



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI 0618911-3 A2

(22) Data de Depósito: 21/11/2006  
(43) Data da Publicação: 08/01/2013  
(RPI 2192)



(51) Int.CI.:  
C01B 21/22  
B01D 53/14  
C07C 45/27

(54) Título: PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA E USO DE UMA MISTURA GASOSA

(30) Prioridade Unionista: 22/11/2005 DE 10 2005 055 588.8

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Beatrice Rössler, Dieter Baumann, Joaquim Henrique Teles

(74) Procurador(es): Momsen, Leonards & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006068714 de  
21/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/060160de  
31/05/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA E USO DE UMA MISTURA GASOSA A invenção refere-se a um processo para a purificação de uma mistura gasosa G-O que contém monóxido de dinitrogênio, que compreende pelo menos a absorção da mistura gasosa G-O em um solvente orgânico, seguida pela dessorção de uma mistura gasosa G-1 do solvente orgânico carregado; a absorção da mistura gasosa G-1 em água e subsequente a dessorção de uma mistura gasosa G-2 da água carregada e ao uso de uma mistura gasosa purificada que contém monóxido de dinitrogênio que pode ser obtido de acordo com processo do tipo mencionado antes como agentes axidantes para alefinas.

## “PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA E USO DE UMA MISTURA GASOSA”

A presente invenção refere-se a um processo para a purificação de uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio e ao uso de uma mistura gasosa purificada que compreende monóxido de dinitrogênio e pode ser obtida por um processo tal como um agente oxidante para olefinas.

A técnica anterior divulga vários processos de preparação para o monóxido de dinitrogênio. É similarmente sabido que o monóxido de dinitrogênio pode ser usado, por exemplo, como um agente oxidante para olefinas.

Por exemplo, a WO 98/25698 divulga um processo para a preparação de monóxido de dinitrogênio por oxidação catalítica parcial de NH<sub>3</sub> com oxigênio. De acordo com a WO 98/25698, é usado um catalisador composto de óxido de manganês, óxido de bismuto e óxido de alumínio, que conduz a monóxido de dinitrogênio com alta seletividade. Um sistema de catalisador similar também é descrito em detalhe em um estudo científico (Noskov e outros, Chem. Eng. J. 91 (2003) 235-242). A US 5.849.257 similarmente divulga um processo para a preparação de monóxido de dinitrogênio por oxidação de amônia. A oxidação ocorre na presença de um catalisador de cobre-óxido de manganês.

No processo divulgado na WO 00/01654, o monóxido de dinitrogênio é preparado por redução de uma corrente gasosa que compreende NO<sub>x</sub> e amônia.

A oxidação de um composto olefínico a um aldeído ou a uma cetona por meio de monóxido de dinitrogênio é descrita, por exemplo, na GB 649.680 ou na US 2.636.898 equivalente. Ambos os documentos bastante geralmente divulgam que a oxidação pode em princípio ser efetuada na presença de um catalisador de oxidação adequado.

Os artigos científicos mais recentes de G. L. Panov e outros, “Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 1. Oxidation of Ciclohexene to Ciclohexanone”, React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 76, No. 2 (2002) p. 401-405 e K. A. Dubkov e outros, “Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 2. Oxidation of Ciclopentene to Ciclopentanone”, React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 77, No. 1 (2002) p. 197-205 descrevem similarmente as oxidações de compostos olefinicos com o monóxido de dinitrogênio. Um artigo científico “Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds” por E. V. Starokon e outros em Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 268 – 274 também inclui um estudo mecanicista da oxidação de alquenos com monóxido de dinitrogênio na fase líquida.

A síntese de compostos de carbonila partindo de alquenos com monóxido de dinitrogênio também é descrita em vários pedidos de patente internacionais. Por exemplo, a WO 03/078370 divulga um processo para a preparação de compostos de carbonila partindo de alquenos alifáticos com monóxido de dinitrogênio. A reação é realizada a temperaturas na faixa de desde 20 até 350 °C e pressões de desde 0,01 até 100 atm. A WO 03/078374 divulga um processo correspondente para a preparação de ciclohexanona. De acordo com a WO 03/078372, são preparadas cetonas cíclicas que têm de 4 a 5 átomos de carbono. De acordo com a WO 03/078375, são preparadas cetonas cíclicas sob estas condições do processo partindo de alquenos cílicos que têm desde 7 até 20 átomos de carbono. A WO 03/078371 divulga um processo para preparar cetonas substituídas partindo de alquenos substituídos. A WO 04/000777 divulga um processo para reagir di- e polialquilenos com monóxido de dinitrogênio para fornecer os compostos de carbonila correspondentes. A purificação de monóxido de dinitrogênio não é mencionada nestes documentos.

É sabido similarmente que as correntes de gás efluente que

compreendem monóxido de dinitrogênio podem ser usadas para outras reações. O monóxido de dinitrogênio é obtido com um subproduto indesejado em vários processos químicos, especialmente em oxidações com ácido nítrico e ali muito particularmente na oxidação de ciclohexanona e/ou de ciclohexanol a ácido adípico. Outros exemplos de processos em que o monóxido de dinitrogênio é obtido como um subproduto indesejado são a oxidação de ciclododecanona e/ou de ceclododecanol com ácido nítrico para fornecer ácido dodecanodicarboxílico e a oxidação parcial de NH<sub>3</sub> a NO.

Por exemplo, a WO 2005/030690, a WO 2005/030689 e a 10 WO 2004/096745 divulgam processos para a oxidação de olefinas com monóxido de dinitrogênio, especificamente a oxidação de ciclododecatrieno, de ciclododeceno e de ciclopenteno. Todos os três pedidos de patente divulgam que, além de outras fontes de monóxido de dinitrogênio, também é 15 possível usar correntes de gás efluente que podem ser purificadas, por exemplo, por métodos de destilação antes de eles serem usados como agentes oxidantes.

Tanto na preparação do monóxido de dinitrogênio como no uso de correntes de gás efluente, o N<sub>2</sub>O é obtido inicialmente como uma mistura gasosa diluída com outros Componentes. Estes Componentes podem 20 ser divididos em aqueles que têm um efeito perturbador para aplicações específicas e aqueles que se comportam de maneira inerte. Para uso como um agente oxidante, os gases que têm um efeito perturbador incluem NO<sub>x</sub> ou, por exemplo, oxigênio. O termo “NO<sub>x</sub>”, como entendido no contexto da presente invenção, refere-se a todos os compostos N<sub>a</sub>O<sub>b</sub> em que a é 1 ou 2 e b é um 25 número de 1 a 6, exceto N<sub>2</sub>O. Em vez do termo “NO<sub>x</sub>”, o termo “óxidos de nitrogênio” também é usado no contexto da presente invenção. Os Componentes perturbadores secundários também incluem NH<sub>3</sub> e ácidos orgânicos.

Para aplicações específicas, é necessário purificar o monóxido

de dinitrogênio usado antes da reação. Por exemplo, para o uso de monóxido de dinitrogênio como um agente oxidante, é necessário remover Componentes perturbadores secundários tal como oxigênio ou óxidos de nitrogênio  $\text{NO}_x$ .

Os processos para a remoção de  $\text{NO}_x$  são conhecidos em princípio pela técnica anterior. Uma revisão é fornecida, por exemplo, por M. Thiemann e outros em Ullmann's Encyclopedia, 6<sup>a</sup> Edição, 2000, Electronic Edition, Capítulo “Ácido nítrico, Nitrous Acid, and Óxido de nitrogênios”, Seção 1.4.2.3.

O pedido de patente WO 00/73202 descreve um processo de 10 como  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_2$  podem ser removidos de uma corrente que contém  $\text{N}_2\text{O}$ . O  $\text{NO}_x$  é removido por redução catalítica com  $\text{NH}_3$  e o oxigênio por redução catalítica com o hidrogênio ou com outros agentes redutores. No entanto, este processo tem a desvantagem de que o produto é contaminado com  $\text{NH}_3$ . É 15 possível um grande esgotamento de oxigênio, por exemplo até mais do que 90% da quantidade original, somente quando for aceita uma perda de  $\text{N}_2\text{O}$ , por exemplo de desde 3 até 5% da quantidade originalmente presente.

Para aplicações específicas, pode ser necessário também 20 remover os compostos inertes, pois eles podem retardar a reação desejada com  $\text{N}_2\text{O}$  por diluição. O termo “gás inerte”, como usado no contexto da presente invenção, refere-se a um gás que se comporta de modo inerte em relação à reação de  $\text{N}_2\text{O}$  com uma olefina, isto é reage sob as condições da reação de olefinas com  $\text{N}_2\text{O}$  nem com as olefinas nem com o  $\text{N}_2\text{O}$ . Os gases inertes incluem, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, argônio, metano, etano e propano. No entanto, os gases 25 inertes podem diminuir o rendimento de espaço-tempo, de modo que um esgotamento pode similarmente ser vantajoso. No entanto, pode ser similarmente vantajoso obter uma mistura gasosa que ainda compreenda gases inertes e possa então ser usada diretamente em uma outra reação.

A DE 27 32 267 A1 divulga, por exemplo, um processo para

purificar o monóxido de dinitrogênio, em que o óxido de nitrogênio, o dióxido de nitrogênio, o dióxido de carbono e água são removidos inicialmente e a mistura gasosa é subsequentemente liquefeita por compressão até desde 40 a 300 bar e resfriamento até de 0 a -88 °C. O monóxido de dinitrogênio é então removido desta mistura gasosa liquefeita. Embora este método alcance uma purificação e uma concentração do N<sub>2</sub>O, ele não é economicamente atraente devido à alta pressão necessária (60 bar), as baixas temperaturas (- 85 °C) e os altos custos de capital associados.

A US 4.177.645 divulga um processo para a remoção de monóxido de dinitrogênio de correntes de gás efluente que similarmente compreende uma pré-purificação e uma destilação a baixa temperatura. O pedido de patente EP 1 076 217 A1 descreve similarmente um processo para remover as impurezas com baixo ponto de ebulição do N<sub>2</sub>O por destilação a baixa temperatura.

A US 6.505.482, a US 6.370,911 e a US 6.387.161 também divulgam processos para purificar o monóxido de dinitrogênio, em que é realizada, em cada caso, uma destilação a baixa temperatura em uma planta especial.

No entanto, como um resultado das altas pressões e baixas temperaturas, uma destilação a baixa temperatura acarreta altas demandas de aparelhagem, o que torna inconveniente e onerosa a purificação do monóxido de dinitrogênio com um tal processo. Particularmente perturbador neste contexto é o fato de que o ponto de fusão de N<sub>2</sub>O à pressão padrão é apenas 3 graus Kelvin abaixo do ponto de ebulição. Portanto, é necessário empregar altas pressões.

A DT 20 40 219 divulga um processo de preparação para monóxido de dinitrogênio, em que o monóxido de dinitrogênio obtido é concentrado e purificado depois da síntese. De acordo com a DT 20 40 219, o monóxido de dinitrogênio é preparado inicialmente pela oxidação da amônia.

O monóxido de dinitrogênio preparado é purificado por separação dos gases oxidados e concentração por absorção sob alta pressão, o que é seguido por uma dessorção sob pressão reduzida. Os Componentes secundários são removidos, por exemplo, por tratamento com uma solução alcalina. De acordo  
5 com a DT 20 40 219, a água é usada como o solvente para a absorção da mistura gasosa.

É possível com o processo divulgado na DT 20 40 219 separar os diferentes óxidos de nitrogênio, porém o processo acarreta o uso de grandes quantidades de solvente e/ou de altas pressões para a absorção devido  
10 à solubilidade comparativamente baixa de N<sub>2</sub>O em água.

A DE 10 2004 046167.8 divulga um processo para a purificação de uma mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio, que compreende pelo menos uma absorção da mistura gasosa em um solvente orgânico e subsequente dessorção da mistura gasosa do  
15 solvente orgânico carregado e também o ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub> na mistura gasosa até no máximo 0,5% em volume baseado no volume total da mistura gasosa. A DE 10 2004 046167.8 também divulga que o processo pode compreender um grande número de etapas de absorção e dessorção. A DE 10 2004 046167.8 divulga apenas solventes orgânicos como  
20 o meio de absorção.

Partindo desta técnica anterior, foi um objetivo da presente invenção fornecer um processo seguro com o qual as correntes que contêm monóxido de dinitrogênio podem ser purificadas e concentradas de uma maneira eficaz e não onerosa. O monóxido de dinitrogênio purificado desta maneira é necessário em particular como um agente oxidante.  
25

Foi um outro objetivo da presente invenção fornecer processos para preparar misturas gasosas que possam ser usadas como um agente oxidante sem tratamento adicional nem adição de outros agentes inertizantes.

De acordo com a invenção, este objetivo é atingido por um

processo para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, que pelo menos compreende as seguintes etapas:

A1 absorção da mistura gasosa G-0 em um solvente orgânico

A2 dessorção de uma mistura gasosa G-1 do solvente orgânico

5 carregado

B1 absorção da mistura gasosa G-1 em água

B2 dessorção de uma mistura gasosa G-2 da água carregada.

Uma vantagem do processo de acordo com a invenção é que, além dos Componentes preocupantes, alguns dos Componentes inertes 10 também são removidos. O monóxido de dinitrogênio purificado de acordo com a invenção é assim simultaneamente concentrado.

De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-1 tem um mais alto teor de monóxido de dinitrogênio do que a mistura gasosa G-0, De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-2 por sua vez tem um mais alto teor de 15 monóxido de dinitrogênio do que a mistura gasosa G-1.

Além disso, o processo de acordo com a invenção tem a vantagem de que, na segunda absorção, isto é, a um mais alto teor de monóxido de dinitrogênio, a água é usada água como o absorvente. Isto evita o contato de monóxido de dinitrogênio como um forte agente oxidante em 20 altas concentrações com um solvente orgânico, que levaria a um alto nível de demandas de aparelhagem e altos custos. O uso da invenção de água como o solvente na segunda etapa de absorção e dessorção na etapa B1 e B2 adicionalmente evita que a mistura gasosa G-2 se torne contaminada com solvente orgânico, o que levaria a outras etapas de purificação.

25 O uso de absorção/dessorção em dois estágios com um solvente orgânico na etapa A1 e A2 e água na etapa B1 e B2 tem a vantagem, em particular, de que o primeiro estágio utiliza a alta solubilidade de N<sub>2</sub>O em solventes orgânicos para se conseguir altos fatores de concentração com menor aparelhagem e menor circulação. Depois da primeira

absorção/dessorção, a mistura gasosa G-1 já tem uma concentração de N<sub>2</sub>O que torna vantajoso usar água como o solvente na absorção/dessorção por razões de segurança. Apesar disso, a mais alta concentração de N<sub>2</sub>O no segundo estágio permite o uso de uma menor aparelhagem.

5 O monóxido de dinitrogênio purificado desta maneira pode ser usado vantajosamente como o agente oxidante especialmente na forma líquida. Vantajosamente, A mistura gasosa G-2 pode também compreender dióxido de carbono além do monóxido de dinitrogênio. O CO<sub>2</sub> tem uma ação inertizante e garante uma operação segura durante o período de tempo da  
10 preparação e especialmente durante a armazenagem e uso adicional da  
● mistura gasosa G-2 que compreende monóxido de dinitrogênio. Foi  
descoberto que, na presença de CO<sub>2</sub> como um gás inerte na mistura gasosas  
que compreende N<sub>2</sub>O em comparação com os outros gases inertes, são  
necessárias quantidades distintamente menores de dióxido de carbono para  
15 suprimir a tendência a auto-decomposição de monóxido de dinitrogênio.  
Desse modo, pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> são suficientes para inertização.

De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-0 que compreende o monóxido de dinitrogênio usado pode, em princípio, derivar de qualquer fonte.

20 O termo “mistura gasosa” neste caso refere-se a uma mistura de dois ou mais compostos que estão no estado gasoso à pressão ambiente e à temperatura ambiente. À temperatura alterada e à pressão alterada, a mistura gasosa pode também estar presente em um outro estado da matéria, por exemplo líquido e ainda é citado como uma mistura gasosa no contexto da  
25 presente invenção.

Quando é usada uma mistura gasosa G-0, o seu teor de monóxido de dinitrogênio é substancialmente arbitrário, desde que seja garantido que é possível a purificação da invenção.

As misturas gasosas que contêm N<sub>2</sub>O que são usadas como a



mistura gasosa G-0 para este processo geralmente têm um teor de N<sub>2</sub>O entre 2 e 80% em peso de N<sub>2</sub>O. Este também compreende, por exemplo, desde 2 até 21% em volume de O<sub>2</sub> e até 30% em volume de NO<sub>x</sub> como Componentes indesejados. Além disso, ele pode também compreender quantidades variáveis de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>; traços de ácido nítrico e compostos orgânicos também podem estar presentes.

No contexto da presente invenção, a composição das misturas gasosas ou das misturas gasosas liquefeitas é especificada em% em volume. Os dados se referem à composição das misturas gasosas à pressão ambiente e 10 à temperatura ambiente.

Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, é usada a mistura gasosa G-0 que compreende pelo menos 3% em volume de monóxido de dinitrogênio, porém é dada preferência por sua vez ao uso de misturas que tenham um teor de monóxido de dinitrogênio na faixa de desde 4 até 60% em volume, mais preferivelmente na faixa de desde 5 até 15 25% em volume e especialmente de preferência na faixa de desde 8 até 14% em volume.

Em princípio, a composição das misturas pode ser determinada no contexto da presente invenção de qualquer maneira conhecida dos peritos na técnica. A composição das misturas gasosas é determinada no contexto da 20 presente invenção de preferência por cromatografia gasosa. No entanto, ela também pode ser determinada por meio de espectroscopia UV, espectroscopia IV ou por métodos químicos úmidos.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a mistura gasosa G-0 que compreende o monóxido de dinitrogênio é pelo menos um gás efluente que contém

monóxido de dinitrogênio de um processo químico. O âmbito da presente invenção também abrange modalidades em que pelo menos dois gases efluentes que contenham

AN  
8

monóxido de nitrogênio de uma planta simples servem como a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio. Igualmente abrangidas estão as modalidades em que pelo menos um gás efluente que contenha monóxido de dinitrogênio de uma planta e pelo menos um outro gás efluente que contenha monóxido de dinitrogênio de pelo menos uma outra planta serve como a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio.

Conseqüentemente, a presente invenção também se refere a um processo como descrito acima, em que a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio é pelo menos um gás efluente que contenha monóxido de dinitrogênio de pelo menos um processo industrial.

O termo “mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio” refere-se no contexto da presente invenção tanto para modalidades em que o gás efluente mencionado é sujeito ao processo de purificação da invenção em forma não modificada e a modalidades em que pelo menos um dos gases efluentes mencionados é sujeito a uma modificação.

O termo “modificação” como usado neste contexto dentro do âmbito da presente invenção refere-se a qualquer processo adequado pelo qual a composição química de uma mistura gasosa é alterada. Conseqüentemente, o termo “modificação” compreende, entre outras, as modalidades em que um gás efluente que contém monóxido de dinitrogênio é concentrado em relação ao teor de monóxido de dinitrogênio em pelo menos um processo adequado. É dada preferência ao fato de não se sujeitar o gás efluente a modificação alguma.

Em uma outra modalidade, a composição química de um gás efluente também pode ser alterada por adição de monóxido de dinitrogênio puro ao gás efluente.

A mistura gasosa G-0 que compreende N<sub>2</sub>O que é usado pode, por exemplo, ser um gás efluente de um processo industrial. Ele de

preferência deriva de um gás efluente de uma planta para a preparação de ácidos carboxílicos por oxidação de álcoois ou de cetonas com ácido nítrico, por exemplo, de uma planta de ácido adípico ou de ácido dodecanodicarboxílico, do gás efluente de uma planta de ácido nítrico que usa as correntes de gás efluente acima como um reagente, proveniente do gás efluente de uma planta para a oxidação parcial de NH<sub>3</sub> ou do gás efluente de uma planta que usa as misturas gasosas ali geradas, por exemplo, uma planta de hidroxilamina.

De acordo com a invenção, também é possível usar uma mistura de diferentes gases efluentes.

Em uma modalidade mais preferida da presente invenção, pelo menos um gás efluente que contém monóxido de dinitrogênio deriva de uma planta de ácido adípico, de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico, de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de ácido nítrico, esta última por sua vez de preferência sendo operada com pelo menos um gás efluente de uma planta de ácido adípico, de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico ou de uma planta de hidroxilamina.

Em uma modalidade preferida, é usada uma corrente de gás efluente de uma planta de ácido adípico, em que geralmente desde 0,8 até 1,0 mol de N<sub>2</sub>O é formado por mol de ácido adípico formado por oxidação de misturas de ciclo-hexanol/ciclo-hexanona com ácido nítrico. Como descrito, por exemplo, em A. K. Uriarte e outros, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) p. 743-748, os gases efluentes de plantas de ácido adípico também compreendem diferentes concentrações de outros constituintes inclusive nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, água e compostos orgânicos voláteis.

A planta de ácido dodecanodicarboxílico mencionada acima é substancialmente de um tipo de planta idêntico.

Um exemplo de uma composição típica de um gás efluente de

uma planta de ácido adípico ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico é reproduzido na tabela a seguir:

Componente	Concentrações /% em peso
NO <sub>x</sub>	19 – 25
N <sub>2</sub> O	20 – 28
N <sub>2</sub>	30 – 40
O <sub>2</sub>	7 – 10
CO <sub>2</sub>	2 – 3
H <sub>2</sub> O	~7

A corrente de gás efluente de uma planta de ácido adípico ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico pode ser usada diretamente no processo de acordo com a invenção.

Em uma modalidade similarmente preferida, é usada a corrente de gás efluente de uma planta de ácido adípico que é alimentada totalmente ou parcialmente com gases efluentes que compreendem monóxido de dinitrogênio e óxidos de nitrogênio provenientes de outros processos. Em tais plantas de ácido nítrico, os óxidos de nitrogênio são adsorvidos e em sua maior parte convertidos em ácido nítrico, enquanto o monóxido de dinitrogênio não é convertido. Por exemplo, uma tal planta de ácido nítrico pode ser alimentada por óxidos de nitrogênio que são preparados por combustão seletiva de amônia e por gases efluentes de uma planta de ácido adípico e/ou por gases efluentes de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico. É igualmente possível alimentar uma tal planta de ácido nítrico unicamente por gases efluentes de uma planta de ácido adípico e/ou por gases efluentes de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico.

Os gases efluentes de tais plantas de ácido nítrico sempre compreendem concentrações variáveis de outros constituintes ainda inclusive nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, água e compostos orgânicos voláteis.

Um exemplo de uma composição típica de um gás efluente de uma tal planta de ácido nítrico está reproduzida na tabela a seguir:

do  
8

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

A corrente de gás efluente de uma planta de ácido nítrico pode ser usada diretamente no processo de acordo com a invenção.

Em uma modalidade similarmente preferida, do processo de acordo com a invenção, é usada a corrente de gás efluente de uma planta de hidroxilamina, em que, por exemplo, a amônia é inicialmente oxidada com ar ou oxigênio para fornecer NO e são formadas pequenas quantidades de monóxido de dinitrogênio como um subproduto. O NO é subsequentemente hidrogenado com hidrogênio para fornecer hidroxilamina. Como o monóxido de dinitrogênio é inerte sob as condições de hidrogenação, este se acumula no circuito de hidrogênio. Em versões preferidas do processo, a corrente de purga de uma planta de hidroxilamina compreende monóxido de dinitrogênio na faixa de desde 9 até 13% em volume em hidrogênio. Esta corrente de purga pode ser usada como tal para a purificação da invenção. É igualmente possível concentrar esta corrente de uma maneira adequada em relação ao teor de monóxido de dinitrogênio como descrito acima.

Conseqüentemente, a presente invenção também se refere a um processo como descrito acima, em que a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio é o gás efluente de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de ácido nítrico operada com o gás efluente de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina.

É igualmente possível no contexto do processo de acordo com a invenção preparar seletivamente o monóxido de dinitrogênio para uso no

21  
8

processo. É dada preferência entre outras à preparação pela decomposição térmica de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, como descrito, por exemplo, na US 3.656.899, cujos teores a respeito deste assunto são incorporados como referência completamente no contexto do presente pedido de patente. É dada preferência 5 similarmente também à preparação por meio da oxidação catalítica de amônia, como descrito, por exemplo, na US 5.849.257 ou na WO 98/25698, cujos teores a respeito deste assunto são incorporados como referência completamente no contexto do presente pedido de patente.

A mistura gasosa G-2 obtida pelo processo de purificação de 10 acordo com a invenção compreende pelo menos 50% em volume de N<sub>2</sub>O, mais preferivelmente pelo menos 60% em volume de N<sub>2</sub>O e mais preferivelmente ainda pelo menos 75% em volume de N<sub>2</sub>O. A mistura gasosa G-2 compreende tipicamente até 99% em volume de N<sub>2</sub>O, em particular até 97% em volume de N<sub>2</sub>O, por exemplo até 96% em volume de N<sub>2</sub>O, até 95% 15 em volume de N<sub>2</sub>O, até 94% em volume de N<sub>2</sub>O, até 93% em volume de N<sub>2</sub>O, até 92% em volume de N<sub>2</sub>O, até 91% em volume de N<sub>2</sub>O, até 90% em volume de N<sub>2</sub>O ou até mesmo até 85% em volume de N<sub>2</sub>O.

Ao mesmo tempo, a mistura gasosa G-2 compreende menos do que 1% em volume de O<sub>2</sub>, em particular menos do que 0,5% em volume de 20 O<sub>2</sub>, menos do que 0,5% em volume de NO<sub>x</sub> e menos do que 1% em volume de NH<sub>3</sub>.

A mistura gasosa G-2 obtida pelo processo de purificação de acordo com a invenção compreende desde 5 até 20% em volume de CO<sub>2</sub>, mais preferivelmente desde 6 até 18% em volume de CO<sub>2</sub> e mais preferivelmente ainda desde 8 até 12% em volume de CO<sub>2</sub>. 25

De acordo com a invenção, o N<sub>2</sub>O é concentrado por uma primeira absorção seletiva de N<sub>2</sub>O e assim, de preferência, devido às propriedades físicas similares, também de CO<sub>2</sub> proveniente da mistura gasosa G-0 em um solvente orgânico adequado e dessorção subsequente da mistura

gasosa G-1 proveniente do solvente carregado na etapa A1 e na etapa A2. De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-1 é absorvida na etapa B1 para uma maior concentração em água. Na dessorção na etapa B2, a mistura gasosa G-2 é obtida de acordo com a invenção.

5 Os solventes adequados para a absorção na etapa A1 são aqueles que têm uma melhor solubilidade para N<sub>2</sub>O e de preferência também CO<sub>2</sub> como Componente inerte do que para os Componentes indesejados do gás reagente que entra, G-0.

De acordo com a invenção, os solventes orgânicos usados  
10 podem ser quaisquer solventes em que a proporção entre a solubilidade de N<sub>2</sub>O (em mol/mol de solvente) e a solubilidade dos Componentes secundários indesejados sob as condições que prevalecem no reator de absorção (esta razão é denominada aqui a seguir  $\gamma$ ) é de pelo menos 5. Esta proporção pode ser determinada para cada Componente individual presente na mistura gasosa.  
15 Os solventes orgânicos preferidos têm, por exemplo a 30 °C, um valor de  $\gamma_{O_2}$  de desde 6 até 30, de preferência desde 9 até 25, e um valor de  $\gamma_{N_2}$  maior do que 10, de preferência maior do que 15, em particular maior do que 20.

Exemplos de solventes adequados são, por exemplo,  
20 hidrocarbonetos alifáticos, de preferência que tenham pelo menos 5 átomos de carbono, mais preferivelmente tendo pelo menos 8 átomos de carbono, hidrocarbonetos aromáticos substituídos ou não substituídos, ésteres, éteres, amidas, lactonas, lactamas, nitrilas, halogenetos de alquila, olefinas ou misturas destes solventes.

De acordo com a invenção, preferência muito especial é dada a solventes que tenham um ponto de ebulação a uma pressão padrão de pelo menos 100 °C, pois isto reduz as perdas de solvente tanto na corrente de gás efluente do reator de absorção como do dessorvedor.

Além disso, os solventes adequados de acordo com a invenção têm simultaneamente uma boa solubilidade para monóxido de dinitrogênio. A

solubilidade é especificada pela razão entre a pressão parcial de N<sub>2</sub>O na fase gasosa e a proporção molar de N<sub>2</sub>O na fase líquida (coeficiente de Henry, H<sub>N<sub>2</sub>O</sub>), isto é, um pequeno valor significa uma alta solubilidade de monóxido de dinitrogênio no solvente. Esta razão para um solvente orgânico usado em particular na primeira etapa a 30 °C é, de preferência menor do que 1000, mais preferivelmente menor do que 750, particularmente de preferência menor do que 500, em particular menor do que 150.

Os solventes adequados incluem N-metilpirrolidona, dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, carbonato de propileno, sulfolano, N,N-dimetilacetamida ou ciclopentano. Particular preferência é dada no contexto da presente invenção, por exemplo, a tolueno, nitrobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, tetradecano, por exemplo uma mistura de grau técnico de hidrocarbonetos saturados que tenham predominantemente 14 átomos de carbono e ftalato de dimetila.

Em uma modalidade preferida, a presente invenção portanto refere-se a um processo para purificação de uma mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio como descrito acima, em que o solvente orgânico é selecionado do grupo que consiste de tolueno, nitrobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, tetradecano e ftalato de dimetila.

No contexto da presente invenção, a mistura gasosa G-1 tem, por exemplo, um teor de N<sub>2</sub>O de desde 50 até 80% em volume, de preferência de desde 55 até 75% em volume, em particular de desde 58 até 70% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 59% em volume, 60% em volume, 61% em volume, 62% em volume, 63% em volume, 64% em volume, 65% em volume, 66% em volume, 67% em volume, 68% em volume ou 69% em volume.

A mistura gasosa G-1 tem, por exemplo, um teor de CO<sub>2</sub> de desde 5 até 15% em volume, de preferência de desde 6 até 12% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 7% em volume, 9% em volume, 10% em

volume ou 11% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa G-1 tem, por exemplo, um teor de O<sub>2</sub> de desde 1,0 até 3,0% em volume, de preferência de desde 1,5 até 2,5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 1,1% em volume, 1,2% em volume, 1,3% em volume, 1,4% em volume, 1,5% em volume, 1,6% em volume, 1,7% em volume, 1,8% em volume, 1,9% em volume, 2,0% em volume, 2,1% em volume, 2,2% em volume, 2,3% em volume ou 2,4% em volume. Além disso, a mistura gasosa G-1 pode compreender desde 20 até 40% em volume de N<sub>2</sub>, de preferência desde 20 até 35% em volume e também outros Componentes, por exemplo óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. A soma dos Componentes da mistura gasosa G-1 chega até 100% em volume.

Nas etapas B1 e B2, é efetuada uma absorção/dessorção com água como o solvente. A água tem uma alta seletividade para os Componentes desejados, especialmente monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono. Ao mesmo tempo, a solubilidade absoluta de monóxido de dinitrogênio em água é suficiente para se conseguir uma maior concentração. A água como o solvente tem a vantagem de que, até mesmo sob pressão na presença de monóxido de dinitrogênio concentrado, não ocorrem problemas de segurança. Ao mesmo tempo, não pode ocorrer contaminação da mistura gasosa G-2 com um solvente orgânico, que necessitasse etapas de purificação adicionais.

No contexto da presente invenção, a mistura gasosa G-2 tem, por exemplo, um teor de N<sub>2</sub>O de desde 70 até 95% em volume, de preferência de desde 75 até 90% em volume, em particular de desde 80 até 85% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 81% em volume, 82% em volume, 83% em volume ou 84% em volume.

A mistura gasosa G-2 tem, por exemplo, um teor de CO<sub>2</sub> de desde 1 até 20% em volume, de preferência de desde 5 até 15% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 6% em volume, 7% em volume, 8% em volume, 9% em volume, 10% em volume, 11% em volume, 12% em volume,

13% em volume ou 14% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa G-2 tem, por exemplo, um teor de O<sub>2</sub> de desde 0,01 até 5,0% em volume, de preferência de desde 0,1 até 2,5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, desde 0,2 até 1,0% em volume. Além disso, a mistura gasosa G-2 pode compreender desde 0,1 até 10% em volume de N<sub>2</sub>, de preferência desde 0,5 até 5% em volume e também outros Componentes, por exemplo óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. A soma dos Componentes da mistura gasosa G-2 chega até 100% em volume.

A absorção na etapa A1 ou B1 do processo de acordo com a invenção pode em princípio ser efetuada por todos os processos conhecidos dos peritos na técnica. Em particular, a absorção de N<sub>2</sub>O no solvente pode ser provocada pelo aumento da pressão do gás reagente ou pelo abaixamento da temperatura do solvente ou por uma combinação das medidas mencionadas. No contexto do presente pedido de patente, entende-se por solventes tanto a água como solventes orgânicos.

Na absorção, a mistura gasosa é de preferência inicialmente comprimida, por exemplo até uma pressão de desde 10 até 35 bar, de preferência de desde 15 até 30 bar, de preferência de desde 16 até 25 bar. Subseqüentemente, a mistura gasosa comprimida é de preferência absorvida a esta pressão em um solvente orgânico na etapa A1 ou em água na etapa B1.

Uma modalidade preferida da presente invenção portanto se refere a um processo de purificação como descrito acima, em que a pressão na absorção em A1 ou B1 está em uma faixa de desde 10 até 35 bar.

De acordo com a invenção, a absorção nas etapas A1 e B1 é efetuada em dispositivos (reatores de absorção) em que é gerada uma interface na fase gás-líquido, por meio da qual é permita a transferência de calor e de massa entre as fases e que, se necessário, são equipadas com dispositivos internos ou externos para fornecimento de calor e/ou remoção de calor.

As fases podem ser conduzidas no reator de absorção em co-corrente, em contracorrente ou uma combinação das mesmas.

De acordo com a invenção, a absorção pode ser realizada em um ou mais estágios, de preferência em um estágio. Na absorção, o reator de absorção usado é de preferência um dispositivo com um grande número de pratos teóricos, em particular de desde 2 até 8 pratos teóricos, mais preferivelmente de 3 até 6. As possíveis modalidades do reator de absorção são colunas que têm bandejas, por exemplo bandejas com borbulhadores ou bandejas perfuradas, colunas que tenham peças internas estruturadas, por exemplo recheios estruturados, colunas que tenham peças internas não estruturadas, por exemplo recheios desordenados ou aparelhagem em que a fase líquida está presente na forma dispersa, por exemplo, por borrifação em bocais ou uma combinação dos mesmos.

A dessorção de N<sub>2</sub>O do solvente carregando na etapa A2 ou B2 do processo de acordo com a invenção pode ser provocada por redução da pressão por meio do solvente, do aumento de temperatura do solvente ou por extração com vapor de solvente ou uma combinação dos mesmos.

As demandas nos dispositivos (reatores de dessorção) para a dessorção de N<sub>2</sub>O do solvente carregado e a condução das fases, são análogas àquelas do reator de absorção, isto é, unidades adequadas são aquelas em que é gerada uma interface na fase gás-líquido, através da qual se permite a transferência de calor e de massa entre as fases e que são equipadas se necessário com equipamento interno ou externo para suprimento de calor e/ou remoção de calor.

De acordo com a invenção, a dessorção pode ser realizada em um ou mais estágios.

As modalidades possíveis do reator de dessorção são um recipiente simples (instantâneo) e colunas.

Uma modalidade preferida da presente invenção em que a

absorção e a dessorção estão combinadas em uma aparelhagem e, por exemplo, a coluna com parede divisória. Nesta coluna, a absorção e a dessorção são operadas em contracorrente em diversos estágios por variação da temperatura, combinados com uma extração com vapor de solvente. Neste contexto, uma combinação de aparelhagem de absorção e dessorção pode ser efetuada tanto em A1 como em A2, e em B1 e B2, especialmente em uma coluna com parede divisória.

Em uma modalidade preferida, a presente invenção portanto refere-se a um processo como descrito acima, em que as etapas A1 e A2 ou as 10 etapas B1 e B2 são realizadas em uma coluna com parede divisória.

Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, na etapa A1, a mistura gasosa G-0 que compreende  $N_2O$  é inicialmente absorvida sob pressão elevada  $p_{abso}$  em uma coluna de absorção operada em contracorrente e que tem um recheio desordenado e transferida na etapa A2 para um recipiente em que o solvente carregado com  $N_2O$  é descomprimido até uma pressão inferior  $p_{deso} < p_{abso}$ . O processo é de preferência operado virtualmente isotermicamente com um diferencial de temperatura entre a temperatura de absorção e de dessorção de não mais do que -253 °C (20 K), de preferência de não mais do que -258 °C (15 K), em particular de não mais do que -263 °C (10 K). A pressão de absorção é de desde 1 até 100 bar, de preferência de desde 5 até 65 bar, em particular de desde 10 até 40 bar, de preferência de desde 10 até 35 bar, mais preferivelmente de desde 15 até 30 bar, mais preferivelmente desde aproximadamente 16 até 25 bar e a pressão de dessorção de desde 0,1 até 2 bar, de preferência desde 0,5 até 1,5 bar, mais preferivelmente desde 1,0 até 1,2 bar.

Similarmente é dada preferência, na etapa B1, primeiro para absorção da mistura gasosa G-1 sob pressão elevada  $p_{abso}$  em uma coluna de absorção operada em contracorrente e que tem recheio desordenada e transferência na etapa B2 para um recipiente em que a água carregada com

N<sub>2</sub>O é descomprimida até uma pressão inferior  $p_{deso} < p_{abso}$ . O processo é de preferência similarmente operado virtualmente isotermicamente com um diferencial de temperatura entre a temperatura de absorção e de dessorção de não mais do que -253 °C (20 K), de preferência de não mais do que -258 °C (15 K), em particular de não mais do que -263 °C (10 K). A pressão de absorção é de desde 1 até 100 bar, de preferência de desde 5 até 65 bar, em particular de desde 10 até 40 bar, de preferência de desde 10 até 35 bar, mais preferivelmente de desde 16 até 30 bar, mais preferivelmente ainda de desde aproximadamente 20 até 25 bar e a pressão de dessorção de desde 0,1 até 2 bar, de preferência de desde 0,5 até 1,5 bar, mais preferivelmente desde 1,0 até 1,2 bar.

Em uma outra modalidade, o processo de acordo com a invenção pode ainda compreender uma etapa C, em que o teor de óxidos de nitrogênio em uma mistura gasosa é ajustado até no máximo 0,5% em volume baseado no volume total da mistura gasosa.

A presente invenção portanto também se refere a um processo como descrito acima, que adicionalmente compreende a etapa de

Ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub> em uma mistura gasosa até no máximo 0,5% em volume baseado no volume total da mistura gasosa.

No contexto da presente invenção, a etapa C pode ser realizada antes ou depois das etapas A1, A2, B1 e B2. Em uma modalidade, a presente invenção portanto se refere a um processo como descrito acima, em que as etapas A1, A2, B1 e B2 são realizadas antes da etapa C. Em uma modalidade alternativa, a presente invenção refere-se a um processo como descrito acima, em que a etapa C é realizada antes das etapas A1, A2, B1 e B2.

Quando a etapa C for realizada antes das etapas A1, A2, B1 e B2, o teor de NO<sub>x</sub> é ajustado na mistura gasosa G-0.

Neste caso, a mistura gasosa G-0 na absorção em A1 de

preferência tem um teor de N<sub>2</sub>O de desde 4 até 25% em volume, de preferência de desde 6 até 20% em volume, em particular de desde 8 até 18% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 9% em volume, 10% em volume, 11% em volume, 12% em volume, 13% em volume, 14% em volume, 15% em volume, 16% em volume ou 17% em volume.

A mistura gasosa tem, por exemplo, um teor de CO<sub>2</sub> de desde 0,1 até 7,5% em volume, de preferência de desde 0,5 até 5% em volume, mais preferivelmente de 1 até 2,5% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa tem, por exemplo, um teor de O<sub>2</sub> de desde 1 até 10% em volume, de preferência de desde 2 até 7,5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, de 3,0 até 6% em volume. Ademais, a mistura gasosa pode compreender de 50 até 95% em volume de N<sub>2</sub>, de preferência de 60 até 90% em volume, mais preferivelmente de 70 até 85% em volume, a também outros, por exemplo óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. NO<sub>x</sub> pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de desde 0 até 0,1% em volume, de preferência de desde 0,0001 até 0,01% em volume, mais preferivelmente desde 0,0005 até 0,05% em volume. A soma dos Componentes da mistura gasosa chega até 100% em volume.

Depois da primeira absorção/dessorção em A1 e A2 e antes da segunda absorção/dessorção em B1 e B2, a mistura gasosa de preferência tem um teor de N<sub>2</sub>O de desde 40 até 80% em volume, de preferência de desde 50 até 75% em volume, em particular de desde 55 até 70% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 56% em volume, 57% em volume, 58% em volume, 59% em volume, 60% em volume, 61% em volume, 62% em volume, 63% em volume, 64% em volume, 65% em volume, 66% em volume, 67% em volume, 68% em volume ou 69% em volume.

A mistura gasosa tem, por exemplo, um teor de CO<sub>2</sub> de desde 1 até 15% em volume, de preferência de desde 2 até 10% em volume, mais preferivelmente de 7 até 9% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa

tem, por exemplo, um teor de O<sub>2</sub> de desde 0,5 até 7,5% em volume, de preferência de desde 1 até 5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, de 2,5 até 3,5% em volume. Ademais, a mistura gasosa pode compreender desde 5 até 40% em volume de N<sub>2</sub>, de preferência de 10 até 35% em volume, mais preferivelmente de 20 até 30% em volume e também outros Componentes, por exemplo óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. O NO<sub>x</sub> pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de desde 0 até 0,1% em volume, de preferência desde 0,0001 até 0,01% em volume, mais preferivelmente de 0,0005 até 0,05% em volume. A soma dos Componentes da mistura gasosa chega até 100% em volume.

Depois da segunda absorção/dessorção em B1 e B2, a mistura gasosa de preferência tem um teor de N<sub>2</sub>O de desde 60 até 95% em volume, de preferência de desde 70 até 90% em volume, em particular de desde 75 até 85% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 76% em volume, 77% em volume, 78% em volume, 79% em volume, 80% em volume, 81% em volume, 82% em volume, 83% em volume, 84% em volume ou 85% em volume.

A mistura gasosa tem, por exemplo, um teor de CO<sub>2</sub> de desde 1 até 20% em volume, de preferência de desde 5 até 15% em volume, mais preferivelmente de 7,5 até 12,5% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa tem, por exemplo, um teor de O<sub>2</sub> de desde 0,01 até 7,5% em volume, de preferência de desde 0,1 até 5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, de 0,2 até 2,5% em volume. Além disso, a mistura gasosa pode compreender desde 0,1 até 10% em volume de N<sub>2</sub>, de preferência desde 0,5 até 5% em volume, mais preferivelmente desde 1 até 2,5% em volume e também outros Componentes, por exemplo, óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. O NO<sub>x</sub> pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de desde 0 até 0,1% em volume, de preferência desde 0,0001 até 0,01% em volume, mais preferivelmente desde 0,0005 até 0,05% em volume. A soma

dos componentes da mistura gasosa chega até 100% em volume.

Quando a etapa C for realizada depois das etapas A1, A2, B1 e B2, a mistura gasosa G-2 é tratada.

Depois da segunda absorção/dessorção em B1 e B2 e na etapa 5 subsequente C, a mistura gasosa de preferência tem um teor de N<sub>2</sub>O de desde 60 até 95% em volume, de preferência de desde 70 até 90% em volume, em particular de desde 75 até 85% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 76% em volume, 77% em volume, 78% em volume, 79% em volume, 80% em volume, 81% em volume, 82% em volume, 83% em 10 volume, 84% em volume ou 85% em volume.

A mistura gasosa tem, por exemplo, um teor de CO<sub>2</sub> de desde 1 até 20% em volume, de preferência de desde 5 até 15% em volume, mais preferivelmente de 7,5 até 12,5% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa tem, por exemplo, um teor de O<sub>2</sub> de desde 0,01 até 7,5% em volume, 15 de preferência de desde 0,1 até 5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, de 0,2 até 2,5% em volume. Ademais, a mistura gasosa pode compreender de 0,1 até 10% em volume de N<sub>2</sub>, de preferência de 0,5 até 5% em volume, mais preferivelmente de 1 até 2,5% em volume, e também outros componentes, por exemplo óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. NO<sub>x</sub> 20 pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de desde 0 até 0,1% em volume, de preferência de 0,0001 até 0,01% em volume, mais preferivelmente de 0,0005 até 0,05% em volume. A soma dos Componentes da mistura gasosa chega até 100% em volume.

No contexto da presente invenção, a etapa C também pode ser 25 realizada entre as etapas A1 e A2 e as etapas B1 e B2. Neste caso, a mistura gasosa G-2 tem aproximadamente a mesma composição que a mistura gasosa que é obtida depois da segunda absorção/dessorção em B1 e B2 e na etapa subsequente C.

É igualmente possível no contexto da presente invenção que o

processo compreenda um grande número de etapas C. Desse modo, também é possível, por exemplo, realizar a etapa C antes das etapas A1, A2, B1 e B2 e uma outra etapa C depois das etapas A1, A2, B1 e B2.

Conseqüentemente, a presente invenção também se refere a  
5 um processo como descrito acima, em que a etapa C é realizada antes das etapas A1, A2, B1 e B2.

Em princípio, todos os processos adequados para a remoção de NO<sub>x</sub> são úteis para a etapa C do processo de acordo com a invenção. Os processos adequados são, por exemplo, a redução catalítica com hidrocarbonetos ou amônia, a decomposição catalítica sobre catalisadores adequados, absorção em soluções fortemente oxidantes e a absorção em soluções ácidas ou alcalinas.  
10  
●

As soluções oxidantes adequadas no contexto da presente invenção são, por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio. De acordo com a invenção, as soluções fortemente ácidas adequadas são, por exemplo, soluções que compreendem ácido nítrico ou ácido sulfúrico. De acordo com a invenção, as soluções alcalinas adequadas são, por exemplo, soluções que compreendem hidróxidos ou carbonatos, por exemplo hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. Os líquidos adequados para esta lavagem, além daqueles já mencionados, são, em particular, aqueles que são familiares dos peritos na técnica para a remoção de NO<sub>x</sub> de gases efluentes.  
15  
●  
20

As soluções ou suspensões adequadas para lavagem são, por exemplo, soluções ou suspensões aquosas que compreendem carbonato de magnésio, hidróxido de magnésio, soluções de vanádio em ácido nitroso, sulfeto de amônio e bissulfeto de amônio, água de cal, amônia, peróxido de hidrogênio e, em particular, soluções que compreendem carbonato de sódio, bicarbonato de sódio ou hidróxido de sódio.  
25

Os processos adequados são especificados, por exemplo, em M. Thiemann e outros em Ullmann's Encyclopedia, 6<sup>a</sup> Edição, 2000,

Electronic Edition, Capítulo “Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides”, Seção 1.4.2.3.

Em geral, a absorção de  $\text{NO}_x$  é efetuada em unidades em que está presente uma interface da fase gás-líquido, através da qual é permitida a transferência de massa e de calor entre as fases e que estão equipadas, se necessário, com equipamento interno ou externo para suprimento de calor e/ou remoção de calor. As fases podem ser conduzidas no reator de absorção em concorrente, em contracorrente ou em uma combinação das mesmas.

De acordo com a invenção, a absorção pode ser realizada em um ou mais estágios.

De acordo com a invenção, a absorção é efetuada a temperaturas entre - 20 e 100 °C, de preferência entre 0 e 60 °C, mais preferivelmente entre 0 e 40 °C e a pressões entre 0,1 e 100 bar, de preferência entre 1 e 30 bar.

Possíveis modalidades do reator de absorção são colunas que têm bandejas, por exemplo bandejas com borbulhadores ou bandejas perfuradas, colunas que tenham peças internas estruturadas, por exemplo recheios estruturados, colunas que tenham peças internas não estruturadas, por exemplo recheios desordenados ou aparelhagem em que a fase líquida está presente na forma dispersa, por exemplo, por borrifação em bocais ou uma combinação dos mesmos.

Em uma outra modalidade, a presente invenção portanto se refere a um processo como descrito acima, em que a etapa C compreende a absorção de óxidos de nitrogênio em solução ácida ou alcalina.

No contexto da presente invenção, o  $\text{NO}_x$  pode ser removido por absorção em uma solução ácida ou alcalina. A absorção é realizada entre - 20 e 120 °C, em particular entre - 10 e 75 °C, de preferência entre 0 e 60 °C, por exemplo entre 0 e 40 °C e a uma pressão entre 0,2 e 100 bar, em particular entre 0,5 e 50 bar, de preferência entre 1 e 10 bar.

Quando a concentração de NO<sub>x</sub> na mistura gasosa que contém N<sub>2</sub>O for maior do que 1% em volume, o solvente usado para a etapa C é, de preferência, ácido nítrico aquoso que tem um teor de HNO<sub>3</sub> entre 0 e 69% em peso, de preferência entre 0 e 10% em peso. É vantajoso neste caso que o esgotamento de NO<sub>x</sub> na fase gasosa seja acompanhado da preparação de ácido nítrico com desde 1 até 69% em peso de HNO<sub>3</sub>. Para as finalidades de uma utilidade adicional, é dada preferência à preparação de ácido nítrico que tenha desde 30 até 60% em peso de HNO<sub>3</sub>.

No contexto da presente invenção, este procedimento é usado com preferência, por exemplo, quando o gás reagente que contém N<sub>2</sub>O derivar de um processo para ácido carboxílico (por exemplo, ácido adípico), em que as concentrações de NO<sub>x</sub> de desde 1 até 50% em volume estejam presentes. A remoção de NO<sub>x</sub> na etapa C é, neste caso de preferência, realizada antes da concentração de N<sub>2</sub>O na etapa A1 e A2.

Em uma modalidade da presente invenção, as etapas A1, A2, B1 e B2 podem ser seguidas por uma outra etapa C, de preferência uma limpeza química, mais preferivelmente com solução de carbonato de sódio ou solução de hidróxido de sódio.

No contexto da presente invenção, o NO<sub>x</sub> pode, de preferência, ser ajustado por uma redução catalítica seletiva com amônia em que o N<sub>2</sub>O se comporta de modo inerte. Esta tecnologia, conhecida como tecnologia SCR-DeNOx ou DeNOx, é descrita, por exemplo, em Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, Capítulo "Air", Seção 7.2.3.1. "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Flue Gases and Process Off-Gases", por J. Wolf e outros, 6<sup>a</sup> edição (Edição Online), 2000, Nesta modalidade preferida da presente invenção, é possível atingir concentrações de NO<sub>x</sub> menores do que 100 ppm, de preferência menores do que 50 ppm, por exemplo menores do que 25 ppm e mais preferivelmente de até 5 ppm e concentrações muito baixas de NH<sub>3</sub> no produto, por exemplo menores do que 10 ppm.

Em uma modalidade preferida, a etapa C, a redução catalítica com amônia é realizada antes das etapas A1, A2, B1 e B2.

Em uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, a mistura gasosa que é usada no processo de acordo com a invenção e compreende monóxido de dinitrogênio pode derivar de uma planta de ácido adípico. O gás efluente da planta de ácido adípico é de preferência misturado com gás de síntese de NO e resfriado. A corrente gasosa é então comprimida, de preferência até 7 bar, e, se apropriado, misturada com ar. Depois da compressão, o gás quente é resfriado e passa para uma torre de absorção onde o NO<sub>x</sub> é esgotado. O gás no topo da coluna de preferência tem uma temperatura de desde aproximadamente 0 até 100 °C, por exemplo desde 20 até 50 °C, de preferência desde 30 até 45 °C, em particular desde 35 até 40 °C, a uma pressão de desde 1 até 15 bar, de preferência de desde 4 até 14 bar, mais preferivelmente de desde 5 até 13 bar, em particular de desde 6 até 12 bar.

O gás efluente pode ser usado diretamente no processo de acordo com a invenção. Em uma outra modalidade preferida, no entanto, o gás efluente pode ser aquecido até de 100 a 250 °C, de preferência de 150 a 200 °C, de preferência até desde 160 a 180 °C, mais preferivelmente até 170 °C e ser conduzido para a planta DeNOx para a reação na etapa C.

Subseqüentemente, a corrente é de preferência resfriada, comprimida e resfriada de novo antes de ser realizada uma absorção/dessorção na etapa A1 e A2 e B1 e B2.

Quando uma concentração de NO<sub>x</sub> < 1% em volume estiver presente na mistura gasosa que contém N<sub>2</sub>O, como, por exemplo, em um gás efluente de uma planta de ácido nítrico, o absorvente usado para a etapa C é de preferência uma solução alcalina. No contexto da presente invenção, este procedimento é de preferência usado para a purificação fina do N<sub>2</sub>O gasoso depois da concentração na etapa A1, A2, B1 e B2.

36  
8

Além das etapas A1, A2, B1 e B2 ou, se apropriado, C, o processo de acordo com a invenção também pode compreender outras etapas. Por exemplo, o processo pode também compreender um outro tratamento entre as etapas A e B e a etapa C. Tais tratamentos compreendem, por 5 exemplo, uma variação na temperatura ou uma variação na pressão ou uma variação na temperatura e na pressão.

Por exemplo, a composição da mistura gasosa pode variar, por exemplo, por condensação de um dos componentes. Estes componentes podem, por exemplo, ser água ou um outro solvente, de preferência um 10 solvente que seja usado para a absorção na etapa A1 no processo de acordo com a invenção.

De acordo com a invenção, é possível que outros componentes 15 sejam removidos da mistura gasosa. Por exemplo, é possível que traços de água que podem estar presentes na mistura gasosa G-2 depois da dessorção em B2 possam ser removidos da mistura gasosa G-2 por compressão e subsequente resfriamento.

Neste caso, a mistura gasosa G-2 é vantajosamente comprimida até uma pressão de desde 1 até 35 bar, de preferência de desde 2 20 até 30 bar, mais preferivelmente desde 3 até 27 bar. O resfriamento é de preferência efetuado subsequentemente, de preferência até desde 2 a 25 °C, mais preferivelmente desde 3 até 20 °C, em particular de 4 até 15 °C, mais preferivelmente desde 5 até 10 °C.

É igualmente possível no contexto da presente invenção, por exemplo, realizar uma condensação parcial de monóxido de dinitrogênio ou 25 uma retificação, especialmente para remover os produtos de baixo ponto de ebulição, por exemplo oxigênio e nitrogênio.

De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-2 que compreende o monóxido de dinitrogênio e foi purificada pelo processo de acordo com a invenção pode ser usada em uma outra reação. Para esta

34  
8

finalidade, a mistura gasosa pode ser usada em forma gasosa. No entanto, também é possível primeiro tratar a mistura gasosa resultante tal que a mistura gasosa esteja presente em forma líquida ou supercrítica e então é usada em uma outra reação. A mistura gasosa pode ser liquefeita por seleção adequada 5 da pressão ou da temperatura.

A presente invenção desse modo também se refere a um processo, em que a mistura gasosa G-2 resultante é liquefeita.

Para esta finalidade, a mistura gasosa G-2 é primeiro de preferência comprimida e então resfriada. Neste caso, a mistura gasosa G-2 é 10 comprimida vantajosamente até uma pressão de desde 1 até 35 bar, de preferência desde 2 até 30 bar, mais preferivelmente desde 3 até 27 bar. O resfriamento é de preferência efetuado subseqüentemente, de preferência até desde 10 até - 70 °C, mais preferivelmente desde 8 até - 30 °C, em particular desde 5 até - 20 °C.

15 A mistura gasosa G-2 que compreende monóxido de dinitrogênio e foi obtida por um processo de acordo com a invenção podem em princípio ser usada para todas as aplicações em que correntes de monóxido de dinitrogênio puro ou correntes de monóxido de dinitrogênio misturado com gás inerte são tipicamente usadas. Em particular, as misturas 20 gasosas são adequadas, por exemplo, para a oxidação de metanol a formaldeído, como descrito, por exemplo, na EP-A 0 624 565 ou na DE-A 196 05 211. A presente invenção portanto também se refere ao uso de misturas gasosas que compreendem monóxido de dinitrogênio e podem ser obtidas por um processo de acordo com a invenção como um agente oxidante 25 para metanol.

O processo de acordo com a invenção fornece misturas gasosas G-2 que compreendem monóxido de dinitrogênio que compreendem uma proporção particularmente baixa de componentes secundários perturbadores. Isto é vantajoso especialmente para o uso da mistura gasosa

que compreende monóxido de dinitrogênio como o agente oxidante, pois, como um resultado da baixa proporção de componentes secundários perturbadores, dificilmente ocorrem algumas reações colaterais e assim podem ser obtidos produtos particularmente puros. Depois da purificação da invenção, a mistura gasosa G-2 de preferência também compreende dióxido de carbono além de monóxido de dinitrogênio.

Uma mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção compreende de preferência desde 50 até 99,9% em volume de monóxido de dinitrogênio, desde 0,1 até 25% em volume de dióxido de carbono e desde 0 até 25% em volume de outros gases. As percentagens em volume apresentadas estão cada uma baseadas na mistura gasosa G-2 global. A soma dos componentes individuais da mistura gasosa G-2 sempre chega até 100% em volume.

A mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção de preferência compreende desde 65 até 95% em volume de monóxido de dinitrogênio, em particular desde 75 até 92,5% em volume, mais preferivelmente desde 85 até 90% em volume de monóxido de dinitrogênio.

A mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção também compreende desde 0,1 até 25% em volume de dióxido de carbono. A mistura gasosa G-2 de preferência compreende desde 1 até 20% em volume de dióxido de carbono, em particular desde 2 até 15% em volume, mais preferivelmente desde 5 até 13% em volume de dióxido de carbono.

A mistura gasosa G-2 de preferência compreende desde 0,01 até 20% em volume de outros gases, por exemplo desde 0,1 até 15% em volume, em particular desde 0,5 até 10% em volume, mais preferivelmente desde 1 até 5% em volume de outros gases. A mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção pode compreender um ou mais outros gases, a quantidade especificada estando baseada na soma dos gases presentes.

Foi descoberto que, na presença de CO<sub>2</sub> como um gás inerte

em misturas gasosas que compreendem N<sub>2</sub>O, são necessárias quantidades distintamente menores de dióxido de carbono em comparação com outros gases inertes para garantir uma operação segura, por exemplo para suprimir a auto-decomposição de monóxido de dinitrogênio.

Uma vantagem do processo de acordo com a invenção é que o CO<sub>2</sub>, além da boa ação inertizante em comparação com outros gases inertes, tem uma curva de ebulação muito similar à de N<sub>2</sub>O e parâmetros críticos similares. Como resultado, a mistura gasosa G-2 que compreende N<sub>2</sub>O e, se apropriado, CO<sub>2</sub> e é obtida no processo de acordo com a invenção pode ser condensada a uma temperatura mais alta do que uma mistura comparável de N<sub>2</sub>O e de um outro gás inerte. Como resultado das curvas de ebulação muito similares, a mistura gasosa condensada tem quase a mesma composição que a mistura gasosa, de modo que o agente inertizante é mantido na fase líquida.

Além disso, o CO<sub>2</sub> tem uma boa solubilidade em compostos orgânicos, de modo que uma pressão relativamente baixa seja suficiente para se evitar a formação de uma fase gasosa no reator no caso de uma reação na fase líquida.

A presente invenção portanto também se refere ao uso de uma mistura gasosa que pode ser obtida por um processo de acordo com a invenção, como descrito acima, como um agente oxidante, especialmente como um agente oxidante para olefinas.

Em particular, a presente invenção também se refere ao uso da mistura gasosa que compreende desde 50 até 99,9% em volume de monóxido de dinitrogênio, desde 0,1 até 25% em volume de dióxido de carbono e desde 0 até 25% em volume de outros gases como um agente oxidante, especialmente como um agente oxidante para olefinas.

Tais misturas gasosas podem ser obtidas, por exemplo, pelo processo de purificação de acordo com a invenção.

Em princípio, as misturas gasosas que compreendem

monóxido de dinitrogênio e podem ser obtidas de acordo com a invenção são adequadas para a oxidação de olefinas. As olefinas adequadas são, por exemplo, olefinas de cadeia aberta ou cíclicas que tenham uma ou mais duplas ligações. É dada ainda preferência a olefinas cíclicas que tenham uma ou mais duplas ligações, por exemplo ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-hepteno, ciclocteno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1, 4-ciclohexadieno, 1, 5-ciclooctadieno, 1, 5-cyclododecadieno ou 1, 5, 9-cyclododecatrieno.

Em uma modalidade preferida, a presente invenção portanto 10 também se refere ao uso como descrito acima como um agente oxidante para olefinas, em que a olefina é selecionada do grupo que consiste de ciclopenteno, ciclodeceno e 1, 5, 9-cyclododecatrieno.

Esta corrente gasosa G-2 enriquecida e purificada que contém N<sub>2</sub>O é adequada muito particularmente para a oxidação de olefinas a cetonas. 15 Para esta finalidade, é possível de preferência absorver o N<sub>2</sub>O gasoso diretamente na olefina a ser oxidada ou em um outro solvente ou o N<sub>2</sub>O pode ser primeiro liquefeito antes de ser reagido com a olefina.

Especialmente no caso de utilização de uma mistura gasosa liquefeita que compreende monóxido de dinitrogênio, é vantajoso quando a 20 proporção de gases inertes na mistura gasosa está em um mínimo, pois o volume do reator é de outro modo aumentado desnecessariamente.

Para o uso da invenção como um agente oxidante, especialmente para olefinas, a oxidação pode geralmente ser efetuada de acordo com todas as versões do processo em que ocorre a oxidação, 25 especialmente da olefina. Em particular, são possíveis tanto as versões do processo continuo como os modos de reação e a reação em batelada. De acordo com a invenção, as condições da reação para a oxidação são selecionadas tal que ocorra uma reação. A pressão e a temperatura podem ser selecionadas apropriadamente.

A pressão está de preferência na faixa de até 350 bar, por exemplo desde 1 até 320 bar, de preferência desde 2 até 300 bar, em particular desde 3 até 280 bar. A temperatura está de preferência em uma faixa de desde 220 até 320 °C, por exemplo desde 230 até 300 °C, em particular desde 250 5 até 290 °C.

A oxidação pode ser realizada na presença de um solvente adequado. No entanto, é igualmente possível de acordo com a invenção realizar a oxidação sem a adição de um solvente.

No entanto, também é possível no contexto da presente 10 invenção que a mistura gasosa G-2 seja liquefeita ou colocada em um estado supercrítico por uma seleção adequada da pressão e/ou da temperatura. A mistura gasosa liquefeita pode então ser usada diretamente na oxidação.

De acordo com a invenção, a oxidação neste caso é de preferência conduzida por uma seleção adequada da pressão e da temperatura 15 tal que não ocorra fase gasosa na zona da reação.

A pressão está, de preferência, na faixa de até 350 bar, por exemplo desde 1 até 320 bar, de preferência desde 2 até 300 bar, em particular desde 3 até 280 bar. A temperatura está, de preferência, na faixa de desde 220 até 320 °C, por exemplo desde 230 até 300 °C, em particular desde 250 até 20 290 °C.

A presente invenção portanto também se refere a um processo para preparar uma cetona, pelo menos que compreende as etapas a seguir

A1absorção da mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio em um solvente orgânico  
25 A2dessorção da mistura gasosa G-1 do solvente orgânico carregado

B1 absorção da mistura gasosa G-1 em água

B2 dessorção da mistura gasosa G-2 da água carregada

C contato da mistura gasosa G-2 com pelo menos uma olefina.

Como descrito acima, o processo pode compreender também pelo menos uma etapa C.

Para as modalidades preferidas das etapas A1, A2 e B1 e B2, aplicam-se as observações acima. Para a preparação de uma cetona, também, a seqüência das etapas A1, A2, B1 e B2 por um lado e C por outro pode variar. De acordo com a invenção, a etapa C pode ser realizada depois das etapas A1, A2, B1 e B2. No entanto, é igualmente possível que a etapa C seja realizada antes das etapas A1, A2, B1 e B2. Em cada caso, no entanto, a etapa D é realizada depois das etapas A1, A2, B1 e B2.

Em princípio, é possível realizar a etapa C antes das etapas A1, A2, B1 e B2. No entanto, isto é igualmente possível no contexto da presente invenção que a etapa C seja realizada depois das etapas A1, A2, B1 e B2. Em uma outra modalidade, a presente invenção portanto também se refere a um processo para preparar uma cetona como descrito acima, em que as etapas A1, A2, B1 e B2 são realizadas antes da etapa C. Em uma modalidade alternativa, a presente invenção também se refere a um processo para preparar uma cetona em que a etapa C é realizada antes das etapas A1, A2, B1 e B2.

É igualmente possível no contexto da presente invenção que o processo compreenda um grande número de etapas A1 e A2 ou um grande número de etapas B1 e B2 ou um grande número de etapas C, em cujo caso a etapa C pode ser realizada antes ou depois das etapas A1, A2, B1 e B2.

A reação na etapa D pode geralmente ser efetuada de acordo com quaisquer versões do processo em que a olefina e a mistura gasosa G-2 que compreende monóxido de dinitrogênio reagem entre si. Em particular, são possíveis ambas as versões do processo contínuo e os modos de reação em batelada. De acordo com a invenção, as condições da reação para a etapa D são selecionadas de uma maneira tal que ocorra uma reação de pelo menos uma olefina com a mistura gasosa purificada de acordo com a invenção. A pressão e a temperatura podem ser selecionadas apropriadamente.

A reação pode ser realizada na presença de um solvente adequado. No entanto, é igualmente possível de acordo com a invenção realizar a reação na etapa D sem a adição de um solvente.

No entanto, também é possível de acordo com a invenção que o processo para preparar uma cetona compreenda outras etapas. Por exemplo, a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio pode ser tratada, por exemplo, antes da etapa D e depois das etapas A1, A2, B1 e B2. Um tratamento possível é, por exemplo, uma variação na pressão e/ou na temperatura da mistura gasosa. Um outro tratamento possível é, por exemplo, absorção em um solvente, de modo que a mistura gasosa absorvida possa ser usada na etapa D. O solvente pode ser qualquer solvente adequado. O solvente é de preferência a olefina que precisa ser oxidada na etapa D.

No entanto, também é possível no contexto da presente invenção que a mistura gasosa G-2 que compreende monóxido de dinitrogênio seja liquefeita por uma seleção adequada da pressão e/ou da temperatura ou seja colocada em um estado supercrítico antes da etapa D e depois das etapas A1, A2, B1 e B2. A mistura gasosa liquefeita que compreende monóxido de dinitrogênio pode então ser posta em contato diretamente com a olefina na etapa D.

A presente invenção portanto também se refere a uma outra modalidade para um processo para preparar uma cetona como descrito acima, em que a mistura gasosa usada na etapa D foi liquefeita.

Em princípio, é possível na etapa D do processo de acordo com a invenção usar todas as olefinas adequadas, por exemplo, olefinas que tenham desde 2 até 18 átomos de carbono, em particular olefinas que tenham desde 5 até 12 átomos de carbono. As olefinas adequadas são, por exemplo, olefinas de cadeia aberta ou cílicas que tenham uma ou mais duplas ligações. É dada ainda preferência a olefinas cílicas que tenham uma ou mais duplas

ligações, por exemplo ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-hepteno, cicloocteno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1, 4-ciclo-hexadieno, 1, 5-ciclooctadieno, 1, 5-ciclododecadieno ou 1, 5, 9-ciclododecatrieno.

Especial preferência é dada à utilização como a olefina 5 ciclopenteno, ciclododeceno ou 1, 5, 9-ciclododecatrieno. Em uma modalidade preferida, a presente invenção portanto se refere a um processo para preparar uma cetona como descrito acima, em que a olefina é selecionada do grupo que consiste de ciclopenteno, ciclododeceno e 1, 5, 9-ciclododecatrieno.

10 A invenção será ilustrada aqui a seguir com referência aos exemplos.

#### EXEMPLOS

Exemplo 1 (exemplo comparativo, dupla absorção/dessorção em nitrobenzeno):

15 O gás efluente de uma planta de ácido nítrico que é operada com o gás efluente de uma planta de ácido adípico e compreende aproximadamente 1500 ppm em volume de NO<sub>x</sub> é primeiro liberado de óxidos de nitrogênio em um estágio DeNOx.

20 A mistura gasosa G-0 assim obtida (2 kg/hora) é comprimida até 25 bar e absorvida em nitrobenzeno a 35 °C em uma coluna de absorção A1 (diâmetro = 80 mm, altura = 1800 mm, recheada com um recheio de malha de fio metálico (Kühni Rombopak 9M)). O nitrobenzeno carregado com N<sub>2</sub>O de A1 é então descomprimido até 1,1 bar a um recipiente flash A2, similarmente a 35 °C. No circuito através de A1 e A2, são circulados 25 200 kg/hora de nitrobenzeno.

A mistura gasosa G-1 obtida do primeiro dessorvedor é comprimida novamente até 25 bar e absorvida em nitrobenzeno a 35 °C em uma segunda coluna de absorção B1 (diâmetro = 30 mm, altura = 1800 mm, recheada com um recheio de malha de fio metálico (Kühni Rombopak 9M)).

O nitrobenzeno carregado com N<sub>2</sub>O de B1 é então descomprimido até 1,1 bar a um recipiente flash B2, similarmente a 35 °C. Isto resulta na mistura gasosa G-2. No circuito através de B1 e B2, são circulados 25 kg /hora de nitrobenzeno.

Componente	G-0 [% em vol.]	G-1 [% em vol.]	G-2 [% em vol.]
N <sub>2</sub> O	8.1	57.2	86.5
N <sub>2</sub>	86.5	30.2	1.9
CO <sub>2</sub>	1.1	7.1	10.5
H <sub>2</sub> O	0,3	2.6	0,7
O <sub>2</sub>	3.1	1.9	0,2
NO <sub>x</sub>	13 vppm	32 vppm	50 vppm

Devido à alta concentração de N<sub>2</sub>O na fase gasosa nas aparelhagens B1 e B2 e à presença de um solvente orgânico combustível nitrobenzeno, estas aparelhagens são críticas do ponto de vista da segurança. Para garantir uma operação segura dos estágios B1 e B2, estes precisariam ser projetados de modo a serem resistentes a aumentos repentinos de pressão até 1000 bar para sobreviver à ignição, o que não pode ser descartado, sem ter sofridos danos.

Exemplo 2 (absorção/dessorção em nitrobenzeno e absorção/dessorção em água):

O gás efluente de uma planta de ácido nítrico que é operada com o gás efluente de uma planta de ácido adípico e compreende aproximadamente 1500 ppm em volume de NO<sub>x</sub> é primeiro liberado de óxidos de nitrogênio em um estágio DeNOx.

A mistura gasosa G-0 assim obtida (2 kg/h) é comprimida até 25 bar e absorvida em nitrobenzeno a 35 °C na mesma coluna de absorção que no Exemplo 1. Como acima a dessorção é efetuada a 1,1 bar e 35 °C para gerar uma mistura gasosa G-1 idêntica.

Como acima, a mistura gasosa G-1 é comprimida até 25 bar e absorvida em água a 35 °C em uma coluna de absorção B1 (diâmetro = 70 mm, altura = 1800 mm, recheada com um recheio de malha de fio metálico). No circuito entre B1 e B2, são circulados 112 kg/h de água. A água

carregada com N<sub>2</sub>O proveniente de B1 é então descomprimida até 1,1 bar em um reator flash B2, similarmente a 35 °C. Isto resulta em mistura gasosa G-2.

Componente	G-0 [% em vol.]	G-1 [% em vol.]	G-2 [% em vol.]
N <sub>2</sub> O	8.1	58.0	81.6
N <sub>2</sub>	86.5	29.3	2.0
CO <sub>2</sub>	1.1	7.3	10,7
H <sub>2</sub> O	0,3	2.4	5.3
O <sub>2</sub>	3.1	1.9	0,3
NO <sub>x</sub>	13 vppm	21 vppm	30 vppm

Quando o teor de água não é levado em consideração, a mistura gasosa G-2 tem uma composição muito similar àquela do Exemplo 1.

- 5 Como, embora nenhum solvente orgânico esteja presente no Segundo estágio de absorção/dessorção, os estágios B1 e B2 podem ser facilmente controlados do ponto de vista da segurança. É suficiente projetar as plantas para uma pressão máxima de 30 bar.

- 10 O processo de acordo com a invenção oferece assim uma vantagem econômica distinta na forma de menores custos de capital e menores despesas para tecnologia da segurança.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, pelo menos caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

5            A1 absorção da mistura gasosa G-0 em um solvente orgânico

A2 dessorção de uma mistura gasosa G-1 do solvente orgânico  
carregado

B1 absorção da mistura gasosa G-1 em água

B2 dessorção de uma mistura gasosa G-2 da água carregada.

10          2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio é o gás efluente de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de ácido nítrico operada com o gás efluente de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina.

15          3. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que o solvente orgânico é selecionado do grupo que consiste de tolueno, nitrobenzeno, 1, 2-diclorobenzene, tetradecano e ftalato de dimetila.

20          4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a pressão na absorção em A1 ou B1 está em uma faixa de desde 10 até 35 bar.

25          5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que as etapas A1 e A2 ou as etapas B1 e B2 ou as etapas A1 e A2 e as etapas B1 e B2 são realizadas em uma coluna com parede divisória.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de

C ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO<sub>x</sub> na mistura gasosa até no máximo 0,5% em volume baseado no volume total da mistura gasosa.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1  
5 a 6, caracterizado pelo fato de que a etapa C é realizada antes das etapas A1,  
A2, B1 e B2.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1  
a 7, caracterizado pelo fato de que a mistura gasosa G-2 resultante é  
liquefeita.

9. Uso de uma mistura gasosa que pode ser obtida por um  
10 processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8 caracterizado  
como um agente oxidante para olefinas.

10. Uso de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo  
fato de que a olefina é selecionada do grupo que consiste de ciclopenteno,  
15 ciclododeceno e 1, 5, 9-cyclododecatrieno.

## RESUMO

### "PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA E USO DE UMA MISTURA GASOSA"

A invenção refere-se a um processo para a purificação de uma mistura gasosa G-0 que contém monóxido de dinitrogênio, que compreende pelo menos a absorção da mistura gasosa G-0 em um solvente orgânico, seguida pela dessorção de uma mistura gasosa G-1 do solvente orgânico carregado; a absorção da mistura gasosa G-1 em água e subsequentemente a dessorção de uma mistura gasosa G-2 da água carregada e ao uso de uma mistura gasosa purificada que contém monóxido de dinitrogênio que pode ser obtido de acordo com processo do tipo mencionado antes como agentes oxidantes para olefinas.