

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 007**

51 Int. Cl.:

C07C 51/31 (2006.01)

C07C 51/14 (2006.01)

C07C 51/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2011 PCT/EP2011/057381**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011 WO11141404**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2011 E 11720429 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2569272**

54 Título: **Método de preparación de diácidos carboxílicos**

30 Prioridad:

10.05.2010 FR 1053628

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

10.03.2017

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
40, rue de la Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**CHOUZIER, SANDRA;
MIGNANI, GÉRARD;
ROUSSEAU, SIMON;
SARRAZIN, FLAVIE y
MASTROIANNI, SERGIO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 605 007 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 de preparación de diácidos carboxílicos

5 La presente invención se refiere a un método de preparación de diácidos carboxílicos, en particular ácido adípico (ácido 1,6-hexanodioco) por acción del ácido nítrico a partir de alcoholes o cetonas cíclicas correspondientes desde el punto de vista del número de átomos de carbono, en presencia de uno o varios óxidos de nitrógeno en una concentración molar importante en el medio de reacción.

10 El ácido adípico es un producto intermedio importante, en particular en el campo de los polímeros y de forma más particular para la preparación de poliamida, por ejemplo poliamida 6-6, o poliuretanos. Para las aplicaciones de la poliamida 6-6, es necesario tener una gran pureza y esta pureza ya debe existir en la fase de los precursores, en particular en la fase del ácido adípico. La exigencia de pureza máxima aumenta en particular cuando el ácido adípico debe servir de materia prima para las industrias textil, electrónica o agroalimentaria.

15 Por lo tanto, tanto si es para la producción de poliamida 6-6 o para otras aplicaciones tales como la producción de ciertos poliuretanos, la pureza del ácido adípico usado debe ser extremadamente elevada, tanto para los contenidos de productos secundarios orgánicos como para los contenidos de residuos metálicos. De hecho, el ácido adípico no debe contener impurezas, en partículas metálicas, en una concentración superior a 1 ppm.

20 Castellan *et al.* (Catalysis Today, 9 (1991) 237-322) propone una gran revisión de los problemas relacionados con el ácido adípico, en particular los relacionados con su preparación por acción de ácido nítrico en presencia de catalizadores de oxidación como vanadio y cobre.

De hecho, el ácido adípico se sintetiza clásicamente por oxidación por el ácido nítrico de una mezcla de ciclohexanona y de ciclohexanol en presencia de catalizadores de oxidación como cobre y vanadio.

25 El uso de los catalizadores de este tipo presenta inconvenientes principales relacionados con su coste de utilización, la necesidad de reciclarlos en el transcurso de las etapas posteriores, la necesidad de purificar los productos formados o bien la necesidad de usar etapas complementarias de lavado y cristalización.

De cualquier modo, en ausencia de tales catalizadores, la reacción directa del ácido nítrico conduce principalmente a la formación de derivados nitrogenados estables (N_2 , N_2O), que por lo tanto se pueden volver a oxidar difícilmente, así como a una mediocre selectividad de ácido adípico debido al hecho de la formación de otros diácidos tales como los diácidos glutárico y succínico, como lo describe Castellan *et al.* (mencionado anteriormente).

30 Por lo tanto, los métodos conocidos presentan inconvenientes principales entre los que se pueden mencionar de forma muy particular el uso de catalizadores.

35 Además, la oxidación nítrica por el ácido nítrico o por óxidos de nitrógeno de compuestos tales como ciclohexanol genera vapores nitrosos. Estos vapores se generan en una cantidad de es difícilmente controlable y poco explotable ya que depende de las condiciones de uso de la reacción (temperatura, naturaleza y pureza del sustrato a oxidar,...). También se sabe cómo eliminar estos vapores a medida que se van formando, como se divulga en el documento DE-767840.

40 Por lo tanto, la presente invención se propone proporcionar un método mejorado de uso de la reacción de oxidación nítrica para producir diácidos carboxílicos a partir de alcoholes o cetonas cíclicas que tengan el mismo número de átomos de carbono, en presencia de una cantidad significativa de óxidos de nitrógeno, y que permita resolver total o parcialmente los problemas de los métodos del estado de la técnica anterior.

45 De hecho, el método de acuerdo con la invención es un método que permite liberarse de la presencia de catalizador, y por lo tanto disminuir los costes asociados con la purificación del diácido carboxílico obtenido, en particular con respecto al contenido de metales residuales. También permite evitar los costes relacionados con las operaciones de reciclado de los catalizadores. Por lo tanto, debido a la ausencia de catalizador, el método de acuerdo con la invención es también un método más respetuoso con el medio ambiente.

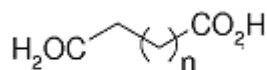
50 Además, el método de acuerdo con la invención permite consumir o reciclar los óxidos de nitrógeno formados, conservar una selectividad de ácido adípico particularmente elevada, que a menudo es del orden o superior a un 90 %, en particular superior a un 95 %, obtener rendimientos elevados de diácidos que pueden conseguir o superar un 90 %, en particular un 95 % después de 5 minutos, y permitir tiempos bajos de paso de los reactivos. Esta selectividad se obtiene sea cual sea compuesto de partir a oxidar. De hecho, el método de acuerdo con la invención permite conseguir valores los valores mencionados anteriormente de selectividad de ácido adípico a partir de ciclohexanol, ciclohexanona o de la mezcla de los dos compuestos.

55 El método de la invención también permite un uso a temperaturas más bajas que los métodos conocidos.

60 El método de acuerdo con la invención también permite de poner en marcha o realizar la reacción solamente en presencia de ciclohexanona durante la preparación del ácido adípico.

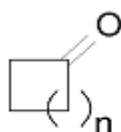
El método de acuerdo con la invención también puede ser un método continuo o discontinuo de preparación de diácidos carboxílicos.

65 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método de preparación de un diácido carboxílico de fórmula (I),

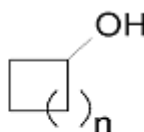


(I)

- 5 en la que n representa un entero que varía de 1 a 9, por acción de ácido nítrico, en presencia de uno o varios óxidos de nitrógeno elegidos entre NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, NO₃, N₂O₆, N₄O y sus mezclas en una concentración molar en el medio de reacción superior a 2,5 mmol por kg de medio de reacción, en los compuestos de fórmula (II) o (III) en las que n representa el mismo número entero que en la fórmula (I)



(II)



(III)

- 10 siendo la proporción molar R que corresponde al número de moles de óxidos de nitrógeno añadidos al medio de reacción con respecto al número de moles de sustrato a oxidar (compuestos (II) y/o (III)) superior o igual a 1,5.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método usa una mezcla de los compuestos de fórmula (II) y (III).

- 15 De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método de acuerdo con la invención se usa para la preparación de un compuesto de fórmula (I) para la que n representa 2, 3, 4, 5 o 9, preferentemente 3 o 9, en particular n representa 3.

- 20 El método de acuerdo con la invención usa ácido nítrico, lo más a menudo en solución acuosa, en cantidades del orden de un 30 a un 70 % en masa, preferentemente del orden de un 50 a un 60 % en masa en el medio de reacción, preferentemente del orden de un 50 % en masa en el medio de reacción.

- 25 Por "en presencia de uno o varios óxidos de nitrógeno en una concentración molar en el medio de reacción superior a" se hace referencia, en el sentido de la presente invención, a que uno o varios óxidos de nitrógenos se añaden al medio de reacción en una cantidad que corresponde a esta concentración molar. Esta concentración molar es independiente de la cantidad de vapores nitrosos que se podrían formar en el transcurso de la oxidación nítrica de los compuestos de fórmula (II) y/o (III) en presencia de ácido nítrico.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método usa uno o varios óxidos de nitrógeno elegidos preferentemente entre NO y NO₂.

- 30 De acuerdo con un aspecto preferente de la invención, el método usa uno o varios óxidos de nitrógeno en una cantidad superior a 30 mmol de óxidos de nitrógeno por kg de medio de reacción.

- De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método usa uno o varios óxidos de nitrógeno en una cantidad que varía de 2,5 a 1 000 mmol de óxidos de nitrógeno por kg de medio de reacción, en particular que varía de 30 a 1.000 mmol de óxidos de nitrógeno por kg de medio de reacción, de manera preferente que varía de 30 a 850 mmol de óxidos de nitrógeno por kg de medio de reacción, de manera más precedente que varía de 85 a 700 mmol de óxidos de nitrógeno por kg de medio de reacción, de manera incluso más preferente que varía de 180 a 650 mmol de óxidos de nitrógeno por kg de medio de reacción. De forma particularmente ventajosa, la cantidad de óxidos de nitrógeno añadida varía de 300 a 400 mmol/kg de medio de reacción.

- 40 De acuerdo con un modo particularmente ventajoso de la invención, el método usa una proporción molar R superior o igual a 2. A partir de una proporción molar superior o igual a 0,5, la selectividad de diácido carboxílico mejora. Este efecto es tanto más importante desde el momento que la proporción R es superior o igual a 1,5. El valor límite superior es, por razones económicas y de uso, inferior o igual a 50, preferentemente inferior o igual a 30, en particular inferior o igual a 10.

- 45 De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método usa uno o varios óxidos de nitrógeno en forma gaseosa.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método usa NaNO₂ como fuente de óxido de nitrógeno.

- 50 El método de la invención usa los compuestos de fórmula (II) y/o (III) en una reacción en una sola etapa que conduce de forma directa y mayoritaria al diácido carboxílico de fórmula (I). Este método presenta la ventaja de no

necesitar separación de compuestos intermedios de síntesis, al contrario que el método que se describe en el documento de patente US 3076026. Como se ha indicado anteriormente, el método de acuerdo con la invención se usa preferentemente en ausencia de catalizador metálico de oxidación. Este modo de realización constituye un modo muy ventajoso ya que, a la vez que permite conseguir una selectividad de ácido adípico muy satisfactoria, esta ausencia permite disminuir los costes asociados a la purificación del diácido carboxílico obtenido, en particular con respecto al contenido de metales residuales. También permite evitar los costes relacionados con las operaciones de reciclado de los catalizadores. Por lo tanto, debido a la ausencia de catalizador, el método de acuerdo con la invención también es un método más respetuoso con el medio ambiente.

El método de acuerdo con la invención también puede usar un catalizador de oxidación sin que las ventajas del método no se pongan en duda. La presencia opcional de un catalizador de este tipo puede incluso mejorar la eficacia del método de acuerdo con la invención. Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la invención, el método también usa un catalizador de oxidación que se puede elegir entre los catalizadores metálicos. El catalizador se puede elegir de forma ventajosa entre los que comprenden un elemento del grupo que consiste en Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Tl, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, los lantánidos tales como, Ce y sus combinaciones. Cuando se usan, estos elementos catalíticos se usan bien en forma de compuestos de forma ventajosa al menos parcialmente solubles en el medio líquido de oxidación en las condiciones de uso de la reacción de oxidación, o bien soportados, absorbidos o unidos a un soporte inerte tal como sílice, alúmina, por ejemplo. Cuando se usa, el catalizador es preferentemente soluble en uno de estos medios a temperatura ambiente o a la temperatura de reciclado de estos medios en una nueva oxidación. Por el término soluble, se hace referencia a que el catalizador es al menos parcialmente soluble en el medio considerado. En el caso de una catálisis heterogénea, los elementos metálicos catalíticamente activos se soportan o incorporan en una matriz mineral micro o mesoporosa o en una matriz polimérica o se presentan en forma de complejos organometálicos unidos a un soporte orgánico o mineral. Por "incorporado", se hace referencia a que el metal es un elemento de soporte o a que se trabaja con complejos estéricamente atrapados en estructuras porosas en las condiciones de la oxidación. De acuerdo con otro aspecto de la invención, el catalizador puede estar presente en concentraciones de metal en el medio líquido de oxidación que varían de un 0,00001 a un 5 % en peso, por ejemplo, que varían de un 0,001 a un 2 % en peso.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método se usa a una temperatura que varía de 20 a 150 °C, de manera preferente que varía de 30 a 100 °C, de manera más preferente que varía de 50 a 90 °C, por ejemplo a 50 °C o a 70 °C.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método se usa a presión atmosférica. Sin embargo, por lo general se usa bajo presión para mantener los componentes del medio de reacción en forma líquida. Por lo tanto, la presión puede variar de 100 a 20.000 kPa, de manera preferente de 100 a 10.000 kPa.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el método se usa a una presión total en el medio que varía de 100 a 3.000 kPa, de manera preferente que varía de 100 a 1.500 kPa, de manera más preferente que varía de 100 a 400 kPa.

De manera habitual, el método de acuerdo con la invención se realiza en medio acuoso.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, los diácidos carboxílicos formados, en particular el ácido adípico, se recuperan a partir de la fase acuosa, por ejemplo, mediante cristalización. Los diácidos carboxílicos recuperados de este modo se purifican de forma ventajosa de acuerdo con las técnicas habituales y que se describen en numerosos documentos. Entre los métodos de purificación, es preferente la purificación por cristalización en diferentes disolventes tales como agua, las soluciones acuosas de ácido acético o los alcoholes.

De manera ventajosa, el método de acuerdo con la invención se puede usar en el seno de un método más global para la preparación de un diácido carboxílico a partir de un hidrocarburo, en particular un hidrocarburo cicloalifático o arilalifático, por ejemplo ciclohexano o ciclododecano. A continuación con el hidrocarburo se oxida para formar un alcohol o una cetona que a continuación se oxidan para formar el ácido dicarboxílico o diácido carboxílico de acuerdo con la invención. Por lo tanto, el método de acuerdo con la invención permite la preparación de diácidos carboxílicos lineales, por ejemplo ácido adípico o ácido dodecanoico a partir del ciclohexano o del ciclododecano.

Los ejemplos que siguen a continuación ilustran el método de la invención, en particular las ventajas de este método.

Ejemplos

1. Modo de operación

- Una solución de ácido nítrico a 68 % se prepara con 350 ppm de vanadio y 5.400 ppm de cobre, otra solución a un 68 % se prepara sin cobre ni vanadio.
- Momento to: se introducen 2,6 ml de una de las dos soluciones de ácido nítrico en un vial de 20 ml. El vial se cierra a continuación con un tapón provisto de un tabique de separación, se pone en agitación y se calienta a una temperatura T (véanse los valores en la tabla 1).

- Momento $t_0 + 30$ minutos: a través del tabique de separación se inyectan 0,28 ml de una solución de nitrito sódico (NaNO_2) que permite generar una cantidad molar de óxidos de nitrógeno en el medio de reacción a la concentración $C(\text{NO}_x)$ en mmol por kg (véanse los valores en la tabla 1).
- Momento $t_0 + 60$ minutos: a través del tabique de separación se inyectan 0,5 ml de solución de ciclohexanona a un 8 % en agua (indicada como One), o una solución de ciclohexanol a un 4 % en agua (indicada OI), o una mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona a un 2 %/2,2 % (indicada como OI/One).
- Momento $t_0 + 60$ minutos + tiempo de reacción t_r : a través del tabique de separación se extrae una muestra de ensayo del medio de reacción que pasa por una trampa de agua fría y se analiza mediante cromatografía HPLC para cuantificar las cantidades de diácidos producidos y de sustrato (ciclohexanona y/o ciclohexanol) consumido.

2. Definición de las dimensiones calculadas

- TT: tasa de transformación de la ciclohexanona (% molar):

$$TT = \frac{N_{\text{ciclohexanona (inicial)}} - N_{\text{ciclohexanona (tr)}}}{N_{\text{ciclohexanona (inicial)}}} \times 100$$

- RT: rendimiento de ácido adípico (% molar):

$$RT = \frac{N_{\text{ácido adípico (tr)}}}{N_{\text{ciclohexanona (inicial)}}} \times 100$$

- Selectividad: proporción de ácido adípico formado con respecto a los tres diácidos dosificados: ácidos succínico, glutárico y adípico (% molar):

$$\text{Selectividad} = \frac{N_{\text{ácido adípico (tr)}}}{N_{\text{ácido succínico (tr)}} + N_{\text{ácido glutárico (tr)}} + N_{\text{ácido adípico (tr)}}} \times 100$$

- R: Proporción del número de moles de óxidos de nitrógeno añadidos al medio de reacción con respecto al número de moles de sustrato a oxidar:

$$R = \frac{N_{\text{NO}_x(\text{inicial})}}{N_{\text{ciclohexanona (inicial)}}}$$

$N_x(t)$ representa el número de moles del compuesto x en el medio de reacción en el momento t.

Observación: los TT, RT y R de los otros tipos de sustrato, es decir, el ciclohexanol o la mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona se calculan de la misma manera que anteriormente, siendo reemplazada la $N_{\text{ciclohexanona}}$ por N_{sustrato} .

3. Resultados

Los resultados en presencia y ausencia de catalizadores, a diferentes temperaturas T, concentraciones de óxidos de nitrógeno añadidos $C(\text{NO}_x)$, naturaleza del sustrato y tiempo de reacción t_r se registran en las tablas 1 a 7 que siguen a continuación.

Influencia de la presencia de catalizador

Tabla 1

N.º	Presencia de Cu y V	Sustrato inyectado	$C(\text{NO}_x)$ (mmol/kg)	R	T (°C)	t_r (min)	TT (% molar)	RT (% molar)	Selectividad (% molar)
1	si	One	0	0	70	60	100	26	69
2	si	One	350	3,89	50	4	100	81	98
3	no	One	182	1,95	70	60	100	77	92
4	no	One	350	3,89	50	5	100	89	97

N.º	Presencia de Cu y V	Sustrato inyectado	C(NO _x) (mmol/kg)	R	T (°C)	tr (min)	TT (% molar)	RT (% molar)	Selectividad (% molar)
5	no	One	650	7,79	70	60	100	85	93

Comparando los ensayos 2 y 4, se observa que la presencia de catalizador no es necesaria para conseguir una selectividad de ácido adípico muy satisfactoria (superior a un 90 %).

5 Influencia de la naturaleza del sustrato

Tabla 2

N.º	Presencia de Cu y V	Sustrato inyectado	C(NO _x) (mmol/kg)	R	T (°C)	tr (min)	TT (% molar)	RT (% molar)	Selectividad (% molar)
4	no	One	350	3,89	50	5	100	89	97
6	no	Ol/One	350	7,34	70	60	100	95	95
7	no	Ol	350	7,94	70	10	100	95	96

Se observa que sea cual sea la naturaleza del sustrato, se obtiene una selectividad superior o igual a un 95 %.

10

Influencia de la temperatura

Tabla 3

N.º	Presencia de Cu y V	Sustrato inyectado	C(NO _x) (mmol/kg)	R	T (°C)	tr (min)	TT (% molar)	RT (% molar)	Selectividad (% molar)
4	no	One	350	3,89	50	5	100	89	97
8	no	One	350	3,89	20	60	100	82	95
7	no	Ol	350	7,94	70	10	100	95	96
9	no	Ol	350	7,94	20	60	100	78	93

- 15 Se observa que el método de la invención permite conseguir una selectividad superior a un 90 % incluso a temperatura ambiente. La reacción es más rápida cuando la temperatura es superior o igual a la 50 °C.

Influencia de la cantidad de NO_x añadida

- 20 Con catalizador: Comparando los ensayos 1 y 2 de la tabla 1 mencionada anteriormente, se observa que, en presencia de catalizador, la selectividad aumenta en mayor proporción cuanto mayor es la cantidad añadida de NO_x.

Sin catalizador/One

25

Tabla 4

N.º	Presencia de Cu y V	Sustrato inyectado	C(NO _x) (mmol/kg)	R	T (°C)	tr (min)	TT (% molar)	RT (% molar)	Selectividad (% molar)
3	no	One	182	1,95	70	60	100	77	92
4	no	One	350	3,89	50	5	100	89	97
5	no	One	650	7,79	70	60	100	85	93

Sin catalizador/Ol/One

Tabla 5

N.º	Presencia de Cu y V	Sustrato inyectado	C(NO _x) (mmol/kg)	R	T (°C)	tr (min)	TT (% molar)	RT (% molar)	Selectividad (% molar)
6	no	Ol/One	350	7,34	70	60	100	95	95

30

Sin catalizador/OI

Tabla 6

N.º	Presencia de Cu y V	Sustrato inyectado	C(NO _x) (mmol/kg)	R	T (°C)	tr (min)	TT (% molar)	RT (% molar)	Selectividad (% molar)
10	no	OI	182	3,97	70	60	100	95	95
7	no	OI	350	7,94	70	10	100	95	96
11	no	OI	650	15,88	70	60	100	93	95

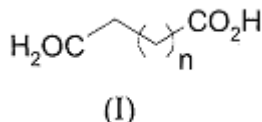
Se observa que la selectividad mejora desde la primera adición de NO_x. También se observa que en ausencia de catalizador, la selectividad aumenta en mayor proporción cuanto mayor es la cantidad añadida de NO_x. Una selectividad superior a un 90 % se consigue sea cual sea el sustrato de partida desde el momento en el que se añaden al menos 182 mmol/kg de óxidos de nitrógeno. Para el ciclohexanol, se consigue una selectividad superior a un 90 % en el momento en el que se añaden al menos 30 mmol/kg de óxidos de nitrógeno.

4. Conclusión

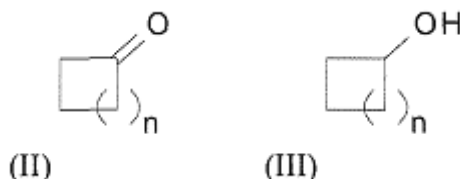
Por lo tanto, el método de acuerdo con la invención permite conseguir una tasa de transformación del sustrato orgánico de un 100 % a la vez que permite rendimientos elevados de ácido adípico y una selectividad notable, sin que sea necesario utilizar catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un diácido carboxílico de fórmula (I),



en la que n representa un entero que varía de 1 a 9, en una sola etapa, por acción de ácido nítrico, en presencia de uno o varios óxidos de nitrógeno elegidos entre NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, NO₃, N₂O₆, N₄O y sus mezclas en una concentración molar en el medio de reacción superior a 2,5 mmol por kg de medio de reacción, en los compuestos de fórmula (II) o (III) en las que n representa el mismo número entero que en la fórmula (I).



caracterizado por que la proporción molar R que corresponde al número de moles de óxidos de nitrógeno añadidos al medio de reacción con respecto al número de moles de sustrato a oxidar (compuestos de fórmula (II) y/o (III)) es superior o igual a 1,5.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 usado sobre una mezcla de compuestos de fórmula (II) y (III).

3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 para el que n representa 3 o 9.

4. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por que la proporción molar R es superior o igual a 2.

5. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 para el que el o los óxidos de nitrógeno se eligen entre NO y NO₂.

6. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 para el que la cantidad de óxidos de nitrógeno es superior a 30 mmol/kg de medio de reacción.

7. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 para el que la cantidad de óxidos de nitrógeno varía de 30 a 1.000 mmol/kg de medio de reacción.

8. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 para el que la cantidad de óxidos de nitrógeno varía de 30 a 850 mmol/kg de medio de reacción.

9. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 para el que la cantidad de óxidos de nitrógeno varía de 180 a 650 mmol/kg de medio de reacción.

10. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 para el que la cantidad de óxidos de nitrógeno varía de 300 a 400 mmol/kg de medio de reacción.

11. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 para el que el o los óxidos de nitrógeno se usan en forma gaseosa.

12. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 usado en ausencia de catalizador metálico de oxidación.

13. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12 que también usa uno o varios catalizadores de oxidación.

14. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13 usado a una temperatura que varía de 20 a 150 °C.

15. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14 usado a una temperatura que varía de 50 a 90 °C.

16. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15 usado a una presión total en el medio que varía de 100 a 3.000 kPa.

17. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16 usado a una presión total en el medio que varía de 100 a 400 kPa.

18. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 y 12 a 17 que usa NaNO_2 como fuente de óxido de nitrógeno.