

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 002**

51 Int. Cl.:

C07C 51/235 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2010 E 10744931 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2467355**

54 Título: **Método para la producción de ácido 4-pentenoico**

30 Prioridad:

21.08.2009 EP 09168353

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.09.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
SCHELPER, MICHAEL;
GUMLICH, KAI;
CHABANAS, MATHIEU;
MÜLLER, CHRISTIAN y
MEIER, ANTON**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 424 002 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

Método para la producción de ácido 4-pentenoico

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ácido 4-pentenoico que por lo menos comprende la oxidación de una mezcla (G) que contiene 4-pentenal, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno así como al uso de una mezcla (G) que contiene 4-pentenal, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno para la producción de ácido 4-pentenoico. En el contexto de la presente invención, la mezcla (G) se obtiene preferiblemente como subproducto de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona por medio de monóxido de dinitrógeno.

10 El ácido 4-pentenoico y sus ésteres encuentran aplicación como sustancias fragantes y saborizantes, principalmente en productos de la leche y queso. Además, el ácido 4-pentenoico y los 4-pentenoatos también se conocen como sustancias farmacológicamente activas que están en capacidad de inducir hipoglucemia (véase, por ejemplo, H. Sherratt, H. Osmundsen, *Biochemical Pharmacology* (1976) 25(7), 743-750).

15 Del estado de la técnica se conoce que el ácido 4-pentenoico puede producirse mediante reacción del malonato de etilo con cloruro de alilo en presencia de una base y a continuación mediante saponificación, decarboxilación y acidificación (véase J. Xie, B. Sun, S. Sha, F. Zheng, W. Dang, *Beijing Gongshang Daxue Xuebao*, Ziran Kexueban (2007), 25(1), 7-9). Sin embargo, esta síntesis tiene la desventaja que la reacción procede a partir de materias primas relativamente caras y solamente las utiliza mal (pérdida de CO₂). A un rendimiento descrito de aproximadamente 70%, se requieren aproximadamente 340 kg de reactantes, más precisamente malonato de dietilo y cloruro de alilo, para producir 100 kg de ácido 4-pentenoico.

20 Del estado de la técnica también se conoce fundamentalmente la oxidación de Aldehídos insaturados con oxígeno para producir los ácidos carboxílicos correspondientes. De esta manera, por ejemplo, se describe la oxidación de aldehídos alfa, beta-insaturados. Por ejemplo, la WO 2008/017342 describe la oxidación de citronelal en ácido citronélico con oxígeno en presencia de un catalizador soportado que contiene oro. La US 4,097,523 describe la oxidación de aldehídos alfa, beta-insaturados con oxígeno en presencia de talio en calidad de catalizador. Otros catalizadores homogéneos como, por ejemplo, manganeso, cobre, cobalto también son conocidos en la oxidación de
25 aldehídos alfa, beta-insaturados con oxígeno ("Crotonaldehyde and Crotonic acid", R. P. Schulz, J. Blumenstein, C. Kohlpaintner en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 7. Edición, online Release 2008). Sin embargo, ninguno de estos documentos del estado de la técnica proporciona alguna indicación de que estos métodos sean aplicables a la oxidación de aldehídos alfa, beta-insaturados para producir otros aldehídos insaturados.

30 Procediendo de este estado de la técnica son objeto de la presente invención proporcionar un proceso de interés económico para preparar ácido 4-pentenoico.

De manera sorprendente se encontró que el ácido 4-pentenoico puede prepararse con buenos rendimientos y alta pureza mediante la oxidación de 4-pentenal.

35 Un factor significativo en la viabilidad económica del proceso de oxidación es la disponibilidad de 4-pentenal. 4-Pentenal puede prepararse, por ejemplo, mediante isomerización de este alilo vinilo, de Claisen (véase, por ejemplo, Webb, A. J. Duke, J. A. Parsons, *J. Chem. Soc.* (1961), 4092-4095). Sin embargo, el éter de alilo vinilo no es un éter vinílico habitual en el comercio y de esta manera tampoco se encuentra fácilmente disponible en la industria.

40 De manera alternativa, 4-pentenal también puede prepararse mediante la termólisis de acetaldehído dialilo acetal, tal como se describe en la DE 25 17 447. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que el alcohol alílico tiene que reciclarse y una porción significativa del mismo se descompone en propionaldehído, lo cual hace a su vez antieconómico el proceso.

45 Del estado de la técnica se conoce además que 4-pentenal se produce como subproducto durante la producción de ciclopentanona por oxidación de ciclopenteno con monóxido de dinitrógeno (N₂O) (véase, por ejemplo, E. V. Starokon', K. S. Shubnikov, K. A. Dubkov, A. S. Kharitonov, G. I. Panov, *Kinetics and Catalysis* (2007), 48(3), 376-380). No obstante, el 4-pentenal no se obtiene como una sustancia pura sino como una mezcla con otros subproductos de la síntesis de ciclopentanona.

50 Se ha encontrado sorprendentemente que incluso el 4-pentenal contaminado puede oxidarse de manera selectiva. La presente invención ofrece, por lo tanto, la gran ventaja de que no se requiere retirar por destilación el 4-pentenal para el uso correspondiente del mismo lo cual es aún más ventajoso debido a que el punto de ebullición de 4-pentenal (98,5°C), de óxido de ciclopenteno (100,8°C) y de 3-metil-2-butanona (94,4°C) se encuentran muy cercanos entre sí y por lo tanto una purificación mediante destilación de 4-pentenal es posible solamente con un alto nivel de complejidad.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar ácido 4-pentinoico que comprende al menos el paso (a)

(a) oxidación de una mezcla (G) que comprende 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno,

en cuyo caso la oxidación de acuerdo con el paso (a) se realiza en ausencia de un catalizador.

5 Tal como se ha mencionado previamente, se encontró que de manera sorprendente incluso 4-pental contaminado de este tipo puede oxidarse selectivamente y puede prepararse ácido 4-pentinoico con altos rendimientos y alta pureza con el proceso de acuerdo con la invención.

10 De acuerdo con la invención, en el paso (a), una mezcla (G) que comprende 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno se oxidan y se obtiene ácido 4-pentinoico. De acuerdo con la invención, el proceso puede comprender otros pasos como, por ejemplo, pasos de purificación.

15 Una mezcla (G) adecuada de acuerdo con la invención, que contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno puede contener como reactante 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno en diferentes proporciones de cantidad. La mezcla (G) también puede contener otros compuestos en tal caso. Mezclas (G) adecuadas se obtienen, por ejemplo, durante la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona como producto secundario.

A manera de ejemplo, la mezcla (G) puede contener 10 a 90 % en peso de 4-pental, preferentemente 25 a 90 % en peso, principalmente 40 a 85 % en peso, particularmente preferible 50 a 75 % en peso de 4-pental.

20 De acuerdo con otra modalidad, la presente invención también se refiere, por lo tanto, a un proceso para producir ácido 4-pentinoico, tal como se ha descrito previamente, en cuyo caso la mezcla (G) contiene 10 a 90 % en peso de 4-pental.

En el contexto de la presente invención, la oxidación de acuerdo con el paso (a) puede efectuarse teóricamente de cualquier manera adecuada conocida por el especialista. Aunque preferentemente, en calidad de agente de oxidación se emplea una mezcla de gases que contiene oxígeno como, por ejemplo, aire, oxígeno o una mezcla que contiene oxígeno y gas inerte tal como nitrógeno o argón.

25 De acuerdo con otra modalidad, la presente invención también se refiere, por lo tanto, a un proceso para la preparación de ácido 4-pentinoico tal como se ha descrito arriba, en cuyo caso para la oxidación de acuerdo con el paso (a) se emplea una mezcla de gases que contiene oxígeno en calidad de agentes de oxidación.

30 La oxidación de acuerdo con el paso (a) puede realizarse de acuerdo con la invención con solvente o sin solvente. La oxidación se realiza preferiblemente en presencia de un solvente. El solvente es preferiblemente un ácido carboxílico. Particularmente se prefieren como solventes el ácido 4-pentinoico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido isononanoico, por ejemplo una mezcla industrial que contiene ácido 3,5,5-trimetilhexanoico como componente principal, ácido propilheptanoico, por ejemplo una mezcla industrial que contiene ácido 2-propilheptanoico como componente principal, o ácido neodecanoico, por ejemplo una mezcla industrial de ácidos carboxílicos doblemente alfa-ramificados con 10 átomos de carbono.

35 De acuerdo con otra modalidad, la presente invención también se refiere, por lo tanto, a un proceso para la preparación de ácido 4-pentinoico tal como se ha descrito arriba, en cuyo caso la oxidación se realiza de acuerdo con el paso (a) en presencia de un solvente.

40 Principalmente, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de ácido 4-pentinoico tal como se ha descrito previamente, donde la oxidación se realiza de acuerdo con el paso (a) en presencia de un solvente seleccionado del grupo constituido por ácido 4-pentinoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido propilheptanoico y ácido neodecanoico. Así mismo son posibles mezclas adecuadas de dos o más de estos solventes.

45 De acuerdo con una modalidad alternativa, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de ácido 4-pentinoico tal como se ha descrito arriba, en cuyo caso la oxidación se realiza de acuerdo con el paso (a) sin solvente.

Tal como ya se ha descrito, el proceso de acuerdo con la invención puede comprender, además del paso (a), otros pasos tales como, por ejemplo, pasos de purificación. De esta manera es posible de acuerdo con la invención que después del paso (a) siga otro paso con el fin de concentrar el ácido 4-pentinoico obtenido. A manera de ejemplo, para la mencionada concentración es adecuada una destilación, entre otras medidas.

De acuerdo con la invención, como mezcla (G) pueden emplearse cualquier mezcla que contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno.

Preferentemente, en el contexto de la presente invención como mezcla (G) se emplea una mezcla que se obtiene como subproducto de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona. Este procedimiento tiene la ventaja de que la mezcla de subproductos que se obtiene no tiene que purificarse de una manera compleja sino que como tal puede emplearse en el proceso de la invención y de esta manera el proceso se configura de una manera económica.

De acuerdo con otra modalidad, la presente invención también se refiere, por lo tanto, a un proceso para la preparación de ácido 4-pentenoico tal como se ha descrito arriba, en cuyo caso la mezcla (G) se obtiene como subproducto de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona.

En este caso, de acuerdo con la invención es posible que la mezcla obtenida como subproducto de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona, la cual contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno, se empleen directamente en la oxidación de acuerdo con el paso (a) del proceso de la invención. Sin embargo, teóricamente también es posible que una mezcla obtenida como subproducto de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona sea tratada primero de manera adecuada antes de emplearla en el paso (a). Por ejemplo, esta mezcla puede concentrarse antes del paso (a) y/o la fracción de otros componentes en la mezcla que perturban el paso (a) y/o los otros pasos puede reducirse.

Principalmente adecuada es la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona por medio de monóxido de dinitrógeno, ya que en esta oxidación como subproducto se obtienen mezclas que pueden emplearse sin purificación complicada en la oxidación de acuerdo con el paso (a).

De acuerdo con otra modalidad, la presente invención también se refiere, por lo tanto, a un proceso para la preparación de ácido 4-pentenoico tal como se ha descrito arriba, en cuyo caso la oxidación de ciclopenteno a ciclopentanona se efectúa en la presencia de monóxido de dinitrógeno.

En tal caso, la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona, principalmente la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona por medio de monóxido de dinitrógeno en el contexto de la presente invención puede efectuarse teóricamente según cualquier método adecuado.

El ciclopenteno puede provenir teóricamente de cualquier fuente. El ciclopenteno, en el contexto de la presente invención, puede emplearse como sustancia pura o en mezcla con otros compuestos, principalmente hidrocarburos. En tal caso, la fracción de hidrocarburos, por ejemplo ciclopentano, puede encontrarse, por ejemplo, en el rango de 2 a 80 % en peso, preferible 20 a 70 % en peso, particularmente preferible 40 a 60 % en peso, cada caso respecto de la mezcla empleada.

A manera de ejemplo, la mezcla contiene 20 a 98% en peso, preferiblemente 30 a 80% en peso, particularmente preferible 40 a 60 % en peso, de ciclopentenos, cada caso respecto de toda la mezcla, y 2 a 80 % en peso, preferible 20 a 70 % en peso, particularmente preferible 40 a 60 % en peso de ciclopentanona.

El contenido de otros componentes en la mezcla de, por ejemplo, menos de 15% en peso, preferentemente menos de 12% en peso, preferiblemente de menos de 10% en peso, principalmente de menos de 8 % en peso, particularmente preferible menos de 5 % en peso.

Además de los hidrocarburos, la mezcla puede contener además, a lo sumo, 5 % en peso, preferiblemente a lo sumo 2 % en peso de al menos otro compuesto, por ejemplo un compuesto seleccionado del grupo constituido por aldehídos, cetonas, epóxidos y mezclas de los mismos. Estos compuestos pueden estar contenidos en la mezcla de reacción con la condición de que no perturben la reacción de ciclopenteno con monóxido de dinitrógeno.

Además de ciclopenteno, en la mezcla pueden estar contenidos, por consiguiente, al menos otro hidrocarburo de C₅, por ejemplo n-pentano y/o ciclopentano, o al menos un hidrocarburo con más de 5 átomos de carbono, por ejemplo ciclohexano, o una mezcla de al menos otro hidrocarburo de C₅ y al menos un hidrocarburo con más de 5 átomos de carbono, por ejemplo ciclohexano, o una mezcla de al menos otro hidrocarburo de C₅ y al menos un hidrocarburo con más de 5 átomos de carbono.

El ciclopenteno o la mezcla que contiene ciclopenteno empleados provienen preferentemente de una estación de craqueo por vapor. En este contexto se da preferencia, por ejemplo, a cortes de C₅ de plantas de craqueo por vapor los cuales contienen esencialmente solamente hidrocarburos de C₅ y de C₆. Los hidrocarburos con más de 6 átomos de carbono normalmente no están presentes en los cortes de C₅ obtenidos a escala industrial. Éstos cortes de C₅ que se obtienen a escala industrial comprenden, además de ciclopenteno, por ejemplo, 2-buteno, isopentano, 1-penteno, 2-metilbuten-1, trans-2-penteno, n-pentano, cis-2-penteno, 2-metilbuteno-2, ciclopentano, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano y benceno. En general, un corte de C₅, de una planta de

craqueo por vapor, contiene ciclopenteno en el rango de 5 a 60 % en peso y preferiblemente en el rango de 15 a 50 % en peso. Mezclas de este tipo se purifican ventajosamente antes de emplearlas.

5 De acuerdo con la invención se prefiere emplear ciclopenteno que proviene de un corte de una planta de craqueo parcialmente hidrogenado, por ejemplo de un corte de C₅ parcialmente hidrogenado de una planta de craqueo de nafta. En este contexto, por "parcialmente hidrogenado" se entiende que el corte de C₅ se ha hidrogenado hasta tal punto que en gran medida se encuentra libre de dienos.

10 Este corte se divide preferiblemente en una primera columna de destilación en una corriente de cabeza y una corriente de fondo, en cuyo caso la corriente de cabeza contiene preferentemente sólo muy poco ciclopenteno, preferiblemente menos de 10% en peso, particularmente preferible menos de 5% en peso de ciclopenteno. La corriente de fondo contiene preferentemente poco 2-metil-2-buteno, preferiblemente en menos de 5 % en peso, particularmente preferible menos de 1 % en peso y muy particularmente preferible menos de 0,5 % en peso de 2-metil-2-buteno. La destilación se realiza, por ejemplo, a una presión entre 0,5 y 10 bar, preferiblemente entre 1 y 5 bar y particularmente preferible entre 2 y 4 bar. La primera columna tiene preferiblemente un total de al menos 70 platos, al menos 18 platos, localizados preferiblemente en la sección de rectificación y al menos 52 platos en la sección de agotamiento. Como elementos de separación pueden usarse, por ejemplo, platos o paquetes. Preferiblemente se emplean paquetes.

15 La corriente de fondo de la primera columna se usa preferiblemente como alimentación para una segunda columna. En la segunda columna, la corriente de cabeza obtenida es el ciclopenteno purificado. El producto de cabeza comprende preferiblemente al menos 80% en peso de ciclopenteno, preferiblemente al menos 90% en peso de ciclopenteno y más preferiblemente al menos 95% en peso de ciclopenteno. En la corriente de cabeza como subcomponente principal está contenido el ciclopentano. Otros subcomponentes presentes allí son, por ejemplo, 2-metil-2-buteno, 2,2-dimetilbutano, n-pentano, trans-2-penteno o cis-2-penteno. El producto de fondo de la segunda columna contiene preferentemente máximo 20% en peso de ciclopenteno, preferiblemente máximo 10% en peso y particularmente preferible máximo 5% en peso de ciclopenteno. Éste producto de fondo contiene como componente principal al ciclopentano, preferentemente al menos 50 % en peso de ciclopentano. Además de ciclopentano, como componente principal y residuos de ciclopenteno, esta corriente contiene además, por ejemplo, 2-metilpentano, 3-metilpentano, metilciclopentano, 1-hexeno, 2,2-dimetilbutano, n-hexano, benceno y 2-metil-2-buteno como componentes secundarios.

20 Sin embargo, también es posible que en lugar de las columnas descritas arriba se use una columna con pared divisoria. Una columna con pared divisoria adecuada tiene, por ejemplo, en total 100 platos teóricos. La pared divisoria se ubica, por ejemplo, en el centro y atraviesa, por ejemplo, el rango entre los platos 27 y 94. En este caso, la alimentación se adiciona preferiblemente al lado de entrada de la pared divisoria a nivel del plato 42; la descarga se hace preferiblemente al lado de la salida de la pared divisoria al nivel del plato 54. La proporción de reflujo está, por ejemplo, en el rango de 5 a 7, preferiblemente de 5,5 a 6,5, como de, por ejemplo, aproximadamente, 6,0. El ciclopentano al 95% puede obtenerse de esta manera en la salida lateral. Las corrientes de cabeza y de fondo contienen, según una modalidad de este tipo, preferentemente en cada caso menos de 2% en peso de ciclopenteno.

25 El ciclopenteno obtenido de esta manera puede oxidarse con monóxido de dinitrógeno.

30 El monóxido de dinitrógeno empleado puede provenir teóricamente de cualquier fuente. En tal caso es posible emplear monóxido de dinitrógeno puro. Sin embargo, asimismo es posible emplear monóxido de dinitrógeno que se haya obtenido en forma pura o como mezcla mediante un proceso de purificación.

35 Tanto en la preparación de monóxido de dinitrógeno como también en el uso de las corrientes de gas de escape, N₂O se obtienen normalmente al inicio como una mezcla gaseosa diluida con otros componentes. Estos componentes pueden dividirse en aquellos que tienen un efecto perturbador para aplicaciones específicas y aquellos que se comportan de manera inerte. Para uso como agente de oxidación pueden mencionarse los gases que tiene un efecto perturbador, entre otros NO_x o, por ejemplo, oxígeno (O₂). El término "NO_x", tal como se entiende en el contexto de la presente invención, designa todos los compuestos N_aO_b, donde a es igual a 1 o 2 y b es un número de 1 a 6, en cuyo caso N_aO_b no es N₂O. En lugar del término "NO_x", en el contexto de la presente invención también se usa el término "óxidos de nitrógeno". Como subcomponentes perturbadores también pueden nombrarse NH₃ y ácidos orgánicos.

40 Procesos de purificación adecuados para monóxido de dinitrógeno se describen, por ejemplo, en la WO 2008/071632 o en las WO 2009/121707 y WO 2009/121706.

45 Un proceso adecuado para purificar una mezcla de gases que comprende monóxido de dinitrógeno es, por ejemplo, un proceso que comprende al menos los pasos de

(A) tratar una mezcla de gases G-0 que comprende monóxido de dinitrógeno para obtener una mezcla de gases G-A que comprende al menos los pasos de

(i) absorber la mezcla de gases G-0 en una mezcla de solventes S-I para obtener una corriente de gas de escape y una composición C-A

5 (ii) desorber una mezcla de gases G-1 de la composición C-A para obtener una mezcla de solventes S-I'

(B) condensar la mezcla de gases G-A para obtener una composición líquida C-1 que contiene monóxido de dinitrógeno y una mezcla gaseosa G-K,

en cuyo caso la mezcla gaseosa G-K se recicla al tratamiento de acuerdo con el paso (A). Un proceso de este tipo y sus configuraciones preferidas se describen, por ejemplo, en la WO 2009/121706 previamente citada..

10 El proceso comprende un paso (A), que comprende los pasos (i) y (ii). De acuerdo con el paso (A) se trata una mezcla de gases G-0 que contiene monóxido de dinitrógeno para obtener una mezcla de gases G-A, y el paso (A) comprende al menos los pasos (i) y (ii). De acuerdo con el paso (i) la mezcla de gases G-0 se absorbe en una mezcla de solventes S-I para obtener una corriente de gas de escape y una composición C-A. De acuerdo con el paso (ii), se desorbe una mezcla de gases G-1 de la composición C-A para obtener una mezcla de solventes S-I'.

15 La mezcla de gases G-0 es una mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno. En tal caso, la mezcla de gases G-0, además de monóxido de dinitrógeno, puede contener otros componentes puede provenir fundamentalmente de cualquier fuente.

20 El término "mezcla de gases", tal como se usa en el contexto de la presente invención, designa una mezclas de dos o más compuestos que se encuentran en estado gaseoso a presión ambiental y temperatura ambiental; la mezcla de gases también puede estar presente en otro estado de agregación, por ejemplo líquido, a temperatura modificada o a presión modificada y en el contexto de la presente invención sigue denominándose como mezcla de gases.

En el contexto de la presente invención, la composición de la mezcla de gases o de las mezclas de gases licuadas, si no se enuncia de manera explícita de otra manera, está indicada en % en volumen. En tal caso, los datos se refieren a la composición de las mezclas de gases a presión ambiental y a temperatura ambiental.

25 Teóricamente, la composición de las mezclas puede determinarse de cualquier manera conocida por el especialista. En el contexto de la presente invención, la composición de las mezclas de gases se determina preferiblemente mediante cromatografía de gases. Sin embargo, también puede determinarse por medio de espectroscopia UV, espectroscopia IR o mediante análisis químico convencional.

30 Cuando se emplea una mezcla de gases G-0, su contenido de monóxido de dinitrógeno es sustancialmente arbitrario en tanto se garantice que sea posible la purificación descrita previamente.

35 Las mezclas de gases que contienen N₂O que se usan para el proceso como mezcla de gases G-0, generalmente tienen un contenido de N₂O entre dos y 80% en volumen de N₂O. Contiene además, por ejemplo, 2 a 21% en volumen de O₂ y hasta 30% en volumen de NO_x como componentes no deseados. Además, puede contener N₂, H₂, CO₂, CO, H₂O, NH₃ en cantidades variables y además también puede contener compuestos orgánicos a nivel de rastros. Manera de ejemplo, la mezcla de gases G-0 también puede contener 9 a 13 % en volumen de N₂ y hasta 5,5 % en volumen de NH₃. En tal caso, la suma de los componentes de la mezcla de gases G-0 da como resultado 100 % en volumen.

40 De acuerdo con una modalidad posible del proceso, se emplea una mezcla de gases G-0 que contiene al menos 3% en volumen de monóxido de dinitrógeno, en cuyo caso a su vez se prefiere emplear mezclas con un contenido de monóxido de dinitrógeno en el rango de 4 a 60 % en volumen, más preferiblemente en el rango de 5 a 25 % en volumen y principalmente preferible en el rango de 6 a 18 % en volumen.

45 La mezcla de gases G-0 tienen de acuerdo con esta modalidad, por ejemplo, un contenido de N₂O de 6 a 18 % en volumen, particularmente preferible, por ejemplo, 7 % en volumen, 8 % en volumen, 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.

50 La mezcla de gases G-0 tienen, por ejemplo, un contenido de CO₂ 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 O₂ de 1 a 10 % en volumen, preferentemente de 2 a 7,5 % en volumen, particularmente preferible, por ejemplo, 3,0 a 6 % en volumen. Además, la mezcla de gases G-0 puede contener 50 a 95 % en volumen de N₂, 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_x 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.

- 5 De acuerdo con otra modalidad, la mezcla de gases G-0 que contiene monóxido de dinitrógeno es al menos un gas de escape de un proceso químico que contiene monóxido de dinitrógeno. En tal caso también tienen cabida modalidades en las que al menos dos gases de escape, de una planta única, que contienen monóxido de nitrógeno sirven como mezcla de gases que contienen monóxido de dinitrógeno. Asimismo están comprendidas modalidades en las que al menos un gas de escape, de una planta, que contiene monóxido de dinitrógeno, y al menos otro gas de escape, de otra planta, que contiene monóxido de dinitrógeno sirven como mezcla de gases que contienen monóxido de dinitrógeno.

El término "mezcla de gas que contiene monóxido de dinitrógeno" designa tanto modalidades en las cuales el gas de escape mencionados se somete en forma no modificada al proceso de purificación de la invención, como también modalidades en las que al menos uno de los gases de escape mencionados se somete a una modificación.

- 15 El término "modificación", tal como se usa en este contexto, designa cada proceso adecuado con el cual se modifica la composición química de una mezcla de gases. Por consiguiente, el término "modificación" comprende modalidades, entre otras, en las que un gas de escape que contiene monóxido de dinitrógeno se concentra de acuerdo con al menos un proceso adecuado respecto del contenido de monóxido de dinitrógeno. Preferentemente el gas de escape no se somete a ninguna modificación.

- 20 De acuerdo con otra modalidad, la composición química de un gas de escape también puede modificarse adicionando monóxido de dinitrógeno puro al gas de escape.

- 25 La mezcla de gases G-0 empleada que contiene N₂O puede ser, por ejemplo, un gas de escape de un proceso industrial. Preferentemente proviene de un gas de escape de una planta para la producción de ácidos carboxílicos mediante oxidación de alcoholes, aldehídos o cetonas con ácido nítrico, como por ejemplo de una planta de ácido adípico, de ácido dodecandicarboxílico o de glioxal, del gas de escape de una planta de ácido nítrico que emplea las corrientes de gas de escape de arriba como reactantes, del gas de escape de una planta para la oxidación parcial de NH₃ o del gas de escape de una planta que emplea las mezclas de gases allí generadas como, por ejemplo, de una planta de hidroxilamina.

En tal caso, también puede emplearse una mezcla de diferentes gases de escape.

- 30 Por ejemplo, al menos un gas de escape que contiene monóxido de dinitrógeno proviene de una planta de ácido adípico, de una planta de ácido dodecandicarboxílico, de una planta de glioxal, de una planta de hidroxilamina y/o de una planta de ácido nítrico, en cuyo caso la última es operada a su vez preferiblemente con al menos un gas de escape de una planta de ácido adípico, de una planta de ácido dodecandicarboxílico o de una planta de glioxal.

- 35 Por ejemplo, se emplea la corriente de gas de escape de una planta de ácido adípico en la cual se forman en general 0,8 a 1,0 mol de N₂O mediante oxidación de mezclas de ciclohexanol/ciclohexanona con ácido nítrico por mol de ácido adípico formado. Tal como se describe, por ejemplo, en A. K. Uriarte et al., Stud. Surf. Sci. Catal. (2000) 130 páginas 743-748, los gases de escape de las plantas de ácido adípico contienen otros componentes en diferentes concentraciones tales como, entre otros, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, agua y compuestos orgánicos volátiles.

- 40 La planta de ácido dodecandicarboxílico mencionada previamente es esencialmente del mismo tipo de plantas.

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

Componente	Concentraciones / % en peso
NO _x	19 -25
N ₂ O	20 -28
N ₂	30 -40
O ₂	7 -10
CO ₂	2 -3
H ₂ O	~ 7

La corriente de gas de escape de una planta de ácido adípico o de una planta de ácido dodecandicarboxílico pueden usarse directamente en el proceso de purificación.

5 De acuerdo con otra modalidad, se emplea la corriente de gas de escape de una planta de ácido nítrico que se alimenta total o parcialmente un gases de escape que comprenden monóxido de dinitrógeno y óxidos de nitrógeno de otros procesos. En plantas de ácido nítrico de este tipo, se absorben óxidos de nitrógeno y se convierten en su mayor parte en ácido nítrico, mientras que el monóxido de dinitrógeno no se convierte. Por ejemplo, una planta de ácido nítrico de este tipo puede alimentarse con óxidos de nitrógeno que se preparan mediante combustión selectiva de amoníaco y con gases de escape de una planta de ácido adípico y/o con gases de escape de una planta de ácido dodecandicarboxílico y o con gases de escape de una planta de glioxal. Asimismo es posible alimentar una planta de ácido nítrico de este tipo solamente con gases de escape de una planta de ácido adípico y/o con gases de escape de una planta de ácido dodecandicarboxílico y/o con gases de escape de una planta de glioxal.

Los gases de escape de plantas de ácido nítrico de este tipo siempre comprende concentraciones variables de otros componentes los cuales incluyen nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, agua y compuestos orgánicos volátiles.

15 Un ejemplo de la composición típica de un gas de escape de una planta de ácido nítrico de este tipo se reproduce en la siguiente tabla:

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

La corriente de gas de escape de una planta de ácido nítrico puede usarse directamente en un proceso de purificación de este tipo.

20 De acuerdo con otra modalidad se emplea la corriente de gas de escape de una planta de hidroxilamina en la que, por ejemplo, primero se oxida amoníaco con aire u oxígeno en NO, en cuyo caso se forman pequeñas cantidades de monóxido de dinitrógeno como subproducto. Luego se hidrogena el NO con hidrógeno para producir hidroxilamina. Puesto que el monóxido de dinitrógeno es inerte en las condiciones de hidrogenación, se acumula en el circuito de hidrógeno. En procedimientos preferidos, la corriente de purga de una planta de hidroxilamina comprende monóxido de dinitrógeno en el rango de 9 a 13% en volumen en hidrógeno. Esta corriente de purga puede usarse como tal para la purificación de acuerdo con la invención. Asimismo es posible concentrar esta corriente de una manera adecuada con respecto al contenido de monóxido de dinitrógeno tal como se ha descrito previamente.

30 Asimismo es posible preparar selectivamente monóxido de dinitrógeno para usarlo en el proceso de purificación. Entre otros, se prefiere la preparación por medio de descomposición térmica de NH₄NO₃, tal como se describe, por ejemplo, en la US 3,656,899. Asimismo se prefiere la preparación mediante oxidación catalítica de amoníaco, tal como se describe, por ejemplo, en la US 5,849,257 o en la WO 98/25698.

35 En la absorción de acuerdo con el paso (i), se absorbe la mezcla de gases G-0 en una mezcla de solventes S-I. En tal caso, para la absorción puede emplearse fundamentalmente cada método conocido por el especialista. Se obtiene una mezcla de gas de escape y una composición Z-A. La composición C-A sigue tratándose luego en el paso (ii). La mezcla de gases G-1 se desorbe de la composición C-A para obtener una mezcla de solventes S-I'.

La mezcla de gases G-1 contiene en tal caso al menos monóxido de dinitrógeno y puede contener otros componentes.

40 Como mezcla de solventes S-I puede emplearse cualquier mezcla de solventes adecuada conocida por el especialista en tanto garantice que la mezcla de gases G-0, principalmente el monóxido de dinitrógeno, se absorba al menos parcialmente.

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

- De acuerdo con el paso (B), la mezcla de gases G-A obtenida del paso (A) se condensa al menos parcialmente para obtener una composición líquida C-1 que comprende monóxido de dinitrógeno y una mezcla gaseosa G-K. La composición líquida C-A comprende monóxido de dinitrógeno y puede comprender otros componentes. La mezcla gaseosa G-K contiene preferentemente sólo cantidades pequeñas de monóxido de dinitrógeno. De acuerdo con este proceso, después de la condensación de acuerdo con el paso (B), la mezcla gaseosa G-K se recicla al tratamiento de acuerdo con el paso (A).
- El proceso puede comprender otros pasos. Por ejemplo, es posible que los otros pasos estén incluidos entre los pasos (A) y (B).
- Asimismo, el paso (A) también puede comprender otros pasos. En tal caso es principalmente posible que el paso (A) comprenda otra absorción de la mezcla de gases G-1 en una mezcla de solventes adecuada y otra desorción:
- (iii) absorber la mezcla de gases G-1 en una mezcla de solventes S-II para obtener una corriente de gas de escape y una composición C-B
 - (iv) desorber una mezcla de gases G-2 de la composición C-B para obtener una mezcla de solventes S-II'.
- En tal caso, como mezcla de solventes S-II pueden emplearse cualquier mezcla de solventes adecuada conocida por el especialista en tanto garantice que la mezcla de gases G-1, principalmente monóxido de dinitrógeno, se absorba al menos parcialmente.
- Siempre que el paso (A) no comprenda otros pasos después del paso (iv), la composición de la mezcla de gases G-2 es idéntica a la mezcla de gases G-A.
- Asimismo es posible que el paso (A) comprenda otros pasos además de los pasos (i) y (ii) o además de los pasos (i), (ii), (iii) y (iv), como también, por ejemplo, otras absorciones y desorciones.
- Tal como se ha descrito previamente la mezcla gaseosa G-K obtenida de acuerdo con el paso (B) se recicla al paso (A) del proceso. En tal caso se mezcla la mezcla gaseosa G-K con otra mezcla de gases. En tal caso, la mezcla gaseosa G-K se recicla preferentemente al paso (A) de tal manera que sea posible una recuperación del monóxido de dinitrógeno contenido opcionalmente en la mezcla gaseosa G-K. Por lo tanto, se prefiere que la mezcla gaseosa G-K se mezcle con una mezcla de gases que se introduce a una absorción, principalmente con la mezcla de gases G-0 o la mezcla de gases G-1. De esta manera, en el contexto de la presente invención se prefiere reciclar la mezcla gaseosa G-K al paso (i) o al paso (iii) del paso (A).
- Como mezcla de solventes S-I y/o S-II puede usarse quiere mezcla de solventes adecuada, conocida por el especialista, en tanto garantice que principalmente se absorba monóxido de dinitrógeno.
- Las mezclas de solventes S-I y S-II adecuadas para la absorción de acuerdo con el paso (i) o (iii) son aquellas que presentan una mejor solubilidad para N_2O y también preferentemente para CO_2 como componente inerte que para los componentes no deseados de gas reactante entrante G-0.
- Como mezcla de solventes S-I y/o S-II pueden emplearse solventes orgánicos o mezclas acuosas de solventes. Como solventes orgánicos pueden emplearse todos los solventes en los que la proporción entre la solubilidad de N_2O (en mol/mol de solvente) y la solubilidad de los componentes secundarios indeseados en las condiciones que rigen en el absorbente (esta proporción se denomina en lo sucesivo "gamma") es de al menos 5. Esta proporción puede determinarse para cada uno de los componentes contenidos individualmente en la mezcla de gases. Los solventes orgánicos preferidos tienen, por ejemplo, a 30 °C, un valor $\gamma(O_2)$ de 6 a 30, preferiblemente de 9 a 25 y un valor $\gamma(N_2)$ de más de 10, preferiblemente de más de 15, principalmente de más de 20.
- Los ejemplos de solventes orgánicos adecuados son hidrocarburos alifáticos, preferiblemente 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, lactama, nitrilos, haluros de alquilo, olefinas o mezclas de estos solventes.
- Muy particularmente se prefieren solventes orgánicos que tienen un punto de ebullición a presión normal de al menos 100 °C ya que de esta manera las pérdidas de solvente se reducen tanto en la corriente de gas de escape del absorbente como también del desorbente.
- Además, los solventes adecuados tienen simultáneamente una buena solubilidad para monóxido de dinitrógeno. La solubilidad se indica mediante la proporción entre la presión parcial de N_2O en la fase gaseosa y la porción molar de N_2O en la fase líquida (coeficiente de Henry, H_{N_2O}), es decir un valor pequeño significa una alta solubilidad del monóxido de dinitrógeno en el solvente. Para un solvente orgánico empleado principalmente en el primer paso esta

proporción es preferentemente menor a 1000 a 30 °C, más preferiblemente menor a 750, particularmente preferible menor a 500, principalmente menor a 150.

5 Solventes orgánicos adecuados son, entre otros, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, carbonato de propileno, sulfolano, N,N-dimetilacetamida o ciclopentano. Particularmente en el contexto de la presente invención se prefieren, por ejemplo, tolueno, nitrobenzono, 1,2-diclorobenceno, tetradecano, por ejemplo una mezcla industrial de hidrocarburos saturados preponderantemente con 14 átomos de carbono, y ftalato de dimetilo.

10 Asimismo es posible emplear como mezcla de solventes S-I y/o S-II mezclas acuosas de solventes. Para la aptitud de las mezclas de solventes para el proceso fundamentalmente aplican las explicaciones dadas previamente. Como mezcla de solventes S-I y/o S-II principalmente pueden emplearse mezclas de solventes que contienen al menos 50% en peso de agua respecto de toda la mezcla de solventes. En tal caso, en el contexto de la presente invención también es posible que el valor de pH de la mezcla de solventes empleada se ajuste en un rango determinado. Un valor de pH adecuado hará una mezcla acuosa de solventes se encuentra de acuerdo con la invención, por ejemplo, en el rango de 2,0 a 8,0. En tal caso, de acuerdo con la invención también es posible que varíe el valor de pH de la mezcla de solventes S-I o S-II empleadas en los pasos de absorción individuales.

15 En tal caso, el valor de pH se mide con un electrodo de vidrio disponibles comercialmente el cual se ha calibrado previamente contra un búfer que tiene un valor de pH conocido. Todas las indicaciones de los valores de pH se refieren a una medición con un electrodo de video calibrado y compensado para la 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 IUPAC actualmente vigente (R.P.Buck et al., Pure Appl. Chem. (2002) 74(11), páginas 2169-2200 y allí principalmente la sección 11).

20 El agua tiene una alta selectividad para los componentes deseados, principalmente para el monóxido de dinitrógeno y el dióxido de carbono. Simultáneamente, la solubilidad absoluta de monóxido de dinitrógeno en agua es suficiente para alcanzar una concentración adicional. En tal caso el agua como solvente tiene la ventaja de que incluso bajo presión, en presencia de monóxido de dinitrógeno concentrado, no se presentan problemas de seguridad industrial. Simultáneamente, no puede presentarse contaminación de la mezcla de gases G-2 con un solvente orgánico que haga necesarios pasos adicionales de purificación.

25 De esta manera, tanto la mezcla de solventes S-I como también la mezcla de solventes S-II pueden ser una mezcla orgánica de solventes o una mezcla acuosa de solventes. Es posible que como mezcla de solventes S-I se emplee un solvente orgánico y como mezcla de solventes S-II se emplee una mezcla acuosa de solventes. Asimismo es posible que como mezcla de solventes S-I se emplee una mezcla acuosa de solventes y como mezcla de solventes S-II se emplee un solvente orgánico. Preferentemente, tanto la mezcla de solventes S-I como también la mezcla de solventes S-II son una mezcla acuosa de solventes.

Además se prefiere que en tanto en calidad de mezcla de solventes S-I y/o S-II se emplee una mezcla acuosa de solventes, el valor de pH de la mezcla acuosa de solventes se ajusta en un rango determinado.

35 Por ejemplo, el valor de pH de la mezcla acuosa de solventes durante la absorción se encuentra preferentemente en el rango de 3,5 a 8,0. A este valor de pH se efectúa de acuerdo con la invención una buena absorción del monóxido de dinitrógeno y del dióxido de carbono en la mezcla de solventes, en cuyo caso también pueden estar presentes otros gases que no se absorben en la mezcla de gases G-0 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 El valor de pH se mide antes o durante la puesta en contacto de la mezcla de gases con la mezcla acuosa de solventes y luego el valor de pH se ajusta mediante medidas adecuadas. Asimismo es posible que no sean necesarias medidas para ajustar el valor de pH.

45 Fundamentalmente, el valor de pH puede acostarse mediante todas las medidas conocidas por el especialista. Son medidas adecuadas para ajustar el valor de pH, por ejemplo, la adición de un ácido o de una lejía o la adición de más solvente.

Por ejemplo, el valor de pH de la mezcla de solventes puede medirse antes o después de la absorción y el valor de pH se ajusta mediante medidas adecuadas en el rango mencionado. La medición del valor de pH puede efectuarse de manera continua o discontinua.

50 Si el valor de pH de la mezcla de solventes S-I y de la mezcla de solventes S-II se ajustan, los valores de pH de las mezclas de solventes S-I y S-II se ajustan independientemente entre sí. De esta manera también es posible que solamente se ajuste el valor de pH de la mezcla de solventes S-I o el de la mezcla de solventes S-II. El valor de pH de la mezcla de solventes S-I y el de la mezcla de solventes S-II también pueden ajustarse, sin embargo, en el mismo rango.

ES 2 424 002 T3

5 Por una mezcla acuosa de solventes se entienden aquí 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. La mezcla acuosa de solventes contiene preferentemente al menos 90 % en peso de agua, cada caso respecto de toda la mezcla acuosa de solventes.

La mezcla acuosa de solventes, además de agua, también puede contener otros solventes polares miscibles con agua, por ejemplo glicoles. Además, la mezcla acuosa de solventes además de agua también puede contener sales disueltas, por ejemplo sales de los metales alcalinos o alcalinotérreos, principalmente hidróxidos, hidrogenocarbonatos, carbonatos, nitratos, nitritos, sulfatos, hidrogenofosfatos o fosfatos.

10 Por ejemplo, el contenido de sales en la mezcla acuosa de solventes es menor a 5 % en peso, preferiblemente menor a 2,5 % en peso, particularmente preferible menor a 2,0 % en peso. El contenido de sales en la mezcla acuosa de solventes 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.

15 El contenido de sales en la mezcla acuosa de solventes se controla preferentemente de tal modo que una parte de la mezcla de solventes cargada con sales se reemplaza continua o discontinuamente por una cantidad adaptada de manera correspondiente de mezcla de solventes recién hecha.

De acuerdo con el paso (i) de acuerdo con la invención se efectúa al menos una absorción parcial de la mezcla de gases G-0 en una mezcla de solventes S-I, en cuyo caso se obtiene una composición C-A y una corriente de gas de escape mermada de gases absorbidos.

20 Por una corriente de gas de escape mermada se entiende aquí una corriente de gas que contiene gases no absorbidos en la mezcla de solventes S-I o S-II durante la absorción.

La composición C-A comprende la mezcla de solventes S-I y los gases absorbidos en la misma.

25 Cuando la mezcla de solventes S-I usada es agua, la composición C-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 monóxido de dinitrógeno, principalmente 0,05 a 0,2 % en peso, preferible 0,1 a 0,15 % en peso de monóxido de dinitrógeno; por ejemplo 0,0001 a 0,1 % en peso de dióxido de carbono, principalmente 0,001 a 0,05 % 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; 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 rastros de oxígeno y argón. En tal caso, la suma de los componentes de la composición (A) da como resultado 100 % en peso.

35 La corriente de gas de escape mermada 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, preferiblemente 4,0 a 6,0 % en volumen de oxígeno; por ejemplo 1,0 a 10 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, principalmente 2,5 a 7,5 % en volumen, preferiblemente 4,0 a 6,0 % en volumen de monóxido de dinitrógeno; por ejemplo 70 a 99,9 % en volumen de nitrógeno, principalmente 75 a 95 % en volumen, preferiblemente 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, preferiblemente 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, preferiblemente 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, preferiblemente 0,5 a 0,75 % en volumen de agua. La suma de los componentes de la corriente de gas de escape da como resultado 100 % en volumen.

45 Preferentemente, el paso (i) del proceso se realiza continuamente. Es decir que continuamente se pone en contacto la mezcla de solventes S-I y la mezcla de gases G-0, en cuyo caso continuamente se forman la composición C-A y la corriente de gas de escape mermada.

50 En la absorción de acuerdo con el paso (i) preferentemente se absorben monóxido de dinitrógeno y dióxido de carbono. De esta manera también pueden absorberse, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y argón. Incluso los óxidos de nitrógeno NO_x se absorben de acuerdo con el paso (i).

El proceso comprende además un paso (ii) en el cual se desorbe una mezcla de gases G-1 de la composición Z-A para obtener una mezcla de solventes S-I'.

De acuerdo con el paso (ii) preferentemente se desorbe monóxido de dinitrógeno y dióxido de carbono de la composición C-A.

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

5 Por ejemplo, para el caso en que la mezcla de solventes S-I se emplea con un valor de pH ajustado determinado y el valor de pH se ajusta adicionando una lejía, principalmente lejía de hidróxido de sodio, la mezcla de solventes S-I' contiene, por ejemplo, 90,0 a 99,9999 % en peso de agua, principalmente 95,0 a 99,999 % en peso, preferiblemente 98,0 a 99,99 % en peso de agua; por ejemplo, 0,001 a 0,1 % en peso de monóxido de dinitrógeno, por ejemplo 0,05 a 1,5 % en peso de nitrito de sodio, principalmente 0,1 a 1,0 % en peso, preferiblemente 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, preferiblemente 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 S-I' puede contener además otros compuestos. En tal caso, la suma de los componentes de la mezcla de solventes S-I' da como resultado 100 % en peso.

15 La mezcla de gases G-1 tiene, por ejemplo, un contenido de N₂O de 40 a 80 % en volumen, preferentemente de 45 a 75 % en volumen, principalmente de 50 a 65 % en volumen, particularmente preferible, por ejemplo, de 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.

20 La mezcla de gases G-1 tiene, por ejemplo, un contenido de CO₂ de 5 a 15 % en volumen, preferentemente de 6 a 12 % en volumen, particularmente preferible, por ejemplo, de 7 % en volumen, 9 % en volumen, 10 % en volumen o 11 % en volumen. Simultáneamente, la mezcla de gases G-1 tiene, por ejemplo, un contenido de O₂ de 1,0 a 4,0 % en volumen, preferentemente de 1,5 a 3,5 % en volumen, particularmente preferible de 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 puede contener 20 a 40 % en volumen de N₂, preferentemente 20 a 35 % en volumen, así como otros componentes, por ejemplo óxidos de nitrógeno. En tal caso, NO_x puede estar presente, 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. La suma de los componentes de la mezcla de gases G-1 da como resultado 100 % en volumen. La mezcla de gases G-1 puede contener además 0 a 10 % en volumen de agua, principalmente 2 a 8 % en volumen, preferiblemente 4 a 6 % en volumen de agua.

El proceso puede tener además un paso (iii) y un paso (iv). En la absorción de acuerdo con el paso (iii) se efectúa una absorción en una mezcla de solventes S-II en cuyo caso se obtiene una composición C-B y una corriente de gas de escape mermada de gases absorbidos. La composición C-B comprende la mezcla de solventes S-II y los gases absorbidos en la misma.

35 Cuando en calidad de mezcla de solventes S-II se emplea agua, la composición C-B contiene, por ejemplo, 90,0 a 99,9999 % en peso de agua, principalmente 95,0 a 99,999 % en peso, preferiblemente 98,0 a 99,99 % en peso de agua; por ejemplo, 0,01 a 2,5 % en peso de monóxido de dinitrógeno, principalmente 0,1 a 1,5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 1,0 % en peso de monóxido de dinitrógeno; 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 rastros de oxígeno y argón. En tal caso la suma de los componentes de la composición C-B da como resultado 100 % en peso.

45 El paso (iii) se realiza preferentemente de manera continua. Es decir que la mezcla de solventes S-I y la mezcla de gases G-1 continuamente se ponen en contacto, en cuyo caso continuamente se forman la composición C-B y la corriente de gas de escape mermada. En el paso (iii) se absorben preferentemente 60 a 80 % de la corriente de gas entrante.

El proceso comprende preferentemente además un paso (iv), en el que se desorbe una mezcla de gases G-2 de la composición C-B para obtener una mezcla de solventes S-II'. En tal caso, de acuerdo con el paso (iv), preferentemente se desorbe monóxido de dinitrógeno y dióxido de carbono de la composición C-B. La mezcla de solventes S-II' contiene además de la mezcla de solventes S-II empleada gases aún no desorbidos y productos de conversión.

La mezcla de gases G-2 obtenida contiene al menos 50 % en volumen de N₂O, particularmente preferible al menos 60 % en volumen de N₂O y muy particularmente preferible al menos 75 % en volumen de N₂O. Habitualmente, la mezcla de gases G-2 contiene hasta 99 % en volumen de N₂O, principalmente hasta 97 % en volumen de N₂O, por ejemplo hasta 96 % en volumen de N₂O, hasta 95 % en volumen de N₂O, hasta 94 % en volumen de N₂O, hasta 93

ES 2 424 002 T3

% en volumen de N₂O, hasta 92 % en volumen de N₂O, hasta 91 % en volumen de N₂O, hasta 90 % en volumen de N₂O o incluso hasta 85 % en volumen de N₂O.

5 La mezcla de gases G-2 tiene, por ejemplo, un contenido de N₂O 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.

10 La mezcla de gases G-2 tiene, por ejemplo, un contenido de CO₂ de 1 a 20 % en volumen, preferentemente de 5 a 15 % en volumen, particularmente preferible, por ejemplo, de 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.
15 Simultáneamente, la mezcla de gases G-2 tiene, por ejemplo, un contenido de O₂ 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 0,1 a 10 % en volumen de N₂, preferentemente 0,5 a 5 % en volumen, así como otros componentes, por ejemplo óxidos de nitrógeno o residuos de solventes. Simultáneamente, la mezcla de gases G-2 contiene menos de 1% en volumen de O₂, principalmente menos de 0,5 % en volumen de O₂, menos de 0,5 % en volumen de NO_x. NO_x puede estar presente 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.

20 Cuando el paso (A) no comprende otros pasos después del paso (iv), la composición de la mezcla de gases G-A corresponde a la composición de la mezcla de gases G-2.

25 En tal caso, tanto la mezcla de solventes S-I' como también la mezcla de solventes S-II' se reciclan al menos parcialmente al proceso. Es posible que la mezcla de solventes S-I' y/o la mezcla de solventes S-II' se reciclen al proceso al menos parcialmente como mezcla de solventes S-I o S-II. La mezcla de solventes S-I' y/o la mezcla de solventes S-II' se tratan principalmente antes de que se introduzcan nuevamente al proceso como mezcla de solventes S-I o S-II.

Principalmente, también es posible que solo una parte de la mezcla de solventes S-I' y/o S-II' se introduzca nuevamente el proceso y, por ejemplo, se mezcle con agua o con otro solvente con el fin de introducirse nuevamente al proceso luego como mezcla de solventes S-I y/o S-II.

30 La absorción de acuerdo con el paso (i) o (iii) del proceso descrito puede efectuarse fundamentalmente según todos los métodos conocidos por el especialista. Principalmente, la absorción puede provocarse en la mezcla de solventes elevando la presión del gas reactante o disminuyendo la temperatura de la mezcla de solventes o mediante una combinación de las medidas mencionadas.

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

La absorción de acuerdo con el paso (i) y el paso (iii) se efectúa en equipos (absorbentes), en los que se genera una interface gas-líquido a través de la cual se hace posible una transferencia de masa y calor entre las fases los cuales están provistos, según demanda, con equipos internos o externos para proporcionar calor y/o disipar calor.

40 Las fases dentro del absorbente pueden llevarse en co-corriente, en contracorriente o una combinación de las mencionadas.

La absorción puede realizarse en una o varias etapas, preferentemente en una etapa. En tal caso, durante la absorción se usa preferentemente como absorbente un equipo con varios platos teóricos, principalmente 2 a 8 platos teóricos, particularmente preferible 3 a 6.

45 Las modalidades posibles del absorbente son respectivamente columnas con platos, por ejemplo platos de campana burbujeadora o platos de tamices, columnas con montajes internos estructurados como, por ejemplo, paquetes, columnas con montajes internos no estructurados tales como, por ejemplo, cuerpos de relleno, o aparatos en los cuales la fase líquida se encuentra dispersa, por ejemplo mediante dispersión en boquillas, o una combinación de las modalidades mencionadas.

50 La desorción de la mezcla de gases G-1 o G-2 de la composición C-A o de la composición C-B de acuerdo con el paso (ii) o (iv) del proceso puede provocarse mediante disminución de la presión a través de la mezcla de solventes,

elevación de la temperatura de la mezcla de solventes o por agotamiento con vapor de solvente o una combinación de las mencionadas.

5 Los requisitos para el equipo (desorbentes) para la desorción de la mezcla de gases G-1 o G-2 de la composición C-A o de la composición C-B, así como la conducción de las fases son análogos a aquellos del absorbente, es decir que son adecuados los equipos en los que se genera una interface gas-líquido a través de la cual se hace posible una transferencia de masa y calor entre las fases y que están provistos, en caso de necesidad, con equipos internos o externos para proporcionar calor y/o disipar calor.

La desorción puede realizarse en una o varias etapas. Las modalidades posibles del desorbente son un recipiente (de despresurización) sencillo y columnas.

10 Una modalidad preferida en la que la absorción, es decir la puesta en contacto con la mezcla de solventes, y la desorción según el en un solo aparato, por ejemplo la columna de pared divisoria. En este caso la puesta en contacto y la absorción asociada a ésta, y la desorción por cambio de temperatura se opera en varias etapas en contracorriente combinada con un agotamiento con vapor de solvente. En tal caso una unificación de aparatos de la absorción y la desorción puede efectuarse tanto de acuerdo con (i) y (ii) como también de acuerdo con (iii) y (iv),
15 principalmente en una columna de pared divisoria.

En el sentido de una modalidad particularmente preferida, de acuerdo con el paso (i) primero la mezcla de gases G-0 que contiene N_2O se pone en contacto con la mezcla de solventes S-I a presión elevada p (absorción) en una columna de absorción operada en contracorriente con un lecho de cuerpos de relleno (empaquete aleatorio), en cuyo caso puede tener lugar una absorción y se obtiene una composición C-A. De acuerdo con el paso (ii), de acuerdo
20 con esta modalidad la composición C-A se transfiere a un recipiente, en el cual se despresuriza la composición C-A a una presión más baja p (desorción) < p (absorción). El proceso es operado preferentemente casi de modo isotérmico con una diferencia de temperatura entre la temperatura de absorción y la de desorción de máximo 20 K, preferentemente de máximo 15K, principalmente de máximo 10 K. La presión de absorción en este caso es de 1 a 100 bar, preferiblemente de 5 a 65 bar, principalmente de 10 a 40 bar, preferiblemente de 10 a 35 bar,
25 particularmente preferible de 13 a 30 bar, más preferiblemente de aproximadamente 14 a 25 bar y la presión de desorción es de 0,1 a 2 bar absoluta, preferentemente de 0,5 a 1,5 bar absoluta, particularmente preferible de 1,0 a 1,2 bar absoluta.

Preferentemente, asimismo de acuerdo con el paso (iii) primero se pone en contacto la mezcla de gases G-1 con una mezcla de solventes S-II a presión elevada p (absorción) en una columna de absorción operada a
30 contracorriente con un lecho de cuerpos de relleno, en cuyo caso se obtiene la composición C-B. La composición C-B de acuerdo con el paso (iv) se transfiere a un recipiente en el cual la composición C-B se despresuriza a una presión más baja p (desorción) < p (absorción). El proceso es operado preferentemente, asimismo, de manera casi isotérmica, con una diferencia de temperaturas entre la 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 en este caso de 1 a 100 bar, preferiblemente de 5 a 65 bar, principalmente de 10 a 40 bar, preferiblemente de 10 a 35 bar,
35 particularmente preferible de 13 a 30 bar, más preferible aproximadamente de 14 a 25 bar y la presión de desorción es de 0,1 a 2 bar absoluta, preferentemente de 0,5 a 1,5 bar absoluta, particularmente preferible de 1,0 a 1,2 bar absoluta.

Además de los pasos (i), (ii), (iii) y (iv), el paso (A) del proceso también puede comprender otros pasos. De esta
40 manera, el proceso también puede comprender, por ejemplo, un tratamiento adicional 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 temperatura y de la presión.

Por ejemplo, la composición de una mezcla de gases puede cambiar, por ejemplo mediante condensación de uno de
45 los componentes. Estos componentes pueden ser, por ejemplo, agua u otro compuesto presente en la mezcla de solventes S-I, preferiblemente un solvente que en el contexto del proceso se use para el paso (I) en la mezcla de solventes S-I.

Esta manera es posible que se separen otros componentes de la mezcla de gases G-1 o G-2. Por ejemplo, es posible que de la mezcla de gases G-2 se retiren rastros de agua, que pueden estar presentes en la mezcla de gases G-2 después de la desorción de acuerdo con el paso (iv), mediante compresión y subsiguiente enfriamiento.

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

Después del paso (A), en el paso (B) se efectúa una condensación de la mezcla de gases G-A obtenida en el paso (A). En tal caso se obtiene una composición líquida C-1 que contiene monóxido de dinitrógeno y una mezcla gaseosa G-K, en cuyo caso la mezcla gaseosa G-K se recicla preferentemente al tratamiento según el paso (A).

- 5 La condensación de acuerdo con el paso (B) del proceso puede efectuarse fundamentalmente según cualquier método adecuado conocido por el especialista. En tal caso se prefieren que la mezcla de gases G-A se condense al menos parcialmente. Se condensan 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-A.

- 10 La mezcla gaseosa G-K contiene, por ejemplo, 70 a 90 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, principalmente 75 a 85 % en volumen, particularmente preferible 78 a 82 % en volumen. La mezcla gaseosa G-K contiene 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 CO₂. 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.

- 15 Preferentemente, de acuerdo con el paso (B) la mezcla de gases G-A se comprime primero y a continuación se enfría. La mezcla de gases G-A se comprime ventajosamente a una presión de 1 a 35 bar, preferible de 2 a 30 bar, más preferible de 3 a 27 bar. A continuación se efectúa preferentemente un enfriamiento, preferiblemente a 10 a -70 °C, particularmente preferible a 8 a -30 °C, principalmente a 5 a -25°C.

- 20 Cuando antes del paso (B) del proceso se efectuó paso en el que se obtiene una mezcla de gases ya comprimida, el paso (B) no comprende preferentemente otra compresión.

El proceso para la purificación de una mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno también puede comprender otros pasos. De esta manera, también es posible que el proceso comprenda otros pasos después del paso (B).

- 25 Por ejemplo, en el contexto del proceso de la composición C-1 puede seguir tratándose. En tal caso es posible principalmente que se efectúe otro paso para concentrar la composición C-1. Aquí son posibles fundamentalmente todos los métodos adecuados conocidos por el especialista para concentrar aún más la composición C-1 o para retirar impurezas tales como, por ejemplo, residuos de solventes.

- 30 El proceso comprende principalmente otro paso (C) para retirar impurezas de la composición C-1. En tal caso, preferentemente de acuerdo con el paso (C), la composición C-1 que contiene monóxido de dinitrógeno se pone en contacto con una mezcla de gases M-1 para obtener una composición C-2 y la mezcla de gases M-2.

Como mezcla de gases N-1 pueden usarse teóricamente todas las sustancias que tengan un punto de ebullición más bajo que el monóxido de dinitrógeno o mezclas de las mismas. Se emplean preferiblemente gases que no reaccionen con monóxido de dinitrógeno, por ejemplo nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, hidrógeno, monóxido de carbono, metano y tetrafluorometano. Preferiblemente se emplea nitrógeno.

- 35 Para el tratamiento de acuerdo con el paso (C) puede usarse cada aparato que sea adecuado para poner en contacto gases y líquidos entre sí. Ejemplos de estos son columnas de burbuja, operadas, por ejemplo, en corriente o contracorriente, con o sin cuerpos de relleno o paquetes, en régimen de goteo o de fase líquida (de calderín), tanques de agitación, por ejemplo con agitadores con burbujas, o similares. El tratamiento de acuerdo con el paso (C) puede efectuarse tanto por lotes como continuamente. Se prefieren realizarse continuamente.

- 40 El tratamiento de acuerdo con el paso (C) se realiza preferentemente a una temperatura entre -90°C y +37°C, preferiblemente a una temperatura entre -80°C y 0°C. Se prefiere realizar el tratamiento de acuerdo con el paso (C) a una presión que es al menos tan alta como la presión de vapor de la composición líquida C-1 a la temperatura seleccionada y máximo a 100 bar. Preferiblemente se selecciona una presión que está 0,2 a 5 bar por encima de la presión a la cual se ópera la absorción.

- 45 La cantidad de mezcla gaseosa M-1 empleada tiene que ser suficientemente grande para lograr la merma de oxígeno deseada, pero por otra parte ser tan pequeña como sea posible para impedir pérdidas de monóxido de dinitrógeno. Normalmente se emplean entre 5 y 100 mol de mezcla gaseosa M-1 por mol de oxígeno en la composición líquida C-1, preferiblemente entre 15 y 30 mol de mezcla gaseosa M-1 por mol de oxígeno en la composición líquida C-1.

- 50 De acuerdo con el paso (C) se obtiene una composición líquida C-2 cuyo contenido de oxígeno en comparación con la composición líquida C-1 está aún más reducido.

- 5 La composición C-2 contiene, por ejemplo, 75 a 95 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, principalmente 80 a 90 % en volumen, particularmente preferible 82 a 88 % en volumen. La composición C-2 contiene 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 CO₂. Además, la composición C-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 C-2 da como resultado 100 % en volumen.
- En el paso (C) se obtiene además una mezcla de gases M-2 la cual además de la mezcla de gases M-1 puede contener otros componentes como, por ejemplo, oxígeno.
- 10 La mezcla de gases M-2 contiene, por ejemplo, 70 a 90 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, principalmente 75 a 85 % en volumen, particularmente preferible 77 a 82 % en volumen. La mezcla de gases M-2 contiene 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 CO₂. La mezcla de gases 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.
- 15 Además, la mezcla de gases M-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 gases M-2 da como resultado 100% en volumen.
- En tal caso es posible que la mezcla de gases G-2 se recicle a una etapa del proceso. De acuerdo con una modalidad de este tipo, el monóxido de dinitrógeno que está contenido en la mezcla de gases M-2, se recicla al proceso a fin de evitar pérdidas de rendimiento.
- 20 La mezcla de gases M-2 se recicla preferiblemente al paso (A) del proceso. La mezcla de gases M-2 se mezcla con otra mezcla de gases. Preferiblemente se recicla la mezcla de gases M-2 al paso (A) de tal manera que sea posible la recuperación del monóxido de dinitrógeno que puede estar presente en la mezcla de gases M-2. Por lo tanto, se prefiere que la mezcla de gases M-2 se mezcle con una mezcla de gases que se ha introducido la absorción, especialmente con la mezcla de gases G-0 o la mezcla de gases G-1. De esta manera se prefiere reciclar la mezcla de gases M-2 al paso (i) o al paso (iii) del paso (A).
- 25 La oxidación de ciclopenteno mediante monóxido de dinitrógeno o mediante una mezcla de gases que comprende monóxido de dinitrógeno puede efectuarse generalmente mediante todos los regímenes de proceso en los que tiene lugar una oxidación. Principalmente son posibles tanto los regímenes de proceso y los métodos de reacción continuos como también la reacción por lotes. De acuerdo con la invención, las condiciones de reacción para la oxidación de ciclopenteno se selecciona de tal manera que tenga lugar una reacción. La presión y la temperatura pueden seleccionarse de manera correspondiente.
- 30 La presión se encuentra preferiblemente en un rango de hasta 500 bar, por ejemplo 1 a 320 bar, preferiblemente de 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.
- 35 La oxidación de ciclopenteno puede realizarse en presencia de un solvente adecuado. Sin embargo, asimismo es posible realizar la oxidación sin la adición de un solvente.
- La oxidación de ciclopenteno se realiza preferiblemente seleccionando adecuadamente la presión y la temperatura de tal manera que no se aparezca una fase gaseosa en la zona de reacción.
- 40 La reacción de ciclopenteno de monóxido de dinitrógeno se realiza preferentemente de modo adiabático.
- Por una reacción adiabática se entiende una reacción en la que esencialmente no tiene lugar intercambio de calor entre el contenido del reactor y el ambiente durante la reacción. En el contexto de la presente invención, una reacción adiabática se entiende preferiblemente como una reacción en la que preferiblemente se libera al ambiente menos de 10%, más preferiblemente de menos de 5%, del calor generado.
- 45 El proceso se realiza preferiblemente de tal manera que el ciclopenteno y el monóxido de dinitrógeno se convierte en un reactor térmicamente aislado del medio ambiente, en cuyo caso la energía térmica generada en la reacción exotérmica permanece esencialmente dentro del reactor y no se retira hacia el exterior. Un proceso adecuado se describe, por ejemplo, en la WO 2010/023211.
- 50 En un régimen de proceso adiabático, la diferencia entre la temperatura de los productos (T(afuera)) y la temperatura de los reactantes (T(adentro)) se define como el incremento de temperatura adiabática (T(adiab)). En una modalidad preferida del proceso, T(adiab) está entre 10 y 140 °C, particularmente preferible entre 20 y 125 °C y muy particularmente preferible entre 25 y 100 °C.

- 5 El proceso puede realizarse, por ejemplo, de tal manera que los parámetros adecuados, por ejemplo las conversiones de los reactantes individuales, que a su turno están influenciados por el tiempo de residencia, por la temperatura de entrada de la mezcla reactante (T(entrada)), por la presión de reacción y por las concentraciones de los reactantes individuales en la mezcla reactante, se establecen de tal modo que el calor de reacción generado por la reacción es el calor que se necesita para que la mezcla de producción abandone el reactor con una temperatura (T(afuera)) que es al menos 10 K por debajo de la temperatura a la cual el tiempo de inducción adiabático es exactamente de 24 horas. El tiempo de inducción adiabático como una función de temperatura puede derivarse de una manera conocida por se a partir de los datos de los experimentos de DSC con diferentes tasas de calentamiento.
- 10 Es posible que ambos reactantes tengan la misma temperatura de entrada o diferentes temperaturas de entrada. Lo que es relevante en el contexto de la presente invención es la temperatura de entrada al reactor que tiene la mezcla reactante; es decir, la temperatura que se establece cuando todas las corrientes de reactante se mezclan juntas.
- En una modalidad preferida, la temperatura de entrada al reactor de la mezcla reactante (T(entrada)) es de 170 a 270 °C, particularmente preferible de 200 a 260 °C, por ejemplo de 220 a 250 °C.
- 15 La temperatura que tienen los reactantes a la entrada del reactor corresponde preferiblemente también a la temperatura mínima a la cual en el proceso de la invención la conversión deseada aún puede alcanzarse en un tamaño de reactor que puede realizarse a nivel industrial. Por lo tanto, la temperatura mínima a la cual, en el proceso de la invención, puede alcanzarse aún la conversión deseada en un tamaño de reactor que puede realizarse a nivel industrial, es en general de al menos 170 °C, preferiblemente de al menos 200 °C.
- 20 La temperatura máxima a la salida del reactor (T(afuera)) de la mezcla de producto a la cual el proceso puede realizarse es en general de máximo 340 °C, preferiblemente de máximo 320 °C, más preferiblemente de máximo 300 °C. Esta temperatura máxima a la salida del reactor (T(afuera)) se selecciona de tal manera que preferiblemente no tenga lugar una descomposición térmica del producto formado o de los reactantes no convertidos.
- 25 De esta manera, el proceso se realiza en general a una temperatura de 170 a 340 °C, preferiblemente de 200 a 320 °C, en cuyo caso la temperatura mencionada primero es la temperatura a la entrada del reactor (T(adentro)) des de la mezcla reactante y la temperatura mencionada en segundo lugar es la temperatura a la salida del reactor (T(afuera)) de la mezcla de productos.
- En una modalidad preferida, el proceso se realiza a una presión de reacción de 60 a 500 bar, más preferiblemente de 80 a 325 bar, más preferiblemente de 90 a 180 bar, por ejemplo a 100 hasta 150 bar.
- 30 El proceso puede realizarse de tal manera que la proporción molar entre ciclopenteno y monóxido de dinitrógeno tenga un valor adecuado, de tal modo que el calor de reacción generado por la reacción es exactamente el calor a una temperatura correspondiente a la entrada del reactor (T(adentro)) de la mezcla reactante y a una conversión total del reactante presente en defecto, preferiblemente monóxido de dinitrógeno, que da lugar a una temperatura a la salida del reactor (T(afuera)) de la mezcla de productos, la cual se encuentra por debajo de las temperaturas máximas antes mencionadas de 340 °C, preferiblemente 320 °C, particularmente preferible 300 °C.
- 35 En una modalidad preferida, la proporción molar de monóxido de dinitrógeno a ciclopenteno se encuentra en el rango de 0,02:1 a 0,3:1, particularmente preferible de 0,05:1 a 0,25:1, y muy particularmente preferible de 0,08:1 a 0,2:1. En tal caso, por la "proporción molar de los reactantes" se entiende el cociente de las cantidades de los reactantes.
- 40 En otra modalidad preferida, la conversión basada en el monóxido de dinitrógeno en el proceso se encuentra en el rango de 80 a 100%, particularmente preferible de 90 a 99%, muy particularmente preferible de 90 a 96%.
- 45 El proceso puede realizarse en todos los reactores conocidos por el especialista y que sean adecuados para un régimen de reacción adiabático, por ejemplo en un reactor tubular. Con el fin de asegurar un régimen de reacción adiabático, es necesario, por ejemplo, que el reactor se aisle de manera suficiente del medio ambiente de tal manera que no se libere esencialmente calor de reacción al ambiente y de esta manera ya no se encuentre disponible para la propia reacción. En una modalidad particularmente preferida, el calor generado por la reacción se descarga desde el reactor mediante la corriente del producto.
- También es posible usar varios reactores que pueden estar conectados en paralelo o en serie.
- 50 La cámara del reactor del reactor a emplear puede estar vacía puede, opcionalmente, estar segmentada mediante montajes internos adecuados. En general, el reactor tiene un perfil de flujo adecuado para una reacción adiabática. Preferiblemente, en el reactor a emplearse no tiene lugar esencialmente una retro mezcla. El reactor tiene preferiblemente una distribución de tiempo de residencia que corresponde a aquella de una cascada de tanques

- 5 agitados con al menos ocho tanques agitados. El reactor tiene de modo particularmente preferido una distribución de tiempos de residencia que corresponde a aquella de una cascada de tanques agitados con al menos 12 tanques agitados. El perfil de flujo que se prefieren el proceso para la mezcla de reacción depende del reactor usado y opcionalmente puede ajustarse de manera correspondiente mediante montajes internos adecuados, conocidos por el especialista, por ejemplo platos perforados, o llenando el reactor con un lecho empacado adecuadamente.
- Preferiblemente se emplea un reactor tubular con una proporción entre la longitud y el diámetro mayor a uno. El reactor comprende de modo particularmente preferido al menos platos perforados para reducir la retromezcla.
- 10 Es posible que el reactor se ha operado en una posición horizontal o vertical, preferiblemente vertical. El flujo de la mezcla de reacción a través o desde arriba hacia abajo. Se prefiere realizar el proceso en un reactor vertical a través del cual la mezcla de reacción fluye desde el fondo hacia arriba.
- Un reactor particularmente adecuado para conducir el proceso es, por ejemplo, un reactor tubular que está preferiblemente bien aislado. Reactores tubulares correspondientes son conocidos por el especialista.
- Es posible que las corrientes de reactante se introduzcan por separado al reactor es posible y se prefieren de acuerdo con la invención que las corrientes de reactante se introduzcan al reactor en forma ya premezclada.
- 15 Las corrientes de reactante o al menos una porción de las corrientes de reactantes usadas, por ejemplo 70 a 95%, pueden calentarse previamente antes de la reacción mediante todos los procesos conocidos por el especialista a una temperatura de preferiblemente 170 a 270 °C, particularmente preferible 200 a 260 °C, por ejemplo 220 a 250 °C, por ejemplo por medio de una fuente de calor externa, por ejemplo vapor, en un intercambiador de calor conocido por el especialista el cual funciona como un precalentador. El calentamiento previo de las corrientes de reactantes se efectúa preferentemente por fuera del reactor en un intercambiador de calor adecuado.
- 20 La energía térmica necesitada para calentar previamente las corrientes de reactante se retira preferiblemente al menos en parte, preferiblemente completamente, de la salida del reactor; es decir, de la corriente del producto caliente del proceso. Para este propósito, al menos una porción de la corriente del producto se pone en contacto con al menos una porción, por ejemplo 70 a 95%, de la mezcla reactante en un intercambiador de calor, por ejemplo un intercambiador de calor a contracorriente.
- 25 La temperatura de la corriente suministrada al reactor puede ajustarse, por ejemplo, por medio de la porción de corriente de reactante que se calienta previamente por medio del intercambiador de calor de este tipo.
- 30 La corriente producto obtenida del proceso tiene una temperatura a la salida del reactor (T(afuera)) de en general a lo sumo de 340 °C, preferiblemente a lo sumo de 320 °C y particularmente preferible de a lo sumo 300 °C. Después de ponerse en contacto con la corriente de reactantes, la corriente producto generalmente tiene una temperatura de 150 a 220 °C, preferiblemente 170 a 200 °C, por ejemplo 180 a 190 °C. La corriente de reactante se calienta a generalmente 180 a 280 °C, preferiblemente 240 a 275 °C, por ejemplo 250 a 260 °C.
- 35 En este proceso, la corriente del producto obtenida es preferiblemente una mezcla de reacción que comprende al menos ciclopentanona dinitrógeno. Adicionalmente a estos productos deseados, por ejemplo, en la mezcla se encuentran presentes reactivos no convertidos y/o subproductos.
- La ciclopentanona obtenida o la mezcla de reacción que comprende ciclopentanona, obtenida de esta manera, puede seguir procesándose fundamentalmente en la forma obtenida. Asimismo, no obstante, la mezcla resultante también puede procesarse mediante todos los procesos adecuados para obtener ciclopentanona. Particularmente se prefieren métodos de procesamiento por destilación.
- 40 Después de la reacción de ciclopentanona con N₂O, el contenido del reactor se enfría y se despresuriza, en cuyo caso el enfriamiento y la despresurización pueden efectuarse en cualquier secuencia y en una o varias etapas. En el contexto de la presente invención también es posible enfriar y despresurizar por etapas. En tal caso, el nitrógeno formado y el N₂O no convertido se separan en su mayor parte como gas de escape los componentes orgánicos líquidos se someten luego a una destilación con el fin de recuperar el ciclopenteno no convertido.
- 45 Este procesamiento puede comprender uno o más pasos de purificación, por ejemplo al menos una destilación pero preferiblemente al menos una evaporación de una etapa, por ejemplo para retirar N₂ y monóxido de dinitrógeno no convertido, y al menos una destilación, más preferiblemente al menos una evaporación de una etapa y al menos dos pasos de destilación.
- 50 En el procesamiento se separa el producto ciclopentanona de ciclopenteno no convertido y cualquier ciclopentano presente en la mezcla de reacción.

Esto involucra primero despresurizar la mezcla resultante en al menos un recipiente adecuado hasta una temperatura que en general está por debajo de la presión de reacción, por ejemplo una presión de 1 a 20 bar, preferiblemente 14 a 18 bar. En una modalidad preferida, la mezcla se enfría en un intercambiador de calor adecuado antes de esta despresurización.

- 5 El procesamiento comprende preferiblemente además al menos un paso de destilación en una columna de destilación adecuada, preferiblemente en una columna de reciclaje.

Una columna de reciclaje adecuada es, por ejemplo, la que tiene 30 a 50, preferible 35 a 45, platos teóricos. La alimentación se da generalmente en la parte media de la columna. En una modalidad preferida adicional, por ejemplo, se obtiene ciclopenteno en una salida lateral de la columna.

- 10 Puesto que durante la oxidación de ciclopenteno con N_2O también se forman sustancias, bajo punto de ebullición como, por ejemplo, acetona y etileno (de la oxidación de 2-metil-2-buteno que se encuentra presente como una impureza en el ciclopenteno), el ciclopenteno de retorno convenientemente no se retira como una corriente de cabeza sino como una corriente lateral. La corriente de cabeza retirada es solamente una pequeña corriente de purga que sirve como una descarga para sustancias con bajo punto de ebullición, por ejemplo acetona.
- 15 La destilación se realiza a presión ligeramente elevada, por ejemplo a 2 a 6 bar, principalmente a 3 a 5 bar, preferiblemente a cerca de 4 bar. La columna tienen total, por ejemplo, 30 a 50, preferiblemente, por ejemplo, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43 o 44 platos teóricos, particularmente preferible 38, 39 o 40 platos teóricos. Por debajo del punto de afluencia de la alimentación se encuentran, por ejemplo, 17 a 22 platos, preferiblemente 18, 19 o 20 platos teóricos. Entre el punto de afluencia de la alimentación y la salida lateral se encuentran, por ejemplo, 7 a 12 platos teóricos, preferiblemente 8, 9 o 10 platos teóricos y entre la salida lateral y la cabeza se encuentran, por ejemplo, 8 a 14 platos teóricos, preferiblemente 10, 11 o 12 platos teóricos. La columna se ajusta de tal manera que se acumula ciclopentano en la circulación. En el Estado estacionario el ciclopenteno de retorno, el cual se retira preferiblemente en la salida lateral, comprende entre 40 y 60% en peso de ciclopentano. En el fondo de la columna se retira la ciclopentanona "cruda" con una pureza de >80 % en peso, preferiblemente de >90 % en peso. En esta corriente también están contenidos además ciclopentano y otros subproductos de la oxidación. Una corriente adecuada que contiene ciclopenteno no convertido, destilado, puede reciclarse luego, por ejemplo, y reutilizarse en el proceso solo o después de adición de una mezcla adecuada que comprende ciclopenteno.
- 20
- 25

La destilación en la columna de reciclaje se efectúa, por ejemplo, a una presión de 1,0 a 7,0 bar, preferiblemente de 2,0 a 6,0 bar, por ejemplo de 3,5 a 5,0 bar.

- 30 La destilación en la columna de reciclaje se efectúa, por ejemplo, a una temperatura de 80 a 200 °C, preferiblemente de 90 a 190 °C. La temperatura en el fondo de la columna se encuentra, por ejemplo, en el rango de 150 a 200 °C, preferiblemente de 160 a 185 °C, la temperatura por encima del fondo de la columna se encuentra, por ejemplo, en el rango de 80 a 110 °C, preferiblemente de 90 a 105 °C.

- 35 De acuerdo con otra modalidad del procesamiento, se obtiene ciclopenteno no convertido en una mezcla con otros hidrocarburos, por ejemplo ciclopentano, por ejemplo como una mezcla que contiene 20 a 98% en peso, preferiblemente 30 a 80 % en peso, particularmente preferible 40 a 60 % en peso, cada caso respecto de la mezcla, de ciclopenteno, y 2 a 80% en peso, preferiblemente 20 a 70% en peso, más preferiblemente 40 a 60% en peso, cada caso respecto de la mezcla, de al menos otro hidrocarburo, por ejemplo un hidrocarburo saturado, especialmente ciclopentano. Esta mezcla puede comprender otros componentes, por ejemplo hidrocarburos, productos o subproductos de la reacción y/o olefinas lineales hasta un contenido total de 1.5% en peso, preferiblemente hasta 1.0% en peso, cada caso respecto de la mezcla.
- 40

En otra modalidad preferida del procesamiento, a la cabeza de la columna de reciclaje se obtienen componentes con bajo punto de ebullición, por ejemplo hidrocarburos de C_5 tales como n-pentano, 2-metil-2-buteno, cis-2-penteno y trans-2-penteno.

- 45 De acuerdo con otra modalidad del procesamiento, a la cabeza de la columna de reciclaje se obtiene ciclopentanona, en una modalidad preferida con una pureza de hasta 95 % en peso, preferiblemente de hasta 92 % en peso, cada caso respecto de la fracción de fondo.

- 50 También es posible que el procesamiento comprenda otra destilación además de la evaporación de una etapa y de la primera destilación, preferentemente de la destilación en una columna de reciclaje. De esta manera es posible que para purificar más el producto pueda destilarse la ciclopentanona, por ejemplo en una o varias columnas, preferiblemente en dos columnas o particularmente preferible en una columna de pared divisoria.

La purificación del producto obtenido de la destilación en la columna de reciclaje se efectúa, por ejemplo, a una presión de 0,5 a 3 bar, preferiblemente 0,8 a 2 bar, por ejemplo 1,0 a 1,2 bar.

La purificación del producto obtenido de la destilación en la columna de reciclaje se efectúa, por ejemplo, a una temperatura de 100 a 200 °C, preferiblemente de 110 a 180 °C, por ejemplo 120 a 170 °C.

5 Por ejemplo, la purificación del producto obtenido de la destilación en la columna de reciclaje se efectúa, por ejemplo, en una columna de pared divisoria a una presión de 0,5 a 3 bar, preferiblemente de 0,8 a 2 bar, por ejemplo 1,0 a 1,2 bar y a una temperatura de 100 a 200 °C, preferiblemente de 110 a 180 °C, por ejemplo 120 a 170 °C.

10 El producto de fondo de la primera columna se sigue procesándose por medio de destilación con el fin de recuperar del mismo ciclopentanona pura. Para esta purificación por destilación de ciclopentanona pueden emplearse dos columnas. En la primera columna con, por ejemplo, 17 a 25 platos teóricos, preferiblemente 19 a 23 platos teóricos, principalmente 20, 21 o 22 platos teóricos, se separan por la cabeza los subcomponentes con bajo punto de ebullición a 0,9 a 1,3 bar, preferiblemente 1,0 a 1,2 bar, particularmente preferible a 1,1, bar. El producto de fondo se destila luego en otra columna con, por ejemplo, 30 a 50 platos teóricos, preferiblemente 35 a 44 platos teóricos, principalmente 36, 37, 38, 39 o 40 platos teóricos a 0,9 a 1,3 bar, preferible 1,0 a 1,2 bar, particularmente preferible a 1,1, bar, en cuyo caso se recupera por la cabeza ciclopentanona pura y las impurezas con alto punto de ebullición se separan por el fondo. Sin embargo, particularmente se prefiere si la purificación por destilación de ciclopentanona se realiza en una única columna de pared divisoria.

15 La ciclopentanona pura que se recupera de la salida lateral tiene una pureza de al menos 99 % en peso, preferible de al menos 99,5 % en peso y particularmente preferible de al menos 99,8 % en peso.

20 Como producto de cabeza se obtiene una corriente que contiene todos los componentes secundarios con bajo punto de ebullición pero máximo 0,1 % en peso de ciclopentanona, preferiblemente máximo 0,01 % en peso de ciclopentanona. Como componentes principales se encuentran contenidos allí ciclopentano, 4-pental, 3-metil-2-butanona (de la oxidación de 2-metil-2-buteno), óxido de ciclopenteno y ciclopenteno (respectivamente >5 % en peso). Como componentes secundarios también se encuentran contenidos en esta corriente, además, acetona, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, 3-metilpentano, pivalaldehído (de la oxidación de 2-metil-2-buteno), metilciclopentano, dietilcetona (de la oxidación de 2-penteno), ciclopropilacetaldehído, ciclobutilcarbaldehído, 2-metil-3-pentanona (de la oxidación de 2-metil-2/3-hexeno) y ciclopentanona.

25 Como producto de fondo se obtiene una corriente con impurezas con alto punto de ebullición. Esta corriente contiene además máximo 50 % en peso de ciclopentanona, preferiblemente máximo 40 % en peso de ciclopentanona. Como componente principal esta corriente contiene dímeros de ciclopenteno (ciclopentilciclopentenos) y dímeros de ciclopentanona.

30 La corriente de cabeza de esta columna que contiene entre 10:50 por ciento en peso de 4-pental puede introducirse directamente o después de varios tratamientos como mezcla (G) al proceso de la invención para producir ácido 4-pentenoico.

35 Antes de la oxidación, esta corriente se concentra aún más mediante destilación. Antes de la oxidación se prefiere de manera muy particular separar en gran medida el ciclopenteno y el ciclopentano con un bajo punto de ebullición, que se encuentran aquí contenidos.

La mezcla (G) obtenida de esta manera, que contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno, es adecuada principalmente para producir ácido 4-pentenoico.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención también se refiere, por lo tanto, al uso de una mezcla (G) que contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno para producir ácido 4-pentenoico.

40 Una mezcla (G), tal como se describió previamente, que contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno, la cual se obtiene como producto secundario de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona por medio de monóxido de dinitrógeno, es principalmente adecuada.

45 Por lo tanto, de acuerdo con otra modalidad la presente invención también se refiere al uso de una mezcla (G) que contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno para producir ácido 4-pentenoico tal como se ha descrito previamente, en cuyo caso la mezcla (G) se obtiene como producto secundario de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona por medio de monóxido de dinitrógeno.

Descripción de la figura

50 La figura 1 muestra la construcción esquemática de una planta para conversión de ciclopenteno con monóxido de dinitrógeno y la cual comprende un reactor (R), un recipiente de vaporización instantánea (F) y una columna de destilación (D). Mediante la corriente (1) se dosifica N₂O al reactor, mediante la corriente (2) se dosifica la alimentación de ciclopenteno recién hecho. La corriente (2) se mezcla con la corriente (8) (ciclopenteno de retorno),

a fin de generar una corriente (3). La corriente (4) corresponde a la descarga del reactor, la cual se introduce al recipiente de vaporización instantánea. Del recipiente de vaporización instantánea se retira una corriente gaseosa (5) y una fase líquida (6). La corriente (6) se introduce a la columna de destilación (D). De la columna de destilación, como producto de fondo, se obtienen la corriente (7), como producto de retirada lateral la corriente (8) y como corriente de cabeza la corriente (9).

A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Reacción de ciclopenteno con monóxido de dinitrógeno

El experimento según el ejemplo 1 se realizó en una planta con una estructura según la figura 1.

10 Mediante la corriente (2) se dosificó la alimentación de ciclopenteno recién hecho a 116,4 g/h. Esta provenía de la destilación de un corte de C₅ de una estación de craqueo por vapor y tenía la siguiente composición (% en peso): ciclopenteno (cerca de 95,1 %), ciclopentano (cerca de 3,4 %), 2-metil-2-buteno (cerca de 1,2 %).

15 Esta corriente se mezcló primero con la corriente (8) (ciclopenteno de retorno), con el fin de generar una corriente (3), que tenía la siguiente composición: ciclopenteno (cerca de 46,3 %), ciclopentano (cerca de 51,9 %), 2-metil-2-buteno (cerca de 0,9 %), 2,2-dimetilbutano (cerca de 0,81 %).

20 Esta corriente se dosificó luego al reactor (R) mediante una bomba de dosificación (caudal: cerca de 2076 g/h). Mediante la corriente (1) se dosificó al reactor N₂O líquido (contenido de N₂O > 99,8 % en volumen, empresa Messer Griesheim) con cerca de 74 g/h. La proporción molar ciclopenteno:N₂O en la alimentación al reactor fue de 0,11 mol/mol. El reactor estaba constituido por un tubo (diámetro externo = 60,3 mm, grosor de pared = 2,4 mm, longitud = cerca de 4 m). El volumen de reacción fue (respecto del volumen de los cuerpos de relleno), incluidas las piezas de conexión, de un total de aproximadamente 8 L.

25 El tubo estaba provisto con una camisa aislante que tenía un calentador adicional de soporte de tres piezas el cual estaba ajustado (desde abajo) a 256 °C, 275 °C y 317 °C. La conversión de ciclopenteno en el paso directo fue de 11 % y la conversión de N₂O fue de cerca de 96 %. La descarga del reactor (4) después del regulador de presión se despresurizó en dos pasos a 1 bar con dos recipientes de evaporación instantánea (F) operados a 10 pares y a 1 bar, y se enfrió. Los componentes gaseosos (corriente (5)) se separaron y los hidrocarburos allí presentes se condensaron muy sustancialmente en un refrigerador que se encontraba línea abajo (operado a + 5 °C, no mostrado en el diagrama).

30 La fase líquida (6) fue separada en una columna de destilación (D) (columna de bandeja con campana de burbuja que tenía 20 platos y una salida lateral líquida). Como producto de fondo (7) se obtuvieron 138,7 g/h de una corriente con la siguiente composición: ciclopentanona (cerca de 95,3 % en peso), ciclopentano (cerca de 0,8 % en peso), 4-pental (cerca de 1,3 % en peso), óxido de ciclopenteno (cerca de 0,37 % en peso), dímeros de ciclopenteno (cerca de 0,53 % en peso), ciclopenteno (cerca de 0,08 % en peso).

35 El producto de salida lateral, la corriente (8), que contenía 45,6 % de ciclopenteno, se recicla al reactor a través de la corriente (3).

A la cabeza de la columna, por medio de la corriente de cabeza (9), se descargaron sólo cantidades muy pequeñas de sustancias con bajo punto de ebullición (por ejemplo, etileno y acetaldehído de la oxidación de 2-metil-2-buteno).

Ejemplo 2: Purificación mediante destilación de ciclopentanona para obtener una corriente rica en 4-pental

40 De la planta descrita en el ejemplo 1, se recogió el producto de una corrida larga. Para la destilación se recolectaron un total de 35 kg que tenían la siguiente composición: ciclopentanona (95,5 % en peso), ciclopentano (1,0 % en peso), 4-pental (1,3 % en peso), óxido de ciclopenteno (0,4 % en peso), 3-metil-2-butanona (0,3 % en peso), dímeros de ciclopenteno (0,5 % en peso), 2-ciclopentilciclopentanona (0,5 % en peso), 3-metilpentana (0,1 % en peso) y ciclopenteno (0,1 % en peso) junto a una serie de otros productos secundarios con concentraciones respectivas por debajo de 100 ppm.

50 Esta mezcla se destiló en una columna con pared divisoria de laboratorio, operada de manera continua. La columna tenía un diámetro de 43 mm y una altura de empaquetadura de 2,5 m y fue provista con un paquete (Montz A3 1000). Entre 0,85 y 2,10 m por encima del borde inferior del paquete, la columna se dividió por una pared divisoria central. La alimentación del producto se encontraba 1,0 m por encima del borde inferior del paquete. La salida lateral estaba 1,3 m por encima del borde inferior del empaque pero al otro lado de la pared divisoria. La destilación se

realizó a una presión de cabeza de 0,6 bar. La alimentación (330 g/h) se calentó previamente a la temperatura de ebullición antes de alimentarse a la columna. La proporción de reflujo fue de aproximadamente 170. La destilación se realizó continuamente hasta que se hubieron consumido 35 kg de alimentación.

En la salida lateral se obtuvo ciclopentanona pura (en promedio 313 g/h) con una pureza de 99,9%.

5 A la cabeza, además de una pequeña cantidad de gas de escape, se obtuvo un producto líquido (promedio 6 g/h) el cual tenía la siguiente composición: 4-pental (52,6 % en peso), ciclopentano (15,8 % en peso), óxido de ciclopenteno (14,8 % en peso), 3-metil-2-butanona (10,4 % en peso), 3-metilpentano (2,4 % en peso), ciclopenteno (1,7 % en peso), metilciclopentano (1,2 % en peso) además de una serie de otros productos secundarios con concentraciones respectivas por debajo de 1000 ppm.

10 En total de la destilación se obtuvieron cerca de 600 g de la corriente de cabeza.

Ejemplo 3: Concentración de la corriente de cabeza del ejemplo 2

El producto de la corriente de cabeza del ejemplo 2 se introdujo a la burbuja de una columna de destilación por lotes. La columna usada tenía una altura de 0,5 m y estaba llena con anillos Raschig de metal. La destilación se realizó a presión normal. El producto se sacó por la cabeza hasta que la temperatura de cabeza creció por encima de 73 °C. 15 La destilación se detuvo entonces, los fondos se enfriaron y el sistema se volvió inerte con N₂. Se descartó el destilado (cerca de 120 g).

El producto que permanecían el fondo estaba solo ligeramente coloreado de amarillo y contenía, de acuerdo con análisis por cromatografía de gases, 4-pental (67 %), óxido de ciclopenteno (19 %), 3-metil-2-butanona (13 %) junto a una serie de otros productos secundarios con concentraciones respectivas por debajo de 2000 ppm.

20 Este producto se almacenó bajo nitrógeno y se usó sin tratamiento adicional para experimentos de oxidación.

Ejemplo de referencia 4: Oxidación de 4-pental (con NaClO₂)

En un matraz con agitación de 1000 ml se cargaron inicialmente 78,8 g (0,95 mol) de 4-pental en 370 ml de acetonitrilo. Durante 1,5 h se adicionaron gota a gota en paralelo 64,7 g (0,95 mol) de solución acuosa de peróxido de hidrógeno (al 50 % en peso en agua) y una solución de 107,4 g (0,95 mol) de clorito de sodio (industrial, al 80% 25 aproximadamente) en 400 ml de agua a 25-40 °C. La mezcla de reacción monofásica se revolvió durante 1,5 h a 25°C. A continuación la mezcla se extrajo tres veces con 100 ml de diclorometano. El valor de pH de las fases se encontraba cerca de 5-6. La fase orgánica se concentró en un vaporizador de rotación.

Quedaron 58 g como residuo el cual se purificó mediante destilación. El rendimiento de ácido 4-pentenoico con una purificación de 95% fue de 26 %.

30 La muestra recuperada de ácido 4-pentenoico se evaluó por olor mediante un ensayo con franjas de fragancia por parte de un perfumista. La primera impresión olfativa se describió como de queso, reminiscente de ácido butírico y ácido. Después de 10 minutos, la impresión de dolor se describió como de queso, oliendo a ácido propiónico. Después de una hora la impresión fue de queso, algo ácido

35 Adicionalmente, la muestra se sometió a un ensayo de *headspace*. Para este fin se mezcló 1 ml de la muestra con 50 ml de agua en una botella twist-off y la botella cerrada se dejó en reposo durante 10 minutos. A continuación se abrió y se olió la fase gaseosa. La impresión de olor se describió como frutal y agradable.

Ejemplo de referencia 5: Oxidación de 4-pental (con O₂)

En una columna de burbuja con temperatura estática, con camisa doble de vidrio (diámetro interno = 33 mm, altura H= 550 mm, provista en el fondo con una frita de vidrio P160 y llenada con anillos de vidrio Raschig (535 mm)) se cargó con 151 g de 4-pental. A través de una frita de vidrio en la base de la columna de burbuja, se introdujeron 40 en forma de burbujas 5 IN/h de oxígeno (IN = litros normales). La temperatura del medio de refrigeración en la camisa se ajustó a 20 °C. El espacio de gas en el extremo superior de la columna de burbuja se volvió inerte purgando con nitrógeno. Después de 24 horas se suspendió la reacción y se determinó la composición de la descarga de la reacción mediante cromatografía de gases. La conversión de 4-pental fue de 49% y la selectividad 45 hacia el ácido 4-pentenoico fue de cerca de 82%.

La descarga de reacción se procesó mediante destilación a fin de obtener ácido 4-pentenoico con una pureza de 98,9 % en peso.

La muestra obtenida de ácido 4-pentenoico se evaluó por olor por medio de un ensayo con franjas de fragancia por parte de un perfumista. La primera impresión olfativa fue descrita como de tipo ácido que recordaba ácido propiónico y algo de queso. Después de 10 minutos la impresión olfativa fue descrita como débilmente floral, de queso y ácida. Después de una hora la impresión se describió como de queso, que recordaba ácido propiónico.

- 5 Adicionalmente, la muestra se sometió a un ensayo de *headspace*. Para este fin se mezcló 1 ml de la muestra con 50 ml de agua en una botella twist-off y la botella cerrada se dejó en reposo por 10 minutos. A continuación se abrió y se olió la fase gaseosa. La impresión de olor se describió como frutal y algo polvoriento.

Ejemplo 6: Oxidación de 4-pental crudito (con O₂)

- 10 El procedimiento fue como en el ejemplo 5, excepto que en lugar de 4-pental se usó la mezcla de 4-pental (67 %), óxido de ciclopenteno (19 %), 3-metil-2-butanona (13 %) del ejemplo 3. 150 g de la misma se introdujeron a la columna de burbuja. De resto el procedimiento fue como en el ejemplo 5.

- 15 Después de un tiempo de reacción de 70 horas, el producto se analizó por medio de cromatografía de gases. La conversión de 4-pental fue de 32% y la selectividad hacia el ácido 4-pentenoico de 82%. Las conversiones de óxido de ciclopenteno y 3-metil-2-butanona fueron despreciablemente pequeñas (<5%), y no fue posible detectar productos derivados de los mismos (como, por ejemplo, 3-hidroxi-3-metil-2-butanona) en la cromatografía de gases. El contenido de oxígeno activo (determinado mediante yodometría) fue solamente de 5 g/kg de solución.

La descarga de reacción se destiló y fue posible obtener ácido 4-pentenoico con un contenido de 98 % en peso. En términos de impresión olfativa, el ácido 4-pentenoico fue comparable con aquel obtenido en el ejemplo 5 de la oxidación de 4-pental puro.

- 20 Este ejemplo muestra que incluso cuando se usa una mezcla cruda, la oxidación de 4-pental es posible selectivamente y la calidad del ácido 4-pentenoico obtenido de la misma no se perjudica.

REIVINDICACIONES

- 1.** Proceso para producir ácido 4-pentenoico, que comprende al menos el paso de
(a) oxidar una mezcla (G) que contiene 4-pental, 3-metil-2-butanona y óxido de ciclopenteno,
en cuyo caso la oxidación del paso (a) se realiza en ausencia de un catalizador.
- 5

2. Proceso según la reivindicación 1, donde la mezcla (G) contiene de 10 a 90 % en peso de 4-pental.

3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en cuyo caso para la oxidación de acuerdo con el paso (a) se emplea una mezcla de gases que contiene oxígeno en calidad de agente de oxidación.

4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la oxidación del paso (a) se realiza en presencia de un solvente.
- 10

5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la oxidación del paso (a) se realiza en presencia de un solvente seleccionado del grupo constituido por ácido 4-pentenoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido propilheptanoico y ácido neodecanoico.

6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la mezcla (G) se obtiene como producto secundario de la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona.
- 15

7. Proceso según la reivindicación 6, donde la oxidación de ciclopenteno en ciclopentanona se efectúa en presencia de monóxido de dinitrógeno.

Fig. 1

