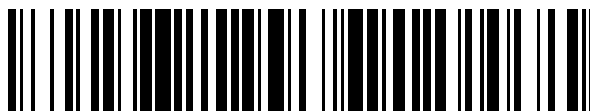


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 751**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/14** (2006.01)  
**C01B 21/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09728325 .3**  
96 Fecha de presentación: **13.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2265356**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Proceso para purificar óxido nítrico**

30 Prioridad:  
**02.04.2008 EP 08153953**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.07.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**TELES, Joaquim Henrique;**  
**BAUMANN, Dieter y**  
**RÖBLER-FEIGEL, Beatrice**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 384 751 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para purificar óxido nitroso

5 La presente invención se refiere a un proceso para purificar una mezcla de gas que contiene óxido nitroso, el cual comprende la condensación al menos parcial de una mezcla de gas G-I que contiene óxido nitroso por la que se obtiene una composición líquida Z-1 que contiene óxido nitroso, y la puesta en contacto de la composición Z-1 con una mezcla de gas S-1 por la que se obtiene una composición Z-2 y una mezcla de gas S-2, en cuyo caso la mezcla de gas se selecciona del grupo que se compone de nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, hidrógeno, monóxido de carbono, metano, tetrafluorometano y mezclas de los mismos.

10 Del estado de la técnica se conocen diferentes métodos de producción y métodos de purificación para el óxido nitroso. También se conoce que el óxido nitroso puede emplearse, por ejemplo, como agente de oxidación para olefinas.

15 De esta manera, la WO 98/25698 divulga un método para la preparación de óxido nitroso mediante oxidación catalítica parcial de  $\text{NH}_3$  con oxígeno. En tal caso, de acuerdo con la WO 98/25698 se emplea un catalizador de óxido de manganeso, óxido de bismuto y óxido de aluminio que conduce al óxido nitroso con gran selectividad. Un sistema catalizador similar se también describe más detalladamente en un trabajo científico (Noskov et al., Chem. Eng. J. 91 (2003) 235-242). De acuerdo con la US 5,849,257, también se describe un proceso para la preparación de óxido nitroso mediante oxidación de amoniaco. En tal caso, la oxidación tiene lugar en presencia de un catalizador de óxido de cobre manganeso.

20 Según el proceso divulgado en la WO 00/01654 el óxido nitroso se produce reduciendo una corriente que contiene  $\text{NO}_x$  y amoniaco.

La oxidación de un compuesto olefínico para producir un aldehído o una cetona por medio de óxido nitroso se describe, por ejemplo, en la GB 649,680 o en la equivalente a la misma US 2,636,898. En ambos documentos se divulga de manera muy general que la oxidación puede efectuarse en principio en presencia de un catalizador de oxidación adecuado.

25 En los artículos científicos más nuevos de G. I. Panov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 1. Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 76, No. 2 (2002) páginas 401-405, y K. A. Dubkov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 2. Oxidation of Cyclopenten to Cyclopentanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 77, No. 1 (2002) páginas 197-205, también se describen oxidaciones de compuestos olefínicos con óxido nitroso. Un artículo científico, "Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds" de E. V. Starokon et al. en Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 268 – 274, también contiene un estudio mecanístico de la oxidación de alquenos con óxido nitroso en fase líquida.

30

La síntesis de compuestos de carbonilo a partir de alquenos con óxido nitroso también se describe en diversas solicitudes internacionales de patente. De esta manera, la WO 03/078370 divulga un método para la producción de compuestos de carbonilo a partir de alquenos alifáticos con óxido nitroso. La reacción se realiza a temperaturas en el rango de 20 a 350°C y presiones de 0,01 a 100 at m. La WO 03/078374 divulga un método correspondiente para la producción de ciclohexanona. De acuerdo con la WO 03/078372 se producen cetonas cíclicas con 4 a 5 átomos de C. De acuerdo con la WO 03/078375 en estas condiciones de proceso se producen cetonas cíclicas a partir de alquenos cíclicos con 7 a 20 átomos de C. WO 03/078371 divulga un método para la preparación de cetonas sustituidas a partir de alquenos sustituidos. WO 04/000777 divulga un método para la reacción de di- y polialquenos con óxido nitroso para producir compuestos carbonilo correspondientes. La purificación de óxido nitroso no se menciona en estos documentos.

35

40

También se conoce que pueden emplearse corrientes de gas de combustión que contiene óxido nitroso para otras reacciones. El óxido nitroso se produce como subproducto indeseado en diferentes procesos químicos, principalmente en oxidaciones con ácido nítrico y allí muy particularmente en la oxidación de ciclohexanona y/o ciclohexanol para producir ácido adípico. Otros ejemplos de procesos en los que se produce óxido nitroso como subproducto indeseado son la oxidación de ciclododecanona y/o ciclododecanol con ácido nítrico para producir ácido dodecandicarboxílico, la oxidación de acetaldehído con ácido nítrico para producir glioxal y la oxidación parcial de  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}$ .

45

50 De esta manera la WO 2005/030690, la WO 2005/030689 y la WO 2004/096745 divulgan métodos para la oxidación de olefinas con óxido nitroso, más precisamente la oxidación de ciclododecatrieno, de ciclododeceno y de ciclopenteno. Todas las tres solicitudes divulgan que junto a otras fuentes de óxido nitroso también pueden emplearse corrientes de gas de combustión que pueden purificarse, por ejemplo, mediante métodos de destilación antes de que se empleen como agentes de oxidación.

Tanto al preparar óxido nitroso como también al usar corrientes de gas de combustión,  $N_2O$  se produce primero como mezcla gaseosa diluida con otros componentes. Estos componentes pueden subdividirse en aquellos que actúan como obstáculos para aplicaciones especiales y en aquellos que se comportan de manera inerte. Para el empleo como agentes de oxidación, como tales gases con efecto obstaculizante pueden mencionarse entre otros  $NO_x$  o, por ejemplo, oxígeno ( $O_2$ ). El término " $NO_x$ ", tal como se entiende en el contexto de la presente invención, designa todos los compuestos  $N_aO_b$ , en cuyo caso a es 1 o 2 y b es un número de 1 a 6, fuera de  $N_2O$ . En lugar del término " $NO_x$ ", en el contexto de la presente también se usa el término "óxidos de nitrógeno". Como componentes secundarios obstaculizantes también pueden mencionarse  $NH_3$  y ácidos orgánicos. Para aplicaciones especiales antes de la reacción es necesario purificar el óxido nitroso empleado. A manera de ejemplo, para el uso de óxido nitroso como agentes de oxidación es necesario separar componentes secundarios obstaculizantes como oxígeno u óxidos de nitrógeno  $NO_x$ .

Los métodos de separación de  $NO_x$  son conocidos fundamentalmente del estado de la técnica. A manera de ejemplo, M. Thiemann et. al en Ullmann's Encyclopedia, 6th Edition, 2000, Electronic Edition, capítulo "Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides", sección 1.4.2.3 dan una visión general.

La solicitud WO 00/73202 describe un método de cómo pueden separarse  $NO_x$  y  $O_2$  de una corriente gaseosa que contiene  $N_2O$ . El  $NO_x$  se retira mediante reducción catalítica con  $NH_3$  y el oxígeno mediante reducción catalítica con hidrógeno u otros agentes de reducción. Pero este método tiene la desventaja de que el producto se contamina con  $NH_3$ . Una fuerte disminución de oxígeno solo es posible cuando se acepta una pérdida de  $N_2O$  de, por ejemplo, 3 a 5% de la cantidad contenida originalmente.

Para aplicaciones especiales también puede ser necesario separar los compuestos inertes ya que pueden hacer más lenta la reacción deseada con  $N_2O$  debido a la dilución. El término "gas inerte", tal como se usa en el contexto de la presente invención designa un gas que se comporta de modo inerte respecto de la reacción de  $N_2O$  con una olefina; es decir que en las condiciones de la reacción de olefinas con  $N_2O$  no reaccionan con olefinas ni con  $N_2O$ . Como gases inertes pueden mencionarse, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, argón, metano, etano y propano. Sin embargo, los gases inertes pueden disminuir el rendimiento espacio-tiempo de tal modo que también puede ser ventajosa una disminución de su contenido. Pero también puede ser ventajoso obtener una mezcla gaseosa que contenga además gases inertes como, por ejemplo, dióxido de carbono y que puede emplearse directamente en otra reacción.

En DE 27 32 267 A1 se divulga, por ejemplo, un método para purificar óxido nitroso, en cuyo caso primero se separan óxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, dióxido de carbono y agua y a continuación la mezcla de gases se licúa mediante compresión a 40 hasta 300 bar y enfriamiento a 0 hasta  $-88^\circ C$ . De esta mezcla gaseosa licuada se separa luego el óxido nitroso. Aunque este método logra una purificación y una concentración del  $N_2O$ , no es atractivo económicamente debido a la alta presión requerida (60 bar), las bajas temperaturas ( $-85^\circ C$ ) y las inversiones altas asociadas con esto.

En US 4,177,645 se divulga un método para separar óxido nitroso de las corrientes de gas de combustión que también comprende una purificación previa y una destilación a baja temperatura. La solicitud EP 1 076 217 A1 también describe un método para retirar impurezas con bajo punto de ebullición de  $N_2O$  mediante destilación a baja temperatura.

US 6,505,482, US 6,370,911 y US 6,387,161 divulgan métodos para purificar óxido nitroso, en los cuales se realiza respectivamente una destilación a baja temperatura en una planta especial.

Sin embargo, una destilación a baja temperatura requiere un alto gasto en aparatos debido a las altas presiones y bajas temperaturas, lo cual hace la purificación del óxido nitroso complicada y costosa con un método de este tipo. Particularmente perturbador aquí es el hecho de que a presión normal el punto de fusión de  $N_2O$  se encuentra solo a 3K por debajo del punto de ebullición. Por lo tanto deben aplicarse altas presiones.

DE 20 40 219 divulga un método de producción de óxido nitroso en el que el óxido nitroso obtenido se concentra y se purifica después de la síntesis. En tal caso, según la DE 20 40 219 primero se produce óxido nitroso mediante oxidación de amoníaco. El óxido nitroso producido se purifica separando los gases oxidados y concentrando mediante absorción a alta presión, a la cual sigue una desorción a presión reducida. Los componentes secundarios se retiran, por ejemplo, mediante tratamiento con una solución alcalina en una torre de lavado. Como solvente para la absorción de la mezcla de gases se usa agua de acuerdo con DE 20 40 219.

Con el método divulgado en DE 20 40 219 es posible una separación de los diferentes óxidos de nitrógeno el cual requiere, sin embargo, el empleo de grandes cantidades de solvente y/o de altas presiones para la absorción. Simultáneamente, para el método divulgado de acuerdo con DE 20 40 219 para la separación de otros componentes obstaculizantes es necesaria una torre de lavado más.

5 En WO 2006/032502 se divulga un método para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que comprende al menos una absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico y una desorción a continuación de la mezcla de gases desde el solvente orgánico cargado, así como comprende el ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub> en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases. En WO 2006/032502 también se divulga que el método puede comprender varios pasos de absorción y de desorción. En WO 2006/032502 se divulgan solamente solventes orgánicos como medio de absorción.

10 La DE 10 2005 055588.5 se refiere a un método para purificar una mezcla de gases G-0 que contiene óxido nitroso, que comprende al menos la absorción de la mezcla de gases G-0 en un solvente orgánico, desorción subsiguiente de una mezcla de gases G-1 desde el solvente orgánico cargado, absorción de la mezcla de gases G-1 en agua y desorción subsiguiente de una mezcla de gases G-2 desde el agua cargada, así como el uso de una mezcla de gases purificada que contiene óxido nitroso, que puede obtenerse según un método de este tipo como agente de oxidación para olefinas.

15 La EP 06 125 807.5 se refiere a un método para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso se efectúa una absorción y una desorción en mezclas solventes acuosas a determinados valores de pH.

Sin embargo, con los métodos conocidos, las pequeñas cantidades de oxígeno que quedan en el óxido nitroso pueden retirarse sólo con dificultad. Aunque precisamente los vestigios de oxígeno pueden conducir a subproductos indeseados en el caso de reacciones subsiguientes.

20 De esta manera se observó, por ejemplo, en la oxidación de ciclopenteno o dodecatrieno que por mol de oxígeno en el óxido nitroso empleado se consumen de manera improductiva entre 1 y 4 mol de las olefinas empleadas, es decir la presencia de oxígeno en el óxido nitroso puede conducir a la formación de subproductos, por ejemplo a la producción de depósitos que luego pueden conducir a un atascamiento del reactor.

25 A partir de este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consistía en proporcionar un método con el cual el contenido de oxígeno en las corrientes que contienen óxido nitroso pudiera reducirse de manera efectiva y favorable en costes. El óxido nitroso purificado de esta manera se requiere principalmente como agente de oxidación.

De acuerdo con la invención, este objetivo se logra mediante un método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, el cual comprende al menos los pasos:

30 (I) condensación al menos parcial de una mezcla de gases G-I que contiene óxido nitroso y se obtiene una composición líquida Z-1 que contiene óxido nitroso,

35 (II) puesta en contacto de la composición Z-1 con una cantidad de gases S-1 y se obtiene una composición Z-2 y una mezcla de gases S-2, en cuyo caso la mezcla de gases S-1 se selecciona del grupo que se compone de nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, hidrógeno, monóxido de carbono, metano, tetrafluorometano y mezclas de los mismos.

El método de la invención tiene entre otros la ventaja de que principalmente pueden retirarse pequeños vestigios de oxígeno de la mezcla de gases que contiene óxido nitroso.

40 El término "mezcla de gases", tal como se usa en el contexto de la presente invención designa una mezcla de dos o más compuestos que se encuentran en estado gaseoso a presión y temperatura ambientales. A temperatura modificada o presión modificada, la mezcla de gases también puede presentarse en otro estado de agregación, por ejemplo líquido y en el marco de la presente invención se sigue denominando mezcla gaseosa.

En el contexto de la presente invención la composición de las mezclas de gases o de las mezclas de gases licuadas, cuando no se anota algo diferente, se indica en % en volumen. En tal caso, los datos se refieren a la composición de las mezclas gaseosas a presión y temperatura ambientales.

45 Básicamente la composición de las mezclas en el contexto de la presente invención puede determinarse de cualquier manera conocida por el experto en la materia. La composición de las mezclas de gas se determina preferiblemente mediante cromatografía de gases en el contexto de la presente invención. Aunque también puede determinarse mediante espectroscopia UV, espectroscopia IR o mediante métodos químicos húmedos.

50 En el contexto de la presente invención, en el marco del paso (I), se realiza una condensación de la mezcla de gases G-I.

En tal caso se obtiene una composición líquida Z-1 que contiene óxido nitroso. En la condensación al menos parcial de acuerdo con el paso (I) puede obtenerse al menos una parte no condensada, es decir una mezcla de gases G-K.

El método de la invención comprende además un paso (II), en el que la composición Z-1 se pone en contacto con una mezcla de gases S-1 y se obtiene una composición Z-2 y una mezcla de gases S-2.

- 5 La mezcla de gases G-I puede provenir fundamentalmente de cualquier fuente. De esta manera, puede tratarse del producto de una síntesis de óxido nitroso o de una fuente de gas de combustión de algún otro proceso, el cual ha sido opcionalmente concentrado.

10 La condensación según el paso (I) del método de la invención puede efectuarse fundamentalmente de acuerdo con cualquier proceso adecuado conocido para el experto en la materia. En tal caso, en el contexto de la presente invención, se condensa la mezcla de gases G-I al menos parcialmente. De acuerdo con la invención se condensan en tal caso 20 a 99 % en peso, preferible 50 a 90 % en peso y muy particularmente preferible 60 a 80 % en peso de la mezcla de gases G-I.

15 Por lo tanto, según otra forma de realización la presente invención se refiere a un proceso para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso tal como se describió previamente, en cuyo caso en el paso (I) se condensan 20 a 99 % en peso de la mezcla de gas G-I.

Mediante el tratamiento según el paso (I) del método de la invención se obtiene la composición líquida Z-1 en la que la fracción de componentes secundarios obstaculizantes, principalmente de oxígeno, en comparación con la mezcla de gases G-I se disminuye aún más.

20 De acuerdo con la invención las condiciones se seleccionan principalmente de tal modo que se condensa óxido nitroso mientras que los componentes indeseados de la mezcla de gases G-I no se condensan o se condensan en una cantidad muy baja.

Durante la condensación parcial simultáneamente se obtiene una mezcla gaseosa G-K que además de óxido nitroso puede contener otros componentes como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, argón o monóxido de carbono.

25 De acuerdo con la invención la mezcla gaseosa G-K contiene, por ejemplo, 70 a 90 % en volumen de óxido nitroso, principalmente 75 a 85 % en volumen, particularmente preferible 78 a 82 % en volumen. Además, la mezcla gaseosa G-K contiene de acuerdo con la invención, por ejemplo, 4 a 18 % en volumen de dióxido de carbono, principalmente 6 a 16 % en volumen, particularmente preferible 8 a 12 % en volumen de CO<sub>2</sub>. Además la mezcla gaseosa G-K contiene, por ejemplo, 0,01 a 5 % en volumen de oxígeno, principalmente 0,5 a 3 % en volumen, particularmente preferible 1,0 a 2,0 % en volumen de oxígeno y por ejemplo 0 a 1 % en volumen de argón, en cuyo caso la suma de los componentes de la mezcla gaseosa G-K da como resultado 100 % en volumen.

35 Preferentemente, según el paso (I) la mezcla gaseosa G-I primero se comprime y a continuación se enfría, preferentemente en dos etapas. En tal caso la mezcla de gases G-I se comprime ventajosamente a una presión de 1 a 35 bar, preferible 2 a 30 bar, más preferible 3 a 27 bar. Una refrigeración se efectúa preferentemente en dos etapas, en cuyo caso en la primera etapa se enfría a 1 hasta 25°C, preferible a 8 hasta 12°C y se separan las fracciones fácilmente condensables como el agua o los solventes orgánicos y a continuación en la segunda etapa se enfría preferiblemente 0 hasta -70 °C, particularmente preferible -1 a -30 °C, principalmente -2 a -25 °C.

40 La composición líquida Z-1 también contiene ventajosamente, además de óxido nitroso, dióxido de carbono. CO<sub>2</sub> actúa como agente inerte y garantiza una operación inocua, industrialmente segura durante el procesamiento y principalmente durante el almacenamiento y el uso adicional de la composición líquida Z-1. Se ha encontrado que en presencia de CO<sub>2</sub> como gas inerte en composiciones que contienen N<sub>2</sub>O en comparación con otros gases inertes se requieren cantidades ostensiblemente más bajas de dióxido de carbono para impedir la capacidad de auto-descomponerse del óxido nitroso. De esta manera son suficientes cantidades bajas de CO<sub>2</sub> para volver inerte la composición líquida Z-1.

45 De acuerdo con la invención, el método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso también puede contener, además de los pasos (I) y (II), otros pasos. De esta manera es posible que el método comprenda otros pasos después del paso (I) y antes del paso (II).

50 Por ejemplo, en el contexto del método de la invención, la composición Z-1 puede seguir tratándose. En tal caso, en el contexto de la presente invención es posible principalmente que se efectúe otro paso para la concentración de la composición Z-1. En tal caso son posibles todos los métodos adecuados conocidos para el experto en la materia para la concentración de la composición Z-1 o para retirar impurezas como, por ejemplo, de residuos de solventes.

De acuerdo con la invención, el método comprende otro paso (II) para retirar impurezas de la composición Z-1. En tal caso, de acuerdo con el paso (II), la composición Z-1 que contiene óxido nitroso preferentemente se pone en contacto con una mezcla de gases S-1 y se obtiene una composición Z-2 y una mezcla de gases S-2.

5 Por medio del tratamiento de acuerdo con el paso (II) del proceso de la invención es posible retirar otras impurezas de la composición líquida Z-1 las cuales pueden obstaculizar en otra reacción, principalmente oxígeno.

Como mezcla de gases S-1 se emplean sustancias que tienen un punto de ebullición más bajo que el óxido nitroso o las mezclas del mismo. Se emplean gases que no reaccionan con óxido nitroso: nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, hidrógeno, monóxido de carbono, metano, tetrafluorometano, y mezclas de los mismos.

Particularmente se prefiere emplear nitrógeno como mezcla de gases S-1.

10 Para el tratamiento según el paso (II) en el contexto de la presente invención puede usarse cada aparato que es adecuado para poner en contacto entre sí gases y líquidos. Como ejemplos pueden mencionarse aquí columnas de burbuja operados, por ejemplo, en co-corriente o contra-corriente, con o sin cuerpos de carga o paquete, en modo de escurrimiento o de fase líquida, tanques con dispositivos para revolver, por ejemplo con mezcladores por aspersión o similares. El tratamiento según el paso (II) puede efectuarse tanto en batch (lote o tanda) o  
15 continuamente. En el contexto de la presente invención se realiza preferiblemente de manera continua.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere, de acuerdo con otra forma de realización, a un método como el descrito previamente, para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso se realiza continuamente el paso (II).

20 En el contexto de la presente invención el paso (II) se realiza principalmente en una columna de burbuja en cuyo caso la columna de burbuja se sigue operando en contra-corriente y particularmente preferible está provista con un paquete.

Por lo tanto, la presente invención, de acuerdo con otra forma de realización, también se refiere a un método descrito previamente para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso el paso (II) se realiza en una columna de burbuja.

25 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención también se refiere a un método, como se describió previamente, para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso la columna de burbuja se opera en contra-corriente y particularmente preferible está provista con un paquete.

En tal caso, el método se realiza principalmente de tal modo que en la columna de burbuja en contra-corriente la composición Z-1 se introduce arriba y la composición Z-2 se retira abajo.

30 El tratamiento de acuerdo con el paso (II) se realiza preferentemente a una temperatura entre - 90°C y +37°C, preferible a una temperatura entre -80°C y 0°C. El tratamiento según el paso (I) se realiza preferiblemente a una presión que es al menos tan alta como la presión de vapor de la composición líquida z-1 a la temperatura seleccionada y máximo a 100 bar.

35 La cantidad de mezcla de gases empleada S-1 debe ser suficientemente grande de acuerdo con la invención para lograr la disminución deseada de oxígeno, pero por otra parte tan pequeña como sea posible para evitar pérdidas de óxido nitroso. De manera típica se emplean entre 5 y 100 mol de mezcla de gases S-1 por mol de oxígeno en la composición líquida Z-1, preferiblemente entre 15 y 30 mol de mezcla de gases S-1 por mol de oxígeno en la composición líquida Z-1.

40 En tal caso, de acuerdo con el paso (II) se obtiene una composición líquida Z-2 cuyo contenido de oxígeno se reduce aún más frente a la composición líquida Z-1.

45 De acuerdo con la invención, la composición Z-2 contiene, por ejemplo, 75 a 95 % en volumen de óxido nitroso, principalmente 80 a 90 % en volumen, particularmente preferible 82 a 88 % en volumen. La composición Z-2 contiene además de acuerdo con la invención, por ejemplo, 4 a 18 % en volumen de dióxido de carbono, principalmente 6 a 16 % en volumen, particularmente preferible 8 a 12 % en volumen de CO<sub>2</sub>. Además, la composición Z-2 contiene, por ejemplo, 0,01 a 1,0 % en volumen de oxígeno, principalmente 0,05 a 0,5 % en volumen, particularmente preferible 0,1 a 0,4 % en volumen de oxígeno y por ejemplo 0 a 1 % en volumen de nitrógeno, en cuyo caso la suma de los componentes de la composición Z-2 da como resultado 100 % en volumen.

En el paso (II) se obtiene además una mezcla de gases S-2 que puede contener, además de la mezcla de gases S-1, otros componentes, por ejemplo oxígeno.

- De acuerdo con la invención, la mezcla de gases S-2 contiene, por ejemplo, 70 a 90 % en volumen de óxido nitroso, principalmente 75 a 85 % en volumen, particularmente preferible 77 a 82 % en volumen. La mezcla de gases S-2 contiene además de acuerdo con la invención, por ejemplo, 4 a 18 % en volumen de dióxido de carbono, principalmente 6 a 16 % en volumen, particularmente preferible 8 a 12 % en volumen de CO<sub>2</sub>. La mezcla de gases
- 5 contiene, por ejemplo, 4 a 18 % en volumen de nitrógeno, principalmente 6 a 16 % en volumen, particularmente preferible 8 a 12 % en volumen de nitrógeno. Además, la mezcla de gases S-2 contiene, por ejemplo, 0,01 a 5 % en volumen de oxígeno, principalmente 0,5 a 3 % en volumen, particularmente preferible 1,0 a 2,0 % en volumen de oxígeno y por ejemplo 0 a 1 % en volumen de argón, en cuyo caso la suma de los componentes de la mezcla de gas S-2 da como resultado 100 % en volumen.
- 10 Fundamentalmente, la mezcla de gases G-I en el contexto de la presente invención puede provenir de cualquier fuente. De acuerdo con la invención se prefiere sin embargo que la mezcla de gases G-I sea una mezcla de gases que contiene óxido nitroso el cual había sido concentrado previamente, por ejemplo mediante un método que comprende una absorción y una desorción en un solvente adecuado.
- 15 Por lo tanto, la presente invención también se refiere, de acuerdo con otra forma de realización, a un método para la purificación que contiene óxido nitroso tal como se describió previamente, en cuyo caso se obtiene la mezcla de gases G-I mediante un proceso que comprende los pasos:
- (A) tratar una mezcla de gases G-0 que contiene óxido nitroso y se obtiene una mezcla de gases G-A, lo cual comprende al menos los pasos de
- 20 (i) absorción de la mezcla de gases G-0 en una mezcla de solventes LM-I y se obtiene una corriente de gas de escape y una composición Z-A
- (ii) Desorción de una mezcla de gases G-1 de la composición Z-A y se obtiene una mezcla de solvente LM-I'.
- Cuando el paso (ii) del paso (A) se realiza directamente antes del paso (I) del método de acuerdo con la invención, la composición de la mezcla de gases G-1 corresponde a la de la mezcla de gases G-I.
- 25 Según el paso (A) se trata una mezcla de gas G-0 que contiene óxido nitroso y se obtiene una mezcla de gases G-A, en cuyo caso el paso (A) comprende al menos los pasos (i) y (ii). Según el paso (i) la mezcla de gases G-0 se absorbe en una mezcla de solventes LM-I y se obtienen una corriente de gas de escape y una composición Z-A. De acuerdo con el paso (ii) se desorbe una mezcla de gases G-1 de la composición Z-A y se obtiene una mezcla de solventes LM-I'.
- 30 La mezcla de gases G-0 en el contexto de la presente invención es una mezcla de gases que contiene óxido nitroso que se emplea en el método de acuerdo con la invención. En tal caso la mezcla de gases G-0 puede contener otros componentes, además de óxido nitroso.
- De acuerdo con la invención, la mezcla de gases empleada G-0 que contiene óxido nitroso puede provenir fundamentalmente de cualquier fuente.
- 35 Si se emplea una mezcla de gases G-0 su contenido de óxido nitroso puede ser esencialmente cualquiera, siempre que se garantice que sea posible la purificación de acuerdo con la invención.
- Las mezclas de gases que contienen N<sub>2</sub>O, que se emplean para este método como mezcla de gases G-0, tienen por lo regular un contenido de N<sub>2</sub>O entre 2 y 80 % en volumen de N<sub>2</sub>O. Contiene, además, por ejemplo, 2 a 21 % en volumen de O<sub>2</sub> y hasta 30 % en volumen de NO<sub>x</sub> como componentes indeseados. También puede contener, además, en cantidades variables N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, en trazas también pueden estar contenidos
- 40 compuestos orgánicos. Por ejemplo, la mezcla de gases G-0 también puede contener 9 a 13 % en volumen de N<sub>2</sub> y hasta 5,5 % en volumen de NH<sub>3</sub>. En tal caso, la suma de los componentes de la mezcla de gases G-0 da como resultado 100 % en volumen.
- De acuerdo con una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención se emplea al menos una mezcla de gases que contiene 3 % en volumen de óxido nitroso, en cuyo caso a su vez se prefiere emplear mezclas
- 45 con un contenido de óxido nitroso en el rango de 4 a 60 % en volumen, más preferible en el rango de 5 a 25 % en volumen y principalmente preferible en el rango de 8 a 14 % en volumen.
- La mezcla de gases G-0 tiene de acuerdo con esta forma de realización preferentemente un contenido de N<sub>2</sub>O de 8 a 18 % en volumen, particularmente preferible por ejemplo 9 % en volumen, 10 % en volumen, 11 % en volumen, 12 % en volumen, 13 % en volumen, 14 % en volumen, 15 % en volumen, 16 % en volumen o 17 % en volumen.

5 La mezcla de gases G-0 tiene por ejemplo un contenido de CO<sub>2</sub> de 0,1 a 7,5 % en volumen, preferentemente de 0,5 a 5 % en volumen, particularmente preferible 1 a 2,5 % en volumen. Simultáneamente, la mezcla de gases G-0 tiene, por ejemplo, un contenido de O<sub>2</sub> de 1 a 10 % en volumen, preferentemente de 2 a 7,5 % en volumen, particularmente preferible por ejemplo de 3,0 a 6 % en volumen. Además, la mezcla de gases G-0 puede contener además 50 a 95 % en volumen de N<sub>2</sub>, preferentemente 60 a 90 % en volumen, particularmente preferible 70 a 85 % en volumen, así como otros componentes, por ejemplo óxidos de nitrógeno o residuos de solventes. NO<sub>x</sub> puede estar contenido en tal caso, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 0,2 % en volumen, preferentemente 0,0001 a 0,15 % en volumen, particularmente preferible 0,0005 a 0,1 % en volumen. En tal caso, la suma de los componentes de la mezcla de gases G-0 da como resultado 100 % en volumen.

10 Según una forma de realización preferida de la presente invención, la mezcla de gases G-0 que contiene óxido nitroso es al menos un gas de combustión que contiene óxido nitroso que proviene de un proceso químico. En el contexto de la presente invención también están comprendidas formas de realización en las que al menos dos gases de combustión que contienen monóxido de nitrógeno sirven para una única planta como mezcla de gases que contienen óxido nitroso. Asimismo están comprendidas formas de realización en las que al menos un gas de combustión que contiene un óxido nitroso de una planta y al menos otro gas de combustión que contiene óxido nitroso de al menos otra planta como mezcla de gases que contiene óxido nitroso.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como se ha descrito arriba, en cuyo caso la mezcla de gases que contiene óxido nitroso es al menos un gas de combustión que contiene óxido nitroso de al menos un proceso industrial.

20 El término "mezcla de gases que contiene óxido nitroso" designa en el contexto de la presente invención tanto formas de realización, en las cuales el gas de combustión mencionado se somete en forma inmodificada al proceso de purificación de acuerdo con la invención como también formas de realización en las que al menos uno de los gases de combustión mencionados se somete a una modificación.

25 El término "modificación", tal como se usa en esta relación en el contexto de la presente invención, designa cada método adecuado con el cual se modifica la composición química de una mezcla de gases. Por consiguiente, el término "modificación" comprende, entre otras, formas de realización en las que un gas de combustión que contiene óxido nitroso se concentra respecto del contenido del óxido nitroso de acuerdo con al menos un método adecuado. El gas de combustión no se somete preferentemente a ninguna modificación.

30 Según otra forma de realización, la composición química de un gas de combustión también puede modificarse mediante adición de óxido nitroso puro al gas de combustión.

35 La mezcla de gases empleada G-0 que contiene N<sub>2</sub>O puede ser, por ejemplo, un gas de combustión a partir de un proceso industrial. Preferentemente proviene de un gas de combustión de una planta para la oxidación de alcoholes, aldehídos o cetonas con ácido nítrico, como por ejemplo de una planta de ácido adípico, ácido dodecanodicarboxílico o glioxal, del gas de combustión de una planta de ácido nítrico que emplea las corrientes de gas de combustión como educto, del gas de combustión de una planta para la oxidación parcial de NH<sub>3</sub> o del gas de combustión de una planta que emplea las mezclas de gases generadas allí como, por ejemplo, de una planta de hidroxilamina.

De acuerdo con la invención, también puede emplearse una mezcla de diferentes gases de combustión.

40 De acuerdo con otra forma preferida de realización de la presente invención, al menos un gas de combustión que contiene óxido nitroso de una planta de ácido adípico, de una planta de ácido dodecanodicarboxílico, de una planta de glioxal, de una planta de hidroxilamina y/o de una planta de ácido nítrico, en cuyo caso esta última es operada a su vez preferiblemente con al menos un gas de combustión de una planta de ácido adípico, de una planta de ácido dodecanodicarboxílico o de una planta de glioxal.

45 Según una forma de realización preferida, se emplea la corriente de gas de combustión de una planta de ácido adípico en la que mediante oxidación de mezclas de ciclohexanol/ciclohexanona con ácido nítrico por mol de ácido adípico formado se forman en general 0,8 a 1,0 mol de N<sub>2</sub>O. Tal como, por ejemplo, se describe en A. K. Uriarte et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000), páginas 743-748, los gases de combustión de las plantas de ácido adípico contienen además en diferentes concentraciones otros componentes como, entre otros, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, agua compuestos orgánicos volátiles.

50 La planta de ácido dodecanodicarboxílico mencionada previamente es de un tipo de plantas esencialmente idéntico.

Una composición típica, por ejemplo, de un gas de combustión de una planta de ácido adípico o de una planta de ácido dodecanodicarboxílico se reproduce en la siguiente tabla:



Componente	Concentraciones / % en peso
NO <sub>x</sub>	19-25
N <sub>2</sub> O	20 - 28
N <sub>2</sub>	30 - 40
O <sub>2</sub>	7-10
CO <sub>2</sub>	2-3
H <sub>2</sub> O	-7

La corriente de gas de combustión de una planta de ácido adípico o de una planta de ácido dodecanodicarboxílico puede usarse directamente en el proceso de acuerdo con la invención.

5 Según una forma de realización asimismo preferida se emplea la corriente de gas de combustión de una planta de ácido nítrico que se alimenta total o parcialmente con gases de combustión de otros procesos y que contienen óxido nitroso y óxidos de nitrógeno. En plantas de ácido nítrico de este tipo se adsorben óxidos de nitrógeno y se convierten en su mayor parte en ácido nítrico, mientras que el óxido nitroso no se convierte. Por ejemplo, una planta de ácido nítrico de este tipo puede alimentarse con óxidos de nitrógeno que se producen por combustión dirigida de amoníaco, y con gases de combustión de una planta de ácido adípico y/o con gases de combustión de una planta de ácido dodecandicarboxílico. Asimismo es posible alimentar una planta de ácido nítrico de este tipo solo con gases de combustión de una planta de ácido adípico y/o con gases de combustión de una planta de ácido dodecandicarboxílico.

15 Los gases de combustión de plantas de ácido nítrico de este tipo contienen fundamentalmente además otros componentes en diversas concentraciones tales como, entre otros, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, agua y compuestos orgánicos volátiles.

Una composición típica, por ejemplo, de un gas de combustión de una planta de ácido nítrico de este tipo se reproduce en la siguiente tabla:

Componente	Concentraciones / % en peso
NO <sub>x</sub>	< 0,1
N <sub>2</sub> O	4-36
N <sub>2</sub>	57 - 86
O <sub>2</sub>	3-9
CO <sub>2</sub>	1 - 4
H <sub>2</sub> O	~ 0,6

20 La corriente de gas de combustión de una tal planta de ácido nítrico puede emplearse directamente en el proceso de acuerdo con la invención.

25 Según una forma también preferida del proceso de acuerdo con la invención se emplea la corriente de gas de combustión de una planta de hidroxilamina, en la cual, por ejemplo, el amoníaco primero se oxida con aire u oxígeno hasta NO, en cuyo caso se forman pequeñas cantidades de óxido nitroso como producto secundario. El NO se hidrogena a continuación con hidrógeno hasta hidroxilamina. Puesto que el óxido nitroso es inerte en las condiciones de hidrogenación, se acumula en el circuito de hidrógeno. En versiones preferidas del proceso, la corriente de purga de una planta de hidroxilamina contiene óxido nitroso en el rango de 9 a 13 % en volumen en hidrógeno. Esta corriente de purga puede emplearse como tal para la purificación de acuerdo con la invención. También es posible concentrar adecuadamente esta corriente respecto del contenido de óxido nitroso, tal como se ha descrito arriba.

30 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método como el descrito arriba en el que la mezcla de gases G-0 es el gas de combustión de una planta de ácido adípico y/o de una planta de ácido dodecanodicarboxílico y/o de una planta de glioxal y/o de una planta de hidroxilamina y/o de una planta de ácido nítrico operada con el gas de combustión de una planta de ácido adípico y/o de una planta de ácido dodecanodicarboxílico y/o de una planta de glioxal.

35 Asimismo, en el contexto del proceso de acuerdo con la invención puede producirse óxido nitroso de manera dirigida para emplearse en el proceso. Entre otras, se prefiere en tal caso la producción mediante la descomposición térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, tal como esto se describe por ejemplo en US 3,656,899. También se prefiere además la producción mediante la oxidación catalítica del amoníaco, tal como esto se describe, por ejemplo, en US 5,849,257 o en WO 98/25698.

5 En el caso de la absorción de acuerdo con el paso (i) la mezcla de gases G-0 se absorbe en una mezcla de solventes LM-I. En tal caso fundamentalmente es posible, en el contexto de la presente invención emplear cualquier método conocido por el experto en la materia para la absorción. En tal caso se obtiene una corriente de gas de combustión y una composición Z-A. La composición Z-A se sigue tratando luego en el paso (ii). En tal caso, la mezcla de gases G-1 se desorbe de la composición Z-A y se obtiene una mezcla de solventes LM-I'.

La mezcla de gases G-1 contiene en tal caso de acuerdo con la invención al menos óxido nitroso y puede contener otros componentes.

10 De acuerdo con la invención, como mezcla de solventes LM-I puede emplearse cualquier mezcla adecuada de solventes conocida para el experto técnico siempre que se garantice que la mezcla de gases G-0, principalmente óxido nitroso, se absorba al menos parcialmente.

De acuerdo con el paso (A) se obtiene una mezcla de gases G-A que contiene óxido nitroso. La mezcla de gases G-A puede contener además otros componentes. Cuando el paso (A) no comprende otros pasos después del paso (ii), la composición de la mezcla de gases G-1 es idéntica a la de la mezcla de gases G-I.

15 Según el paso (I) la mezcla de gases G-I obtenida del paso (A) se condensa al menos parcialmente y se obtiene una composición líquida Z-1 que contiene óxido nitroso y opcionalmente una mezcla gaseosa G-K. En tal caso, en el contexto de la presente invención la composición líquida Z-1 contiene óxido nitroso y puede contener otros componentes.

20 De acuerdo con la invención, la mezcla gaseosa G-K contiene, por ejemplo, 70 a 90 % en volumen de óxido nitroso, principalmente 75 a 85 % en volumen, particularmente preferible 78 a 82 % en volumen. La mezcla gaseosa G-K contiene de acuerdo con la invención además, por ejemplo, 4 a 18 % en volumen de dióxido de carbono, principalmente 6 a 16 % en volumen, particularmente preferible 8 a 12 % en volumen de CO<sub>2</sub>. Además, la mezcla gaseosa G-K contiene, por ejemplo, 0,01 a 5 % en volumen de oxígeno, principalmente 0,5 a 3 % en volumen, particularmente preferible 1,0 a 2,0 % en volumen de oxígeno y por ejemplo 0 a 1 % en volumen de argón, en cuyo caso la suma de los componentes de la mezcla gaseosa G-K da como resultado 100 % en volumen.

25 De acuerdo con la invención, el método puede comprender otros pasos. De esta manera, en el contexto de la presente invención es posible, por ejemplo, que entre los pasos (A) y (I) están comprendidos otros pasos.

De acuerdo con la invención, el paso (A) también puede comprender otros pasos. En tal caso es principalmente posible que el paso (A) comprenda una absorción de la mezcla de gases G-1 en una mezcla de solventes adecuada y una desorción más.

30 Por lo tanto, de acuerdo a otra forma de realización la presente invención se refiere a un método, tal como se ha descrito previamente, para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso el paso (A) comprende adicionalmente los pasos (iii) y (iv):

(iii) Absorción de la mezcla de gases G-1 en una mezcla de solventes LM-II y se obtiene una corriente de gas de combustión y una composición Z-B

35 (iv) Desorción de una mezcla de gases G-2 de la composición Z-B y se obtiene una mezcla de solventes LM-II'.

De acuerdo con la invención, como mezcla de solventes LM-II puede emplearse cualquier mezcla de solventes adecuada conocida para el experto técnico siempre que se garantice que la mezcla de gases G-1, principalmente óxido nitroso, se absorba al menos parcialmente.

40 Si el paso (A) no comprende otros pasos después del paso (iv), la composición de la mezcla de gases G-2 es idéntica a la de la mezcla de gases G-I.

En el contexto de la presente invención también es posible que el paso (A), además de los pasos (i) y (ii) o además de los pasos (i), (ii), (iii) y (iv), comprenda otros pasos, también otras absorciones y desorciones.

De esta manera es posible en el contexto de la presente invención que el método comprenda varios pasos (i) y (ii) o varios pasos (iii) y (iv).

45 Por lo tanto, de acuerdo con otra forma de realización la presente invención se refiere a un método tal como se ha descrito previamente para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso el paso (A) comprende otros pasos.

Según otra forma de realización, el método de acuerdo con la invención comprende de acuerdo con el paso (A) al menos los pasos (i) y (ii) y de acuerdo con otra forma de realización también los pasos (iii) y (iv), en cuyo caso se emplean las mezclas de solventes LM-I y LM-II.

5 De acuerdo con la invención, como mezcla de solventes LM-I y/o LM-II puede emplearse cada una de las mezclas de solventes adecuada conocida por el experto en la materia siempre que se garantice que se absorbe principalmente óxido nitroso.

Mezclas de solventes adecuadas LM-I y LM-II para la absorción de acuerdo con el paso (i) o (iii) del paso (A) son aquellas que presentan una mejor solubilidad para  $N_2O$  y preferentemente también  $CO_2$  como componente inerte, que para los componentes indeseados del gas reactante G-0 que ingresa.

10 De acuerdo con la invención, como mezcla de solventes LM-I y/o LM-II pueden emplearse solventes orgánicos o mezclas de solventes acuosos. Por lo tanto, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere a un método tal como se describió previamente para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso la mezcla de solventes LM-I o la mezcla de solventes LM-II o la mezcla de solventes LM-I y la mezcla de solventes LM-II se seleccionan del grupo que se compone de solventes orgánicos y mezclas de  
15 solventes acuosos.

Como solventes orgánicos pueden emplearse de acuerdo con la invención todos los solventes en los que la proporción entre solubilidad de  $N_2O$  (en mol/mol de solvente) y la solubilidad de los componentes secundarios indeseados en la condiciones que rigen en el absorbedor (esta proporción se llama en lo sucesivo  $\gamma$ ) es de al menos 5. Esta proporción puede determinarse para cada componente individual contenido en la mezcla de gases.  
20 Solventes orgánicos preferidos tienen por ejemplo a 30 °C un valor  $\gamma_{O_2}$  de 6 a 30, preferible de 9 a 25 y un valor  $\gamma_{N_2}$  de más de 10, preferible de más de 15, principalmente de más de 20.

Ejemplos de solventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, preferible con al menos 5 átomos de C, más preferiblemente con al menos 8 átomos de C, hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos, ésteres, éteres, amidas, lactonas, lactamas, nitrilos, alquilhaluros, olefinas o mezclas de estos solventes.

25 De acuerdo con la invención se prefieren solventes que tienen un punto de ebullición a presión normal de al menos 100°C puesto que de esta manera se reducen las pérdidas de solvente tanto en la corriente de gas de combustión del absorbedor como también del desorbedor.

Además, los solventes adecuados de acuerdo con la invención tienen simultáneamente una buena solubilidad para óxido nitroso. La solubilidad se especifica por la proporción entre la presión parcial de  $N_2O$  en la fase gaseosa y la fracción molar de  $N_2O$  en la fase líquida (coeficiente de Henry,  $HN_2O$ ), es decir que un valor pequeño significa una alta solubilidad de óxido nitroso en el solvente. Preferentemente, esta proporción para un solvente orgánico empleado principalmente en el primer paso a 30°C es menor a 1000, más preferiblemente menor a 750, particularmente preferible menor a 500, principalmente menor a 150.  
30

Solventes adecuados son también N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, carbonato de propileno, sulfolano, N,N-dimetilacetamida o ciclopentano. Particularmente preferibles en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, tolueno, nitrobeneno, 1,2-diclorobenceno, tetradecano, por ejemplo una mezcla industrial de hidrocarburos saturados, preponderantemente con 14 átomos de carbono, y éster dimetílico de ácido ftálico.  
35

Por lo tanto, en una forma preferida de realización la presente invención se refiere a un método para purificar una mezcla de gases que comprende óxido nitroso tal como se describió arriba, en cuyo caso el solvente orgánico se selecciona del grupo compuesto de tolueno, nitrobeneno, 1,2-diclorobenceno, tetradecano y éster dimetílico de ácido ftálico.  
40

De acuerdo con la invención también es posible emplear en calidad de solventes LM-I y/o LM-II mezclas de solventes acuosos. Fundamentalmente, las anotaciones de arriba son fundamentalmente válidas para la aptitud de las mezclas solventes acuosas para el método de acuerdo con la invención. Principalmente, como mezcla de solventes LM-I y/o LM-II pueden emplearse mezclas de solventes que contienen al menos 50 % en peso de agua respecto de toda la mezcla de solventes. En tal caso también es posible en el contexto de la presente invención que el valor de pH de la mezcla de solventes empleada se ajuste en un rango determinado. Un valor de pH adecuado para una mezcla de solventes acuosa se encuentra de acuerdo con la invención, por ejemplo, en el rango de 2,0 a 8,0. En tal caso también es posible de acuerdo con la invención que varíe el valor de pH de las mezclas de solventes acuosos LM-I o LM-II empleadas en los pasos individuales de absorción.  
45  
50

En el contexto de esta solicitud el valor de pH se mide con un electrodo de vidrio que se encuentra comercialmente disponible, el cual ha sido calibrado previamente frente a un búfer con valor de pH conocido. Todos los datos de valores de pH se refieren a una medición con un electrodo de vidrio calibrado y compensado a temperatura. Si la

temperatura de calibración se desvía de la temperatura de medición se usa una compensación de temperatura. Esta definición y este procedimiento corresponden a la recomendación de IUPAC actualmente válida (R.P.Buck et al., Pure Appl. Chem. (2002) 74(11), páginas 2169-2200 y especialmente la sección 11 de la misma).

5 El agua tiene una alta selectividad para los componentes deseados, principalmente óxido nitroso y dióxido de carbono. Simultáneamente la solubilidad absoluta de óxido nitroso en agua es suficiente para lograr más concentración. En tal caso el agua tiene como solvente la ventaja de que incluso bajo presión en presencia de óxido nitroso concentrado no se presentan problemas de seguridad industrial. Al mismo tiempo no puede presentarse contaminación de la mezcla de gases obtenida de la desorción con un solvente orgánico, la cual hiciera necesarios pasos adicionales de purificación.

10 De acuerdo con la invención, tanto la mezcla de solventes LM-I como también LM-II pueden ser una mezcla de solventes orgánicos o una mezcla de solventes acuosos. De acuerdo con la invención es posible que como mezcla de solventes LM-I se emplee un solvente orgánico y como mezcla de solventes LM-II una mezcla de solventes acuosa. También es posible que se emplee como mezcla de solventes LM-I una mezcla de solventes acuosa y como mezcla de solventes LM-II un solvente orgánico. En el contexto de la presente invención tanto la mezcla de solventes LM-I como también la mezcla de solventes LM-II son una mezcla de solventes acuosa.

15 Además, se prefiere que cuando se emplea como mezcla de solventes LM-I y/o LM-II una mezcla de solventes acuosa, el valor de pH de la mezcla de solventes acuosa se ajusta en un rango determinado.

20 Mediante selección de acuerdo con la invención del valor de pH de la mezcla de solventes LM-I y de la mezcla de solventes LM-II se logra un empobrecimiento casi total de  $\text{NO}_x$ . De esta manera una separación aparte de  $\text{NO}_x$ , por ejemplo mediante DeNOx o SCR-DeNOx se vuelve superflua. De esta manera, en el proceso de la invención, por ejemplo, no existe riesgo de contaminación de la corriente de producto con  $\text{NH}_3$  que se usa como agente de reducción para la etapa de DeNOx.

25 Mediante la selección dirigida, preferida de acuerdo con la invención, del valor de pH de la mezcla de solventes LM-I y de la mezcla de solventes LM-II puede lograrse principalmente una buena disminución de  $\text{NO}_x$  solamente con una modificación mínima del contenido de dióxido de carbono.

30 Las mezclas de solventes LM-I y LM-II empleadas de acuerdo con la invención tienen en el valor de pH preferido de acuerdo con la invención una alta selectividad para los componentes deseados, principalmente óxido nitroso y dióxido de carbono. Al mismo tiempo, la solubilidad absoluta de óxido nitroso en la mezcla de solventes LM-I o LM-II empleada de acuerdo con la invención es suficiente para lograr una concentración. En tal caso, la mezcla de solventes LM-I o LM-II empleada de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que incluso bajo presión en presencia de óxido nitroso concentrado no se presentan problemas de seguridad industrial.

35 De acuerdo con la invención, el valor de pH de la mezcla de solventes acuosa durante la absorción puede encontrarse preferentemente en el rango de 3,5 a 8,0. En este valor de pH se efectúa de acuerdo con la invención una buena absorción de óxido nitroso y dióxido de carbono en la mezcla de solventes, en cuyo caso otros gases que pueden estar contenidos en la mezcla de gases G-0 no se absorben o se absorben poco. El valor de pH se encuentra preferiblemente en un rango de 5,0 a 7,5 particularmente preferible en un rango de 6,0 a 7,0.

40 En tal caso, de acuerdo con la invención el valor de pH se mide antes o durante la puesta en contacto de la mezcla de gases con la mezcla de solventes acuosa y luego se ajusta el valor de pH mediante métodos adecuados, por ejemplo. Igualmente es posible de acuerdo con la invención que no sean necesarias medidas para ajustar el valor de pH.

Fundamentalmente, el valor de pH puede ajustarse de acuerdo con la invención mediante todas las medidas conocidas para el experto técnico. Medidas adecuadas para ajustar el valor de pH son, por ejemplo, adición de un ácido o un álcali o adición de más solvente.

45 Por ejemplo, el valor de pH de la mezcla de solventes acuosa se mide antes o después de la absorción y el valor de pH se ajusta en el rango de acuerdo con la invención mediante medidas adecuadas. La medición del valor de pH puede efectuarse en tal caso de manera continua o de manera discontinua de acuerdo con la invención.

50 Si el valor de pH de la mezcla de solventes LM-I y de la mezcla de solventes LM-II se ajusta, el valor de pH de la mezcla de solventes LM-I y de la mezcla de solventes LM-II se ajustan independientemente entre sí. De acuerdo con la invención también es posible que solo se ajuste el valor de pH de la mezcla de solventes LM-I o solo el de la mezcla de solventes LM-II. El valor de pH de la mezcla de solventes LM-I y de la mezcla de solventes LM-II también pueden, sin embargo, ajustarse de acuerdo con la invención en el mismo rango.

- 5 En el contexto de la presente invención por mezcla de solventes acuosa también se entiende una mezcla de solventes, que contiene al menos 50 % en peso de agua, por ejemplo 50 a 100 % en peso de agua, preferentemente al menos 60 % en peso de agua, principalmente al menos 70 % en peso de agua, particularmente preferible al menos 80 % en peso de agua, por ejemplo al menos 90 % en peso de agua. Preferentemente, la mezcla de solventes acuosa contiene al menos 90 % en peso de agua, en cada caso respecto de toda la mezcla de solventes acuosa.
- 10 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método como el descrito previamente para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso la mezcla de solventes LM-I o la mezcla de solventes LM-II o la mezcla de solventes LM-I y la mezcla de solventes LM-II contiene al menos 90 % en peso de agua, cada caso respecto de toda la mezcla de solventes.
- De acuerdo con la invención, la mezcla de solventes acuosa puede contener, además de agua, otros solventes polares miscibles con agua, por ejemplo glicoles. Además, la mezcla de solventes acuosa también puede contener, además de agua, sales disueltas, por ejemplo sales de los metales alcalinos o alcalino-térreos, principalmente hidróxidos, hidrocarbonatos, carbonatos, nitratos, nitritos, sulfatos, hidrofosfatos o fosfatos.
- 15 De acuerdo con la invención, el contenido de sales en la mezcla de solventes acuosa es menor a 5 % en peso, preferible menos a 2,5 % en peso, principalmente menor a 2,0 % en peso. El contenido de sales en la mezcla de solventes acuosa es por ejemplo de 0,0001 a 5 % en peso, preferible de 0,001 a 2,5 % en peso, principalmente de 0,01 a 2,0 % en peso.
- 20 De acuerdo con la invención, el contenido de sales en la mezcla de solventes acuosa se controla preferentemente reemplazando continua o discontinuamente una parte de la mezcla de solventes cargada con sales por una cantidad ajustada de manera correspondiente de mezcla de solventes fresca.
- De acuerdo con la invención, el valor de pH de la mezcla de solventes acuosa puede ajustarse por medio de cualquier método conocido por el experto en la materia. Principalmente, el valor de pH puede ajustarse adicionando una base a la mezcla de solventes acuosa.
- 25 En principio como base puede emplearse cualquier compuesto concebible, cuyo valor de pH sea > 8,0 como solución al 1 % en peso en agua. Se prefieren de acuerdo con la invención bases inorgánicas fuertes, principalmente hidróxidos, carbonatos, hidrocarbonatos o fosfatos de metales alcalinos o alcalino-térreos. Particularmente se prefiere emplear NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Se prefiere más el empleo de las bases en forma de una solución acuosa concentrada.
- 30 Rangos de concentración adecuados en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, soluciones acuosas al 10 a 60 %, preferible soluciones acuosas al 20 a 55 %, particularmente preferible soluciones acuosas al 25 a 50 %, por ejemplo soluciones acuosas al 30 %, soluciones acuosas al 35 %, soluciones acuosas al 40 %, soluciones acuosas al 45 % o soluciones acuosas al 50 %.
- De acuerdo con la invención particularmente se prefiere el empleo de una solución acuosa de NaOH como base.
- 35 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención como base se emplea una solución acuosa de NaOH al 25 a 50 %.
- 40 Por ejemplo, el valor de pH de la mezcla de solventes acuosa se ajusta adicionando una base seleccionada del grupo que se compone de hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrocarbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino-térreo, carbonatos de metal alcalino-térreo, hidrocarbonatos de metal alcalino-térreo y fosfatos de metal alcalino-térreo.
- De acuerdo con el paso (i), de acuerdo con la invención se efectúa una absorción al menos parcial de la mezcla de gases G-0 en una mezcla de solventes LM-I, en cuyo caso se obtiene una composición Z-A y una corriente de gas de combustión empobrecida de gases absorbidos.
- 45 En el contexto de la presente invención por una corriente de gas de combustión empobrecida se entiende una corriente de gas que no contiene gases absorbidos durante la absorción en la mezcla de solventes LM-I o LM-II.
- La composición Z-A comprende la mezcla de solventes LM-I y los gases allí absorbidos.
- 50 Si como mezcla de solventes LM-I se emplea agua, la composición Z-A contiene, por ejemplo, 90,0 a 99,9999 % en peso de agua, principalmente 95,0 a 99,999 % en peso, preferible 98,0 a 99,99 % en peso de agua; por ejemplo 0,01 a 0,25 % en peso de óxido nitroso, principalmente 0,05 a 0,2 % en peso, preferible 0,1 a 0,15 % en peso de óxido nitroso; por ejemplo 0,0001 a 0,1 % en peso de dióxido de carbono, principalmente 0,001 a 0,05 % en peso de

5 dióxido de carbono; por ejemplo 0,0001 a 0,1 % en peso de nitrógeno, principalmente 0,001 a 0,05 % en peso de nitrógeno; por ejemplo 0,05 a 1,5 % en peso de nitrito de sodio, principalmente 0,1 a 1,0 % en peso, preferible 0,25 a 0,75 % en peso de nitrito de sodio; por ejemplo, 0,05 a 1,5 % en peso de nitrato de sodio, principalmente 0,1 a 1,0 % en peso, preferible 0,25 a 0,75 % en peso de nitrato de sodio; por ejemplo 0,0001 a 0,1 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio, principalmente 0,001 a 0,05 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio; así como trazas de oxígeno y argón. En tal caso, la suma de los componentes de la composición Z-A da como resultado 100 % en peso.

10 De acuerdo con la invención, la corriente de gas de combustión empobrecida contiene, por ejemplo, 0,1 a 2,0 % en volumen de argón, principalmente 0,25 a 1,5 % en volumen, preferible 0,5 a 1,0 % en volumen de argón; por ejemplo 1,0 a 10 % en volumen de oxígeno, principalmente 2,5 a 7,5 % en volumen, preferible 4,0 a 6,0 % en volumen de oxígeno; por ejemplo 1,0 a 10 % en volumen de monóxido de nitrógeno, principalmente 2,5 a 7,5 % en volumen, preferible 4,0 a 6,0 % en volumen de óxido nitroso; por ejemplo 70 a 99,9 % en volumen de nitrógeno, principalmente 75 a 95 % en volumen, preferible 80 a 90 % en volumen de nitrógeno; por ejemplo 0,01 a 0,5 % en volumen de monóxido de carbono, principalmente 0,05 a 0,25 % en volumen, preferible 0,08 a 0,1 % en volumen de monóxido de carbono; por ejemplo 0,1 a 1,5 % en volumen de dióxido de carbono, principalmente 0,25 a 1,0 % en volumen, preferible 0,5 a 0,75 % en volumen de dióxido de carbono; por ejemplo 0,1 a 1,5 % en volumen de agua, principalmente 0,25 a 1,0 % en volumen, preferible 0,5 a 0,75 % en volumen de agua. En tal caso la suma de los componentes de la corriente de gas de combustión da como resultado 100 % en volumen.

20 Preferentemente, el paso (i) del método de acuerdo con la invención se realiza de manera continua. Esto significa, en el contexto de la presente invención, que la mezcla de solventes LM-I y la mezcla de gases G-0 se ponen en contacto continuamente, en cuyo caso se forman continuamente la composición Z-A y la corriente de gas de combustión empobrecida.

De acuerdo con la invención, durante la absorción según el paso (i) preferentemente se absorben óxido nitroso y dióxido de carbono. De acuerdo con la invención, también pueden absorberse, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y argón. También se absorben óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub> según el paso (i).

25 El método de acuerdo con la invención comprende además, según una forma preferida de realización, un paso (ii) en el que se desorbe una mezcla de gases G-1 de la composición Z-A para obtenerse una mezcla de solventes LM-I'.

En tal caso, según el paso (ii) preferentemente se desorben óxido nitroso y dióxido de carbono de la composición Z-A.

30 La mezcla de solventes LM-I' contiene, además de la mezcla de solventes LM-I empleada, gases aún no desorbidos y productos de conversión.

35 Por ejemplo, para el caso en que en el método de acuerdo con la invención se emplean como mezcla de solventes LM-I con un valor de pH ajustado determinado y el valor de pH se ajusta adicionando un álcali, principalmente hidróxido de sodio, la mezcla de solventes LM-I' de acuerdo con la invención contiene, por ejemplo, 90,0 a 99,9999 % en peso de agua, principalmente 95,0 a 99,999 % en peso, preferible 98,0 a 99,99 % en peso de agua; por ejemplo 0,001 a 0,1 % en peso de óxido nitroso, por ejemplo 0,05 a 1,5 % en peso de nitrito de sodio, principalmente 0,1 a 1,0 % en peso, preferible 0,25 a 0,75 % en peso de nitrito de sodio; por ejemplo, 0,05 a 1,5 % en peso de nitrato de sodio, principalmente 0,1 a 1,0 % en peso, preferible 0,25 a 0,75 % en peso de nitrato de sodio; por ejemplo 0,0001 a 0,1 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio, principalmente 0,001 a 0,05 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio. La mezcla de solventes LM-I' también puede contener, además, otros compuestos. En tal caso, la suma de los componentes de la mezcla de solventes LM-I' da como resultado 100 % en peso.

40 En el contexto de la presente invención, la mezcla de gases G-1 tiene, por ejemplo, un contenido de N<sub>2</sub>O de 40 a 80 % en volumen, preferentemente de 45 a 75 % en volumen, principalmente de 50 a 65 % en volumen, particularmente preferible por ejemplo 51 % en volumen, 52 % en volumen, 53 % en volumen 54 % en volumen, 55 % en volumen, 56 % en volumen, 57 % en volumen, 58 % en volumen, 59 % en volumen, 60 % en volumen, 61 % en volumen, 62 % en volumen, 63 % en volumen, 64 % en volumen o 65 % en volumen.

45 La mezcla de gases G-1 tiene, por ejemplo, un contenido de CO<sub>2</sub> de 5 a 15 % en volumen, preferentemente de 6 a 12 % en volumen, particularmente preferible por ejemplo 7 % en volumen, 9 % en volumen, 10 % en volumen o 11 % en volumen. Al mismo tiempo, la mezcla de gases G-1 tiene, por ejemplo, un contenido de O<sub>2</sub> de 1,0 a 4,0 % en volumen, preferentemente de 1,5 a 3,5 % en volumen, particularmente preferible 2,5 a 3,1 % en volumen, por ejemplo 2,6 % en volumen, 2,7 % en volumen, 2,8 % en volumen, 2,9 % en volumen o 3,0 % en volumen. Además, la mezcla de gases G-1 también puede contener 20 a 40 % en volumen de N<sub>2</sub>, preferentemente 20 a 35 % en volumen, así como otros componentes, por ejemplo óxidos de nitrógeno. NO<sub>x</sub> puede estar contenido en este caso, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 0,1 % en volumen, preferentemente 0,0001 a 0,01 % en volumen, particularmente preferible 0,0002 a 0,05 % en volumen. En tal caso la suma de los componentes de la mezcla de

gases G-1 da como resultado 100 % en volumen. La mezcla de gases G-1 también puede contener además 0 a 10 % en volumen de agua, principalmente 2 a 8 % en volumen, preferible 4 a 6 % en volumen de agua.

De acuerdo con la invención, el paso (A) puede comprender otros pasos, principalmente otra absorción y desorción en un solvente adecuado según los pasos (iii) y (iv). Según los pasos (iii) y (iv) se efectúa una absorción de la mezcla de gases G-1 en una mezcla de solventes LM-II adecuada y a continuación una desorción de la mezcla de gases G-2.

En la absorción según el paso (iii) de acuerdo con la invención se efectúa una absorción en una mezcla de solventes LM-II en cuyo caso se obtiene una composición Z-B y una corriente de gas de combustión empobrecida de gases absorbidos.

La composición Z-B comprende la mezcla de solventes LM-II y los gases allí absorbidos.

Si como mezcla de solventes LM-II se emplea agua, la composición Z-B contiene, por ejemplo, 90,0 a 99,9999 % en peso de agua, principalmente 95,0 a 99,999 % en peso, preferible 98,0 a 99,99 % en peso de agua; por ejemplo 0,01 a 2,5 % en peso de óxido nitroso, principalmente 0,1 a 1,5 % en peso, preferible 0,5 a 1,0 % en peso de óxido nitroso; por ejemplo 0,001 a 0,5 % en peso de dióxido de carbono, principalmente 0,01 a 0,25 % en peso de dióxido de carbono; por ejemplo 0,0001 a 0,1 % en peso de nitrógeno, principalmente 0,001 a 0,05 % en peso de nitrógeno; así como trazas de oxígeno y argón. En tal caso, la suma de los componentes de la composición Z-B da como resultado 100 % en peso.

El paso (iii) del método de la invención se realiza preferentemente de manera continua. En el contexto de la presente invención esto significa que la mezcla de solventes LM-II y la mezcla de gases G-1 se ponen en contacto continuamente, en cuyo caso se forman continuamente la composición Z-B y la corriente de gas empobrecida.

Preferentemente, los pasos (i) y (iii) del método de acuerdo con la invención se realizan de manera continua.

De acuerdo con la invención, en la absorción según el paso (iii) preferentemente se absorben óxido nitroso y dióxido de carbono. Incluso los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  que quedan en la mezcla de gases G-1 se absorben preferentemente según el paso (iii).

De la corriente de gas que ingresa, en el paso (iii) de acuerdo con la invención se absorben preferentemente 60 a 80 %.

El método de acuerdo con la invención, según una forma de realización preferida, comprende además preferentemente un paso (iv) en el que se desorbe una mezcla de gases G-2 de la composición Z-B y se obtiene una mezcla de solventes LM-II'.

En tal caso según el paso (iv) preferentemente se desorben óxido nitroso y dióxido de carbono de la composición Z-B.

La mezcla de solventes LM-II' contiene, además de la mezcla de solventes LM-II empleada, gases aún no desorbidos y productos de conversión.

La mezcla de gases obtenida G-2 contiene al menos 50 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , particularmente preferible al menos 60 % de  $\text{N}_2\text{O}$  y muy particularmente preferible al menos 75 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ . Usualmente la mezcla de gases G-2 contiene hasta 99 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , principalmente hasta 97 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , por ejemplo hasta 96 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , hasta 95 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , hasta 94 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , hasta 93 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , hasta 92 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , hasta 91 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ , hasta 90 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$  o incluso hasta 85 % en volumen de  $\text{N}_2\text{O}$ .

En el contexto de la presente invención la mezcla de gases G-2 tiene, por ejemplo, un contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  de 60 a 95 % en volumen, preferentemente de 70 a 90 % en volumen, principalmente de 75 a 85 % en volumen, particularmente preferible por ejemplo 76 % en volumen, 77 % en volumen, 78 % en volumen, 79 % en volumen, 80 % en volumen, 81 % en volumen, 82 % en volumen, 83 % en volumen, 84 % en volumen o 85 % en volumen.

La mezcla de gases G-2 tiene, por ejemplo, un contenido de  $\text{CO}_2$  de 1 a 20 % en volumen, preferentemente de 5 a 15 % en volumen, particularmente preferible por ejemplo 6 % en volumen, 7 % en volumen, 8 % en volumen, 9 % en volumen, 10 % en volumen, 11 % en volumen, 12 % en volumen, 13 % en volumen o 14 % en volumen. Simultáneamente la mezcla de gases G-2 tiene por ejemplo un contenido de  $\text{O}_2$  de 0,01 a 5,0 % en volumen, preferentemente de 0,1 a 2,5 % en volumen, particularmente preferible por ejemplo 0,2 a 1,0 % en volumen. Además, la mezcla de gases G-2 puede contener, además, 0,1 a 10 % en volumen de  $\text{N}_2$ , preferentemente 0,5 a 5 % en volumen, así como otros componentes, por ejemplo óxidos de nitrógeno o residuos de solvente.

5 Simultáneamente, la mezcla de gases G-2 contiene menos de 1 % en volumen de O<sub>2</sub>, principalmente menos de 0,5 % en volumen de O<sub>2</sub>, menos de 0,5 % en volumen de NO<sub>x</sub>. NO<sub>x</sub> puede estar contenido en tal caso, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 0,1 % en volumen, preferentemente 0,0001 a 0,01 % en volumen, particularmente preferible 0,0002 a 0,02 % en volumen. En tal caso la suma de los componentes de la mezcla de gases G-2 da como resultado 100 % en volumen.

Si el paso (A) no contiene más pasos después del paso (iv), la composición de la mezcla de gases G-I corresponde a la composición de la mezcla de gases G-2.

10 La absorción según el paso (i) o (iii) según el paso (A) del método de acuerdo con la invención puede efectuarse fundamentalmente según todos los métodos conocidos por el experto en la materia. Principalmente, la absorción en la mezcla de solventes puede llevarse a cabo incrementando la presión del gas reactante o disminuyendo la temperatura de la mezcla de solventes o mediante una combinación de las medidas mencionadas.

15 Preferentemente, en el paso (i) o (iii) del método de acuerdo con la invención primero se comprime la mezcla de gases, por ejemplo a una presión de 10 a 35 bar, preferible de 13 a 30 bar, preferentemente de 14 a 25 bar. A continuación, la mezcla de gases comprimida se pone en contacto a esta presión con la mezcla de solventes LM-I según el paso (i) o con la mezcla de solventes LM-II según el paso (iii).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método tal como se describió previamente para purificar una mezcla de gases G-0 que contiene óxido nitroso, en cuyo caso la presión durante la absorción se encuentra según el paso (i) o (iii) o (i) y (iii) en un rango de 10 a 35 bar.

20 La absorción según el paso (i) y el paso (iii) se efectúa de acuerdo con la invención en equipos (absorbedores), en los que se genera una interfase de fases gas-líquido, a través de la cual se hace posible una transferencia de materia y de calor entre las fases, y la cual se provee con dispositivos internos o externos para suministrar o disipar calor.

Las fases dentro del absorbedor pueden conducirse en co-corriente, en contra-corriente o en una combinación de las mencionadas.

25 La absorción puede realizarse de acuerdo con la invención en una o más etapas, preferentemente en una etapa. En la absorción, el absorbedor usado es preferiblemente un dispositivo con varios platos teóricos, principalmente 2 a 8 platos teóricos, particularmente preferible 3 a 6.

30 Formas de realización posibles del absorbedor son respectivas columnas con bandejas, por ejemplo bandejas de campana de borboteo o bandejas de tamices, columnas con dispositivos internos, como por ejemplo paquetes, columnas con dispositivos internos no estructurados como, por ejemplo, cuerpos de carga, o aparatos en los que la fase líquida se presenta dispersa, por ejemplo mediante aspersion en boquillas o una combinación de los mencionados.

35 La desorción de la mezcla de gases G-1 o G-2 de la composición Z-A o la composición Z-B según el paso (ii) o (iv) del proceso de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo mediante disminución de presión sobre la mezcla de solventes, incremento de la temperatura de la mezcla de solventes o mediante arrastre (*stripping*) con vapor de solvente o una combinación de los mencionados.

40 Los requisitos a los equipos (desorbedores) para la desorción de la mezcla de gases G-1 o G-2 de la composición Z-A o la composición Z-B, así como la conducción de las fases, son análogos a aquellos del absorbedor, es decir son equipos adecuados en los que se genera una interfase de fase gas-líquido a través de la cual se hace posible una transferencia de materia y calor entre las fases, y la cual está provista en caso de necesidad con dispositivos internos o externos para proporcionar o disipar calor.

La desorción puede realizarse de acuerdo con la invención en una o varias etapas.

Formas posibles de realización del desorbedor son un sencillo contenedor (de despresurización) y columnas.

45 Una forma preferida de realización de la presente invención, en la que la absorción, es decir la puesta en contacto con la mezcla de solvente, y la desorción se combinan en un aparato, es por ejemplo la columna de pared divisora. En esta columna, la puesta en contacto y la absorción asociada y la desorción se conducen en contra-corriente en varias etapas variando la temperatura, combinado con destilación por arrastre con vapor de solvente. En tal caso, tanto de acuerdo con (i) y (ii) como también según (iii) y (iv) puede efectuarse una unión de los aparatos para absorción y la desorción, principalmente en una columna de pared divisora.



En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere por lo tanto a un método tal como se describe, en cuyo caso los pasos (i) y (ii) o los pasos (iii) y (iv) o los pasos (i) y (ii) y los pasos (iii) y (iv) se realizan en una columna de pared divisora.

5 En el sentido de una forma particularmente preferida de la invención, según el paso (i) primero la mezcla G-0 que contiene  $N_2O$ , bajo presión elevada  $p_{Abso}$  en una columna de absorción operada en contra-corriente, con relleno de cuerpos de carga, se pone en contacto con la mezcla de solventes LM-I, en cuyo caso puede tener lugar una absorción, y se obtiene una composición Z-A. Según el paso (ii), la composición Z-A, según esta forma de realización, se transfiere a un contenedor en el que la composición Z-A se despresuriza a una presión más baja  $p_{Deso} < p_{Abso}$ . El proceso es operado preferentemente casi isotérmicamente con una diferencia de temperatura entre la  
10 temperatura de absorción y de desorción de máximo 20 K, preferentemente de máximo 15 K, principalmente de máximo 10 K. La presión de absorción es aquí de 1 a 100 bar, preferible 5 a 65 bar, principalmente 10 a 40 bar, preferible 10 a 35 bar, particularmente preferible 13 a 30 bar, más preferible aproximadamente 14 a 25 bar y la presión de desorción es de 0,1 a 2 bar absolutos, preferentemente de 0,5 a 1,5 bar absolutos, particularmente preferible de 1,0 a 1,2 bar absolutos.

15 Preferentemente, también según el paso (iii), primero se pone en contacto la mezcla de gases G-1 bajo presión aumentada  $p_{Abso}$  en una columna de absorción operada en contra-corriente, con relleno de cuerpos de carga, con una mezcla de solventes LM-II, en cuyo caso se obtiene la composición Z-B. Según el paso (iv), la composición Z-B se transfiere a un contenedor en el que la composición Z-B se despresuriza a una presión más baja  $p_{Deso} < p_{Abso}$ . El proceso también se opera preferentemente casi isotérmicamente con una diferencia de temperatura entre la  
20 temperatura de absorción y la de desorción de máximo 20 K, preferentemente de máximo 15 K, principalmente de máximo 10 K. La presión de absorción es aquí de 1 a 100 bar, preferible 5 a 65 bar, principalmente 10 a 40 bar, preferible 10 a 35 bar, particularmente preferible 13 a 30 bar, más preferible cerca de 14 a 25 bar y la presión de desorción era 0,1 a 2 era absoluto, preferentemente 0,5 a 1,5 bar absolutos, particularmente preferible 1,0 a 1,2 bar absolutos.

25 Además de los pasos (i), (ii), (iii) y (iv), el paso (A) del método de acuerdo con la invención también puede comprender más pasos. De esta manera el método también puede comprender, por ejemplo, un tratamiento más de la mezcla de gases G-1 entre los pasos (ii) y (iii). Tratamientos de este tipo comprenden, por ejemplo, una modificación de la temperatura o una modificación de la presión o una modificación de la presión o una modificación de la temperatura y de la presión.

30 En tal caso, por ejemplo, la composición de una mezcla de gases puede modificarse, por ejemplo mediante condensación de uno de los componentes. Estos componentes pueden ser, por ejemplo, agua o algún otro compuesto contenido en la mezcla de solventes LM-I, preferentemente es un solvente que se emplea en el contexto del método de acuerdo con la invención en la mezcla de solventes LM-I para el paso (i).

35 De acuerdo con la invención es posible que de la mezcla de gases G-1 o G-2 se separen otros componentes. De esta manera es posible que de la mezcla de gases G-2 se separen trazas de agua mediante compresión y enfriamiento subsiguiente que pueden estar contenidos en la mezcla de gases G-2 después de la desorción según el paso (iv).

40 En tal caso, la mezcla de gases G-2 se comprime ventajosamente a una presión de 1 a 35 bar, preferiblemente 2 a 30 bar, más preferible 3 a 27 bar. Un enfriamiento se efectúa preferentemente a continuación, preferiblemente a 1 a 25 °C, particularmente preferible 3 a 20 °C, principalmente 4 a 15°C, más preferible 8 a 12°C.

Según una forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención también es posible que las mezclas de gases o las mezclas de solventes se reintroduzcan al proceso de acuerdo con la invención con el fin de disminuir las pérdidas de rendimiento.

45 De acuerdo con la invención es posible, por ejemplo, que la mezcla de gases S-2 se reintroduzca a una etapa del método. Según una forma de realización de este tipo, al proceso pueden reintroducirse trazas de óxido nítrico que están contenidas en la mezcla de gases S-2 con el fin de evitar pérdidas de rendimiento.

Por lo tanto, según otra forma de realización la presente invención también se refiere a un método, tal como se ha descrito previamente, para la purificación de una mezcla de gases que contiene óxido nítrico, en cuyo caso la mezcla de gases S-2 se reintroduce en el paso (A).

50 Tal como se ha descrito previamente, la mezcla de gases S-2 se reintroduce preferentemente al paso (A) del proceso de acuerdo con la invención. En tal caso, en el contexto de la presente invención la mezcla de gases S-2 se mezcla con otra mezcla de gases. Aquí la mezcla de gases S-2 se introduce preferentemente al paso (A) de tal modo que es posible recuperar el óxido nítrico contenido opcionalmente en la mezcla de gases S-2. Por lo tanto, en el contexto de la presente invención es preferible que la mezcla de gases S-2 se mezcle con una mezcla de gases

que se conduce a una absorción, principalmente con la mezcla de gases G-0 o la mezcla de gases G-1. De esta manera es preferible en el contexto de la presente invención reintroducir la mezcla de gases S-2 al paso (i) o al paso (iii) del paso (A).

5 Por lo tanto, según otra forma de realización la presente invención también se refiere a un método, tal como se describió previamente, para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, en cuyo caso la mezcla de gases S-2 se reintroduce al paso (i) o al paso (iii) del paso (A).

10 Preferentemente, la presión en los pasos individuales del proceso de acuerdo con la invención se selecciona en tal caso de tal modo que no se requiera bomba o compresor con el fin de reintroducir la mezcla de gases S-2 al paso (A). Por consiguiente, es preferible que el paso (II) se realice a una presión que sea, por ejemplo, 0,2 hasta 5 bar más alta que la presión en el paso (i) o en el paso (iii).

Según el método de acuerdo con la invención, la fracción de oxígeno en la composición obtenida puede reducirse ostensiblemente. Principalmente, según la forma preferida de realización que comprende la reintroducción de la mezcla de gases S-2, esto es posible de acuerdo con la invención sin disminuir el rendimiento de óxido nitroso.

15 La composición líquida Z-2 que contiene óxido nitroso, obtenida según el método de acuerdo con la invención, puede emplearse fundamentalmente para todas las aplicaciones en las que usualmente se emplean corrientes de óxido nitroso puro o corrientes de óxido nitroso puro mezclado con gas inerte. La composición Z-2 es adecuada principalmente, por ejemplo, para la oxidación de metanol en formaldehído, como se describe por ejemplo en la EP-A 0 624 565 o DE-A 196 05 211.

20 Mediante el método de acuerdo con la invención se obtienen composiciones líquidas que contienen óxido nitroso, las cuales contienen una fracción particularmente baja de componentes secundarios obstaculizantes. Esto es principalmente ventajoso para el uso como agente de oxidación, ya que mediante la fracción baja de componentes secundarios obstaculizantes apenas se presentan reacciones secundarias y, de esta manera, pueden obtenerse productos particularmente puros durante una oxidación. La composición líquida Z-2, después de la purificación de acuerdo con la invención, además de óxido nitroso también contiene preferentemente dióxido de carbono en cantidades adecuadas.

La composición líquida Z-2 purificada de acuerdo con la invención contiene preferentemente 50 a 99,0 % en volumen de óxido nitroso, 1 a 20 % en volumen de dióxido de carbono y 0 a 25 % en volumen de otros gases. Los % en volumen indicados se refieren respectivamente a toda la composición Z-2. La suma de los componentes individuales de la composición Z-2 da como resultado en tal caso 100 % en volumen.

30 La composición Z-2, purificada de acuerdo con la invención, contiene preferentemente 60 a 95 % en volumen de óxido nitroso, principalmente 70 a 90 % en volumen, particularmente preferible 75 a 89 % en volumen de óxido nitroso.

35 La composición Z-2 purificada de acuerdo con la invención contiene además 1 a 20 % en volumen de dióxido de carbono. La composición Z-2 contiene preferentemente 5 a 15 % en volumen de dióxido de carbono, principalmente 6 a 14 % en volumen de dióxido de carbono.

La composición Z-2 contiene preferentemente 0 a 25 % en volumen de otros gases, preferible 0 a 5 % en volumen. La composición Z-2 purificada de acuerdo con la invención puede contener uno o varios gases más, en cuyo caso la cantidad indicada está referida a la suma de los gases contenidos. La composición Z-2 puede contener, por ejemplo, trazas de oxígeno, nitrógeno y agua.

40 Se ha encontrado que en presencia de CO<sub>2</sub> como gas inerte en las mezclas de gases licuadas que contienen N<sub>2</sub>O se requieren cantidades ostensiblemente más bajas del gas inerte, es decir de dióxido de carbono, en comparación con otros gases inertes, para garantizar una operación segura, por ejemplo para impedir una auto-descomposición del óxido nitroso.

45 Olefinas adecuadas son, por ejemplo, olefinas de cadena abierta o cíclicas con uno o varios enlaces dobles. Más preferibles son las olefinas cíclicas con uno o varios enlaces dobles, por ejemplo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodoceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,4-ciclohexadieno, 1,6-ciclododecadieno, 1,6,11-ciclopentadecatrieno, 1,5,9,13-ciclohexadecatetraeno o 1,5,9-ciclododecatrieno.

50 La composición Z-2 líquida que contiene N<sub>2</sub>O, enriquecida y purificada, es adecuada de manera muy particular para la oxidación de olefinas en cetonas. Para este propósito puede hacerse reaccionar preferentemente la composición líquida Z-2 directamente con la olefina.

Para aplicaciones de este tipo es ventajoso si la fracción de gases inertes en la composición líquida Z-2 es tan baja como sea posible ya que de otra manera el volumen del reactor se aumenta de manera innecesaria.

Para el uso como agente de oxidación, principalmente para olefinas, la oxidación puede efectuarse en general de acuerdo con todos los regímenes de proceso en los que tiene lugar la oxidación, principalmente de la olefina. Principalmente son posibles tanto regímenes de proceso y procedimientos continuos de la invención como también reacción en lotes o tandas (*batch*). Las condiciones de reacción para la oxidación se seleccionan de tal manera que tenga lugar una reacción. La presión y la temperatura se seleccionan de manera correspondiente.

La presión se encuentra preferentemente en un rango a 500 bar, por ejemplo 1 a 320 bar, preferible 10 a 300 bar, principalmente 90 a 280 bar. La temperatura se encuentra preferentemente en un rango de 180 a 320°C, por ejemplo 200 a 300°C, principalmente 240 a 290°C.

En tal caso, la oxidación puede realizarse en presencia de un solvente adecuado. Sin embargo, también es posible realizar la oxidación sin la adición de un solvente.

La oxidación se conduce preferentemente mediante la selección adecuada de la presión y de la temperatura de tal manera que no se presenta fase de gas en la zona de reacción.

A continuación se explica la invención por medio de ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1:

En una columna de ensayo bien aislada, con 30 mm de diámetro interno, la cual se había equipado con un relleno de cuerpos de carga de cerca de 500 mm, el cual se compone de anillos de Raschig con un diámetro de 0,5 pulgadas, se alimentaron 10 kg/h de óxido nitroso líquido, frío a -13°C, a una temperatura de -13°C y una presión de 26 bar a la cabeza de la columna, en el que se encontraban disueltos 1320 ppm en peso de oxígeno. La columna se operaba en modo de escurrimiento, es decir el líquido que llega al fondo de la columna se descargó bajo control de nivel y el nivel de líquido estaba bajo el lecho del relleno de cuerpos de carga. Por debajo del relleno de cuerpos de carga se condujo nitrógeno gaseoso con el fin de retirar mediante arrastre el oxígeno disuelto en el óxido nitroso líquido en contracorriente. El gas de arrastre cargado con O<sub>2</sub> se retiró en la cabeza de la columna bajo control de presión.

Aquí la cantidad de nitrógeno ha variado y para cada ajuste se ha medido la cantidad total del óxido nitroso líquido que sale en el fondo de la columna. De esto se ha retirado también respectivamente una muestra para determinar el contenido de oxígeno.

En tal caso se lograron los siguientes resultados:

Ejemplo	Alimentación de hidrógeno l/h	Producto del fondo kg/h	O <sub>2</sub> disuelto en el producto del fondo ppm en peso	Consumo específico de N <sub>2</sub> empleado / O <sub>2</sub> retirado mol/mol
1	2	9,40	550	5,2
2	4	9,11	256	10,5
3	6	8,87	102	15,7
4	8	8,83	73	20,9
5	10	8,87	68	26,1

Los ejemplos muestran que incluso con pequeñas cantidades de gas de arrastre fue posible disminuir considerablemente el contenido de O<sub>2</sub> en el óxido nitroso líquido.

Las pérdidas de óxido nitroso con el gas de arrastre son bajas y pueden disminuirse aún más mediante la reintroducción del gas de arrastre a una etapa de proceso más temprana.

#### Ejemplo 2: Proceso para aislar y purificar N<sub>2</sub>O

Como fuente para el N<sub>2</sub>O se usa el gas de combustión de una planta de ácido nítrico, la cual a su vez es operada parcialmente con el gas de combustión de una planta de ácido adípico y parcialmente con NO puro. De este gas de combustible se comprimen primero 26,2 t/h a 25 bar y se enfría a 35°C. El agua que se va condensando en tal caso, que contiene todavía cantidades pequeñas de ácido nítrico, se separa y se desecha.

## ES 2 384 751 T3

- 5 La corriente de gas comprimido que queda (26,1 t/h) contiene 86,4 % en volumen de  $N_2$ , 8,1 % en volumen de  $N_2O$ , 3,1 % en volumen de  $O_2$  y 1,1 % en volumen de  $CO_2$  como componentes principales. Esta corriente se alimenta en el fondo de una columna de absorción con 22,7 m de altura y 5,5 m de diámetro y que está llena con anillos Pall. En contra-corriente a ésta, se alimentan desde arriba 2290 t/h de agua con una temperatura de 35°C. El gas no absorbido se despresuriza mediante una turbina de descompresión de vuelta a la línea de gas de combustión de la planta de ácido nítrico.
- 10 El agente de absorción cargado se despresuriza mediante una turbina de descompresión en la primera torre de desorbedor se despresuriza a 1,1 bar. La torre de desorbedor tiene un diámetro de 3,6 m y una altura de 11,1 m y se carga con anillos Pall. El agua se impulsa de vuelta a la torre de absorbedor. En este ciclo, el valor de pH se mantiene adicionando hidróxido de sodio de 25 % entre 6 y 7 (medido en línea con electrodos de vidrio calibrados). En promedio se consumen cerca de 44 kg/h de hidróxido de sodio.
- A fin de impedir la acumulación de sales (nitrito de sodio, nitrato de sodio e hidrogenocarbonato de sodio), del circuito de agua se purgan 2 t/h y se reemplaza por agua desmineralizada fresca. Con un intercambiador de calor, en el circuito de agua se regula la temperatura de agua.
- 15 El gas obtenido en la cabeza de la primera torre desorbedora (2,45 t/h) contiene 59,5 % en volumen de  $N_2O$ , 24,2 % en volumen de  $N_2$ , 7,5 % en volumen de  $CO_2$ , 5,2 % en volumen de  $H_2O$  y 3,0 % en volumen de  $O_2$  como componentes principales. Este gas se comprime a su vez a 25 bar y se enfría a 35°C. El agua que se condensa se separa y se desecha. La corriente de gas comprimido se introduce luego, junto con las corrientes de gas recicladas de la condensación parcial y del arrastre en el fondo, a un segundo absorbedor. Este absorbedor tiene un diámetro de 1,9 m y una altura de 14,3 m y se carga con anillos Pall. En contra-corriente a esta se introduce al absorbedor agua (274 t/a con una temperatura de 35°C) en calidad de agente de absorción.
- 20 El gas no absorbido se despresuriza y junto con el gas de combustión del primer absorbedor se despresuriza en la línea de gas de combustión de ácido nítrico.
- 25 El agente de absorción cargado se despresuriza luego en la segunda torre desorbedora a 1,1 bar. El agua se lleva de vuelta a la torre absorbedora. Con el fin de evitar una disminución del valor de pH, del circuito de agua se purgan 225 kg/h y se reemplazan por agua desmineralizada fresca. Con un intercambiador de calor en el circuito de agua se controla la temperatura de agua.
- 30 El gas obtenido en la cabeza de la segunda torre desorbedora (12,9 t/h) contiene 81,7 % en volumen de  $N_2O$ , 10,7 % en volumen de  $CO_2$ , 5,3 % en volumen de  $H_2O$ , 1,7 % en volumen de  $N_2$ , y 0,45 % en volumen de  $O_2$  como componentes principales. Este gas se comprime a 26 bar y se enfría a 13°C. El agua que se condensa en tal caso se separa y se desecha.
- 35 La corriente de gas comprimida (2,8 t/h) se conduce luego por un intercambiador de calor de haz de tubos parado erguido el cual se refrigera por el lado de la camisa con una mezcla fría de agua/glicol, donde se enfría a -12°C. En tal caso se condensa una corriente (2060 kg/h), que contiene 87,9 % en volumen de  $N_2O$ , 11,4 % en volumen de  $CO_2$ , 0,3 % en volumen de  $H_2O$ , 0,3 % en volumen de  $N_2$ , y 0,14 % en volumen de  $O_2$  como componentes principales.
- 40 Con el fin de descongelar los tubos del intercambiador de calor, se emplean dos intercambiadores de calor paralelos que son operados en modo A/B. Con el fin de acelerar la operación de descongelamiento, los intercambiadores de calor están provistos con una calefacción eléctrica. La fracción no condensada (790 kg/h) contiene 81,5 % en volumen de  $N_2O$ , 11,2 % en volumen de  $CO_2$ , 5,6 % en volumen de  $N_2$  y 1,3 % en volumen de  $O_2$  como componentes principales y se reintroduce a la entrada del segundo absorbedor tal como ya se mencionó arriba.
- 45 La corriente condensada se divide por arrastre (*stripping*) con nitrógeno (4 kg/h, corresponde a 19 mol  $N_2$ /mol de  $O_2$  en alimentación (*feed*) de  $N_2O$ ) en contracorriente, en una columna de desprendimiento por arrastre que se opera en modo de escurrimiento a 26 bar. La columna de desprendimiento por arrastre tiene un diámetro de 0,35 m y una altura de 4,15 m y está provista con un paquete estructurado compuesto de metal (longitud de empaque: 3 m) con una superficie específica de  $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . El gas de arrastre en la cabeza de la columna (260 kg/h) contiene 78,4 % en volumen de  $N_2O$ , 10,8 % en volumen de  $CO_2$ , 9,6 % en volumen de  $N_2$ , y 1,0 % en volumen de  $O_2$  como componentes principales y tal como ya se mencionó arriba se reintroduce a la entrada del segundo absorbedor.
- 50 El producto líquido en el fondo de la columna de desprendimiento por arrastre (1835 kg/h) contiene 86,7 % en volumen de  $N_2O$ , 11,1 % en volumen de  $CO_2$  y 1,9 % en volumen de  $N_2$  como componentes principales y solo aún 100 ppm en volumen de  $O_2$ .
- Usando la columna de desprendimiento por arrastre, puede disminuirse el contenido de  $O_2$  en el  $N_2O$  líquido en un factor 14. La proporción molar de  $N_2O$  a  $O_2$  se incrementa en tal caso de 630 a casi 7300 mol/mol. Mediante la

reintroducción del gas de arrastre a la segunda columna de absorción, el rendimiento de aislamiento queda, no obstante, alto. El rendimiento de aislamiento para  $N_2O$  (respecto del gas comprimido después de la desorción) es de 96,2 %.

5 El  $N_2O$  concentrado y purificado puede usarse, por ejemplo, para la oxidación de olefinas, por ejemplo de 1,5,9-ciclododecadieno.

**Ejemplo 3 (no es de la invención): influencia de  $O_2$  sobre la descomposición de 1,5,9-ciclododecatrieno**

10 Con el fin de investigar la influencia de  $O_2$  en la descomposición de 1,5,9-ciclododecatrieno, se cargaron 500 g de 1,5,9-ciclododecatrieno industrial en un matraz de vidrio de 1000 ml que estaba provisto con un agitador magnético, un tubo de introducción de vidrio y un condensador de reflujo. El matraz se calentó entonces en un baño a 180°C, y se introdujeron 2 NI/h de ácido sintético por el tubo de introducción con un medidor de flujo de masa Brooks.

15 La cantidad de gas de combustión y su composición se determinaron a la salida. Además, del líquido se tomaron muestras a intervalos regulares y se sintetizaron por cromatografía de gases. Del análisis de gas de combustión se calcula un consumo de  $O_2$  de 11 mmol/h. El contenido de 1,5,9-ciclododecatrieno en la solución disminuye en 2 %/h. Esto significa que se destruyen 1,1 mol de 1,5,9-ciclododecatrieno por mol de  $O_2$ . En tal caso no se forman, sin tomar en cuenta cantidades pequeñas del monoepóxido de 1,5,9-ciclododecatrieno, productos definidos sino solamente depósitos poliméricos. Un ensayo de control mostró que cuando en lugar de aire sintético se burbujea solo nitrógeno, no se observa una disminución del contenido de 1,5,9-ciclododecatrieno.

20 Este ensayo muestra que ya incluso a temperaturas que se encuentran ostensiblemente por debajo de la temperatura que es necesaria para oxidar 1,5,9-ciclododecatrieno con  $N_2O$  (cerca de 260°C), el oxígeno reacciona con 1,5,9-ciclododecatrieno. En tal caso se forman depósitos poliméricos que pueden conducir a un atascamiento del reactor. Entonces es muy importante emplear una mezcla de gases que contiene  $N_2O$  como agente de oxidación, la cual contiene  $O_2$  lo menos posible con el fin tanto de obtener una alta selectividad como de evitar depósitos en el reactor.

**Ejemplo 4 (no es de la invención): influencia de  $O_2$  en la descomposición de 4,8-ciclododecadienona**

25 Con el fin de investigar la influencia de  $O_2$  en la descomposición de 4,8-ciclododecadienona (el producto de la oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno con  $N_2O$ ), se cargaron 500 g de 4,8-ciclododecadienona (a cerca del 98 %, como mezcla de isómeros) en un matraz de vidrio de 1000 ml el cual estaba equipado con un agitador magnético, un tubo de vidrio para introducción y un condensador de reflujo. El matraz se calentó luego en un aceite de aceite a 180°C y se pasaron 2 NI/h de aire sintético a través del tubo de vidrio para introducción con un medidor de flujo másico.

35 La cantidad de gas de combustión y su composición se determinaron a la salida. Además, del líquido se tomaron muestras a intervalos regulares y se analizaron mediante cromatografía de gases. Del análisis de gas de combustión se calcula un consumo de  $O_2$  de 8 mmol/h. El contenido de 4,8-ciclododecadienona en la solución disminuye a 1,6 %/h. Esto significa que se destruyeron 1,2 mol de 4,8-ciclododecadienona por mol de  $O_2$ . En tal caso no se forman productos definidos pero tampoco depósitos poliméricos. Un ensayo de control mostró que cuando se burbujea solo nitrógeno en lugar de aire sintético, no se observa una disminución del contenido de 4,8-ciclododecadienona.

40 Este ensayo muestra que, incluso a temperaturas que se encuentran ostensiblemente por debajo de la temperatura que es necesaria para oxidar 1,5,9-ciclododecatrieno con  $N_2O$  en 4,8-ciclododecadienona (cerca de 250°C), el oxígeno reacciona con 4,8-ciclododecadienona (aunque, como se esperaba, más lentamente que con 1,5,9-ciclododecatrieno). Por lo tanto, es importante emplear una mezcla de gas que contiene  $N_2O$  como agente de oxidación, la cual contenga  $O_2$  lo menos posible con el fin de obtener una alta selectividad:

**Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención): oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno con una mezcla de gases que contiene  $N_2O$  que contiene solamente 200 ppm de  $O_2$**

45 Para la oxidación continua de 1,5,9-ciclododecatrieno con  $N_2O$  se usó un reactor tubular de doble camisa que consiste de 7 filamentos de tubo de doble camisa conectados en serie. El tubo de reacción tiene un diámetro interno de 6 mm y cada filamento de tubo tiene una longitud de 5,32 m. El volumen de reacción total es, por consiguiente, de 1,05 litros. En la doble camisa se hace circular un aceite portador de calor cuya temperatura se mantiene constante mediante un termostato a 253°C. La cantidad de circulación del aceite portador de calor se selecciona de tal manera que la diferencia de temperatura entre la entrada de aceite y la salida del aceite sea menor a 2 K. El aceite portador de calor se pasa en tal caso en co-corriente hacia los reactivos. El reactor está provisto a la salida con una válvula reguladora de presión la cual mantiene constante la presión de reacción a 100 bar.

- Los reactantes (1,5,9-ciclododecatrieno, producto comercial de la empresa Degussa, y N<sub>2</sub>O, grado médico de la empresa Linde, contiene según análisis 200 ppm de O<sub>2</sub>) se impulsan por medio de bombas de dosificación adecuadas (bombas de pistón de membrana) y se mezclan antes del reactor aún a temperatura ambiente en una mezcladora estática, antes de alcanzar el reactor. Las cantidades de alimentación se ajustaron de tal manera que la proporción molar entre 1,5,9-ciclododecatrieno y N<sub>2</sub>O a la entrada del reactor es de 6,2 mol/mol, y el tiempo de residencia (definido como la corriente de volumen de los reactantes a temperatura ambiente y 100 bar dividida por el volumen de reactor) es de 0,65 horas. La reacción se realizó hasta que el reactor estaba estacionario (cerca de 6 horas), antes de que hubiera comenzado el balance de masa. Con el fin de minimizar los errores, el tiempo de balance de masa fue siempre de 24 horas.
- Después de la válvula reguladora de presión, la descarga del reactor se despresuriza en un separador de fases enfriado (aproximadamente 20°C) y los productos (tanto el gas como también el líquido) se analizan. La conversión de 1,5,9-ciclododecatrieno fue de 13,4%. La selectividad hacia 4,8-ciclododecadienona respecto de 1,5,9-ciclododecatrieno fue de 93,4%.
- Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención): Oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno con una mezcla de gases que contiene N<sub>2</sub>O, el cual contiene 400 ppm de O<sub>2</sub> y 8,3 % en volumen de CO<sub>2</sub>**
- Se repitió el ejemplo 5 en cuyo caso como reactante se empleó una mezcla de gases de la empresa Linde, la cual contenía 8.3 % en volumen de CO<sub>2</sub> y 400 ppm de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>O.
- La conversión de 1,5,9-ciclododecatrieno fue de 13,4%. La selectividad hacia 4,8-ciclododecadienona respecto de 1,5,9-ciclododecatrieno fue de 93,8%.
- Entonces, dentro de la exactitud de medición la presencia de CO<sub>2</sub> y la cantidad ligeramente elevada no tienen aún un efecto pronunciado en la reacción.
- Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención): Oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno con una mezcla de gases que contiene N<sub>2</sub>O, que contiene 2 % en volumen de O<sub>2</sub>**
- Se repitió el ejemplo 5 en cuyo caso se empleó una mezcla de gases de la empresa Linde, que contenía 2 % en volumen de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>O.
- La reacción no pudo llevarse a cabo establemente con esta alimentación. La diferencia de presión por el reactor aumentó continuamente y después de 72 horas el ensayo tuvo que suspenderse porque el reactor se atascó. El primer serpentín se desinstaló luego y se cortó en secciones. Se mostró que entre 30 y 80 cm después de la entrada del reactor el tubo estaba casi completamente atascado con depósitos poliméricos.
- Con tales concentraciones altas de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>O no es posible una operación de la oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno.
- Ejemplo 8 (no según la invención): Oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno con una mezcla de gases que contiene N<sub>2</sub>O que contiene 1300 ppm en volumen de O<sub>2</sub>.**
- Se repitió el ejemplo 5 en cuyo caso como reactante se empleó una mezcla de gases de la empresa Linde que contenía 1300 ppm en volumen de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>O.
- La reacción pudo operarse establemente con esta alimentación por 426 h. En tal caso, la diferencia de presión permaneció constante por el reactor. Para controlar se desinstaló a su vez el primer serpentín y se cortó en secciones. En las paredes no se había depositado polímero.
- La conversión de 1,5,9-ciclododecatrieno era 14,6% más alta que en el ejemplo 5 que no es de la invención (13,4%), en cuyo caso la selectividad hacia 4,8-ciclododecadienona solo era de 91,5%, es decir casi 2 % más bajo que en el ejemplo 5 (93,4 %) que no es de la invención.
- Este ensayo muestra a su vez que tan importante es minimizar el contenido de O<sub>2</sub> en el N<sub>2</sub>O empleado.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, el cual comprende al menos los pasos:
- (I) condensación al menos parcial de una mezcla de gases G-I que contiene óxido nitroso y se obtiene una composición líquida Z-1 que contiene óxido nitroso,
- 5 (II) puesta en contacto de la composición Z-1 con una mezcla de gases S-1 y se obtiene una composición Z-2 y una mezcla de gases S-2,
- en cuyo caso la mezcla de gases S-1 se selecciona del grupo que se compone de nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, hidrógeno, Monóxido de carbono, metano, tetrafluorometano y mezclas de los mismos.
- 10 2. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso según la reivindicación 1, en cuyo caso el paso (II) se realiza continuamente.
3. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso según una de las reivindicaciones 1 o 2, en cuyo caso el paso (II) se realiza en una columna de burbuja.
4. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso según la reivindicación 3, en cuyo caso la columna de burbuja es operada en contra-corriente.
- 15 5. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso según una de las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso la mezcla de gases G-I se obtiene mediante un método que comprende los pasos:
- (A) tratar una mezcla de gases G-0 que contiene óxido nitroso y se obtiene una mezcla de gases G-A que comprende al menos los pasos
- 20 (i) absorción de la mezcla de gases G-0 en una mezcla de solventes LM-I y se obtiene una corriente de gas de combustión y una composición Z-A
- (ii) desorción de una mezcla de gases G-1 de la composición Z-A y se obtiene una mezcla de solventes LM-I'.
6. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso según la reivindicación 5, en cuyo caso el paso (A) comprende adicionalmente los pasos (iii) y (iv):
- 25 (iii) absorción de la mezcla de gases G-1 en una mezcla de solventes LM-II y se obtiene una corriente de gas de combustión y una composición Z-B
- (iv) desorción de una mezcla de gases G-2 de la composición Z-B y se obtiene una mezcla de solventes LM-II'.
7. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso según una de las reivindicaciones 5 o 6, en cuyo caso la mezcla de gases S-2 se reintroduce al paso (A).
- 30 8. Método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso según una de las reivindicaciones 5 a 7, en cuyo caso la mezcla de gases S-2 se reintroduce al paso (i) o al paso (iii) del paso (A).