsatzgemisch der gleichen Stufe zugegeben, oder sie wird in zwei Fraktionen unterteilt, von welchen Fraktionen die erste Fraktion dem Rückstand der Kristallisationsstufe und die zweite Fraktion dem Einsatzgemisch der gleichen Stufe zugegeben wird. Das verbleibende Kristallinat wird dann abgeschmolzen und der nächst höheren Kristallisationsstufe zugeführt. Grundsätzlich können eine beliebige Anzahl von Kristallisationsstufen aneinander gereiht werden. In der Praxis werden so viele Kristallisationsstufen verwendet, dass das Kristallinat der höchsten Kristallisationsstufe die gewünschte Reinheit hat.

15

20

25

30

Im Rückstand der niedrigsten Kristallisationsstufe sind die Verunreinigungen angereichert. Im vorliegenden Fall enthält der Rückstand die Entrainer - Substanzen zusammen mit den übrigen Verunreinigungen.

Ausführungsbeispiele

35

Die Wirksamkeit der Aufreinigung von Chloriden oder Bromiden von 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium oder 1-Octyl-3-methylimidazolium lässt sich durch Zugabe von 1-Methylimidazol als Entrainersubstanz steigern. Die strukturelle Ähnlichkeit besteht hier zwischen den Imidazol-
5 Ringen der Entrainersubstanz und der Imidazolium-Kationen. Eine ähnliche Wirkung ergibt sich jedoch auch unter Zugabe von z. B. Oktan, welches als Entrainersubstanz eine strukturelle Affinität zu den Ethyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylgruppen der oben erwähnten ionischen Verbindungen aufweist. Ein weiteres Beispiel sind Chloride oder Bromide von Ethyl- bzw. Methylpyridinium, deren Aufreinigung durch Zugabe von Pyridin gesteigert
10 wird. Ein weiteres Beispiel ist eine ionische Flüssigkeit bestehend aus Imidazolium als Kation und Toluolsulfat als Anion, deren Aufreinigungswirkung unter Zugabe von Benzol, Xylol, Toluol oder einer Mischung von solchen Substanzen gesteigert werden kann. In diesem Beispiel weisen die Entrainersubstanzen eine strukturelle Ähnlichkeit mit den Toluolsulfat-Anionen auf.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren gemäss Oberbegriff von Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit oder ein Teil der Flüssigkeitsmasse so weit abgekühlt wird, dass die niedriger schmelzende Modifikation kristallisiert, dass das Kristallisat der niedriger schmelzenden Modifikation anschliessend
20 soweit erwärmt wird, dass die niedriger schmelzende Modifikation sich in eine andere, höher schmelzende Modifikation umwandelt, und dass die Keime in der so erzeugten höher schmelzenden Modifikation für die nachfolgende Kristallisation verwendet werden. Es wurde überraschenderweise herausgefunden, dass bei der Wiedererwärmung einer eingangs erwähnten, glasartig erstarrten Masse eine Kristallisation der niedriger
25 schmelzenden Modifikation noch unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur einsetzen kann. Die Kristalle werden also nicht beim Kühlen sondern erst bei Erwärmung nach einer glasartigen Verfestigung erzeugt. Das erfindungsgemässe Verfahren hat den Vorteil, dass die gesamte Feststoffmasse anschliessend in der für die Reinigung günstigen Modifikation auskristallisiert wird. In einer Variante dieses Verfahrens wird die Flüssigkeit oder ein Teil
30 der Flüssigkeitsmasse soweit abgekühlt, dass ein glasartiges Erstarren einsetzt, und in der Folge wird die so abgekühlte Masse einer Erwärmung unterzogen wobei die niedriger schmelzende Modifikation bei einer solchen Erwärmung noch unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur auskristallisiert.

35 Vorteilhaft wird die niedriger schmelzende Modifikation durch eine Unterkühlung unter

den Umwandelungspunkt und nachfolgendes Erwärmen zum Auskristallisieren gebracht. Dadurch kann erreicht werden, dass die zu gewinnende Komponente in der gewünschten Kristallmodifikation auskristallisiert. Das erfindungsgemässe Verfahren kann für jedwelche Verbindungen gebraucht werden, welche zur Unterkühlung neigen und bei denen die für die Reinigung besser geeignete Modifikation durch Umwandlung einer weniger geeigneten Modifikation erreichen lässt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand des beiliegenden Diagramms 1, welches die Differentialscanningkalorimetrie von EMIM-Chlorid darstellt, näher erläutert.

Das Diagramm zeigt die Kühl- und Aufheizkurven für EMIM-Chlorid. Beim Abkühlen von 100 °C bis -100 °C konnten keine Peaks erkannt werden, die auf eine Kristallisation schliessen lassen würden. Der Kurvenverlauf lässt darauf schliessen, dass eine amorphe (glasartige) Erstarrung erfolgte.

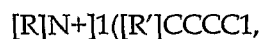
Beim Wiedererwärmen tritt ein grosser exothermer Peak bei ca. -10 °C auf, der durch Kristallisation erzeugt wird. Bei Temperaturen von ca. 70 und 85 °C sind zwei endotherme Peaks ersichtlich, welche durch Modifikationsumwandlungen und Schmelzen erzeugt werden. Erfindungsgemäss wird das Erwärmen vor dem Überschreiten der Temperatur des zweiten endothermen Peaks abgebrochen, damit die höher schmelzende Modifikation nicht abgeschmolzen wird. Diese nicht abgeschmolzene Kristallmasse bildet dann die Keime für die nachfolgende Kristallisation.

Ionische Flüssigkeiten, welche einer Reinigung gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren zugänglich sind, sind beispielsweise Substanzen, die der allgemeinen Formel $aA^{m+} bX^{n-}$ entsprechen, wobei $N=1$ oder $n=2$ oder $m=2$ und $a \cdot m = b \cdot n$ ist und das Kation ausgewählt ist aus

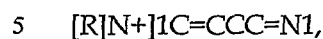
quaternären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel $[R'''] [N^+] ([R']) ([R'']) [R]$,
 quaternären Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel $[R'''] [P^+] ([R']) ([R'']) [R]$,
 substituierten oder unsubstituierten Imidazoliumkationen der allgemeinen Formel
 $[R]N1C=C[N^+]([R'])=C1$
 substituierten oder unsubstituierten Morpholiniumkationen der allgemeinen Formel
 $[R]N^+1CC(O)CC1$,
 substituierten oder unsubstituierten Oxazoliniumkationen der allgemeinen Formel
 $[R]N^+1=COCC1$,
 substituierten oder unsubstituierten Pyridiniumkationen der allgemeinen Formel



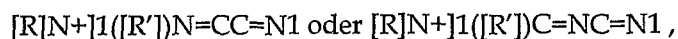
substituierten oder unsubstituierten Pyrrolidiniumkationen der allgemeinen Formel



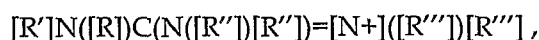
substituierten oder unsubstituierten Pyrazoliniumkationen der allgemeinen Formel



substituierten oder unsubstituierten Triazoliumkationen der allgemeinen Formeln



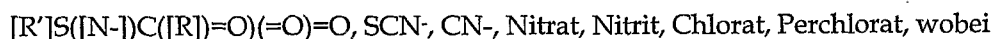
substituierten oder unsubstituierten Guanidiniumkationen der allgemeinen Formel



10 und das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Halogeniden,

Tetrafluoroborat, RBF_3^- , Hexafluorophosphat, $RRR'PF_3^-$, Phosphat, $PR'PO_4^-$, Dicyanamid,

Carboxylat $R-COO^-$, Sulfonat $R-SO_3^-$, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, organischen Sulfaten $R-O-SO_3^-$, bis(sulfon)imididen $R-SO_2-N-SO_2-R'$, Imiden der Struktur



15 R und R' unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein C5-C15-Aryl-, C5-C15-Aryl-C1-C6-alkyl- oder C1-C6-Alkyl-C5-C15-aryl-Rest sein können, die durch Halogenatome und/oder Hydroxylgruppen substituiert sein können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung einer ionischen Flüssigkeit mittels fraktionierter Kristallisation, bei welcher
- 5 a) ein Teil der ionischen Flüssigkeit durch Temperaturabsenkung kristallisiert und
- b) das gebildete Kristallinat von der Restflüssigkeit abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die ionische Flüssigkeit zuerst mit einer bestimmten Menge mindestens einer
- 10 Entrainer-Substanz versetzt wird und danach kristallisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Entrainer-Substanz eine Verbindung eingesetzt wird mit strukturähnlichen Eigenschaften zur ionischen Flüssigkeit
- 15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Entrainer-Substanz eine Verbindung eingesetzt wird mit strukturähnlichen Eigenschaften zu den in der ionischen Flüssigkeit enthaltenen Verunreinigungen.
- 20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die gewichtsmässige Menge der zur verunreinigten ionischen Flüssigkeit zugesetzten Entrainer - Substanz weniger als 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 30 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gewichtsprozent der ionischen Flüssigkeit beträgt.
- 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Entrainer-Substanz bekannte klassische Lösungsmittel eingesetzt werden, welche strukturähnliche Eigenschaften zu den in der zu reinigenden ionischen Flüssigkeit enthaltenen Verunreinigungen aufweisen.
- 30
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Methanol, Ethanol, i-Propanol, Butanol, Pentan, Hexan, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, Toluol, Benzol, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, oder ein Gemisch von einem oder mehreren der vorgenannten
- 35 Lösungsmittel eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation unter Überdruck durchgeführt und als Entrainer-Substanz in der ionischen Flüssigkeit lösliche Gase wie CO₂, CH₄, N₂ eingesetzt werden.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Entrainer-Substanz in der ionischen Flüssigkeit kondensierbare Gase wie Methan, Ethan, Propan, n-Butan und kurzkettige halogenierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
- 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation dynamisch durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation statisch durchgeführt wird.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation als Schichtkristallisation durchgeführt wird.
- 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation als Suspensionskristallisation durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kombination verschiedener Kristallisationsverfahren eingesetzt wird.
- 25
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kombination von statischer und dynamischer Schichtkristallisation, vorzugsweise vom Typ Fallfilm, eingesetzt wird.
- 30
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Kristallinat geschwitzt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation mehrstufig durchgeführt wird.
- 35

17. Verfahren zur Reinigung einer flüssig vorliegenden Substanz, welche als Feststoff wenigstens zwei unterschiedliche Kristallmodifikationen bei unterschiedlichen Temperaturen bildet und zur Unterkühlung neigt, mittels fraktionierter Kristallisation, bei welcher
- 5 a) ein Teil der Substanz als Kristallinat abgeschieden und
b) das gebildete Kristallinat von der Restflüssigkeit abgetrennt wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Flüssigkeit oder ein Teil der Flüssigkeitsmasse so weit abgekühlt wird, dass die niedriger schmelzende Modifikation kristallisiert,
- 10 dass das Kristallinat der niedriger schmelzenden Modifikation anschliessend soweit erwärmt wird, dass die niedriger schmelzende Modifikation in eine andere, höher schmelzende Modifikation umwandelt, und
dass die Keime in der so erzeugten höher schmelzenden Modifikation für die nachfolgende Kristallisation verwendet werden.
- 15
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die niedriger schmelzende Modifikation durch eine Unterkühlung unter den Umwandlungspunkt und nachfolgendes Erwärmen zum Auskristallisieren gebracht wird.
- 20
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass eine solche Keimbildung im statischen oder dynamischen Kristallisator durchgeführt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass dieses für die Wiederaufbereitung von ionischen Flüssigkeiten eingesetzt wird.
- 25
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kombination von statischer und dynamischer Schichtkristallisation, vorzugsweise vom Typ Fallfilm, eingesetzt wird.
- 30
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Kristallinat geschwitzt wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 35 Kristallisation mehrstufig durchgeführt wird.

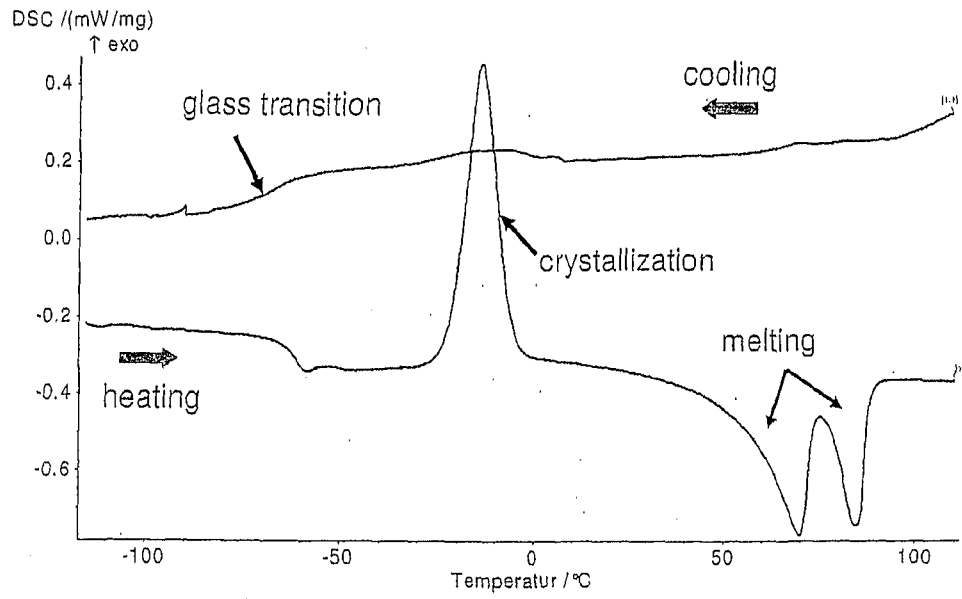


Diagramm 1