

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Oktober 2009 (08.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/121707 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/14 (2006.01) **C01B 21/22** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/052992
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. März 2009 (13.03.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
08153953.8 2. April 2008 (02.04.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TELES, Joaquim Henrique** [PT/DE]; Reiherstrasse 29a, 67166 Otterstadt (DE). **BAUMANN, Dieter** [DE/DE]; Remlingstrasse 23, 67346 Speyer (DE). **RÖBLER, Beatrice** [DE/DE]; Schlagweg 14, 67256 Weisenheim am Sand (DE).
- (74) Anwalt: **NÜSSE, Sabine**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn LLP, Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR PURIFYING DINITROGEN MONOXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON DISTICKSTOFFMONOXID

(57) Abstract: The present invention relates to a process for purifying a gas mixture containing dinitrogen monoxide at least comprising the at least in part condensation of a gas mixture G-I containing dinitrogen monoxide with a liquid composition Z-1 containing dinitrogen monoxide being obtained, and contacting the composition Z-1 with a gas mixture S-1, with a composition Z-2 and a gas mixture S-2 being obtained.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid mindestens umfassend die zumindest teilweise Kondensation eines Gasgemischs G-I enthaltend Distickstoffmonoxid unter Erhalt einer flüssigen Zusammensetzung Z-1 enthaltend Distickstoffmonoxid, und das Inkontaktbringen der Zusammensetzung Z-1 mit einem Gasgemisch S-1 unter Erhalt einer Zusammensetzung Z-2 und eines Gasgemischs S-2.



WO 2009/121707 A1

Verfahren zur Reinigung von Distickstoffmonoxid

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid mindestens umfassend die zumindest teilweise Kondensation eines Gasgemischs G-I enthaltend Distickstoffmonoxid unter Erhalt einer flüssigen Zusammensetzung Z-1 enthaltend Distickstoffmonoxid, und das Inkontaktbringen der Zusammensetzung Z-1 mit einem Gasgemisch S-1 unter Erhalt einer Zusammensetzung Z-2 und eines Gasgemischs S-2.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Herstellungsverfahren und Reinigungsverfahren für Distickstoffmonoxid bekannt. Es ist ebenfalls bekannt, dass Distickstoffmonoxid beispielsweise als Oxidationsmittel für Olefine eingesetzt werden kann.

15

So offenbart die WO 98/25698 ein Verfahren zur Herstellung von Distickstoffmonoxid durch katalytische Partialoxidation von NH_3 mit Sauerstoff. Dabei wird gemäß der WO 98/25698 ein Katalysator aus Manganoxid, Bismutoxid und Aluminiumoxid eingesetzt, der mit hoher Selektivität zu Distickstoffmonoxid führt. Ein ähnliches Katalysatorsystem wird auch in einer wissenschaftlichen Arbeit näher beschrieben (Noskov et al., *Chem. Eng. J.* **91** (2003) 235-242). Gemäß der US 5,849,257 wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Distickstoffmonoxid durch Oxidation von Ammoniak offenbart. Dabei findet die Oxidation in Gegenwart eines Kupfer-Manganoxid Katalysators statt.

- 25 Gemäß dem in der WO 00/01654 offenbarten Verfahren wird Distickstoffmonoxid hergestellt, indem ein Gasstrom enthaltend NO_x und Ammoniak reduziert wird.

Die Oxidation einer olefinischen Verbindung zu einem Aldehyd oder einem Keton mittels Distickstoffmonoxid ist beispielsweise beschrieben in der GB 649,680 oder der dazu äquivalenten US 2,636,898. In beiden Schriften wird ganz allgemein offenbart, dass die Oxidation prinzipiell in Anwesenheit eines geeigneten Oxidationskatalysators erfolgen kann.

- 35 In den neueren wissenschaftlichen Artikeln von G. I. Panov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 1. Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone", *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 76, No. 2 (2002) S. 401-405, und K. A. Dubkov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 2. Oxidation of Cyclopentene to Cyclopentanone", *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 77, No. 1 (2002) S. 197-205 werden ebenfalls Oxidationen von olefinischen Verbindungen mit Distickstoffmonoxid beschrieben. Auch ein wissenschaftlicher Artikel „Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds“ von E. V. Starokon

et al. in *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 268 – 274 beinhaltet eine mechanistische Studie der Oxidation von Alkenen mit Distickstoffmonoxid in flüssiger Phase.

Die Synthese von Carbonylverbindungen aus Alkenen mit Distickstoffmonoxid wird
5 auch in verschiedenen internationalen Patentanmeldungen beschrieben. So offenbart
die WO 03/078370 ein Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen aus a-
liphatischen Alkenen mit Distickstoffmonoxid. Die Umsetzung wird bei Temperaturen
im Bereich von 20 bis 350°C und Drücken von 0,01 bis 100 atm durchgeführt. Die WO
03/078374 offenbart ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanon.
10 Gemäß der WO 03/078372 werden cyclische Ketone mit 4 bis 5 C-Atomen hergestellt.
Gemäß der WO 03/078375 werden unter diesen Verfahrensbedingungen cyclische
Ketone aus cyclischen Alkenen mit 7 bis 20 C-Atomen hergestellt. WO 03/078371 of-
fenbart ein Verfahren zur Herstellung substituierter Ketone aus substituierten Alkenen.
WO 04/000777 offenbart ein Verfahren zur Umsetzung von Di- und Polyalkenen mit
15 Distickstoffmonoxid zu den entsprechenden Carbonylverbindungen. Die Reinigung von
Distickstoffmonoxid wird in diesen Schriften nicht erwähnt.

Es ist ebenfalls bekannt, dass Abgasströme enthaltend Distickstoffmonoxid für weitere
Umsetzungen eingesetzt werden können. Distickstoffmonoxid fällt als unerwünschtes
20 Nebenprodukt bei verschiedenen chemischen Prozessen an, insbesondere bei Oxida-
tionen mit Salpetersäure und dort ganz besonders bei der Oxidation von Cyclohexanon
und/oder Cyclohexanol zu Adipinsäure. Andere Beispiele für Verfahren, bei denen Dis-
tickstoffmonoxid als unerwünschtes Nebenprodukt anfällt, sind die Oxidation von Cyc-
lododecanon und/oder Cyclododecanol mit Salpetersäure zu Dodecandicarbonsäure,
25 die Oxidation von Acetaldehyd mit Salpetersäure zu Glyoxal und die Partialoxidation
von NH_3 zu NO .

So offenbaren die WO 2005/030690, die WO 2005/030689 und die WO 2004/096745
Verfahren zur Oxidation von Olefinen mit Distickstoffmonoxid, nämlich die Oxidation
30 von Cyclododecatrien, von Cyclododecen und von Cyclopenten. Alle drei Anmeldun-
gen offenbaren, dass neben anderen Distickstoffmonoxidquellen auch Abgasströme
eingesetzt werden können, die beispielsweise durch destillative Methoden aufgereinigt
werden können, bevor sie als Oxidationsmittel eingesetzt werden.

35 Sowohl bei der Herstellung von Distickstoffmonoxid als auch bei der Verwendung von
Abgasströmen fällt N_2O zunächst als verdünntes gasförmiges Gemisch mit anderen
Komponenten an. Diese Komponenten lassen sich unterteilen in solche, die für spe-
zielle Anwendungen störend wirken, und solche, die sich inert verhalten. Für den Ein-
satz als Oxidationsmittel sind als solche störend wirkenden Gase unter anderem NO_x
40 oder beispielsweise Sauerstoff (O_2) zu nennen. Der Begriff „ NO_x “, wie er im Rahmen
der vorliegenden Erfindung verstanden wird, bezeichnet sämtliche Verbindungen N_aO_b ,

wobei a 1 oder 2 ist und b eine Zahl von 1 bis 6, außer N_2O . Statt dem Begriff „ NO_x “ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch der Begriff „Stickoxide“ verwendet. Als störende NebenkompONENTEN sind auch NH_3 und organischen Säuren zu nennen.

- 5 Für spezielle Anwendungen ist es nötig, das eingesetzte Distickstoffmonoxid vor der Umsetzung zu reinigen. Beispielsweise für die Verwendung von Distickstoffmonoxid als Oxidationsmittel ist es nötig, störende NebenkompONENTEN wie Sauerstoff oder Stickoxide NO_x abzutrennen.
- 10 Verfahren zur Abtrennung von NO_x sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. Eine Übersicht gibt beispielsweise M. Thiemann et. al in Ullmann's Encyclopedia, 6th Edition, 2000, Electronic Edition, Kapitel „Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides“, Abschnitt 1.4.2.3.
- 15 Die Anmeldung WO 00/73202 beschreibt eine Methode, wie man NO_x und O_2 aus einem N_2O -haltigen Gasstrom entfernt werden kann. Das NO_x wird durch katalytische Reduktion mit NH_3 entfernt und Sauerstoff durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff oder anderen Reduktionsmitteln. Diese Methode hat aber den Nachteil, dass das Produkt mit NH_3 kontaminiert wird. Eine starke Abreicherung von Sauerstoff ist nur
- 20 möglich, wenn ein Verlust an N_2O , von beispielsweise 3 bis 5% der ursprünglich enthaltenen Menge, in Kauf genommen wird.

- Für spezielle Anwendungen kann es notwendig sein, auch die inerten Verbindungen abzutrennen, da sie die gewünschte Umsetzung mit N_2O durch Verdünnung verlang-
- 25 samen können. Der Begriff „Inertgas“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet ein Gas, das sich hinsichtlich der Umsetzung von N_2O mit einem Olefin inert verhält, also unter den Bedingungen der Umsetzung von Olefinen mit N_2O weder mit den Olefinen noch mit N_2O reagieren. Als Inertgase sind beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Argon, Methan, Ethan und Propan zu nennen. Die I-
- 30 nertgase können aber die Raum-Zeit-Ausbeute senken, so dass eine Abreicherung ebenfalls vorteilhaft sein kann. Es kann aber ebenfalls vorteilhaft sein, ein Gasgemisch zu erhalten, das noch Inertgase wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid enthält, und das dann direkt in eine weitere Umsetzung eingesetzt werden kann.

- 35 In DE 27 32 267 A1 wird beispielsweise ein Verfahren zur Reinigung von Distickstoffmonoxid offenbart, wobei zunächst Stickstoffoxid, Stickstoffdioxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser abgetrennt werden und anschließend das Gasgemisch durch Kompression auf 40 bis 300 bar und Kühlung auf 0 bis $-88^\circ C$ verflüssigt wird. Aus diesem verflüssigten Gasgemisch wird dann Distickstoffmonoxid abgetrennt. Diese Methode erreicht
- 40 zwar eine Reinigung und Aufkonzentrierung des N_2O , ist aber aufgrund des geforder-

ten hohen Drucks (60 bar), der tiefen Temperaturen (-85°C) und den damit verbundenen hohen Investitionen, wirtschaftlich unattraktiv.

5 In US 4,177,645 wird ein Verfahren zur Abtrennung von Distickstoffmonoxid aus Abgasströmen offenbart, das ebenfalls eine Vorreinigung und eine Tieftemperaturdestillation umfasst. Die Anmeldung EP 1 076 217 A1 beschreibt ebenfalls eine Methode zur Entfernung von leichtsiedenden Verunreinigungen aus N₂O durch Tieftemperaturdestillation.

10 Auch US 6,505,482, US 6,370,911 und US 6,387,161 offenbaren Verfahren zur Reinigung von Distickstoffmonoxid, bei dem jeweils eine Tieftemperaturdestillation in einer speziellen Anlage durchgeführt wird.

15 Eine Tieftemperaturdestillation erfordert durch die hohen Drücke und tiefen Temperaturen jedoch apparativ einen hohen Aufwand, der die Reinigung des Distickstoffmonoxids mit einem derartigen Verfahren aufwändig und kostenintensiv macht. Besonders störend ist hierbei die Tatsache, dass bei Normaldruck der Schmelzpunkt von N₂O nur 3K unterhalb des Siedepunkts liegt. Daher müssen hohe Drücke angewandt werden.

20 DE 20 40 219 offenbart ein Herstellungsverfahren für Distickstoffmonoxid, wobei das erhaltene Distickstoffmonoxid nach der Synthese konzentriert und gereinigt wird. Dabei wird gemäß der DE 20 40 219 zunächst Distickstoffmonoxid durch Oxidation von Ammoniak hergestellt. Das hergestellte Distickstoffmonoxid wird gereinigt, indem die oxidierten Gase separiert werden, und durch Absorption unter hohem Druck, der eine Desorption unter vermindertem Druck folgt, konzentriert. Nebenkomponenten werden beispielsweise durch Behandlung mit einer Alkalilösung in einem Waschturm entfernt. Als Lösungsmittel für die Absorption des Gasgemisches wird gemäß DE 20 40 219 Wasser verwendet.

30 Mit dem in DE 20 40 219 offenbarten Verfahren ist eine Trennung der verschiedenen Stickoxide möglich, das Verfahren erfordert jedoch den Einsatz von großen Lösungsmittelmengen und/oder hoher Drücke für die Absorption. Gleichzeitig ist für das gemäß DE 20 40 219 offenbarte Verfahren zur Abtrennung von weiteren störenden Komponenten ein weiterer Waschturm nötig.

40 In WO 2006/032502 wird ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemisches enthaltend Distickstoffmonoxid offenbart, das mindestens eine Absorption des Gasgemisches in einem organischen Lösungsmittel und anschließende Desorption des Gasgemisches aus dem beladenen organischen Lösungsmittel sowie das Einstellen des Gehalts an Stickoxiden NO_x in dem Gasgemisch auf höchstens 0,5 Vol.-%, bezogen auf das Ge-

samtvolumen des Gasgemisches umfasst. In WO 2006/032502 wird auch offenbart, dass das Verfahren mehrere Absorptions- und Desorptionsschritte umfassen kann. In WO 2006/032502 werden nur organische Lösungsmittel als Absorptionsmedium offenbart.

5

Die DE 10 2005 055588.5 betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemisches G-0 enthaltend Distickstoffmonoxid, mindestens umfassend die Absorption des Gasgemisches G-0 in einem organischen Lösungsmittel, anschließende Desorption eines Gasgemisches G-1 aus dem beladenen organischen Lösungsmittel, Absorption des Gasgemisches G-1 in Wasser und anschließende Desorption eines Gasgemisches G-2 aus dem beladenen Wasser, sowie die Verwendung eines gereinigten Gasgemisches enthaltend Distickstoffmonoxid, erhältlich nach einem derartigen Verfahren als Oxidationsmittel für Olefine.

15 Die EP 06 125 807.5 betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemisches enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei eine Absorption und Desorption in wässrigen Lösungsmittelgemischen bei bestimmten pH-Werten erfolgt.

20 Allerdings können mit den bekannten Verfahren geringe Mengen an Sauerstoff, die im Distickstoffmonoxid verbleiben, nur schwer entfernt werden. Gerade Spuren von Sauerstoff können jedoch bei Folgereaktionen zu unerwünschten Nebenprodukten führen.

So wurde beispielsweise bei der Oxidation von Cyclopenten oder Cyclododecatrien beobachtet, dass pro mol Sauerstoff im eingesetzten Distickstoffmonoxid zwischen 1 und 4 mol der eingesetzten Olefine unproduktiv verbraucht werden, d.h. die Anwesenheit von Sauerstoff im Distickstoffmonoxid kann zur Bildung von Nebenprodukten, beispielsweise zur Bildung von Belägen führen, die dann zu einer Verstopfung des Reaktors führen können.

30 Ausgehend von diesem Stand der Technik lag eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem der Gehalt an Sauerstoff in Distickstoffmonoxid-haltigen Strömen effektiv und kostengünstig reduziert werden kann. Derart aufgereinigtes Distickstoffmonoxid wird insbesondere als Oxidationsmittel benötigt.

35

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemisches enthaltend Distickstoffmonoxid mindestens umfassend die Schritte:

40 (I) zumindest teilweise Kondensation eines Gasgemisches G-I enthaltend Distickstoffmonoxid unter Erhalt einer flüssigen Zusammensetzung Z-1 enthaltend Distickstoffmonoxid,

(II) Inkontaktbringen der Zusammensetzung Z-1 mit einem Gasgemisch S-1 unter Erhalt einer Zusammensetzung Z-2 und eines Gasgemischs S-2.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat unter anderem den Vorteil, dass insbesondere geringe Spuren an Sauerstoff aus dem Gasgemisch enthaltend Distickstoffmonoxid entfernt werden können.

10 Der Begriff "Gasgemisch", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen, die sich bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur im gasförmigen Zustand befinden. Bei veränderter Temperatur oder verändertem Druck kann das Gasgemisch auch in einem anderen Aggregatzustand vorliegen, beispielsweise flüssig, und wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiter als Gasgemisch bezeichnet.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung der Gasgemische oder der verflüssigten Gasgemische, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, in Vol.-% angegeben. Dabei beziehen sich die Angaben auf die Zusammensetzung der Gasgemische bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur.

20 Grundsätzlich kann die Zusammensetzung der Gemische im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf jede dem Fachmann bekannte Weise bestimmt werden. Die Zusammensetzung der Gasgemische wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise gaschromatographisch bestimmt. Sie kann jedoch auch mittels UV-Spektroskopie, IR-Spektroskopie oder nasschemisch bestimmt werden.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird im Rahmen von Schritt (I) eine Kondensation des Gasgemischs G-I durchgeführt.

30 Dabei wird eine flüssige Zusammensetzung Z-1 enthaltend Distickstoffmonoxid erhalten. Bei der zumindest teilweisen Kondensation gemäß Schritt (I) kann darüber noch ein nicht kondensierter Teil erhalten werden, also ein Gasgemisch G-K.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst weiter einen Schritt (II), wobei die Zusammensetzung Z-1 mit einem Gasgemisch S-1 unter Erhalt einer Zusammensetzung Z-2 und eines Gasgemischs S-2 in Kontakt gebracht wird.

40 Das Gasgemisch G-I kann grundsätzlich aus jeder beliebigen Quelle stammen. So kann es sich um das Produkt einer Distickstoffmonoxidsynthese oder einen Abgasstrom eines anderen Verfahrens handeln, der gegebenenfalls aufkonzentriert wurde.

Die Kondensation gemäß Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann grundsätzlich nach jedem dem Fachmann bekannten geeigneten Verfahren erfolgen. Dabei wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Gasgemisch G-I zumindest teilweise kondensiert. Erfindungsgemäß werden dabei 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% des Gasgemischs G-I kondensiert.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid wie zuvor beschrieben, wobei in Schritt (I) 20 bis 99 Gew.-% des Gasgemischs G-I kondensiert werden.

Durch die Behandlung gemäß Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die flüssige Zusammensetzung Z-1 erhalten, bei der der Anteil störender NebenkompONENTEN, insbesondere Sauerstoff, im Vergleich zum Gasgemisch G-I weiter verringert ist.

Erfindungsgemäß werden die Bedingungen insbesondere so gewählt, dass Distickstoffmonoxid kondensiert, während die unerwünschten Bestandteile des Gasgemischs G-I nicht oder nur in geringer Menge kondensiert werden.

Gleichzeitig wird bei teilweiser Kondensation ein gasförmiges Gemisch G-K erhalten, das neben Distickstoffmonoxid weitere Komponenten wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Argon oder Kohlenstoffmonoxid enthalten kann.

Erfindungsgemäß enthält das gasförmige Gemisch G-K beispielsweise 70 bis 90 Vol.-% Distickstoffmonoxid, insbesondere 75 bis 85 Vol.-%, besonders bevorzugt 78 bis 82 Vol.-%. Das gasförmige Gemisch G-K enthält erfindungsgemäß darüber hinaus beispielsweise 4 bis 18 Vol.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 6 bis 16 Vol.-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Vol.-% CO₂. Weiter enthält das gasförmige Gemisch G-K beispielsweise 0,01 bis 5 Vol.-% Sauerstoff, insbesondere 0,5 bis 3 Vol.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 2,0 Vol.-% Sauerstoff und beispielsweise 0 bis 1 Vol.-% Argon, wobei die Summe der Komponenten des gasförmigen Gemischs G-K 100 Vol.-% ergibt.

Vorzugsweise wird gemäß Schritt (I) das Gasgemisch G-I zunächst komprimiert und anschließend gekühlt, vorzugsweise in zwei Stufen. Dabei wird das Gasgemisch G-I vorteilhafterweise auf einen Druck von 1 bis 35 bar komprimiert, bevorzugt 2 bis 30 bar, weiter bevorzugt 3 bis 27 bar. Eine Abkühlung erfolgt vorzugsweise in zwei Stufen, wobei in der erste Stufe auf 1 bis 25°C, bevorzugt auf 8 bis 12°C abgekühlt wird und leicht kondensierbare Anteile wie Wasser oder organische Lösungsmittel abgetrennt

werden und anschließend in der zweite Stufe, bevorzugt auf 0 bis -70 °C, besonders bevorzugt -1 bis -30 °C, insbesondere -2 bis -25°C abgekühlt wird.

Vorteilhafterweise enthält die flüssige Zusammensetzung Z-1 neben Distickstoffmonoxid auch Kohlenstoffdioxid. CO₂ wirkt inertisierend und gewährleistet einen sicherheitstechnisch unbedenklichen Betrieb bei der Aufbereitung und insbesondere bei der Lagerung und weiteren Verwendung der flüssigen Zusammensetzung Z-1. Es wurde gefunden, dass bei der Anwesenheit von CO₂ als Inertgas in Zusammensetzungen enthaltend N₂O im Vergleich zu anderen Inertgasen deutlich geringere Mengen Kohlenstoffdioxid benötigt werden, um die Selbstzerfallfähigkeit von Distickstoffmonoxid zu unterbinden. Damit reichen geringe Mengen an CO₂ zur Inertisierung der flüssigen Zusammensetzung Z-1 aus.

Erfindungsgemäß kann das Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid neben den Schritten (I) und (II) auch weitere Schritte umfassen. So ist es auch möglich, dass das Verfahren weitere Schritte nach dem Schritt (I) und vor Schritt (II) umfasst.

Beispielsweise kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Zusammensetzung Z-1 weiter behandelt werden. Dabei ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere möglich, dass ein weiterer Schritt zur Aufkonzentrierung der Zusammensetzung Z-1 erfolgt. Dabei sind grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten geeigneten Methoden zur weiteren Aufkonzentrierung der Zusammensetzung Z-1 oder zur Entfernung von Verunreinigungen wie beispielsweise von Resten von Lösungsmittel, möglich.

Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren einen weiteren Schritt (II) zur Entfernung von Verunreinigungen aus der Zusammensetzung Z-1. Dabei wird vorzugsweise gemäß Schritt (II) die Zusammensetzung Z-1 enthaltend Distickstoffmonoxid mit einem Gasgemisch S-1 unter Erhalt einer Zusammensetzung Z-2 und eines Gasgemischs S-2 in Kontakt gebracht.

Mittels der Behandlung gemäß Schritt (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, weitere Verunreinigungen aus der flüssigen Zusammensetzung Z-1 zu entfernen, die bei einer weiteren Umsetzung stören könnten, insbesondere Sauerstoff.

Als Gasgemisch S-1 können prinzipiell alle Substanzen eingesetzt werden die einen niedrigeren Siedepunkt als Distickstoffmonoxid haben oder Gemische davon. Bevorzugt werden Gase eingesetzt, die nicht mit Distickstoffmonoxid reagieren, beispielsweise Stickstoff, Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Tetrafluormethan.

Besonders bevorzugt wird Stickstoff als Gasgemisch S-1 eingesetzt.

5 Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei das Gasgemisch S-1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Tetrafluormethan.

10 Für die Behandlung gemäß Schritt (II) kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung jeder Apparat verwendet werden, der dazu geeignet ist Gase und Flüssigkeiten miteinander in Kontakt zu bringe. Als Beispiele sind hier Blasensäulen, beispielsweise in Gleich- oder Gegenstrom betrieben, mit oder ohne Füllkörper bzw. Packung, in Riesel- oder Sumpf-Fahrweise, Rührkessel, beispielsweise mit Begasungsrührer, oder ähnli-
15 che zu nennen. Die Behandlung gemäß Schritt (II) kann sowohl in Batch oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt wird sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung kontinuierlich durchgeführt.

20 Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei Schritt (II) kontinuierlich durchgeführt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird Schritt (II) insbesondere in einer Blasensäule durchgeführt, wobei die Blasensäule weiter bevorzugt im Gegenstrom betrieben
25 wird und besonders bevorzugt mit einer Packung versehen ist.

30 Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei Schritt (II) in einer Blasensäule durchgeführt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei die Blasensäule im Gegenstrom betrieben wird und beson-
35 ders bevorzugt mit einer Packung versehen ist.

Dabei wird das Verfahren insbesondere derart geführt, dass in der Gegenstromblasensäule die Zusammensetzung Z-1 oben aufgegeben wird und die Zusammensetzung Z-2 unten entnommen wird.

40 Die Behandlung gemäß Schritt (II) wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen -90°C und $+37^{\circ}\text{C}$, bevorzugt bei einer Temperatur zwischen -80°C und 0°C durchge-

führt. Bevorzugt wird die Behandlung gemäß Schritt (II) bei einem Druck durchgeführt, der mindestens so hoch ist wie der Dampfdruck der flüssigen Zusammensetzung Z-1 bei der gewählten Temperatur und maximal bei 100 bar.

- 5 Die Menge an eingesetztem Gasgemisch S-1 muss erfindungsgemäß groß genug sein, um die gewünschte Sauerstoff-Abreicherung zu erreichen, aber andererseits so klein wie möglich, um Verluste von Distickstoffmonoxid zu vermeiden. Typischerweise werden zwischen 5 und 100 mol Gasgemisch S-1 pro mol Sauerstoff in der flüssigen Zusammensetzung Z-1 eingesetzt, bevorzugt zwischen 15 und 30 mol Gasgemisch S-1
10 pro mol Sauerstoff in der flüssigen Zusammensetzung Z-1 eingesetzt.

Dabei wird gemäß Schritt (II) eine flüssige Zusammensetzung Z-2 erhalten, deren Gehalt an Sauerstoff gegenüber der flüssigen Zusammensetzung Z-1 weiter vermindert ist.

- 15 Erfindungsgemäß enthält die Zusammensetzung Z-2 beispielsweise 75 bis 95 Vol.-% Distickstoffmonoxid, insbesondere 80 bis 90 Vol.-%, besonders bevorzugt 82 bis 88 Vol.-%. Die Zusammensetzung Z-2 enthält erfindungsgemäß darüber hinaus beispielsweise 4 bis 18 Vol.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 6 bis 16 Vol.-%, besonders
20 bevorzugt 8 bis 12 Vol.-% CO₂. Weiter enthält die Zusammensetzung Z-2 beispielsweise 0,01 bis 1,0 Vol.-% Sauerstoff, insbesondere 0,05 bis 0,5 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,4 Vol.-% Sauerstoff und beispielsweise 0 bis 1 Vol.-% Stickstoff, wobei die Summe der Komponenten der Zusammensetzung Z-2 100 Vol.-% ergibt.

- 25 In Schritt (II) wird weiter ein Gasgemisch S-2 erhalten, das neben dem Gasgemisch S-1 weitere Komponenten enthalten kann, beispielsweise Sauerstoff.

- Erfindungsgemäß enthält das Gasgemisch S-2 beispielsweise 70 bis 90 Vol.-%
30 Distickstoffmonoxid, insbesondere 75 bis 85 Vol.-%, besonders bevorzugt 77 bis 82 Vol.-%. Das Gasgemisch S-2 enthält erfindungsgemäß darüber hinaus beispielsweise 4 bis 18 Vol.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 6 bis 16 Vol.-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Vol.-% CO₂. Das Gasgemisch enthält beispielsweise 4 bis 18 Vol.-% Stickstoff, insbesondere 6 bis 16 Vol.-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Vol.-% Stickstoff. Weiter
35 enthält das Gasgemisch S-2 beispielsweise 0,01 bis 5 Vol.-% Sauerstoff, insbesondere 0,5 bis 3 Vol.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 2,0 Vol.-% Sauerstoff und beispielsweise 0 bis 1 Vol.-% Argon, wobei die Summe der Komponenten des Gasgemischs S-2 100 Vol.-% ergibt.

- 40 Grundsätzlich kann das Gasgemisch G-I im Rahmen der vorliegenden Erfindung aus jeder beliebigen Quelle stammen. Erfindungsgemäß ist es jedoch bevorzugt, dass es

sich bei dem Gasgemisch G-I um ein Gasgemisch enthaltend Distickstoffmonoxid handelt, das zuvor aufkonzentriert wurde, beispielsweise durch ein Verfahren umfassend eine Absorption und Desorption in einem geeigneten Lösungsmittel.

- 5 Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid wie zuvor beschrieben, wobei das Gasgemisch G-I erhalten wird durch ein Verfahren umfassend die Schritte:

10 (A) Behandeln eines Gasgemischs G-0 enthaltend Distickstoffmonoxid unter Erhalt eines Gasgemischs G-A mindestens umfassend die Schritte

(i) Absorption des Gasgemischs G-0 in einem Lösungsmittelgemisch LM-I unter Erhalt eines Abgasstroms und einer Zusammensetzung Z-A
15 A

(ii) Desorption eines Gasgemischs G-1 aus der Zusammensetzung Z-A unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-I'.

20 Sofern Schritt (ii) des Schritts (A) direkt vor Schritt (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgeführt wird, entspricht die Zusammensetzung des Gasgemischs G-1 der des Gasgemischs G-I.

Gemäß Schritt (A) wird ein Gasgemisch G-0 enthaltend Distickstoffmonoxid unter Erhalt eines Gasgemischs G-A behandelt, wobei der Schritt (A) mindestens die Schritte (i) und (ii) umfasst. Gemäß Schritt (i) wird das Gasgemisch G-0 in einem Lösungsmittelgemisch LM-I unter Erhalt eines Abgasstroms und einer Zusammensetzung Z-A absorbiert. Gemäß Schritt (ii) wird ein Gasgemisch G-1 aus der Zusammensetzung Z-A unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-I' desorbiert.
25

30 Bei dem Gasgemisch G-0 handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um ein Gasgemisch enthaltend Distickstoffmonoxid, das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Dabei kann das Gasgemisch G-0 neben Distickstoffmonoxid weitere Komponenten enthalten.

35 Erfindungsgemäß kann das eingesetzte Gasgemisch G-0 enthaltend Distickstoffmonoxid grundsätzlich aus jeder beliebigen Quelle stammen.

40 Wird ein Gasgemisch G-0 eingesetzt, so ist dessen Gehalt an Distickstoffmonoxid im Wesentlichen beliebig, solange gewährleistet ist, dass die erfindungsgemäße Reinigung möglich ist.

Die N_2O -haltigen Gasgemische, die für dieses Verfahren als Gasgemisch G-0 eingesetzt werden, haben in der Regel einen N_2O -Gehalt zwischen 2 und 80 Vol.-% N_2O . Es enthält ferner beispielsweise 2 bis 21 Vol.-% O_2 und bis zu 30 Vol.-% NO_x als unerwünschte Komponenten. Ferner kann es noch in wechselnden Mengen N_2 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O , NH_3 enthalten, in Spuren können auch noch organische Verbindungen enthalten sein. Beispielsweise kann das Gasgemisch G-0 auch 9 bis 13 Vol.-% N_2 und bis zu 5,5 Vol.-% NH_3 enthalten. Dabei ergibt die Summe der Komponenten des Gasgemischs G-0 100 Vol.-%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein mindestens 3 Vol.-% Distickstoffmonoxid enthaltendes Gasgemisch G-0 eingesetzt, wobei wiederum bevorzugt Gemische mit einem Distickstoffmonoxid-Gehalt im Bereich von 4 bis 60 Vol.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 25 Vol.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 8 bis 14 Vol.-% eingesetzt werden.

Das Gasgemisch G-0 weist gemäß dieser Ausführungsform vorzugsweise einen N_2O Gehalt von 8 bis 18 Vol.-%, besonders bevorzugt beispielsweise 9 Vol.-%, 10 Vol.-%, 11 Vol.-%, 12 Vol.-%, 13 Vol.-%, 14 Vol.-%, 15 Vol.-%, 16 Vol.-% oder 17 Vol.-% auf.

Das Gasgemisch G-0 hat beispielsweise einen Gehalt an CO_2 von 0,1 bis 7,5 Vol.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Vol.-%, besonders bevorzugt 1 bis 2,5 Vol.-%. Gleichzeitig hat das Gasgemisch G-0 beispielsweise einen Gehalt an O_2 von 1 bis 10 Vol.-%, vorzugsweise von 2 bis 7,5 Vol.-%, besonders bevorzugt beispielsweise 3,0 bis 6 Vol.-%.

Darüber hinaus kann das Gasgemisch G-0 noch 50 bis 95 Vol.-% N_2 enthalten, vorzugsweise 60 bis 90 Vol.-%, besonders bevorzugt 70 bis 85 Vol.-%, sowie weitere Komponenten, beispielsweise Stickoxide oder Lösungsmittelreste. NO_x kann dabei beispielsweise in einer Menge von 0 bis 0,2 Vol.-% enthalten sein, vorzugsweise 0,0001 bis 0,15 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,1 Vol.-%. Dabei ergibt die Summe der Komponenten des Gasgemischs G-0 100 Vol.-%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gasgemisch G-0 enthaltend Distickstoffmonoxid mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas eines chemischen Verfahrens. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch Ausführungsformen umfasst, bei denen mindestens zwei Stickstoffmonoxid enthaltende Abgase einer einzigen Anlage als Gasgemisch enthaltend Distickstoffmonoxid dienen. Ebenso sind Ausführungsformen umfasst, bei denen mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas einer Anlage und mindestens ein weiteres Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas mindestens einer weiteren Anlage als Gasgemisch enthaltend Distickstoffmonoxid dienen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, wobei das Gasgemisch enthaltend Distickstoffmonoxid mindestens ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas mindestens eines industriellen Verfahrens ist.

- 5 Der Begriff „Gasgemisch enthaltend Distickstoffmonoxid“ bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl Ausführungsformen, in denen das genannte Abgas in unmodifizierter Form dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren unterworfen wird, als auch Ausführungsformen, in denen mindestens eines der genannten Abgase einer Modifikation unterworfen wird.

10

Der Begriff „Modifikation“, wie er in diesem Zusammenhang im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet jedes geeignete Verfahren, mit dem die chemische Zusammensetzung eines Gasgemisches verändert wird. Demgemäß umfasst der Begriff „Modifikation“ unter anderem Ausführungsformen, in denen ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas bezüglich des Distickstoffmonoxid-Gehaltes gemäß mindestens einem geeigneten Verfahrens aufkonzentriert wird. Vorzugsweise wird das Abgas keiner Modifikation unterworfen.

15

- 20 Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die chemische Zusammensetzung eines Abgases auch durch Zusatz von reinem Distickstoffmonoxid zu dem Abgas verändert werden.

Das eingesetzte Gasgemisch G-0 enthaltend N_2O kann beispielsweise ein Abgas aus einem industriellen Verfahren sein. Vorzugsweise stammt es aus einem Abgas einer Anlage zur Oxidation von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mit Salpetersäure, wie z.B. aus einer Adipinsäure-, Dodecandicarbonsäure- oder Glyoxal-Anlage, aus dem Abgas einer Salpetersäure-Anlage die die obigen Abgasströme als Edukt einsetzt, aus dem Abgas einer Anlage zur Partialoxidation von NH_3 oder aus dem Abgas einer Anlage die die darin erzeugten Gasgemische einsetzt, wie z.B. einer Hydroxylamin-Anlage.

30

Erfindungsgemäß kann auch ein Gemisch verschiedener Abgase eingesetzt werden.

- 35 Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt das mindestens eine Distickstoffmonoxid enthaltende Abgas aus einer Adipinsäureanlage, einer Dodecandicarbonsäureanlage, einer Glyoxal-Anlage, einer Hydroxylamin-Anlage und/oder einer Salpetersäureanlage, wobei letztere wiederum bevorzugt mit mindestens einem Abgas einer Adipinsäureanlage, einer Dodecandicarbonsäureanlage oder einer Glyoxal-Anlage betrieben wird.

- 40 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Abgasstrom einer Adipinsäureanlage eingesetzt, bei der durch Oxidation von Cyclohexanol/Cyclohexanon-Gemischen

mit Salpetersäure pro Mol gebildeter Adipinsäure im Allgemeinen 0,8 bis 1,0 mol N_2O gebildet werden. Wie beispielsweise in A. K. Uriarte et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) S. 743-748 beschrieben, enthalten die Abgase von Adipinsäureanlagen in unterschiedlichen Konzentrationen noch weitere Bestandteile wie unter anderem Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Wasser und flüchtige organische Verbindungen.

Bei der obenstehend erwähnten Dodecandicarbonsäureanlage handelt es sich um den im Wesentlichen identischen Anlagentyp.

Eine beispielsweise typische Zusammensetzung eines Abgases einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandicarbonsäureanlage ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Komponente	Konzentrationen / Gew.-%
NO_x	19 - 25
N_2O	20 - 28
N_2	30 - 40
O_2	7 - 10
CO_2	2 - 3
H_2O	~ 7

Der Abgasstrom einer Adipinsäureanlage oder einer Dodecandicarbonsäureanlage kann direkt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird der Abgasstrom einer Salpetersäureanlage eingesetzt, die ganz oder teilweise mit Distickstoffmonoxid und Stickoxide enthaltenden Abgasen aus anderen Verfahren gespeist wird. In derartigen Salpetersäureanlagen werden Stickoxide adsorbiert und zum größten Teil zu Salpetersäure umgesetzt, während Distickstoffmonoxid nicht umgesetzt wird. Beispielsweise kann eine derartige Salpetersäureanlage durch Stickoxide, die durch gezielte Verbrennung von Ammoniak hergestellt werden, und durch Abgase einer Adipinsäureanlage und/oder durch Abgase einer Dodecandicarbonsäureanlage gespeist werden. Ebenso ist es möglich, eine derartige Salpetersäureanlage allein durch Abgase einer Adipinsäureanlage und/oder durch Abgase einer Dodecandicarbonsäureanlage zu speisen.

Die Abgase von derartigen Salpetersäureanlagen enthalten grundsätzlich in unterschiedlichen Konzentrationen noch weitere Bestandteile wie unter anderem Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Wasser und flüchtige organische Verbindungen.

Eine beispielsweise typische Zusammensetzung eines Abgases einer derartigen Salpetersäureanlage ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Komponente	Konzentrationen / Gew.-%
NO _x	< 0,1
N ₂ O	4 - 36
N ₂	57 - 86
O ₂	3 - 9
CO ₂	1 - 4
H ₂ O	~ 0,6

5

Der Abgasstrom einer solchen Salpetersäureanlage kann direkt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

- 10 Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Abgasstrom einer Hydroxylaminanlage eingesetzt, bei der beispielsweise zunächst Ammoniak mit Luft oder Sauerstoff zu NO oxidiert wird, wobei kleine Mengen an Distickstoffmonoxid als Nebenprodukt gebildet werden. Das NO wird anschließend mit Wasserstoff zu Hydroxylamin hydriert. Nachdem Distickstoffmonoxid unter den
- 15 Hydrierbedingungen inert ist, reichert es sich im Wasserstoffkreis an. In bevorzugten Verfahrensführungen enthält der Purge-Strom einer Hydroxylaminanlage Distickstoffmonoxid im Bereich von 9 bis 13 Vol.-% in Wasserstoff. Dieser Purge-Strom kann als solcher zur erfindungsgemäßen Reinigung eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, diesen Strom bezüglich des Distickstoffmonoxid-Gehaltes, wie oben beschrieben, ge-
- 20 eignet aufzukonzentrieren.

- Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, wobei das Gasgemisch G-0 das Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandicarbonsäureanlage und/oder einer Glyoxal-Anlage und/oder einer Hydroxyl-
- 25 aminanlage und/oder einer mit dem Abgas einer Adipinsäureanlage und/oder einer Dodecandicarbonsäureanlage und/oder einer Glyoxal-Anlage betriebenen Salpetersäureanlage ist.

- Ebenso kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Distickstoffmonoxid zum
- 30 Einsatz im Verfahren gezielt hergestellt werden. Bevorzugt wird dabei unter anderem die Herstellung über die thermische Zersetzung von NH₄NO₃, wie dies beispielsweise in US 3,656,899 beschrieben ist. Ebenfalls bevorzugt wird weiter die Herstellung über die katalytische Oxidation von Ammoniak, wie dies beispielsweise in US 5,849,257 oder in WO 98/25698 beschrieben ist.

Bei der Absorption gemäß Schritt (i) wird das Gasgemisch G-0 in einem Lösungsmittelgemisch LM-I absorbiert. Dabei ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich möglich, jede dem Fachmann bekannte Methode zur Absorption einzusetzen.

5 Dabei wird ein Abgasstrom und eine Zusammensetzung Z-A erhalten. Die Zusammensetzung Z-A wird dann in Schritt (ii) weiter behandelt. Dabei wird das Gasgemisch G-1 aus der Zusammensetzung Z-A unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-I' desorbiert.

10 Das Gasgemisch G-1 enthält dabei erfindungsgemäß mindestens Distickstoffmonoxid und kann weitere Komponenten enthalten.

Erfindungsgemäß kann als Lösungsmittelgemisch LM-I jedes dem Fachmann bekannte geeignete Lösungsmittelgemisch eingesetzt werden, solange gewährleistet ist, dass
15 das Gasgemisch G-0, insbesondere Distickstoffmonoxid, zumindest teilweise absorbiert wird.

Gemäß Schritt (A) wird ein Gasgemisch G-A erhalten, das Distickstoffmonoxid enthält. Das Gasgemisch G-A kann darüber hinaus weitere Komponenten enthalten. Sofern
20 der Schritt (A) nach dem Schritt (ii) keine weiteren Schritte umfasst, ist die Zusammensetzung des Gasgemischs G-1 identisch mit der des Gasgemischs G-I.

Gemäß Schritt (I) wird das aus Schritt (A) erhaltene Gasgemisch G-I unter Erhalt einer flüssigen Zusammensetzung Z-1 enthaltend Distickstoffmonoxid und gegebenenfalls
25 einem gasförmigen Gemisch G-K zumindest teilweise kondensiert. Dabei enthält im Rahmen der vorliegenden Erfindung die flüssige Zusammensetzung Z-1 Distickstoffmonoxid und kann weitere Komponenten enthalten.

Erfindungsgemäß enthält das gasförmige Gemisch G-K beispielsweise 70 bis 90 Vol.-%
30 % Distickstoffmonoxid, insbesondere 75 bis 85 Vol.-%, besonders bevorzugt 78 bis 82 Vol.-%. Das gasförmige Gemisch G-K enthält erfindungsgemäß darüber hinaus beispielsweise 4 bis 18 Vol.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 6 bis 16 Vol.-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Vol.-% CO₂. Weiter enthält das gasförmige Gemisch G-K beispielsweise 0,01 bis 5 Vol.-% Sauerstoff, insbesondere 0,5 bis 3 Vol.-%, besonders
35 bevorzugt 1,0 bis 2,0 Vol.-% Sauerstoff und beispielsweise 0 bis 1 Vol.-% Argon, wobei die Summe der Komponenten des gasförmigen Gemischs G-K 100 Vol.-% ergibt.

Erfindungsgemäß kann das Verfahren weitere Schritte umfassen. So ist es beispielsweise im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, dass zwischen den Schritten
40 (A) und (I) weitere Schritte umfasst sind.

Erfindungsgemäß kann der Schritt (A) auch weitere Schritte umfassen. Dabei ist es insbesondere möglich, dass der Schritt (A) eine weitere Absorption des Gasgemischs G-1 in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch und eine weitere Desorption umfasst.

- 5 Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein wie zuvor beschriebenes Verfahren Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei der Schritt (A) zusätzlich die Schritte (iii) und (iv) umfasst:

10 (iii) Absorption des Gasgemischs G-1 in einem Lösungsmittelgemisch LM-II unter Erhalt eines Abgasstroms und einer Zusammensetzung Z-B

(iv) Desorption eines Gasgemischs G-2 aus der Zusammensetzung Z-B unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-II'.

- 15 Erfindungsgemäß kann als Lösungsmittelgemisch LM-II jedes dem Fachmann bekannte geeignete Lösungsmittelgemisch eingesetzt werden, solange gewährleistet ist, dass das Gasgemisch G-1, insbesondere Distickstoffmonoxid, zumindest teilweise absorbiert wird.

- 20 Sofern der Schritt (A) nach dem Schritt (iv) keine weiteren Schritte umfasst, ist die Zusammensetzung des Gasgemischs G-2 identisch mit der des Gasgemischs G-I.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, dass der Schritt (A) neben den Schritten (i) und (ii) oder neben den Schritten (i), (ii), (iii) und (iv) weitere Schritte umfasst, auch weitere Absorptionen und Desorptionen.

25

So ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, dass das Verfahren mehrere Schritte (i) und (ii) oder mehrere Schritte (iii) und (iv) umfasst.

- 30 Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein wie zuvor beschriebenes Verfahren Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei die Schritt (A) weitere Schritte umfasst.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst gemäß einer bevorzugten Ausführungsform gemäß Schritt (A) mindestens die Schritte (i) und (ii) und gemäß einer weiteren Ausführungsform auch die Schritte (iii) und (iv), wobei die Lösungsmittelgemische LM-I und LM-II eingesetzt werden.

- 40 Erfindungsgemäß kann als Lösungsmittelgemisch LM-I und oder LM-II jedes dem Fachmann bekannte geeignete Lösungsmittelgemisch eingesetzt werden, solange gewährleistet ist, dass insbesondere Distickstoffmonoxid absorbiert wird.

Geeignete Lösungsmittelgemische LM-I und LM-II für die Absorption gemäß Schritt (i) oder (iii) des Schritts (A) sind solche, die für N_2O und vorzugsweise auch CO_2 als inerte Komponente eine bessere Löslichkeit aufweisen, als für die unerwünschten Komponenten des eintretenden Eduktgases G-0.

Erfindungsgemäß können als Lösungsmittelgemisch LM-I und/oder LM-II organische Lösungsmittel oder wässrige Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei das Lösungsmittelgemisch LM-I oder das Lösungsmittelgemisch LM-II oder das Lösungsmittelgemisch LM-I und das Lösungsmittelgemisch LM-II ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Lösungsmitteln und wässrigen Lösungsmittelgemischen.

Als organische Lösungsmittel können erfindungsgemäß alle Lösungsmittel eingesetzt werden, bei denen das Verhältnis zwischen N_2O -Löslichkeit (in mol/mol Lösungsmittel) und der Löslichkeit der unerwünschten NebenkompONENTEN unter den im Absorber herrschenden Bedingungen (dieses Verhältnis wird im folgenden γ genannt) mindestens 5 beträgt. Dies Verhältnis kann für jede einzelne im Gasgemisch enthaltene Komponente bestimmt werden. Bevorzugte organische Lösungsmittel weisen beispielsweise bei 30 °C einen Wert γ_{O_2} von 6 bis 30, bevorzugt von 9 bis 25 und einen Wert γ_{N_2} von größer 10, bevorzugt von größer als 15, insbesondere von größer als 20 auf.

Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt mit mindestens 5 C-Atomen, weiter bevorzugt mit mindestens 8 C-Atomen, substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Amide, Lactone, Lactame, Nitrile, Alkylhalogenide, Olefine oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

Bevorzugt sind erfindungsgemäß Lösungsmittel, die einen Siedepunkt bei Normaldruck von mindestens 100°C aufweisen, da dadurch die Lösungsmittelverluste sowohl im Abgasstrom des Absorbers wie auch des Desorbers reduziert werden.

Darüber hinaus weisen erfindungsgemäß geeignete Lösungsmittel gleichzeitig eine gute Löslichkeit für Distickstoffmonoxid auf. Die Löslichkeit wird über das Verhältnis zwischen dem Partialdruck von N_2O in der Gasphase und dem Molanteil von N_2O in der Flüssigphase (Henry-Koeffizient, H_{N_2O}) angegeben, d.h. ein kleiner Wert bedeutet eine hohe Löslichkeit von Distickstoffmonoxid im Lösungsmittel. Vorzugsweise ist dies Verhältnis für ein insbesondere in dem ersten Schritt eingesetztes organisches Lö-

lungsmittel bei 30°C kleiner als 1000, weiter bevorzugt kleiner als 750, besonders bevorzugt kleiner als 500, insbesondere kleiner als 150.

5 Geeignete Lösungsmittel sind auch N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Propylencarbonat, Sulfolan, N,N-Dimethylacetamid oder Cyclopentan. Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Toluol, Nitrobenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Tetradecan, beispielsweise ein technisches Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 14 Kohlenstoffatomen, und Phthalsäuredimethylester.

10

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Reinigung eines Gasgemisches umfassend Distickstoffmonoxid wie oben beschrieben, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Toluol, Nitrobenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Tetradecan und Phthalsäuredimethylester.

15

Erfindungsgemäß ist es ebenfalls möglich, als Lösungsmittelgemisch LM-I und/oder LM-II wässrige Lösungsmittelgemische einzusetzen. Dabei gelten für die Eignung der wässrigen Lösungsmittelgemische für das erfindungsgemäße Verfahren grundsätzlich die obigen Ausführungen. Insbesondere können als Lösungsmittelgemisch LM-I und/oder LM-II Lösungsmittelgemische mindestens enthaltend 50 Gew.-% Wasser bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch, eingesetzt werden. Dabei ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass der pH-Wert des eingestzten Lösungsmittelgemischs in einem bestimmten Bereich eingestellt wird. Ein geeigneter pH-Wert für ein wässriges Lösungsmittelgemisch liegt erfindungsgemäß beispielsweise im Bereich von 2,0 bis 8,0. Dabei ist es erfindungsgemäß auch möglich, dass der pH-Wert der in den einzelnen Absorptionsschritten eingesetzten wässrigen Lösungsmittelgemische LM-I oder LM-II variiert.

20

25

30 Im Kontext dieser Anmeldung wird der pH-Wert mit einer kommerziell erhältlichen Glaselektrode gemessen, die vorher gegen Puffer mit bekanntem pH-Wert kalibriert wurde. Alle Angaben von pH-Werten beziehen sich auf eine Messung mit einer kalibrierten und temperaturkompensierten Glaselektrode. Falls die Kalibriertemperatur von der Messtemperatur abweicht wird eine Temperaturkompensierung verwendet. Diese Definition und dieses Vorgehen entspricht der derzeit gültigen IUPAC Empfehlung (R.P.Buck et al., *Pure Appl. Chem.* (2002) 74(11), S. 2169-2200 und dort insbesondere Abschnitt 11).

35

40 Wasser weist eine hohe Selektivität für die gewünschten Komponenten, insbesondere Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, auf. Gleichzeitig ist die absolute Löslichkeit von Distickstoffmonoxid in Wasser ausreichend, um eine weitere Aufkonzentrierung zu

erreichen. Dabei hat Wasser als Lösungsmittel den Vorteil, dass auch unter Druck in Gegenwart von konzentriertem Distickstoffmonoxid keine sicherheitstechnischen Probleme auftreten. Gleichzeitig kann keine Kontaminierung des aus der Desorption erhaltenen Gasgemischs mit einem organischen Lösungsmittel auftreten, die zusätzliche
5 Reinigungsschritte nötig machen würden.

Erfindungsgemäß können sowohl das Lösungsmittelgemisch LM-I als auch LM-II ein organisches Lösungsmittelgemisch oder ein wässriges Lösungsmittelgemisch sein. Erfindungsgemäß ist es möglich, dass als Lösungsmittelgemisch LM-I ein organisches
10 Lösungsmittel eingesetzt wird und als Lösungsmittelgemisch LM-II ein wässriges Lösungsmittelgemisch. Ebenso ist es möglich, dass als Lösungsmittelgemisch LM-I ein wässriges Lösungsmittelgemisch eingesetzt wird und als Lösungsmittelgemisch LM-II ein organisches Lösungsmittel. Vorzugsweise sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl das Lösungsmittelgemisch LM-I als auch das Lösungsmittelgemisch LM-II
15 ein wässriges Lösungsmittelgemisch.

Weiter ist es bevorzugt, dass sofern als Lösungsmittelgemisch LM-I und/oder LM-II ein wässriges Lösungsmittelgemisch eingesetzt wird, der pH-Wert des wässrigen Lösungsmittelgemischs in einem bestimmten Bereich eingestellt wird.
20

Durch die erfindungsgemäße Auswahl des pH-Wertes von Lösungsmittelgemisch LM-I und Lösungsmittelgemisch LM-II wird eine fast vollständige Abreicherung von NO_x erzielt. Dadurch wird eine separate Abtrennung von NO_x , beispielsweise mittels DeNOx oder SCR-DeNOx überflüssig. Dadurch gibt es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
25 beispielsweise auch keine Gefahr der Kontamination vom Produktstrom mit NH_3 der für die DeNOx-Stufe als Reduktionsmittel verwendet wird.

Durch die erfindungsgemäß bevorzugte gezielte Auswahl des pH-Wertes des Lösungsmittelgemischs LM-I und des Lösungsmittelgemischs LM-II kann insbesondere
30 eine gute Abreicherung von NO_x mit nur einer minimalen Änderung des Kohlenstoffdioxid-Gehaltes erreicht werden.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Lösungsmittelgemisch LM-I und LM-II weisen bei dem erfindungsgemäß bevorzugten pH-Wert eine hohe Selektivität für die gewünschten Komponenten, insbesondere Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, auf.
35 Gleichzeitig ist die absolute Löslichkeit von Distickstoffmonoxid in dem erfindungsgemäß eingesetzten Lösungsmittelgemisch LM-I bzw. LM-II ausreichend, um eine Aufkonzentrierung zu erreichen. Dabei hat das erfindungsgemäß eingesetzte Lösungsmittelgemisch LM-I bzw. LM-II den Vorteil, dass auch unter Druck in Gegenwart von konzentriertem Distickstoffmonoxid keine sicherheitstechnischen Probleme auftreten.
40

Erfindungsgemäß kann der pH-Wert des wässrigen Lösungsmittelgemischs bei der Absorption vorzugsweise im Bereich von 3,5 bis 8,0 liegen. Bei diesem pH-Wert erfolgt erfindungsgemäß eine gute Absorption von Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid im Lösungsmittelgemisch, wobei andere Gase, die im Gasgemisch G-0 enthalten sein
5 können, nicht oder wenig absorbiert werden. Bevorzugt liegt der pH-Wert in einem Bereich von 5,0 bis 7,5 besonders bevorzugt in einem Bereich von 6,0 bis 7,0.

Dabei wird erfindungsgemäß der pH-Wert vor oder während des Inkontaktbringens des Gasgemischs mit dem wässrigen Lösungsmittelgemisch gemessen und dann be-
10 spielsweise der pH-Wert durch geeignete Maßnahmen eingestellt. Ebenso ist es erfindungsgemäß möglich, dass keine Maßnahmen nötig sind, um den pH-Wert einzustellen.

Grundsätzlich kann der pH-Wert erfindungsgemäß durch alle dem Fachmann bekannten Maßnahmen eingestellt werden. Geeignete Maßnahmen zum Einstellen des pH-
15 Werts sind beispielsweise Zugabe einer Säure oder Lauge oder Zugabe von weiterem Lösungsmittel.

Beispielsweise wird der pH-Wert des wässrigen Lösungsmittelgemischs vor oder nach
20 der Absorption gemessen und der pH-Wert im erfindungsgemäßen Bereich durch geeignete Maßnahmen eingestellt. Die Messung des pH-Werts kann dabei erfindungsgemäß kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Sofern der pH-Wert des Lösungsmittelgemischs LM-I und des Lösungsmittelgemischs
25 LM-II eingestellt werden, können der pH-Wert des Lösungsmittelgemischs LM-I und des Lösungsmittelgemischs LM-II unabhängig voneinander eingestellt werden. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass nur der pH-Wert des Lösungsmittelgemischs LM-I oder des Lösungsmittelgemischs LM-II eingestellt werden. Der pH-Wert des Lösungsmittelgemischs LM-I und des Lösungsmittelgemischs LM-II können jedoch erfin-
30 dungsgemäß auch im gleichen Bereich eingestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem wässrigen Lösungsmittelge-
misch ein Lösungsmittelgemisch verstanden, mindestens enthaltend 50 Gew.-% Was-
35 ser beispielsweise 50 bis 100 Gew.-% Wasser, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% Wasser, insbesondere mindestens 70 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Wasser, beispielsweise mindestens 90 Gew.-% Wasser. Vorzugsweise enthält das wässrige Lösungsmittelgemisch mindestens 90 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das gesamte wässrige Lösungsmittelgemisch.

40 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei das Lö-

lösungsmittelgemisch LM-I oder das Lösungsmittelgemisch LM-II oder das Lösungsmittelgemisch LM-I und das Lösungsmittelgemisch LM-II mindestens 90 Gew.-% Wasser enthält, jeweils bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch.

- 5 Erfindungsgemäß kann das wässrige Lösungsmittelgemisch neben Wasser auch andere polare mit Wasser mischbare Lösungsmittel enthalten, beispielsweise Glykole. Darüber hinaus kann das wässrigen Lösungsmittelgemisch neben Wasser auch gelöste Salze enthalten, beispielsweise Salze der Alkali- oder Erdalkalimetalle, insbesondere Hydroxide, Hydrogencarbonate, Carbonate, Nitrate, Nitrite, Sulfate, Hydrogenphosphate oder Phosphate.

- Erfindungsgemäß ist der Gehalt an Salzen im wässrigen Lösungsmittelgemisch kleiner als 5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 2,5 Gew.-%, insbesondere kleiner als 2,0 Gew.-%. Der Gehalt an Salzen im wässrigen Lösungsmittelgemisch beträgt beispielsweise
- 15 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2,0 Gew.-%.

- Erfindungsgemäß wird der Gehalt an Salzen im wässrigen Lösungsmittelgemisch vorzugsweise dadurch kontrolliert, dass kontinuierlich oder diskontinuierlich einen Teil des mit Salzen beladenen Lösungsmittelgemischs durch eine entsprechend angepasste
- 20 Menge an frischem Lösungsmittelgemisch ersetzt wird.

- Erfindungsgemäß kann der pH-Wert des wässrigen Lösungsmittelgemischs mittels jeder dem Fachmann bekannten Methode eingestellt werden. Insbesondere kann der pH-Wert durch Zugabe einer Base zu dem wässrigen Lösungsmittelgemisch eingestellt werden.
- 25

- Prinzipiell kann als Base jede erdenkliche Verbindung eingesetzt werden, deren pH-Wert als 1 Gew.-%ige Lösung in Wasser $>8,0$ ist. Bevorzugt werden erfindungsgemäß
- 30 starke anorganische Basen, insbesondere Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate oder Phosphate von Alkali- oder Erdalkalimetallen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden NaOH, KOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 eingesetzt. Weiter bevorzugt ist der Einsatz der Basen in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung.

- 35 Geeignete Konzentrationsbereiche sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise 10 bis 60 %-ige wässrige Lösungen, bevorzugt 20 bis 55 %-ige wässrige Lösungen, besonders bevorzugt 25 bis 50 %-ige wässrige Lösungen, beispielsweise 30 %-ige wässrige Lösungen, 35 %-ige wässrige Lösungen, 40 %-ige wässrige Lösungen, 45 %-ige wässrige Lösungen oder 50 %-ige wässrige Lösungen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist der Einsatz einer wässrigen NaOH-Lösung als Base.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Base eine 25 bis 50 %-ige wässrige NaOH-Lösung eingesetzt.

Beispielsweise wird der pH-Wert des wässrigen Lösungsmittelgemischs durch Zugabe einer Base ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkali-
10 metallhydroxiden, Erdalkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten und Erdalkalimetallphosphaten eingestellt.

Gemäß Schritt (i) erfolgt erfindungsgemäß eine zumindest teilweise Absorption des Gasgemischs G-0 in einem Lösungsmittelgemisch LM-I, wobei eine Zusammensetzung
15 Z-A und ein an den absorbierten Gasen verarmter Abgasstrom erhalten wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem verarmten Abgasstrom ein Gasstrom verstanden, der die nicht bei der Absorption im Lösungsmittelgemisch LM-I oder LM-II absorbierten Gase enthält.
20

Die Zusammensetzung Z-A umfasst das Lösungsmittelgemisch LM-I und die darin absorbierten Gase.

Sofern als Lösungsmittelgemisch LM-I Wasser eingesetzt wird, enthält die Zusammensetzung Z-A beispielsweise 90,0 bis 99,9999 Gew.-% Wasser, insbesondere 95,0 bis
25 99,999 Gew.-%, bevorzugt 98,0 bis 99,99 Gew.-% Wasser; beispielsweise 0,01 bis 0,25 Gew.-% Distickstoffmonoxid, insbesondere 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,15 Gew.-% Distickstoffmonoxid; beispielsweise 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 0,001 bis 0,05 Gew.-% Kohlenstoffdioxid; beispielsweise
30 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Stickstoff, insbesondere 0,001 bis 0,05 Gew.-% Stickstoff; beispielsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% Natriumnitrit, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 0,75 Gew.-% Natriumnitrit; beispielsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% Natriumnitrat, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 0,75 Gew.-% Natriumnitrat; beispielsweise 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, insbesondere
35 0,001 bis 0,05 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat; sowie Spuren von Sauerstoff und Argon. Dabei ergibt die Summe der Komponenten der Zusammensetzung Z-A 100 Gew.-%.

Erfindungsgemäß enthält der verarmte Abgasstrom beispielsweise 0,1 bis 2,0 Vol.-% Argon, insbesondere 0,25 bis 1,5 Vol.-%, bevorzugt 0,5 bis 1,0 Vol.-% Argon; beispielsweise 1,0 bis 10 Vol.-% Sauerstoff, insbesondere 2,5 bis 7,5 Vol.-%, bevorzugt
40

4,0 bis 6,0 Vol.-% Sauerstoff; beispielsweise 1,0 bis 10 Vol.-% Distickstoffmonoxid, insbesondere 2,5 bis 7,5 Vol.-%, bevorzugt 4,0 bis 6,0 Vol.-% Distickstoffmonoxid; beispielsweise 70 bis 99,9 Vol.-% Stickstoff, insbesondere 75 bis 95 Vol.-%, bevorzugt 80 bis 90 Vol.-% Stickstoff; beispielsweise 0,01 bis 0,5 Vol.-% Kohlenstoffmonoxid, insbesondere 0,05 bis 0,25 Vol.-%, bevorzugt 0,08 bis 0,1 Vol.-% Kohlenstoffmonoxid; beispielsweise 0,1 bis 1,5 Vol.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 0,25 bis 1,0 Vol.-%, bevorzugt 0,5 bis 0,75 Vol.-% Kohlenstoffdioxid; beispielsweise 0,1 bis 1,5 Vol.-% Wasser, insbesondere 0,25 bis 1,0 Vol.-%, bevorzugt 0,5 bis 0,75 Vol.-% Wasser. Dabei ergibt die Summe der Komponenten des Abgasstroms 100 Vol.-%.

10

Vorzugsweise wird Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich durchgeführt. Das heißt im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass kontinuierlich das Lösungsmittelgemisch LM-I und das Gasgemisch G-0 in Kontakt gebracht werden, wobei sich kontinuierlich die Zusammensetzung Z-A und der verarmte Abgasstrom bilden.

15

Erfindungsgemäß werden bei der Absorption gemäß Schritt (i) vorzugsweise Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid absorbiert. Erfindungsgemäß können beispielsweise auch Stickstoff, Sauerstoff und Argon absorbiert werden. Auch Stickoxide NO_x werden gemäß Schritt (i) absorbiert.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weiter einen Schritt (ii), bei dem ein Gasgemisch G-1 aus der Zusammensetzung Z-A unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-I' desorbiert wird.

25 Dabei werden gemäß Schritt (ii) vorzugsweise Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aus der Zusammensetzung Z-A desorbiert.

Das Lösungsmittelgemisch LM-I' enthält neben dem eingesetzten Lösungsmittelgemisch LM-I noch nicht desorbierte Gase und Folgeprodukte.

30

Beispielsweise für den Fall, dass im erfindungsgemäßen Verfahren als Lösungsmittelgemisch LM-I mit einem bestimmten eingestellten pH-Wert eingesetzt wird und der pH-Wert durch Zugabe einer Lauge, insbesondere Natronlauge, eingestellt wird, enthält das Lösungsmittelgemisch LM-I' erfindungsgemäß beispielsweise 90,0 bis 99,9999 Gew.-% Wasser, insbesondere 95,0 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt 98,0 bis 99,99 Gew.-% Wasser; beispielsweise 0,001 bis 0,1 Gew.-% Distickstoffmonoxid, beispielsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% Natriumnitrit, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 0,75 Gew.-% Natriumnitrit; beispielsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% Natriumnitrat, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 0,75 Gew.-% Natriumnitrat; beispielsweise 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, insbesondere 0,001 bis 0,05 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat. Das Lösungsmittelgemisch LM-I' kann dar-

40

über hinaus auch weitere Verbindungen enthalten. Dabei ergibt die Summe der Komponenten des Lösungsmittelgemischs LM-I' 100 Gew.-%.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat das Gasgemisch G-1 beispielsweise einen
- 5 Gehalt an N_2O von 40 bis 80 Vol.-%, vorzugsweise von 45 bis 75 Vol.-%, insbesondere von 50 bis 65 Vol.-%, besonders bevorzugt beispielsweise 51 Vol.-%, 52 Vol.-%, 53 Vol.-% 54 Vol.-%, 55 Vol.-%, 56 Vol.-%, 57 Vol.-%, 58 Vol.-%, 59 Vol.-%, 60 Vol.-%, 61 Vol.-%, 62 Vol.-%, 63 Vol.-%, 64 Vol.-% oder 65 Vol.-%.
- 10 Das Gasgemisch G-1 hat beispielsweise einen Gehalt an CO_2 von 5 bis 15 Vol.-%, vorzugsweise von 6 bis 12 Vol.-%, besonders bevorzugt beispielsweise 7 Vol.-%, 9 Vol.-%, 10 Vol.-% oder 11 Vol.-%. Gleichzeitig hat das Gasgemisch G-1 beispielsweise einen Gehalt an O_2 von 1,0 bis 4,0 Vol.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5 Vol.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 3,1 Vol.-%, beispielsweise 2,6 Vol.-%, 2,7 Vol.-%, 2,8 Vol.-%
- 15 %, 2,9 Vol.-% oder 3,0 Vol.-%. Darüber hinaus kann das Gasgemisch G-1 noch 20 bis 40 Vol.-% N_2 enthalten, vorzugsweise 20 bis 35 Vol.-%, sowie weitere Komponenten, beispielsweise Stickoxide. NO_x kann dabei beispielsweise in einer Menge von 0 bis 0,1 Vol.-% enthalten sein, vorzugsweise 0,0001 bis 0,01 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,05 Vol.-%. Dabei ergibt die Summe der Komponenten des Gasgemischs
- 20 G-1 100 Vol.-%. Das Gasgemisch G-1 kann darüber hinaus noch 0 bis 10 Vol.-% Wasser enthalten, insbesondere 2 bis 8 Vol.-%, bevorzugt 4 bis 6 Vol.-% Wasser.

- Erfindungsgemäß kann der Schritt (A) weitere Schritte umfassen, insbesondere eine weitere Absorption und Desorption in einem geeigneten Lösungsmittel gemäß den
- 25 Schritten (iii) und (iv). Gemäß Schritt (iii) und (iv) erfolgt eine Absorption des Gasgemischs G-1 in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch LM-II und eine anschließende Desorption des Gasgemischs G-2.

- Bei der Absorption gemäß Schritt (iii) erfolgt erfindungsgemäß eine Absorption in einem Lösungsmittelgemisch LM-II wobei eine Zusammensetzung Z-B und ein an den
- 30 absorbierten Gasen verarmter Abgasstrom erhalten wird.

- Die Zusammensetzung Z-B umfasst das Lösungsmittelgemisch LM-II und die darin absorbierten Gase.

- 35 Sofern als Lösungsmittelgemisch LM-II Wasser eingesetzt wird, enthält die Zusammensetzung Z-B beispielsweise 90,0 bis 99,9999 Gew.-% Wasser, insbesondere 95,0 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt 98,0 bis 99,99 Gew.-% Wasser; beispielsweise 0,01 bis 2,5 Gew.-% Distickstoffmonoxid, insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis
- 40 1,0 Gew.-% Distickstoffmonoxid; beispielsweise 0,001 bis 0,5 Gew.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 0,01 bis 0,25 Gew.-% Kohlenstoffdioxid; beispielsweise 0,0001 bis

0,1 Gew.-% Stickstoff, insbesondere 0,001 bis 0,05 Gew.-% Stickstoff; sowie Spuren von Sauerstoff und Argon. Dabei ergibt die Summe der Komponenten der Zusammensetzung Z-B 100 Gew.-%.

- 5 Vorzugsweise wird Schritt (iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich durchgeführt. Das heißt im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass kontinuierlich das Lösungsmittelgemisch LM-II und das Gasgemisch G-1 in Kontakt gebracht werden, wobei sich kontinuierlich die Zusammensetzung Z-B und der verarmte Abgasstrom bilden.

10

Vorzugsweise werden die Schritte (i) und (iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich durchgeführt.

15

Erfindungsgemäß werden bei der Absorption gemäß Schritt (iii) vorzugsweise Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid absorbiert. Auch im Gasgemisch G-1 verbleibende Stickoxide NO_x werden vorzugsweise gemäß Schritt (iii) absorbiert.

20

Vom eintretenden Gasstrom werden in Schritt (iii) erfindungsgemäß vorzugsweise 60 bis 80 % absorbiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vorzugsweise weiter einen Schritt (iv), bei dem ein Gasgemisch G-2 aus der Zusammensetzung Z-B unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-II' desorbiert wird.

25

Dabei werden gemäß Schritt (iv) vorzugsweise Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aus der Zusammensetzung Z-B desorbiert.

30

Das Lösungsmittelgemisch LM-II' enthält neben dem eingesetzten Lösungsmittelgemisch LM-II noch nicht desorbierte Gase und Folgeprodukte.

35

Das erhaltene Gasgemisch G-2 enthält mindestens 50 Vol.-% N_2O , besonders bevorzugt mindestens 60 Vol.-% N_2O und ganz besonders bevorzugt mindestens 75 Vol.-% N_2O . Üblicherweise enthält das Gasgemisch G-2 bis zu 99 Vol.-% N_2O , insbesondere bis zu 97 Vol.-% N_2O , beispielsweise bis zu 96 Vol.-% N_2O , bis zu 95 Vol.-% N_2O , bis zu 94 Vol.-% N_2O , bis zu 93 Vol.-% N_2O , bis zu 92 Vol.-% N_2O , bis zu 91 Vol.-% N_2O , bis zu 90 Vol.-% N_2O oder auch bis zu 85 Vol.-% N_2O .

40

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat das Gasgemisch G-2 beispielsweise einen Gehalt an N_2O von 60 bis 95 Vol.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Vol.-%, insbesondere von 75 bis 85 Vol.-%, besonders bevorzugt beispielsweise 76 Vol.-%, 77 Vol.-%, 78

Vol.-%, 79 Vol.-%, 80 Vol.-%, 81 Vol.-%, 82 Vol.-%, 83 Vol.-%, 84 Vol.-% oder 85 Vol.-%.

Das Gasgemisch G-2 hat beispielsweise einen Gehalt an CO₂ von 1 bis 20 Vol.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Vol.-%, besonders bevorzugt beispielsweise 6 Vol.-%, 7 Vol.-%, 8 Vol.-%, 9 Vol.-%, 10 Vol.-%, 11 Vol.-%, 12 Vol.-%, 13 Vol.-% oder 14 Vol.-%. Gleichzeitig hat das Gasgemisch G-2 beispielsweise einen Gehalt an O₂ von 0,01 bis 5,0 Vol.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2,5 Vol.-%, besonders bevorzugt beispielsweise 0,2 bis 1,0 Vol.-%. Darüber hinaus kann das Gasgemisch G-2 noch 0,1 bis 10 Vol.-% N₂ enthalten, vorzugsweise 0,5 bis 5 Vol.-%, sowie weitere Komponenten, beispielsweise Stickoxide oder Lösungsmittelreste. Gleichzeitig enthält das Gasgemisch G-2 weniger als 1 Vol.-% O₂, insbesondere weniger als 0,5 Vol.-% O₂, weniger als 0,5 Vol.-% NO_x. NO_x kann dabei beispielsweise in einer Menge von 0 bis 0,1 Vol.-% enthalten sein, vorzugsweise 0,0001 bis 0,01 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,02 Vol.-%. Dabei ergibt die Summe der Komponenten des Gasgemischs G-2 100 Vol.-%.

Sofern der Schritt (A) nach dem Schritt (iv) keine weiteren Schritte umfasst, entspricht die Zusammensetzung des Gasgemischs G-1 der Zusammensetzung des Gasgemischs G-2.

Die Absorption gemäß Schritt (i) bzw. (iii) gemäß Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann grundsätzlich nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere kann die Absorption im Lösungsmittelgemisch durch Erhöhung des Drucks des Eduktgases oder durch Absenkung der Temperatur des Lösungsmittelgemischs oder durch eine Kombination der genannten Maßnahmen herbeigeführt werden.

Vorzugsweise wird bei Schritt (i) bzw. (iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens zunächst das Gasgemisch komprimiert, beispielsweise auf einen Druck von 10 bis 35 bar, bevorzugt von 13 bis 30 bar, vorzugsweise von 14 bis 25 bar. Anschließend wird das komprimierte Gasgemisch vorzugsweise bei diesem Druck mit dem Lösungsmittelgemisch LM-I gemäß Schritt (i) oder in dem Lösungsmittelgemisch LM-II gemäß Schritt (iii) in Kontakt gebracht.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs G-0 enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei der Druck bei der Absorption gemäß Schritt (i) oder (iii) oder (i) und (iii) in einem Bereich von 10 bis 35 bar liegt.

Die Absorption gemäß Schritt (i) und Schritt (iii) erfolgt erfindungsgemäß in Einrichtungen (Absorber), in denen eine Gas-Flüssig-Phasengrenzfläche erzeugt wird, über die

ein Stoff- und Wärmeübergang zwischen den Phasen ermöglicht wird, und die bei Bedarf mit internen oder externen Einrichtungen zur Wärmezufuhr und/oder Wärmeabfuhr versehen sind.

- 5 Die Führung der Phasen im Absorber kann im Gleichstrom, im Gegenstrom oder einer Kombination der genannten erfolgen.

- Die Absorption kann erfindungsgemäß ein- oder mehrstufig durchgeführt werden, vorzugsweise einstufig. Dabei wird bei der Absorption vorzugsweise als Absorber eine
- 10 Einrichtung mit mehreren theoretischen Trennstufen verwendet, insbesondere 2 bis 8 theoretischen Trennstufen, besonders bevorzugt 3 bis 6.

- Mögliche Ausführungsformen des Absorbers sind jeweils Kolonnen mit Böden, beispielsweise Glockenböden oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Einbauten, wie
- 15 beispielsweise Packungen, Kolonnen mit unstrukturierten Einbauten, wie beispielsweise Füllkörpern, oder Apparate in denen die Flüssigphase dispergiert vorliegt, beispielsweise durch Versprühen in Düsen, oder eine Kombination der genannten.

- Die Desorption des Gasgemischs G-1 bzw. G-2 aus der Zusammensetzung Z-A bzw. Zusammensetzung Z-B gemäß Schritt (ii) oder (iv) des erfindungsgemäßen Verfahrens
- 20 kann durch Druckabsenkung über dem Lösungsmittelgemisch, Temperaturerhöhung des Lösungsmittelgemischs oder durch Strippung mit Lösungsmitteldampf oder einer Kombination der genannten herbeigeführt werden.

- 25 Die Anforderungen an die Einrichtungen (Desorber) zur Desorption des Gasgemischs G-1 bzw. G-2 aus der Zusammensetzung Z-A bzw. Zusammensetzung Z-B, sowie die Führung der Phasen sind analog zu denen des Absorbers, d.h. geeignet sind Einrichtungen, in denen eine Gas-Flüssig-Phasengrenzfläche erzeugt wird, über die ein Stoff- und Wärmeübergang zwischen den Phasen ermöglicht wird, und die bei Bedarf mit
- 30 internen oder externen Einrichtungen zur Wärmezufuhr und/oder Wärmeabfuhr versehen sind.

Die Desorption kann erfindungsgemäß ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

- 35 Mögliche Ausführungsformen des Desorbers sind ein einfacher (Entspannungs-)Behälter und Kolonnen.

- Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der die Absorption, also das Inkontaktbringen mit dem Lösungsmittelgemisch, und die Desorption apparativ vereint sind, ist beispielsweise die Trennwandkolonne. Dabei wird das Inkontaktbringen, und damit verbunden die Absorption, und die Desorption durch Tempera-
- 40

turwechsel mehrstufig im Gegenstrom betrieben kombiniert mit einer Strippung mit Lösungsmitteldampf. Dabei kann sowohl gemäß (i) und (ii) als auch gemäß (iii) und (iv) eine apparative Vereinigung der Absorption und der Desorption erfolgen, insbesondere in einer Trennwandkolonne.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei die Schritte (i) und (ii) oder die Schritte (iii) und (iv) oder die Schritte (i) und (ii) und die Schritte (iii) und (iv) in einer Trennwandkolonne durchgeführt werden.

10

Im Sinne einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird gemäß Schritt (i) zunächst das Gasgemisch G-0 enthaltend N_2O unter erhöhtem Druck p_{Abso} in einer im Gegenstrom betriebenen Absorptionskolonne mit Füllkörperschüttung mit dem Lösungsmittelgemisch LM-I in Kontakt gebracht, wobei eine Absorption stattfinden kann, und eine Zusammensetzung Z-A erhalten wird. Gemäß Schritt (ii) wird die Zusammensetzung Z-A gemäß dieser Ausführungsform in einen Behälter überführt, in dem die Zusammensetzung Z-A auf einen niedrigeren Druck $p_{Deso} < p_{Abso}$ entspannt wird. Der Prozess wird vorzugsweise nahezu isotherm betrieben mit einer Temperaturdifferenz zwischen Absorptions- und Desorptionstemperatur von maximal 20 K, vorzugsweise maximal 15 K, insbesondere maximal 10 K. Der Absorptionsdruck beträgt hierbei 1 bis 100 bar, bevorzugt 5 bis 65 bar, insbesondere 10 bis 40 bar, bevorzugt 10 bis 35 bar, besonders bevorzugt 13 bis 30 bar, weiter bevorzugt etwa 14 bis 25 bar und der Desorptionsdruck 0,1 bis 2 bar absolut, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 bar absolut, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,2 bar absolut.

25

Vorzugsweise wird ebenfalls gemäß Schritt (iii) zunächst das Gasgemisch G-1 unter erhöhtem Druck p_{Abso} in einer im Gegenstrom betriebenen Absorptionskolonne mit Füllkörperschüttung mit einem Lösungsmittelgemisch LM-II in Kontakt gebracht, wobei die Zusammensetzung Z-B erhalten wird. Zusammensetzung Z-B wird gemäß Schritt (iv) in einen Behälter überführt, in dem die Zusammensetzung Z-B auf einen niedrigeren Druck $p_{Deso} < p_{Abso}$ entspannt wird. Der Prozess wird vorzugsweise ebenfalls nahezu isotherm betrieben mit einer Temperaturdifferenz zwischen Absorptions- und Desorptionstemperatur von maximal 20 K, vorzugsweise maximal 15 K, insbesondere maximal 10 K. Der Absorptionsdruck beträgt hierbei 1 bis 100 bar, bevorzugt 5 bis 65 bar, insbesondere 10 bis 40 bar, bevorzugt 10 bis 35 bar, besonders bevorzugt 13 bis 30 bar, weiter bevorzugt etwa 14 bis 25 bar und der Desorptionsdruck 0,1 bis 2 bar absolut, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 bar absolut, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,2 bar absolut.

40

Neben den Schritten (i), (ii), (iii) und (iv) kann Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens auch weitere Schritte umfassen. So kann das Verfahren beispielsweise auch

eine weitere Behandlung des Gasgemischs G-1 zwischen den Schritten (ii) und (iii) umfassen. Derartige Behandlungen umfassen beispielsweise eine Änderung der Temperatur oder eine Änderung des Drucks oder eine Änderung der Temperatur und des Drucks.

5

Dabei kann sich beispielsweise die Zusammensetzung eines Gasgemischs ändern, beispielsweise durch Kondensation einer der Komponenten. Bei diesen Komponenten kann es sich beispielsweise um Wasser oder eine andere im Lösungsmittelgemisch LM-I enthaltene Verbindung handeln, vorzugsweise um ein Lösungsmittel, das im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Lösungsmittelgemisch LM-I für Schritt (i) eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß ist es möglich, dass aus dem Gasgemisch G-1 oder G-2 weitere Komponenten abgetrennt werden. So ist es beispielsweise möglich, dass aus dem Gasgemisch G-2 durch Kompression und anschließendes Abkühlen Spuren von Wasser abgetrennt werden, die nach der Desorption gemäß Schritt (iv) im Gasgemisch G-2 enthalten sein können.

Dabei wird das Gasgemisch G-2 vorteilhafterweise auf einen Druck von 1 bis 35 bar komprimiert, bevorzugt 2 bis 30 bar, weiter bevorzugt 3 bis 27 bar. Eine Abkühlung erfolgt vorzugsweise anschließend, bevorzugt auf 1 bis 25 °C, besonders bevorzugt 3 bis 20 °C, insbesondere 4 bis 15°C, weiter bevorzugt 8 bis 12°C.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es auch möglich, dass Gasgemische oder Lösungsmittelgemische in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden, um Ausbeuteverluste zu verringern.

Erfindungsgemäß ist es beispielsweise möglich, dass das Gasgemisch S-2 in eine Stufe des Verfahrens zurückgeführt wird. Gemäß einer derartigen Ausführungsform können Spuren von Distickstoffmonoxid, die in dem Gasgemisch S-2 enthalten sind, in das Verfahren zurückgeführt werden, um Ausbeuteverluste zu vermeiden.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei das Gasgemisch S-2 in den Schritt (A) zurückgeführt wird.

Wie zuvor beschrieben, wird das Gasgemisch S-2 vorzugsweise in den Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens zurückgeführt. Dabei wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Gasgemisch S-2 mit einem anderen Gasgemisch gemischt. Vorzugsweise wird dabei das Gasgemisch S-2 derart in den Schritt (A) zurückgeführt, dass eine Gewinnung des gegebenenfalls im Gasgemisch S-2 enthaltenen

Distickstoffmonoxids möglich ist. Daher ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass das Gasgemisch S-2 mit einem Gasgemisch gemischt wird, das einer Absorption zugeführt wird, insbesondere dem Gasgemisch G-0 oder dem Gasgemisch G-1. Somit ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, das Gasgemisch S-2 in Schritt (i) oder in Schritt (iii) des Schritts (A) zurückzuführen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform auch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid, wobei das Gasgemisch S-2 in Schritt (i) oder in Schritt (iii) des Schritts (A) zurückgeführt wird.

Vorzugsweise wird der Druck in den einzelnen Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens dabei so gewählt, dass keine Pumpe oder Kompressor benötigt wird, um das Gasgemisch S-2 in den Schritt (A) zurückzuführen. Demgemäß ist es bevorzugt, dass Schritt (II) bei einem Druck durchgeführt wird, der beispielsweise 0,2 bis 5 bar höher ist als der Druck in Schritt (i) oder in Schritt (iii).

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Anteil an Sauerstoff in der erhaltenen Zusammensetzung deutlich reduziert werden. Insbesondere Gemäß der bevorzugten Ausführungsform umfassend die Rückführung des Gasgemischs S-2 ist dies erfindungsgemäß möglich, ohne die Ausbeute an Distickstoffmonoxid zu verringern.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene flüssige Zusammensetzung Z-2 enthaltend Distickstoffmonoxid kann grundsätzlich für alle Anwendungen eingesetzt werden, bei denen üblicherweise reine Distickstoffmonoxidströme oder mit Inertgas versetzte Distickstoffmonoxidströme eingesetzt werden. Insbesondere eignet sich die Zusammensetzung Z-2 beispielsweise für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd wie beispielsweise in der EP-A 0 624 565 oder DE-A 196 05 211 beschrieben. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen flüssigen Zusammensetzung Z-2 enthaltend Distickstoffmonoxid als Oxidationsmittel für Methanol.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden flüssige Zusammensetzungen enthaltend Distickstoffmonoxid erhalten, die einen besonders geringen Anteil an störenden Nebenkomponenten enthalten. Dies ist insbesondere für die Verwendung als Oxidationsmittel vorteilhaft, da durch den geringen Anteil an störenden Nebenkomponenten kaum Nebenreaktionen auftreten und somit bei einer Oxidation besonders reine Produkte erhalten werden können. Vorzugsweise enthält die flüssige Zusammensetzung Z-2 nach der erfindungsgemäßen Reinigung neben Distickstoffmonoxid auch Kohlenstoffdioxid in geeigneten Mengen.

Die erfindungsgemäß gereinigte flüssige Zusammensetzung Z-2 enthält vorzugsweise 50 bis 99,0 Vol.-% Distickstoffmonoxid, 1 bis 20 Vol.-% Kohlenstoffdioxid und 0 bis 25 Vol.-% weitere Gase. Die angegebenen Vol.-% beziehen sich jeweils auf die gesamte Zusammensetzung Z-2. Die Summe der einzelnen Komponenten der Zusammensetzung Z-2 ergibt dabei 100 Vol.-%.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäß gereinigte Zusammensetzung Z-2 60 bis 95 Vol.-% Distickstoffmonoxid, insbesondere 70 bis 90 Vol.-%, besonders bevorzugt 75 bis 89 Vol.-% Distickstoffmonoxid.

Die erfindungsgemäß gereinigte Zusammensetzung Z-2 enthält weiterhin 1 bis 20 Vol.-% Kohlenstoffdioxid. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung Z-2 5 bis 15 Vol.-% Kohlenstoffdioxid, insbesondere 6 bis 14 Vol.-% Kohlenstoffdioxid.

Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung Z-2 0 bis 25 Vol.-% weitere Gase, bevorzugt 0 bis 5 Vol.-%. Die erfindungsgemäß gereinigte Zusammensetzung Z-2 kann ein oder mehrere weitere Gase enthalten, wobei die angegebene Menge auf die Summe der enthaltenen Gase bezogen ist. Die Zusammensetzung Z-2 kann beispielsweise Spuren von Sauerstoff, Stickstoff und Wasser enthalten.

Es wurde gefunden, dass bei der Anwesenheit von CO_2 als Inertgas in verflüssigten Gasgemischen enthaltend N_2O im Vergleich zu anderen Inertgasen deutlich geringere Mengen des Inertgases, also Kohlenstoffdioxid, benötigt werden, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, beispielsweise um einen Selbstzerfall von Distickstoffmonoxid zu unterbinden.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer flüssigen Zusammensetzung Z-2 erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren wie oben beschrieben als Oxidationsmittel, insbesondere als Oxidationsmittel für Olefine.

Geeignete Olefine sind beispielsweise offenkettige oder cyclische Olefine mit einer oder mehreren Doppelbindungen. Weiter bevorzugt sind cyclische Olefine mit einer oder mehreren Doppelbindungen, beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1,4-Cyclohexadien, 1,6-Cyclodecadien, 1,6,11-Cyclopentadecatrien, 1,5,9,13-Cyclohexadecatetraen oder 1,5,9-Cyclododecatrien.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform auch eine wie zuvor beschriebene Verwendung als Oxidationsmittel für Olefine, wobei das Olefin ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclopenten, Cyclododecen und 1,5,9-Cyclododecatrien.

Die angereicherte und gereinigte N₂O-haltige flüssige Zusammensetzung Z-2 eignet sich ganz besonders zur Oxidation von Olefinen zu Ketonen. Für diesen Zweck kann vorzugsweise die flüssige Zusammensetzung Z-2 direkt mit dem Olefin zur Reaktion
5 gebracht werden.

Für derartige Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn der Anteil an Inertgasen in der flüssigen Zusammensetzung Z-2 möglichst gering ist, da ansonsten das Reaktorvolumen unnötig vergrößert wird.
10

Für die erfindungsgemäße Verwendung als Oxidationsmittel, insbesondere für Olefine, kann die Oxidation generell gemäß sämtlicher Verfahrensführungen erfolgen, bei denen die Oxidation, insbesondere des Olefins, stattfindet. Insbesondere sind sowohl kontinuierliche Verfahrensführungen und Fahrweisen der Umsetzung als auch Batch-
15 Reaktion möglich. Die Reaktionsbedingungen für die Oxidation werden erfindungsgemäß so gewählt, dass eine Reaktion stattfindet. Druck und Temperatur können entsprechend gewählt werden.

Vorzugsweise liegt der Druck in einem Bereich bis 500 bar, beispielsweise 1 bis 320
20 bar, bevorzugt 10 bis 300 bar, insbesondere 90 bis 280 bar. Die Temperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich von 180 bis 320°C, beispielsweise 200 bis 300°C, insbesondere 240 bis 290°C.

Dabei kann die Oxidation in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels durchgeführt werden. Es ist erfindungsgemäß aber ebenso möglich, die Oxidation ohne den Zusatz eines Lösungsmittels durchzuführen.
25

Vorzugsweise wird die Oxidation erfindungsgemäß durch geeignete Wahl des Drucks und der Temperatur so geführt, dass in der Reaktionszone keine Gasphase auftritt.
30

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

35

Beispiele

Beispiel 1:

40 In eine gut isolierte Versuchskolonne mit 30 mm Innendurchmesser, die mit einer ca. 500 mm hohen Füllkörperschüttung, bestehend aus Raschig Ringen mit 0,5 Zoll

Durchmesser, bestückt war, wurde bei einer Temperatur von -13°C und einem Druck von 26 bar am Kopf der Kolonne 10 kg/h flüssiges, -13°C kaltes Distickstoffmonoxid eingespeist, in dem 1320 Gew.-ppm Sauerstoff gelöst vorlagen. Die Kolonne wurde in Rieselfahrweise betrieben, dass heißt, die unten an der Kolonne ankommende Flüssigkeit wurde standgeregelt abgelassen, wobei der Flüssigkeitsstand unterhalb der Füllkörperschüttung lag. Unterhalb der Füllkörperschüttung wurde gasförmiger Stickstoff in die Kolonne geleitet, um im Gegenstrom den im flüssigen Distickstoffmonoxid gelösten Sauerstoff durch Strippen zu entfernen. Das mit O_2 beladene Strippgas wurde am Kopf der Kolonne druckgeregelt entfernt.

10

Hierbei wurde die Stickstoffmenge variiert und zu jeder Einstellung die Gesamtmenge des am Sumpf austretenden flüssigen Distickstoffmonoxides gemessen. Davon wurde auch jeweils eine Probe zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes entnommen.

15 Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt.

Beispiel	Stickstoff Feed l/h	Sumpfprodukt kg/h	Im Sumpfprodukt gelösten O_2 Gew.-ppm	Spez.-Verbrauch N_2 eingesetzt / O_2 entfernt mol/mol
1	2	9,40	550	5,2
2	4	9,11	256	10,5
3	6	8,87	102	15,7
4	8	8,83	73	20,9
5	10	8,87	68	26,1

Die Beispiele zeigen, dass auch mit geringen Mengen Strippgas den O_2 -Gehalt im flüssigen Distickstoffmonoxid erheblich gesenkt werden können.

20

Die Verluste an Distickstoffmonoxid mit dem Strippgas sind gering und können durch Rückführung des Strippgases in eine frühere Verfahrensstufe noch weiter abgesenkt werden.

25

Beispiel 2: Verfahren zur Isolierung und Reinigung von N_2O

Als Quelle für das N_2O wird das Abgas einer Salpetersäureanlage verwendet, das wiederum teilweise mit dem Abgas einer Adipinsäure-Anlage und teilweise mit reinem NO betrieben wird. Von diesem Abgas werden 26,2 t/h zunächst auf 25 bar komprimiert und auf 35°C abgekühlt. Das dabei kondensierende Wasser, das noch geringen Mengen Salpetersäure enthält, wird abgetrennt und entsorgt.

30

Der verbleibende komprimierte Gasstrom (26,1 t/h) enthält 86,4 Vol.-% N₂, 8,1 Vol.-% N₂O, 3,1 Vol.-% O₂ und 1,1 Vol.-% CO₂ als Hauptkomponenten. Dieser Strom wird am Boden einer Absorptionskolonne mit 22,7 m Höhe und 5,5 m Durchmesser, die mit Pall-Ringe gefüllt ist, eingespeist. Im Gegenstrom dazu werden von oben 2290 t/h Wasser mit einer Temperatur von 35°C eingespeist. Das nicht absorbierte Gas wird über eine Entspannungsturbine wieder in dem Abgasstrang der Salpetersäureanlage entspannt.

Das beladene Absorptionsmittel wird über eine Entspannungsturbine in dem ersten Desorberturm auf 1,1 bar entspannt. Der Desorberturm hat einen Durchmesser von 3,6 m und eine Höhe von 11,1 m und ist mit Pallringe gefüllt. Das Wasser wird zurück in den Absorberturm gefördert. In diesem Kreislauf wird der pH-Wert durch Zugabe von 25 %-ige Natronlauge zwischen 6 und 7 (online gemessen mit kalibrierten Glaselektroden) gehalten. Im Schnitt werden ca. 44 kg/h Natronlauge verbraucht.

Um die Aufpegelung von Salzen (Natriumnitrit, Natriumnitrat und Natriumhydrogencarbonat) zu verhindern, werden aus dem Wasserkreislauf 2 t/h gepurgt und durch frisches vollentsalztes Wasser ersetzt. Mit einem Wärmetauscher im Wasserkreislauf wird die Wassertemperatur geregelt.

Das am Kopf des ersten Desorberturms erhaltene Gas (2,45 t/h) enthält 59,5 Vol.-% N₂O 24,2 Vol.-% N₂, 7,5 Vol.-% CO₂, 5,2 Vol.-% H₂O und 3,0 Vol.-% O₂ als Hauptkomponenten. Dieses Gas wird wiederum auf 25 bar komprimiert und auf 35°C abgekühlt. Das dabei kondensierende Wasser wird abgetrennt und entsorgt. Der komprimierte Gasstrom wird dann zusammen mit den rückgeführten Gasströmen aus der Partialkondensation und der Strippung am Boden in einen zweiten Absorber gegeben. Dieser Absorber hat einen Durchmesser von 1,9 m und eine Höhe von 14,3 m und ist mit Pallringen gefüllt. Im Gegenstrom dazu wird Wasser (274 t/a mit einer Temperatur von 35°C) als Absorptionsmittel zu dem Absorber gegeben.

Das nicht absorbierte Gas wird entspannt und zusammen mit dem Abgas des ersten Absorbers in dem Abgasstrang der Salpetersäureanlage entspannt.

Das beladene Absorptionsmittel wird dann in dem zweiten Desorberturm auf 1,1 bar entspannt. Das Wasser wird zurück in den Absorberturm gefördert. Um ein Absinken des pH-Wertes zu verhindern, werden aus dem Wasserkreislauf 225 kg/h gepurgt und durch frisches vollentsalztes Wasser ersetzt. Mit einem Wärmetauscher im Wasserkreislauf wird die Wassertemperatur des Wassers geregelt.

40

Das am Kopf des zweiten Desorberturms erhaltene Gas (2,9 t/h) enthält 81,7 Vol.-% N_2O , 10,7 Vol.-% CO_2 , 5,3 Vol.-% H_2O , 1,7 Vol.-% N_2 , und 0,45 Vol.-% O_2 als Hauptkomponenten. Dieses Gas wird wiederum auf 26 bar komprimiert und auf 13°C abgekühlt. Das dabei kondensierende Wasser wird abgetrennt und entsorgt.

5

Der komprimierte Gasstrom (2,8 t/h) wird dann über einen aufrecht stehendes Rohrbündelwärmetauscher geleitet, der auf der Mantelseite mit einer gekühlten Wasser/Glykol-Mischung betrieben wird, wo er auf -12°C abgekühlt wird. Dabei kondensiert einen Strom (2060 kg/h), der 87,9 Vol.-% N_2O , 11,4 Vol.-% CO_2 , 0,3 Vol.-% H_2O , 0,3

10

Vol.-% N_2 , und 0,14 Vol.-% O_2 als Hauptkomponenten enthält.

Um die Rohre des Wärmetauschers aufzutauen, werden zwei parallele Wärmetauscher eingesetzt, die in A/B-Fahrweise betrieben werden. Um den Auftauvorgang zu beschleunigen, sind die Wärmetauscher mit einer elektrischen Heizung versehen. Der

15

nicht kondensierte Anteil (790 kg/h) enthält 81,5 Vol.-% N_2O , 11,2 Vol.-% CO_2 , 5,6 Vol.-% N_2 und 1,3 Vol.-% O_2 als Hauptkomponenten und wird wie bereits oben erwähnt zum Eingang des zweiten Absorbers zurückgeführt.

20

Der kondensierte Strom wird dann in einer Strippkolonne, die in Rieselfahrweise bei 26 bar betrieben wird, mit Stickstoff (4 kg/h, entspricht 19 mol N_2 /mol O_2 im flüssigen N_2O Feed) im Gegenstrom gestrippt. Die Strippkolonne hat einen Durchmesser von 0,35 m und eine Höhe von 4,15 m und ist mit einer strukturierten Packung aus Metall (Packungslänge: 3 m) versehen mit einer spezifischen Oberfläche von 350 m^2/m^3 . Das Strippgas am Kopf der Kolonne (260 kg/h) enthält 78,4 Vol.-% N_2O , 10,8 Vol.-% CO_2 ,

25

9,6 Vol.-% N_2 , und 1,0 Vol.-% O_2 als Hauptkomponenten und wird wie bereits oben erwähnt zum Eingang des zweiten Absorbers zurückgeführt.

30

Das flüssige Produkt am Sumpf der Strippkolonne (1835 kg/h) enthält 86,7 Vol.-% N_2O , 11,1 Vol.-% CO_2 und 1,9 Vol.-% N_2 als Hauptkomponenten und nur noch 100 Vol.-ppm O_2 .

35

Durch die Verwendung der Strippkolonne kann der Gehalt an O_2 im flüssigen N_2O um den Faktor 14 verringert werden. Das molare Verhältnis N_2O zu O_2 steigt dabei von 630 auf fast 7300 mol/mol. Durch die Rückführung des Strippgases in die zweite Absorptionskolonne bleibt trotzdem die Isolierungsausbeute hoch. Die Isolierungsausbeute für N_2O (bezogen auf das komprimierte Gas nach der Desorption) beträgt 96,2 %.

40

Das aufkonzentrierte und gereinigte N_2O kann beispielsweise für die Oxidation von Olefinen, z.B. von 1,5,9-Cyclododecadien, verwendet werden.

Beispiel 3: Einfluss von O₂ auf die Zersetzung von 1,5,9-Cyclododecatrien

- Um den Einfluss von O₂ auf die Zersetzung von 1,5,9-Cyclododecatrien zu untersuchen, wurden 500 g technisches 1,5,9-Cyclododecatrien in einem 1000 ml Glaskolben der mit einem Magnetrührer, einem Gaseinleitungsrohr und einem Rückflusskühler versehen war, vorgelegt. Der Kolben wurde dann in einem Ölbad auf 180°C erhitzt, und mit einem Brooks-Massendurchflussmesser wurden 2 NI/h synthetische Luft durch das Gaseinleitungsrohr eingeleitet.
- Die Abgasmenge und deren Zusammensetzung wurden am Ausgang bestimmt. Von der Flüssigkeit wurden außerdem in regelmäßigen Abständen Proben genommen und gaschromatographisch analysiert. Aus der Abgasanalyse wird einen O₂-Verbrauch von 11 mmol/h errechnet. Der Gehalt an 1,5,9-Cyclododecatrien in der Lösung nimmt mit 2 %-Punkte/h ab. Dies bedeutet, dass 1,1 mol 1,5,9-Cyclododecatrien pro mol O₂ zerstört werden. Dabei bilden sich, abgesehen von kleinen Mengen an dem Monoepoxid von 1,5,9-Cyclododecatrien, keine definierten Produkte, sondern lediglich polymere Beläge. Ein Kontrollversuch zeigte, dass wenn anstatt synthetischer Luft nur Stickstoff eingeperlt wird, keine Abnahme des Gehaltes an 1,5,9-Cyclododecatrien beobachtet wird.
- Dieser Versuch zeigt, dass auch schon bei Temperaturen, die deutlich unterhalb der Temperatur liegen, die nötig ist um 1,5,9-Cyclododecatrien mit N₂O zu oxidieren (ca. 250°C), Sauerstoff mit 1,5,9-Cyclododecatrien reagiert. Dabei bilden sich polymere Ablagerungen die zu einer Verstopfung des Reaktors führen können. Es ist also sehr wichtig ein N₂O-haltiges Gasgemisch als Oxidationsmittel einzusetzen, das möglichst wenig O₂ enthält, um sowohl eine hohe Selektivität zu erhalten als auch um Ablagerungen im Reaktor zu vermeiden.

Beispiel 4: Einfluss von O₂ auf die Zersetzung von 4,8-Cyclododecadienon

- Um den Einfluss von O₂ auf die Zersetzung von 4,8-Cyclododecadienon (das Produkt aus der Oxidation von 1,5,9-Cyclododecatrien mit N₂O) zu untersuchen, wurden 500 g 4,8-Cyclododecadienon (ca. 98 %ig, als Isomerengemisch) in einem 1000 ml Glaskolben der mit einem Magnetrührer, einem Gaseinleitungsrohr und einem Rückflusskühler versehen war, vorgelegt. Der Kolben wurde dann in einem Ölbad auf 180°C erhitzt und mit einem Massendurchflussmesser wurden 2 NI/h synthetische Luft durch das Gaseinleitungsrohr eingeleitet.
- Die Abgasmenge und deren Zusammensetzung wurden am Ausgang bestimmt. Von der Flüssigkeit wurden außerdem in regelmäßigen Abständen Proben genommen und

gaschromatographisch analysiert. Aus der Abgasanalyse wird einen O₂-Verbrauch von 8 mmol/h errechnet. Der Gehalt an 4,8-Cyclododecadienon in der Lösung nimmt mit 1,6 %-Punkte/h ab. Dies bedeutet, dass 1,2 mol 4,8-Cyclododecadienon pro mol O₂ zerstört werden. Dabei bilden sich keine definierten Produkte aber auch keine polymere Beläge. Ein Kontrollversuch zeigte, dass wenn anstatt synthetischer Luft nur Stickstoff eingeperlt wird, keine Abnahme des Gehaltes an 4,8-Cyclododecadienon beobachtet wird.

Dieser Versuch zeigt, dass auch schon bei Temperaturen, die deutlich unterhalb der Temperatur liegen, die nötig ist um 1,5,9-Cyclododecatrien mit N₂O zu 4,8-Cyclododecadienon zu oxidieren (ca. 250°C), Sauerstoff mit 4,8-Cyclododecadienon reagiert (obwohl wie erwartet etwas langsamer als mit 1,5,9-Cyclododecatrien). Es ist also wichtig, ein N₂O-haltiges Gasgemisch als Oxidationsmittel einzusetzen, das möglichst wenig O₂ enthält, um eine hohe Selektivität zu erhalten.

Beispiel 5: Oxidation von 1,5,9-Cyclododecatrien mit einem N₂O-haltigen Gasgemisch, das nur 200 ppm O₂ enthält

Für die kontinuierliche Oxidation von 1,5,9-Cyclododecatrien mit N₂O wurde ein Doppelmantelrohrreaktor verwendet, der aus 7 hintereinander geschalteten Doppelmantelrohrwendel besteht. Das Reaktionsrohr hat einen Innendurchmesser von 6 mm und jede Rohrwendel eine Länge von 5,32 m. Das gesamte Reaktionsvolumen beträgt demnach 1,05 Liter. Im Doppelmantel wird einen Wärmeträgeröl zirkuliert, dessen Temperatur mittels eines Thermostats auf 253°C konstant gehalten wird. Die Umlaufmenge des Wärmeträgeröls wird so gewählt, dass der Temperaturunterschied zwischen Öleingang und Ölausgang kleiner 2 K ist. Das Wärmeträgeröl wird dabei im Gleichstrom zu den Reaktanden geführt. Der Reaktor ist am Ausgang mit einem Druckregelventil versehen, das den Reaktionsdruck auf 100 bar konstant hält.

Die Edukte (1,5,9-Cyclododecatrien, kommerzielle Ware der Firma Degussa, und N₂O, medical grade der Firma Linde, enthält nach Analyse 200 ppm O₂) werden mittels geeigneter Dosierpumpen (Membrankolbenpumpen) gefördert und vor dem Reaktor noch bei Raumtemperatur in einem statischen Mischer gemischt, bevor sie den Reaktor erreichen. Die Feedmengen wurden so eingestellt, dass das molare Verhältnis zwischen 1,5,9-Cyclododecatrien und N₂O am Reaktoreingang 6,2 mol/mol beträgt, und die Verweilzeit (definiert als der Volumenstrom der Edukte bei Raumtemperatur und 100 bar geteilt durch den Reaktorvolumen) 0,65 Stunden beträgt. Die Reaktion wurde so lange durchgeführt, bis der Reaktor stationär war (ca. 6 Stunden), bevor mit der Bilanzierung begonnen wurde. Um die Fehler zu minimieren, betrug der Bilanzzeitraum immer 24 Stunden.

Nach dem Druckregelventil wird der Reaktorausstrag in einem gekühlten (etwa 20°C) Phasenscheider entspannt, und die Produkte (sowohl Gas als auch Flüssigkeit) analysiert. Der Umsatz an 1,5,9-Cyclododecatrien betrug 13,4%. Die Selektivität zu 4,8-Cyclododecadienon bezogen auf 1,5,9-Cyclododecatrien betrug 93,4%.

Beispiel 6: Oxidation von 1,5,9-Cyclododecatrien mit einem N₂O-haltigen Gasgemisch, das 400 ppm O₂ und 8,3 Vol.-% CO₂ enthält

10

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei als Edukt ein Gasgemisch von der Firma Linde eingesetzt wurde, das 8,3 Vol.-% CO₂ und 400 ppm O₂ in N₂O enthielt.

Der Umsatz an 1,5,9-Cyclododecatrien betrug 13,4%. Die Selektivität zu 4,8-Cyclododecadienon bezogen auf 1,5,9-Cyclododecatrien betrug 93,8%.

15

Innerhalb der Messgenauigkeit haben also die Anwesenheit von CO₂ und die leicht erhöhte Menge noch keinen ausgeprägten Effekt auf die Reaktion.

20

Vergleichsbeispiel 7: Oxidation von 1,5,9-Cyclododecatrien mit einem N₂O-haltigen Gasgemisch, das 2 Vol.-% O₂ enthält

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei als Edukt ein Gasgemisch von der Firma Linde eingesetzt wurde, das 2 Vol.-% O₂ in N₂O enthielt.

25

Die Reaktion war mit diesem Feed nicht stabil zu betreiben. Die Druckdifferenz über den Reaktor stieg kontinuierlich an, und nach 72 Stunden musste der Versuch abgebrochen werden, weil der Reaktor verstopft war. Die erste Schlange wurde daraufhin abgebaut und in Abschnitte zersägt. Es zeigte sich, dass zwischen 30 und 80 cm nach dem Reaktoreintritt das Rohr fast komplett mit polymeren Belägen verstopft war.

30

Mit derartig hohen Konzentrationen an O₂ in N₂O ist kein stabiler Betrieb der 1,5,9-Cyclododecatrien-Oxidation möglich.

35

Vergleichsbeispiel 8: Oxidation von 1,5,9-Cyclododecatrien mit einem N₂O-haltigen Gasgemisch, das 1300 Vol.-ppm O₂ enthält

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei als Edukt ein Gasgemisch von der Firma Linde eingesetzt wurde, das 1300 Vol.-ppm O₂ in N₂O enthielt.

40

Die Reaktion konnte mit diesem Feed über 426 h stabil betrieben werden. Die Druckdifferenz über den Reaktor blieb dabei konstant. Zur Kontrolle wurde wiederum die erste Schlange abgebaut und in Abschnitte zersägt. An den Wänden hatte sich kein
5 Polymer abgeschieden.

Der 1,5,9-Cyclododecatrien-Umsatz war mit 14,6% höher als im erfindungsgemäßen Versuch (13,4%), wobei die Selektivität zu 4,8-Cyclododecadienon nur 91,5% betrug, also fast 2 %-Punkte niedriger als im erfindungsgemäßen Versuch (93,4%).
10

Dieser Versuch zeigt wiederum, wie wichtig es ist den Gehalt an O₂ im eingesetzten N₂O zu minimieren.

15

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid mindestens umfassend die Schritte:
- 10 (I) zumindest teilweise Kondensation eines Gasgemischs G-I enthaltend Distickstoffmonoxid unter Erhalt einer flüssigen Zusammensetzung Z-1 enthaltend Distickstoffmonoxid,
- (II) Inkontaktbringen der Zusammensetzung Z-1 mit einem Gasgemisch S-1 unter Erhalt einer Zusammensetzung Z-2 und eines Gasgemischs S-2.
- 15 2. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach Anspruch 1, wobei das Gasgemisch S-1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Tetrafluormethan.
- 20 3. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei Schritt (II) kontinuierlich durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Schritt (II) in einer Blasensäule durchgeführt wird.
5. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach Anspruch 4, wobei die Blasensäule im Gegenstrom betrieben wird.
- 30 6. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Gasgemisch G-I erhalten wird durch ein Verfahren umfassend die Schritte:
- 35 (A) Behandeln eines Gasgemischs G-0 enthaltend Distickstoffmonoxid unter Erhalt eines Gasgemischs G-A mindestens umfassend die Schritte
- (i) Absorption des Gasgemischs G-0 in einem Lösungsmittelgemisch LM-I unter Erhalt eines Abgasstroms und einer Zusammensetzung Z-A

- (ii) Desorption eines Gasgemischs G-1 aus der Zusammensetzung Z-A unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-I'.
- 5 7. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach Anspruch 6, wobei der Schritt (A) zusätzlich die Schritte (iii) und (iv) umfasst:
- 10 (iii) Absorption des Gasgemischs G-1 in einem Lösungsmittelgemisch LM-II unter Erhalt eines Abgasstroms und einer Zusammensetzung Z-B
- (iv) Desorption eines Gasgemischs G-2 aus der Zusammensetzung Z-B unter Erhalt eines Lösungsmittelgemischs LM-II'.
- 15 8. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei das Gasgemisch S-2 in den Schritt (A) zurückgeführt wird.
- 20 9. Verfahren zur Reinigung eines Gasgemischs enthaltend Distickstoffmonoxid nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei das Gasgemisch S-2 in Schritt (i) oder in Schritt (iii) des Schritts (A) zurückgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/052992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/14 C01B21/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 080 226 A (DOLAN WILLIAM B [US] ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) column 3, line 22 - column 4, line 60 column 8, line 32 - column 9, line 4 -----	1-9
A	EP 1 076 217 A (AIR LIQUIDE [FR]) 14 February 2001 (2001-02-14) paragraphs [0044] - [0047] -----	1-9
A	DE 10 2005 055588 A1 (BASF AG [DE]) 24 May 2007 (2007-05-24) cited in the application the whole document -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 Mai 2009

Date of mailing of the international search report

12/06/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, Håkan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/052992

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6080226	A	27-06-2000	NONE	
EP 1076217	A	14-02-2001	JP 2001114504 A	24-04-2001
			KR 20010076170 A	11-08-2001
			SG 83218 A1	18-09-2001
			US 2002056289 A1	16-05-2002
			US 6370911 B1	16-04-2002
			US 6387161 B1	14-05-2002
DE 102005055588 A1		24-05-2007	CA 2630620 A1	31-05-2007
			CN 101351402 A	21-01-2009
			EP 1966083 A2	10-09-2008
			WO 2007060160 A2	31-05-2007
			JP 2009516633 T	23-04-2009
			KR 20080075195 A	14-08-2008
			US 2008274032 A1	06-11-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/052992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/14 C01B21/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 080 226 A (DOLAN WILLIAM B [US] ET AL) 27. Juni 2000 (2000-06-27) Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 4, Zeile 60 Spalte 8, Zeile 32 - Spalte 9, Zeile 4 -----	1-9
A	EP 1 076 217 A (AIR LIQUIDE [FR]) 14. Februar 2001 (2001-02-14) Absätze [0044] - [0047] -----	1-9
A	DE 10 2005 055588 A1 (BASF AG [DE]) 24. Mai 2007 (2007-05-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Mai 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/06/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, Håkan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/052992

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6080226 A	27-06-2000	KEINE	
EP 1076217 A	14-02-2001	JP 2001114504 A	24-04-2001
		KR 20010076170 A	11-08-2001
		SG 83218 A1	18-09-2001
		US 2002056289 A1	16-05-2002
		US 6370911 B1	16-04-2002
		US 6387161 B1	14-05-2002
DE 102005055588 A1	24-05-2007	CA 2630620 A1	31-05-2007
		CN 101351402 A	21-01-2009
		EP 1966083 A2	10-09-2008
		WO 2007060160 A2	31-05-2007
		JP 2009516633 T	23-04-2009
		KR 20080075195 A	14-08-2008
		US 2008274032 A1	06-11-2008