



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

(21) PI 0719326-2 A2



(22) Data de Depósito: 07/12/2007
(43) Data da Publicação: 04/02/2014
(RPI 2248)

(51) Int.Cl.:
C01B 21/22
B01D 53/14
B01D 53/56
C07C 45/28
C07C 49/00

(54) Título: PROCESSO PARA PURIFICAR UMA
MISTURA GASOSA

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 11/12/2006 EP 06125807.5

(73) Titular(es): Basf SE

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

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063510 de
07/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/071632de
19/06/2008

“PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA”

DESCRIÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, pelo menos compreendendo contatar a mistura gasosa G-0 com uma mistura de solvente (I) pelo menos compreendendo 50% em peso de água com base na mistura de solvente (I) total, o pH da mistura de solvente (I) estando na faixa de 3,5 a 8,0, a dessorção de uma mistura gasosa G-1 de uma composição (A), o contato da mistura gasosa G-1 com uma mistura de solvente (II) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente total (II), o pH da mistura de solvente (II) estando na faixa de 2,0 a 8,0, e a dessorção de uma mistura gasosa G-2 de uma composição (B), o pH sendo baseado em cada caso em uma medição com um eletrodo de vidro com temperatura compensada e calibrada, e ao uso de misturas gasosas obteníveis por um processo de acordo com a invenção como agentes oxidantes para olefinas.

A técnica anterior revela vários processos de preparação e processos de purificação para monóxido de dinitrogênio. É igualmente sabido que monóxido de dinitrogênio pode ser usado, por exemplo, como um agente oxidante para olefinas.

Por exemplo, WO 98/25698 revela um processo para preparar monóxido de dinitrogênio pela oxidação parcial catalítica de NH_3 com oxigênio. De acordo com WO 98/25698, um catalisador composto de óxido de manganês, óxido de bismuto e óxido de alumínio é usado, o qual conduz ao monóxido de dinitrogênio com alta seletividade. Um sistema de catalisador similar é também descrito em um estudo científico (Noskov et al., *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 235-242). US 5.849.257 igualmente revela um processo para preparar monóxido de dinitrogênio pela oxidação de amônia. A oxidação ocorre na presença de um catalisador de óxido de cobre-manganês.

No processo revelado em WO 00/01654, monóxido de dinitrogênio é preparado reduzindo uma corrente gasosa compreendendo NO_x e amônia.

5 A oxidação de um composto olefínico em um aldeído ou uma cetona por meio de monóxido de dinitrogênio é revelada, por exemplo, em GB 649.680 ou US 2.636.989 equivalente. Ambos documentos totalmente geralmente revelam que a oxidação pode em princípio ser efetuada na presença de um catalisador de oxidação adequado.

Os artigos científicos mais recentes de G.L.Panov 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) P. 401-405, e 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) p. 197-205
10 igualmente descrevem oxidações de compostos olefínicos com monóxido de dinitrogênio. Um artigo científico “Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds” por E.V.Starokon et al., em *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 268-274 também inclui um estudo mecanístico da oxidação de alcenos com monóxido de dinitrogênio na fase líquida.

20 A síntese de compostos carbonila de alcenos com monóxido de dinitrogênio é também descrita em vários pedidos de patente internacionais. Por exemplo, WO 03/078370 revela um processo para preparar compostos carbonila de alcenos alifáticos com monóxido de dinitrogênio. A reação é realizada em temperaturas na faixa de 20 a 350°C e pressões de 0,01 a 100
25 atm. WO 03/078374 revela um processo correspondente para preparar ciclohexanona. De acordo com WO 03/078372, cetonas cíclicas tendo de 4 a 5 átomos de carbono são preparadas. De acordo com WO 03/078375, cetonas cíclicas são preparadas sob essas condições de processo de alcenos cíclicos tendo de 7 a 20 átomos de carbono. WO 03/078371 revela um processo para

preparar cetonas substituídas de alcenos substituídos. WO 04/000777 revela um processo para reagir di- e polialcenos com monóxido de dinitrogênio para fornecer os compostos carbonila correspondentes. A purificação de monóxido de dinitrogênio não é mencionada nesses documentos.

5 É igualmente sabido que gases de saída que compreende monóxido de dinitrogênio podem ser usadas para outras reações. Monóxido de dinitrogênio é obtido como um subproduto indesejado em vários processos químicos, especialmente em oxidações com ácido nítrico e existem muito particularmente na oxidação de ciclo-hexanona e/ou ciclo-hexanol em ácido
10 adípico. Outros exemplos de processos em que monóxido de dinitrogênio é obtido como um subproduto indesejado são a oxidação de ciclododecanona e/ou ciclododecanol com ácido nítrico para fornecer ácido dodecanodicarboxílico e a oxidação parcial de NH_3 em NO .

 Por exemplo, WO 2005/030690 e WO 2004/096745 revelam
15 processos para oxidar olefinas com monóxido de dinitrogênio, especificamente a oxidação de ciclododecatrieno, de ciclododeceno e de ciclopenteno. Todos as três aplicações revelam que, em adição a outras fontes de monóxido de dinitrogênio, é também possível usar gases de saída as quais podem ser purificadas, por exemplo, por métodos de destilação antes que elas
20 sejam usadas como agentes oxidantes.

 Ambos na preparação de monóxido de dinitrogênio e no uso de gases de saída, N_2O é obtido inicialmente como uma mistura gasosa diluída com outros componentes. Esses componentes podem ser divididos naqueles os quais têm um efeito disruptivo para aplicações específicas e
25 aqueles os quais se comportam inertemente. Para uso como um agente oxidante, gases tendo um efeito disruptivo incluem NO_x ou, por exemplo, oxigênio (O_2). O termo “ NO_x ”, como entendido no contexto da presente invenção, se refere a todos compostos N_aO_b onde a é 1 ou 2 e b é um número de 1 a 6, exceto N_2O . Em vez do termo “ NO_x ”, o termo “óxidos de

nitrogênio” é também usado no contexto da presente invenção. Componentes secundários disruptivos também incluem NH_3 e ácidos orgânicos.

Para aplicações específicas, é necessário purificar o monóxido de dinitrogênio usado antes da reação. Por exemplo, para o uso de monóxido de dinitrogênio como um agente oxidante, é necessário remover componentes secundários disruptivos tal como oxigênio ou óxidos de nitrogênio NO_x .

Processos para remover NO_x são conhecidos em princípio da técnica anterior. Uma revisão é fornecida, por exemplo, em M. Thiemann et al., em Ullmann's Encyclopedia, 6ª edição, 2000, Electronic Edition, Capítulo “Nitric Acid, Nitrous Acid and Nitrogen Oxides”, seção 1.4.2.3.

O pedido WO 00/73202 descreve um método como NO_x e O_2 podem ser removidos de uma corrente gasosa contendo N_2O . O NO_x é removido por redução catalítica com NH_3 e oxigênio por redução catalítica com hidrogênio ou outros agentes de redução. Entretanto, esse método tem a desvantagem que o produto é contaminado com NH_3 . Uma alta exaustão de oxigênio é possível somente quando uma perda de N_2O é aceita (de 3 a 5% da quantidade originalmente presente).

Para aplicações específicas, pode ser necessário também remover os compostos inertes, já que eles podem diminuir a reação desejada com N_2O pela diluição. O termo “gás inerte”, como usado no contexto da presente invenção, se refere a um gás o qual se comporta inertemente com relação à reação de N_2O com uma olefina, isto é, reage sob condições de reação de olefinas com N_2O nem com as olefinas nem com N_2O . Gases inertes incluem, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono, argônio, metano, etano e propano. Entretanto, os gases inertes podem diminuir o rendimento espaço-tempo, de modo que uma exaustão pode igualmente ser vantajosa. Entretanto, pode ser igualmente vantajoso obter uma mistura gasosa a qual ainda compreenda gases inertes, tal como dióxido de carbono, e então pode ser usada diretamente em uma outra reação.

DE 27 32 267 A1 revela, por exemplo, um processo para purificar monóxido de dinitrogênio, segundo o qual o óxido de nitrogênio, dióxido de nitrogênio, dióxido de carbono e água são inicialmente removidos e a mistura gasosa é subsequente mente liquefeita por compressão de 40 a 300
5 bar e resfriada para 0 a -88°C . Para essa mistura gasosa liquefeita, monóxido de dinitrogênio é então removido. Embora esse método obtenha uma purificação e concentração de N_2O , ele é economicamente não atrativo devido à alta pressão requerida (60 bar), as baixas temperaturas (-85°C) e os altos custos de capital associados.

10 US 4.177.645 revela um processo para remover monóxido de dinitrogênio de correntes de gases de saída o qual igualmente compreende uma pré-purificação e uma destilação em baixa temperatura. O pedido EP 1.076.217 A1 igualmente revela um método para remover impurezas em baixo ponto de ebulição de N_2O por destilação em baixa temperatura.

15 US 6.505.482, US 6.370.911 e US 6.387.161 também revelam processos para purificar monóxido de dinitrogênio, em que uma destilação em baixa temperatura é em cada caso realizada em uma planta especial.

Entretanto, como consequência das altas pressões e baixas temperaturas, uma destilação em baixa temperatura requer altas demandas do
20 aparelho, o que torna a purificação do monóxido de dinitrogênio com tal um processo inconveniente e caro. Particularmente problemático nesse contexto é o fato que o ponto de fusão de N_2O em pressão padrão é somente 3K abaixo do ponto de ebulição. É, portanto, necessário empregar altas pressões.

DT 20.40.219 revela um processo de preparação de monóxido
25 de dinitrogênio, segundo o qual o monóxido de dinitrogênio obtido é concentrado e purificado após a síntese. De acordo com DT 20.40.219, monóxido de dinitrogênio é preparado inicialmente oxidando amônia. O monóxido de dinitrogênio preparado é purificado separando os gases oxidados e concentrando por absorção sob alta pressão, o qual é seguido por

uma dessorção sob pressão reduzida. Componentes secundários são removidos, por exemplo, pelo tratamento com uma solução alcalina na torre de depuração. De acordo com DT 20.40.219, água é usada como o solvente para a absorção da mistura gasosa.

5 É também possível com o processo revelado em DT 20.40.219 separar os diferentes óxidos de nitrogênio, mas o processo requer o uso de grandes quantidades de solvente e/ou altas pressões para a absorção. Ao mesmo tempo, uma outra torre de depuração é necessária para o processo revelado em DT 20.40.219 para remover outros componentes problemáticos.

10 WO 2006/032502 revela um processo para purificar uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio, o qual compreende pelo menos uma absorção da mistura gasosa em um solvente orgânico e subsequente dessorção da mistura gasosa do solvente orgânico carregado, e também o ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO_x na mistura gasosa em
15 no máximo 0,5% em volume baseado no volume total da mistura gasosa. WO 2006/032502 também revela que o processo pode compreender uma pluralidade de etapas de absorção e dessorção. WO 2006/032502 revela somente solventes orgânicos como o meio de absorção.

 DE 102005055588.5 refere-se a um processo para purificar
20 uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, pelo menos compreendendo a absorção da mistura gasosa G-0 em um solvente orgânico, subsequente dessorção de uma mistura gasosa G-1 do solvente orgânico carregado, absorção da mistura gasosa G-1 em água e subsequente dessorção da mistura gasosa G-2 da água carregada, e ao uso de uma mistura
25 gasosa purificada compreendendo monóxido de dinitrogênio, obtível por tal um processo como um agente oxidante para olefinas.

 Partindo dessa técnica anterior, era um objeto da presente invenção fornecer um processo seguro com o qual correntes contendo monóxido de dinitrogênio podem ser purificadas e concentradas em uma

maneira eficaz e barata. Monóxido de dinitrogênio purificado nessa forma é requerido em particular como agente oxidante.

5 Era um outro objeto da presente invenção fornecer processos para preparar misturas gasosas as quais podem ser usadas como um agente oxidante sem posterior tratamento ou adição de outros agentes inertes.

De acordo com a invenção, esse objeto é obtido por um processo para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, pelo menos compreendendo as seguintes etapas:

10 A1 contatar a mistura gasosa G-0 com uma mistura solvente (I) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente total (I), o pH da mistura de solvente (I) estando na faixa de 3,5 a 8,0 para se obter uma composição (A);

A2 dessorção de uma mistura gasosa G-1 da composição (A) para se obter uma mistura de solvente (I');

15 B1 contactar a mistura gasosa G-1 com uma mistura de solvente (II) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente total (II), o pH da mistura de solvente (II) estando na faixa de 2,0 a 8,0, para se obter uma composição (B);

20 B2 dessorção de uma mistura gasosa G-2 da composição (B) para se obter uma mistura de solvente (II'); o pH sendo baseado em cada caso na medição com um eletrodo de vidro, preferivelmente com um eletro de vidro com temperatura compensada e calibrada.

25 No contexto desse pedido, o pH é medido com um eletrodo de vidro comercialmente disponível o qual tinha sido calibrado anteriormente contra um tampão de pH conhecido. Todos os dados do pH são baseados em uma medição com um eletrodo de vidro com temperatura compensada e calibrada. Se a temperatura de calibração difere da temperatura de medição, compensação da temperatura é usada. Essa definição e esse procedimento correspondem à recomendação IUPAC atualmente válida (R.P.Buck et al.,

Pure Appl. Chem (2002) 74 (11), p.2169-2200 e em particular seção 11 do mesmo).

Uma vantagem do processo de acordo com a invenção é que, em adição aos componentes problemáticos, alguns dos componentes inertes são também removidos. O monóxido de dinitrogênio purificado de acordo com a invenção é assim simultaneamente concentrado. Entretanto, como conseqüência do processo de acordo com a invenção, dióxido de carbono, o qual tem uma ação inertizante, permanece pelo menos parcialmente na mistura gasosa G-2, de modo que a mistura gasosa G-2 pode ser usada diretamente e seguramente como um agente oxidante sem adição de outros gases inertes.

Ao mesmo tempo, o processo de acordo com a invenção adicionalmente tem a vantagem que a mistura de solvente (I) ou (II), pelo menos compreendendo 50% em peso de água, baseado em cada caso na mistura de solvente total (I) e (II), é usada para etapa A1 ou etapa B1. Isso evita contatar monóxido de dinitrogênio, como um agente oxidante forte, em concentrações relativamente altas com um solvente orgânico, o que poderia levar a um alto nível de complexidade do aparelho e altos custos. O uso inventivo da mistura de solvente (I) ou (II), pelo menos compreendendo 50% em peso de água, baseado na mistura de solvente total (I) ou (II), no contato e a dessorção de acordo com a etapa A1 e A2 ou etapa B1 e B2 adicionalmente evita contaminação da mistura gasosa com solvente orgânico, o que pode levar a outras etapas de purificação.

É, assim, possível pelo o processo de acordo com a invenção fornecer um agente oxidante seguro como uma mistura gasosa.

A seleção inventiva do pH da mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II) alcança quase exaustão completa de NO_x. Como conseqüência, uma remoção separada de NO_x, por exemplo, por meio de DeNO_x ou SCR-DeNO_x, se torna supérfluo. Como conseqüência, no

processo de acordo com a invenção, existe, por exemplo, também nenhum risco de contaminação da corrente do produto com NH_3 , a qual é usada como agente redutor para o estágio de DeNO_x.

5 A seleção controlada inventiva do pH da mistura de solvente (I) e da mistura de solvente (II) pode em particular obter boa exaustão de NO_x com somente uma mudança mínima no teor de dióxido de carbono.

10 A mistura de solvente (I) e (II) usada de acordo com a invenção tem, no pH inventivo, uma alta seletividade pelos componentes desejados, especialmente monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono. Ao mesmo tempo, a solubilidade absoluta de monóxido de dinitrogênio na mistura de solvente (I) ou (II) usada de acordo com a invenção é suficiente para alcançar a concentração. Ao mesmo tempo, a mistura de solvente (I) ou (II) usada de acordo com a invenção tem a vantagem que nenhum problema de segurança ocorre mesmo sob pressão na presença de monóxido de dinitrogênio concentrado.

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

20 A mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção pode ser usada vantajosamente como o agente oxidante especialmente na forma líquida. Vantajosamente, a mistura gasosa G-2 também compreende dióxido de carbono em adição ao monóxido de dinitrogênio. CO₂ tem uma ação inertizante para misturas gasosas que compreendem monóxido de dinitrogênio e assegura operação segura no curso da preparação e especialmente no curso do armazenamento e posterior uso da mistura gasosa G-2 que compreende monóxido de dinitrogênio. Tem sido revelado que, na presença de CO₂ como um gás inerte em misturas gasosas que compreendem N₂O em comparação a outros gases inertes, quantidades distintamente

menores de dióxido de carbono são requeridas para suprimir a tendência de autodecomposição de monóxido de dinitrogênio. Assim, pequenas quantidades de CO₂ são suficientes para inertizar a mistura gasosa G-2.

5 O processo de acordo com a invenção para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio compreende etapas A1, A2, B1 e B2.

Primeiro, na etapa A1, a mistura gasosa G-0 é contatada com uma mistura de solvente (I) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente total (I), o pH da mistura de solvente (I) estando na faixa de 3,5 a 8,0, para obter uma composição (A). Quando a
10 mistura gasosa G-0 é contatada com a mistura de solvente (I), de acordo com a invenção, a mistura gasosa G-0 é absorvida pelo menos parcialmente na mistura de solvente (I). De acordo com a invenção, o pH da mistura de solvente (I) está na faixa de 3,5 a 8,0, de modo que, em particular, gases
15 individuais presentes na mistura gasosa G-0 são absorvidos seletivamente, enquanto outros constituintes da mistura gasosa G-0 são absorvidos somente em um menor grau, ao todo.

De acordo com a invenção, o pH pode estar dentro dessa faixa sem outras medições. Entretanto, é igualmente possível de acordo com a
20 invenção ajustar o pH dentro dessa faixa por medições adequadas, por exemplo, adicionando ácido ou base. O pH da mistura de solvente (I), de acordo com a invenção, irá preferivelmente ser ajustado dentro da faixa de 3,5 a 8,0 por medições adequadas. Mais preferivelmente, o pH da mistura de solvente (I), de acordo com a invenção, irá ser ajustado dentro da faixa de 3,5
25 a 8,0 adicionando pelo menos uma base.

Etapa A1 fornece uma composição (A) a qual compreende a mistura de solvente (I) e constituintes absorvidos da mistura gasosa G-0 e se apropriado produtos da reação dos constituintes absorvidos. Ao mesmo tempo, o contato na etapa A1 fornece uma mistura gasosa exaurida nos

constituintes absorvidos, o que é preferivelmente não convertido em qualquer outro de acordo com a invenção.

De acordo com a invenção, a composição (A) é tratada ainda na etapa A2. Na etapa A2, uma mistura gasosa G-1 é dessorvida da
5 composição (A) para obter uma mistura de solvente (I'). Nessa etapa, os gases absorvidos anteriormente são dessorvidos parcialmente ou totalmente. De acordo com a invenção, monóxido de dinitrogênio é dessorvido substancialmente completamente, enquanto, por exemplo, outros óxidos de nitrogênio NO_x não são dessorvidos. A mistura de solvente (I') pode em
10 particular compreender sais. A mistura gasosa G-1 compreende, de acordo com a invenção, especialmente monóxido de dinitrogênio, dióxido de carbono e nitrogênio.

A mistura gasosa G-0 compreende, de acordo com a invenção, por exemplo, monóxido de dinitrogênio, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, argônio e monóxido de carbono.
15

De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-1 é tratada ainda na etapa B1. Nessa etapa, a mistura gasosa G-1 é contatada com uma mistura de solvente (II) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente total (II), o pH da mistura de solvente (II)
20 estando na faixa de 2,0 a 8,0, para obter uma composição (B). Quando a mistura gasosa G-1 é contatada com a mistura de solvente (II), de acordo com a invenção, a mistura gasosa G-1 é absorvida pelo menos parcialmente na mistura de solvente (II).

De acordo com a invenção, o pH da mistura de solvente (II)
25 está na faixa de 2,0 a 8,0, de modo que, em particular, gases individuais presentes na mistura gasosa G-1 são absorvidos seletivamente, enquanto outros constituintes da mistura gasosa G-1 são absorvidos somente em um menor grau, ao todo. Etapa B1 fornece uma composição (B) a qual compreende a mistura de solvente (II) e constituintes absorvidos da mistura

gasosa G-1 e se apropriado produtos da reação dos constituintes absorvidos. Ao mesmo tempo, o contato na etapa B1 fornece uma mistura gasosa exaurida nos constituintes absorvidos, o que é preferivelmente não convertido em qualquer outro de acordo com a invenção.

5 A composição (B) é tratada ainda na etapa B2 de acordo com a invenção. Na etapa B2, uma mistura gasosa G-2 é dessorvida da composição (B) para obter uma mistura de solvente (II'). Nessa etapa, os gases absorvidos anteriormente são dessorvidos parcialmente ou totalmente. Ao mesmo tempo, monóxido de dinitrogênio é dessorvido substancialmente completamente,
10 enquanto, por exemplo, outros óxidos de nitrogênio NO_x não são dessorvidos. A mistura de solvente (II') pode em particular compreender sais.

De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-0 compreendendo monóxido de dinitrogênio usada pode em princípio derivar de qualquer fonte.

15 O termo "mistura gasosa" aqui se refere a uma mistura de dois ou mais componentes os quais estão no estado gasoso em pressão ambiente e temperatura ambiente. Em temperatura alterada ou pressão alterada, a mistura gasosa pode também estar presente em outro estado da matéria, por exemplo, líquido, e é ainda referida como uma mistura gasosa no contexto da presente
20 invenção.

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

25 Em princípio, a composição das misturas pode ser determinada no contexto da presente invenção em qualquer forma conhecida por aqueles versados na técnica. A composição das misturas gasosas é determinada no contexto da presente invenção preferivelmente por cromatografia gasosa. Entretanto, ela pode também ser determinada por meio de espectroscopia por

UV, espectroscopia por IR ou por métodos químicos a úmido.

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

5 As misturas gasosas contendo N_2O as quais são usadas como a mistura gasosa G-0 para esse propósito geralmente têm um teor de N_2O entre 2 e 80% em volume de N_2O . Ela também compreende, por exemplo, de 2 a 21% em volume de O_2 e até 30% em volume de NO_x , conforme componentes indesejados. Em adição, ela pode também compreender quantidades variadas
10 de N_2 , H_2 , CO_2 , H_2O , NH_3 ; traços de compostos orgânicos podem também estar presentes. Por exemplo, a mistura gasosa G-0 pode também compreender de 9 a 13% em volume de N_2 e até 5,5% em volume de NH_3 . A soma dos componentes da mistura gasosa G-0 adiciona até 100% em volume.

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

20 Em uma modalidade preferida da presente invenção, a mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio é pelo menos um gás de saída contendo monóxido de dinitrogênio de um processo químico. O escopo da presente invenção também inclui modalidades em que pelo menos dois gases de saída contendo monóxido de nitrogênio de uma única planta
25 servem como a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio. Igualmente incluídas são modalidades em que pelo menos um gás de saída contendo monóxido de dinitrogênio de uma planta e pelo menos um outro gás de saída contendo monóxido de dinitrogênio de pelo menos uma outra planta servem como a mistura gasosa que compreende monóxido de

dinitrogênio.

Conseqüentemente, a presente invenção também se refere a um processo conforme descrito acima, segundo a qual a mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio é pelo menos um gás de saída
5 contendo monóxido de dinitrogênio de pelo menos um processo industrial.

O termo “mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio” se refere no contexto da presente invenção ambas as modalidades em que o gás de saída mencionado é submetido ao processo de purificação inventivo em forma não modificada e as modalidades em que pelo
10 menos um dos gases de saída mencionados é submetido a uma modificação.

O termo “modificação” como usado aqui nesse contexto dentro do escopo da presente invenção se refere a qualquer processo adequado pelo o qual a composição química de uma mistura gasosa é alterada. Conseqüentemente, o termo “modificação” compreende, entre
15 outras, modalidades em que um gás de saída contendo monóxido de dinitrogênio é concentrado com relação ao teor de monóxido de dinitrogênio em pelo menos um processo adequado. Preferência é dada a não submeter o gás de saída a qualquer modificação.

Em uma outra modalidade, a composição química de um gás
20 de saída pode também ser alterada adicionando monóxido de dinitrogênio puro ao gás de saída.

A mistura gasosa G-0 que compreende N_2O a qual é usada pode, por exemplo, ser um gás de saída de um processo industrial. Ela preferivelmente origina de um gás de saída de uma planta para preparar
25 ácidos carboxílicos pela oxidação de álcoois ou cetonas com ácido nítrico, por exemplo, de uma planta de ácido adípico ou ácido dodecanodicarboxílico, do gás de saída de uma planta de ácido nítrico a qual usa os gases de saída acima como um reagente, do gás de saída de uma planta para a oxidação parcial de NH_3 ou do gás de saída de uma planta o qual usa as misturas gasosas geradas

aqui, por exemplo, uma planta de hidroxilamina.

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

Em uma modalidade preferida, o gás de saída de uma planta de ácido adípico é usado, em que geralmente de 0,8 a 1,0 mol de N_2O é formada por mol de ácido adípico pela oxidação de misturas de ciclo-hexanol/ciclo-hexanona com ácido nítrico. Como descrito, por exemplo, em A.K.Uriart et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) p. 743-748, os gases de saída de plantas de ácido adípico também compreendem diferentes concentrações de outros constituintes incluindo nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, água e compostos orgânicos voláteis.

Um exemplo de uma composição típica de um gás de saída de uma planta de ácido adípico ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico é reproduzido na tabela a seguir:

Componente	Concentrações/ % em peso
NO_x	19-25
N_2O	20-28
N_2	30-40
O_2	7-10
CO_2	2-3
H_2O	~7

O gás de saída de uma planta de ácido adípico ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico pode ser usado diretamente no processo de acordo com a invenção.

Em uma modalidade igualmente preferida, o gás de saída de uma planta de ácido nítrico é usado a qual é alimentada totalmente ou

parcialmente com gases de saída que compreendem monóxido de dinitrogênio e óxidos de nitrogênio de outros processos. Em tais plantas de ácido nítrico, óxidos de nitrogênio são absorvidos e para a maior parte convertidos em ácido nítrico, enquanto monóxido de dinitrogênio não é convertido. Por exemplo, tal uma planta de ácido nítrico pode ser fornecida por óxidos de nitrogênio os quais são preparadas por combustão seletiva de amônia e por gases de saída de uma planta de ácido adípico e/ou por gases de saída de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico. É igualmente possível fornecer tal uma planta de ácido nítrico somente por gases de saída de uma planta de ácido adípico e/ou por gases de saída de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico.

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

Um exemplo de uma composição típica de um gás de saída de tal uma planta de ácido nítrico é reproduzido na tabela a seguir:

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

O gás de saída de uma planta de ácido nítrico pode ser usado diretamente no processo de acordo com a invenção.

Em uma modalidade igualmente preferida do processo de acordo com a invenção, o gás de saída de uma planta de hidroxilamina é usado, em que, por exemplo, amônia é inicialmente oxidada com ar ou oxigênio para fornecer NO, e pequenas quantidades de monóxido de dinitrogênio são formadas como subproduto. O NO é subsequentelemente hidrogenado com hidrogênio para fornecer hidroxilamina. Já que monóxido

de dinitrogênio é inerte sob condições de hidrogenação, ele acumula no circuito de hidrogênio. Em versões preferidas do processo, a corrente de purga de uma planta de hidroxilamina compreende monóxido de dinitrogênio na faixa de 9 a 13% em volume em hidrogênio. Essa corrente de purga pode ser usada como tal para a purificação inventiva. É igualmente possível concentrar essa corrente em uma maneira adequada com relação ao teor de monóxido de dinitrogênio como descrito acima.

Conseqüentemente, a presente invenção também se refere a um processo como descrito acima, segundo a qual a mistura gasosa G-0 é o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de ácido nítrico operada com o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina.

É igualmente possível no contexto do processo de acordo com a invenção seletivamente preparar monóxido de dinitrogênio para uso no processo. Preferência é dada, entre outros, à preparação via decomposição térmica de NH_4NO_3 , como descrito, por exemplo, na US 4.656.899, cujos conteúdos sobre esse assunto são incorporados por referência totalmente no contexto do presente pedido. Preferência é igualmente ainda dada à preparação via oxidação catalítica de amônia, como descrito, por exemplo, na US 5.849.257 ou em WO 98/25698, cujos conteúdos sobre esse assunto são incorporados por referência totalmente no contexto do presente pedido.

De acordo com a invenção, o N_2O é concentrado contactando a mistura gasosa G-0 com a mistura de solvente (I) e assim uma primeira absorção de N_2O e assim preferivelmente, devido às propriedades físicas similares, também de CO_2 da mistura gasosa G-0 na mistura de solvente (I) e subsequente dessorção da mistura gasosa G-1 da composição (A) na etapa A1 e etapa A2.

De acordo com a invenção, o pH da mistura de solvente (I) no contato com etapa A1 está na faixa de 3,5 a 8,0. Nesse pH, de acordo com a invenção, existe uma boa absorção de monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono na mistura de solvente (I), enquanto outros gases os quais podem estar presentes na mistura gasosa G-0 são absorvidos em um menor grau, se ao todo. O pH está preferivelmente dentro de uma faixa de 5,0 a 5,7, mais preferivelmente dentro de uma faixa de 6,0 a 7,0.

De acordo com a invenção, o pH é medido antes ou durante o contato na etapa A1 do processo de acordo com a invenção e então, por exemplo, o pH é ajustado por medições adequadas. É igualmente possível de acordo com a invenção que nenhuma medida seja necessária para ajustar o pH.

Em princípio, o pH pode, de acordo com a invenção, ser ajustado por todas medidas conhecidas por aqueles versados na técnica. Medidas adequadas para ajustar o pH são, por exemplo, adição de um ácido ou base ou adição de outro solvente.

Por exemplo, o pH da mistura de solvente (I) é medida antes ou após o contato na etapa A1 e o pH é estabelecido dentro da faixa inventiva por medidas adequadas. De acordo com a invenção, o pH pode ser medido continuamente ou descontinuamente.

No contato na etapa A1, de acordo com a invenção, existe uma absorção para obter uma composição (A) e uma corrente gasosa exaurida nos gases absorvidos. De acordo com a invenção, a composição (A) tem um pH diferente da mistura de solvente (I).

De acordo com a invenção, a composição (A) compreende, por exemplo, de 90,0 a 99,9999% em peso de água, em particular de 95,0 a 99,999% em peso, preferivelmente de 98,0 a 99,99% em peso de água, por exemplo, de 0,01 a 0,25% em peso de monóxido de dinitrogênio, em particular de 0,05 a 0,2% em peso, preferivelmente de 0,1 a 0,15% em peso

de monóxido de dinitrogênio; por exemplo, de 0,0001 a 0,1% em peso de dióxido de carbono, em particular de 0,001 a 0,05% em peso de dióxido de carbono; por exemplo, de 0,0001 a 0,1% em peso de nitrogênio, em particular de 0,001 a 0,05% em peso de nitrogênio; por exemplo, de 0,05 a 1,5% em peso de nitreto de sódio, em particular de 0,1 a 1,0% em peso, preferivelmente de 0,25 a 0,75% em peso de nitreto de sódio; por exemplo, de 0,05 a 1,5% em peso de nitrato de sódio, em particular de 0,1 a 1,0% em peso, preferivelmente de 0,25 a 0,75% em peso de nitrato de sódio; por exemplo, de 0,0001 a 0,1% em peso de hidrogenocarbonato de sódio, em particular de 0,001 a 0,05% em peso de hidrogenocarbonato de sódio; e também traços de oxigênio e argônio. A soma dos componentes da composição (A) adiciona 100% em peso.

De acordo com a invenção, a corrente gasosa exaurida compreende, por exemplo, de 0,1 a 2,0% em volume de argônio, em particular, de 0,25 a 1,5% em volume, preferivelmente de 0,5 a 1,0% em volume de argônio; por exemplo, de 1,0 a 10% em volume de oxigênio, em particular de 2,5 a 7,5% em volume, preferivelmente de 4,0 a 6,0% em volume de oxigênio; por exemplo, de 1,0 a 10% em volume de monóxido de dinitrogênio, em particular de 2,5 a 7,5% em volume, preferivelmente de 4,0 a 6,0% em volume de monóxido de dinitrogênio; por exemplo, de 70 a 99,9% em volume de nitrogênio, em particular de 75 a 95% em volume, preferivelmente de 80 a 90% em volume de nitrogênio; por exemplo, de 0,01 a 0,5% em volume de monóxido de carbono, em particular de 0,05 a 0,25% em volume, preferivelmente de 0,08 a 0,1% em volume de monóxido de carbono; por exemplo, de 0,1 a 1,5% em volume de dióxido de carbono, em particular de 0,25 a 1,0% em volume, preferivelmente de 0,5 a 0,75% em volume de dióxido de carbono; por exemplo, de 0,1 a 1,5% em volume de água, especialmente de 0,25 a 1,0% em volume, preferivelmente de 0,5 a 0,75% em volume de água. A soma dos componentes da corrente gasosa

adiciona 100% em volume.

A etapa A1 do processo de acordo com a invenção é preferivelmente realizada continuamente. No contexto da presente invenção, isso significa que a mistura de solvente (I) e a mistura gasosa G-0 são contatadas continuamente para continuamente formar a composição (A) e a corrente gasosa exaurida.

De acordo com a invenção, o contato na etapa A1 preferivelmente absorve monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono. De acordo com a invenção, por exemplo, nitrogênio, oxigênio e argônio podem também ser absorvidos. Óxidos de nitrogênio NO_x são também absorvidos na etapa A1.

O processo de acordo com a invenção ainda compreende uma etapa A2 em que uma mistura gasosa G-1 é dessorvida da composição (A) para obter uma mistura de solvente (I').

Na etapa A2, monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono são preferivelmente dessorvidos da composição (A).

Por exemplo, no caso que, no processo de acordo com a invenção, o pH é ajustado adicionando uma base, especialmente solução de hidróxido de sódio, a mistura de solvente (I') compreende, de acordo com a invenção, por exemplo, de 90,0 a 99,9999% em peso de água, em particular de 95,0 a 99,999% em peso, preferivelmente de 98,0 a 99,99% em peso de água; por exemplo, de 0,001 a 0,1% em peso de monóxido de dinitrogênio, por exemplo, de 0,05 a 1,5% em peso de nitreto de sódio, especialmente de 0,1 a 1,0% em peso, preferivelmente de 0,25 a 0,75% em peso de nitreto de sódio; por exemplo, de 0,05 a 1,5% em peso de nitrato de sódio, especialmente de 0,1 a 1,0% em peso, preferivelmente de 0,25 a 0,75% em peso de nitrato de sódio; por exemplo, de 0,0001 a 0,1% em peso de hidrogenocarbonato de sódio, especialmente de 0,001 a 0,05% em peso de hidrogenocarbonato de sódio. A mistura de solvente (I') pode adicionalmente

também compreender outros compostos. A soma dos compostos da composição (A) adiciona 100% em peso.

5 A mistura de solvente (I) usada de acordo com a invenção, pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente total (I), compreende, por exemplo, de 50 a 100% em peso de água, preferivelmente de 60 a 99,999% em peso de água, em particular de 70 a 99% em peso de água, mais preferivelmente de 80 a 98% em peso de água, por exemplo, de 90 a 95% em peso de água. Em uma modalidade, a mistura de solvente (I) compreende pelo menos 80% em peso de água, baseado em cada
10 caso na mistura de solvente total (I).

De acordo com a invenção, a mistura de solvente, assim como água, podem também compreender outros solventes miscíveis em água polares, por exemplo, glicóis. A mistura de solvente (I) preferivelmente não compreende quaisquer outros solventes polares. Em adição, a mistura de
15 solvente (I), assim como água, podem também compreender sais dissolvidos, por exemplo, sais de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos, especialmente hidróxidos, hidrogenocarbonatos, carbonatos, nitratos, nitretos, sulfatos, hidrogenofosfatos ou fosfatos.

De acordo com a invenção, o teor de sais na mistura de solvente
20 (I) é menor que 5% em peso, preferivelmente menor que 2,5% em peso, em particular menor que 1,0% em peso, mais preferivelmente menor que 0,5% em peso. O teor de sais na mistura de solvente (I) é, por exemplo, de 0,0001 a 5% em peso, preferivelmente de 0,001 a 2,5% em peso, em particular de 0,01 a 1,0% em peso.

25 A dessorção na etapa A2 fornece uma mistura gasosa G-1 e uma mistura de solvente (I').

No contexto da presente invenção, a mistura gasosa G-1 tem, por exemplo, um teor de N_2O de 40 a 80% em volume, preferivelmente de 45 a 75% em peso, em particular de 50 a 65% em volume, mais preferivelmente,

por exemplo, 51% em volume, 52% em volume, 53% em volume, 54% em volume, 55% em volume, 56% em volume, 57% em volume, 58% em volume, 59% em volume, 60% em volume, 61% em volume, 62% em volume, 63% em volume, 64% em volume ou 65% em volume.

5 A mistura gasosa G-1 tem, por exemplo, um teor de CO₂ de 5 a 15% em volume, preferivelmente de 6 a 12% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 7% em volume, 9% em volume, 10% em volume, ou 11% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa G-1 tem, por exemplo, um teor de O₂ de 1,0 a 4,0% em volume, preferivelmente de 1,5 a 10 3,5% em volume, mais preferivelmente de 2,5 a 3,1% em volume, por exemplo, 2,6% em volume, 2,7% em volume, 2,8% em volume, 2,9% em volume ou 3,0% em volume. Em adição, a mistura gasosa G-1 pode compreender de 20 a 40% em volume de N₂, preferivelmente de 20 a 35% em volume, e também outros componentes, por exemplo, óxidos de nitrogênio. 15 NO_x pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de 0 a 0,1% em volume, preferivelmente de 0,0001 a 0,01% em volume, mais preferivelmente de 0,0002 a 0,05% em volume. A soma dos componentes da mistura gasosa G-1 adiciona 100% em volume. A mistura gasosa G-1 pode adicionalmente compreender de 0 a 10% em volume de água, em particular de 2 a 8% em 20 volume, preferivelmente de 4 a 6% em volume de água.

Na etapa B1 e B2, a mistura gasosa G-1 é contada com uma mistura de solvente adequada (II) e a mistura gasosa G-2 é subsequente dessorvida.

O processo de acordo com a invenção também tem uma etapa 25 B1 e uma etapa B2. De acordo com a invenção, o pH da mistura de solvente (II) no contato na etapa B1 está dentro da faixa de 2,0 a 8,0. Nesse pH, de acordo com a invenção, existe uma boa absorção de monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono na mistura de solvente (II), enquanto outros gases os quais podem estar presentes na mistura gasosa G-1 são absorvidos em um

menor grau, se ao todo. O pH está preferivelmente dentro de uma faixa de 2,5 a 8,0, em particular de 3,5 a 8,0, ainda preferivelmente de 5,0 a 5,7, mais preferivelmente dentro de uma faixa de 6,0 a 7,0.

5 De acordo com a invenção, o pH pode estar dentro dessa faixa sem quaisquer outras medidas. Entretanto, é igualmente possível de acordo com a invenção estabelecer o pH dentro dessa faixa por medidas adequadas, por exemplo, adicionando base ou ácido.

10 De acordo com a invenção, o pH pode ser medido antes ou durante o contato na etapa B1 do processo de acordo com a invenção e então o pH pode ser ajustado se apropriado por medidas adequadas. De acordo com a invenção, o pH pode ser medido continuamente ou descontinuamente.

Preferivelmente, o pH da mistura de solvente (II) é medido antes do contato na etapa B1 e o pH é estabelecido dentro da faixa inventiva.

15 No contato na etapa B1, de acordo com a invenção, existe uma absorção para obter uma composição (B) e uma corrente gasosa exaurida nos gases absorvidos. De acordo com a invenção, a composição (B) tem um pH diferente da mistura de solvente (II).

20 De acordo com a invenção, a composição (B) compreende, por exemplo, de 90,0 a 99,9999% em peso de água, em particular de 95,0 a 99,999% em peso, preferivelmente de 98,0 a 99,99% em peso de água, por exemplo, de 0,01 a 2,5% em peso de monóxido de dinitrogênio, em particular de 0,1 a 1,5% em peso, preferivelmente de 0,5 a 1,0% em peso de monóxido de dinitrogênio; por exemplo, de 0,001 a 0,5% em peso de dióxido de carbono, especialmente de 0,01 a 0,25% em peso de dióxido de carbono; por exemplo, de 0,0001 a 0,1% em peso de nitrogênio, em particular de 0,001 a 0,05% em peso de nitrogênio; e também traços de oxigênio e argônio. A soma dos componentes da composição (B) adiciona 100% em peso.

25 Etapa B1 do processo de acordo com a invenção é preferivelmente realizada continuamente. No contexto da presente invenção,

isso significa que a mistura de solvente (II) e a mistura gasosa G-1 são contatadas continuamente para formar a composição (B) e a corrente gasosa exaurida continuamente.

5 Preferência é dada a realizar as etapas A1 e B1 do processo de acordo com a invenção continuamente.

De acordo com a invenção, o contato na etapa B1 preferivelmente absorve monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono. Óxidos de nitrogênio NO_x que permanecem na mistura gasosa G-1 são também absorvidos na etapa B1.

10 De acordo com a invenção, preferivelmente de 60 a 80% da corrente gasosa que entra é absorvida.

O processo de acordo com a invenção ainda compreende uma etapa B2 em que uma mistura gasosa G-2 é dessorvida da composição (B) para obter uma mistura de solvente (II'). Na etapa B2, preferência é dada a dessorver monóxido de dinitrogênio e dióxido de carbono da composição (B).
15 A mistura de solvente (II'), de acordo com a invenção, em um pH diferente da composição (B) ou a mistura de solvente (II). É igualmente possível de acordo com a invenção que a mistura de solvente (II'), a composição (B) e a mistura de solvente (II) têm o mesmo pH ou um pH o qual está dentro da
20 mesma faixa.

Quando o pH da mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II) é ajustado, o pH da mistura de solvente (I) e da mistura de solvente (II) pode ser ajustado independentemente um do outro. De acordo com a invenção, é também possível que somente o pH da mistura de solvente (I) ou
25 da mistura de solvente (II) seja ajustado. Entretanto, o pH da mistura de solvente (I) e da mistura de solvente (II) pode, de acordo com a invenção, também ser estabelecido dentro da mesma faixa.

Sem considerar a mistura de solvente (I) usada de acordo com a invenção, a mistura de solvente (II) usada de acordo com a invenção

compreende pelo menos 50% em peso de água, por exemplo, de 50 a 100% em peso de água, preferivelmente de 60 a 99,999% em peso de água, em particular de 70 a 99% em peso de água, mais preferivelmente de 80 a 98% em peso de água, por exemplo, de 90 a 95% em peso de água. Em uma
5 modalidade, a mistura de solvente (II) compreende pelo menos 80% em peso de água, baseado em cada caso na mistura de solvente total (II).

A presente invenção, portanto, se refere também a um processo conforme descrito acima para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, segundo o qual a mistura de solvente
10 (I) ou a mistura de solvente (II) ou a mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II) compreende pelo menos 80% em peso de água, baseado em cada caso na mistura de solvente total (I) ou (II).

De acordo com a invenção, a mistura de solvente pode, assim como água, também compreender outros solventes miscíveis em água polares,
15 por exemplo, glicóis. A mistura de solvente (II) preferivelmente não compreende quaisquer outros solventes polares. Além disso, a mistura de solvente (II) pode, assim como água, também compreender sais dissolvidos, por exemplo, sais de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos, especialmente hidróxidos, hidrogenocarbonatos, carbonatos, nitratos, nitretos,
20 sulfatos, hidrogenofosfatos ou fosfatos.

De acordo com a invenção, o teor de sais na mistura de solvente (I) é menor que 5% em peso, preferivelmente menor que 2,5% em peso, em particular menor que 1,0% em peso, mais preferivelmente menor que 0,5% em peso. O teor de sais na mistura de solvente (I) é, por exemplo,
25 de 0,0001 a 5% em peso, preferivelmente de 0,001 a 2,5% em peso, em particular de 0,01 a 1,0% em peso.

A presente invenção, portanto, se refere também a um processo conforme descrito acima para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, segundo a qual a mistura de solvente

(I) ou a mistura de solvente (II) ou a mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II) compreende menos que 10% em peso de sais, baseado em cada caso na mistura de solvente total (I) ou (II).

De acordo com a invenção, o pH da mistura de solvente (I) está preferivelmente dentro de uma faixa de 3,5 a 8,0, mais preferivelmente dentro da faixa de 5,0 a 7,5 e ainda mais preferivelmente dentro da faixa de 6,0 a 7,0. O pH da mistura de solvente (II) está, de acordo com a invenção, preferivelmente dentro de uma faixa de 2,0 a 8,0, em particular dentro da faixa de 2,5 a 8,0, ainda preferivelmente dentro da faixa de 3,5 a 8,0, mais preferivelmente dentro da faixa de 5,0 a 7,5 e ainda mais preferivelmente dentro da faixa de 6,0 a 7,0.

A presente invenção, portanto, também se refere a um processo conforme descrito acima para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, segundo a qual o pH da mistura de solvente (I) ou o pH da mistura de solvente (II) ou o pH da mistura de solvente (I) e o pH da mistura de solvente (II) está na faixa de 6,0 a 7,0.

De acordo com a invenção, o pH da mistura de solvente (I) ou (II) pode ser ajustado por meio de qualquer método conhecido por aqueles versados na técnica. Em particular, o pH pode ser ajustado adicionando uma base à mistura de solvente (I) ou (II).

Medidas adequadas são, por exemplo, adição de um ácido ou de uma base ou fornecimento de solvente com descarga simultânea de solvente carregado.

A presente invenção, portanto, também se refere a um processo conforme descrito acima para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, segundo a qual o pH da mistura de solvente (I) ou o pH da mistura de solvente (II) ou o pH da mistura de solvente (I) e o pH da mistura de solvente (II) é ajustado adicionando uma base.

Em princípio, a base usada pode ser qualquer composto concebível cujo pH como uma solução a 1% em peso em água seja $> 8,0$. Preferência é dada de acordo com a invenção a usar bases inorgânicas fortes, especialmente hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos ou fosfatos de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos. Preferência particular é dada a usar NaOH, KOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 . Preferência é ainda dada a uso de bases na forma de solução aquosa concentrada.

No contexto da presente invenção, faixas de concentração adequadas são, por exemplo, soluções aquosas de 10 a 60%, preferivelmente soluções aquosas de 20 a 55%, mais preferivelmente soluções aquosas de 25 a 50%, por exemplo, soluções aquosas a 30%, soluções aquosas a 35%, soluções aquosas a 40% ou soluções aquosas a 45%.

Preferência particular é dada de acordo com a invenção ao uso de uma solução de NaOH aquosa como uma base.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a base usada é uma solução de NaOH aquosa de 25 a 50%.

A presente invenção, portanto, também se refere a um processo conforme descrito acima para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, segundo a qual o pH da mistura de solvente (I) ou o pH da mistura de solvente (II) ou o pH da mistura de solvente (I) e o pH da mistura de solvente (II) é ajustado adicionando uma base selecionada do grupo que consiste de hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino terroso, carbonatos de metal alcalino terroso, hidrogenocarbonatos de metal alcalino terroso e fosfatos de metal alcalino terroso.

A mistura gasosa G-2 obtida pelo processo de purificação de acordo com a invenção compreende pelo menos 50% em volume de N_2O , mais preferivelmente pelo menos 60% em volume de N_2O e ainda mais

preferivelmente pelo menos 75% em volume de N₂O. Tipicamente, a mistura gasosa G-2 compreende até 99% em volume de N₂O, em particular até 97% em volume de N₂O, por exemplo, até 96% em volume de N₂O, até 95% em volume de N₂O, até 94% em volume de N₂O, até 93% em volume de N₂O, até 92% em volume de N₂O, até 91% em volume de N₂O, até 90% em volume de N₂O ou até 85% em volume de N₂O.

No contexto da presente invenção, a mistura gasosa G-2 tem, por exemplo, um teor de N₂O de 60 a 95% em volume, preferivelmente de 70 a 90% em volume, em particular de 75 a 85% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 76% em volume, 77% em volume, 78% em volume, 79% em volume, 80% em volume, 81% em volume, 82% em volume, 83% em volume, 84% em volume ou 85% em volume.

A mistura gasosa G-2 tem, por exemplo, um teor de CO₂ de 1 a 20% em volume, preferivelmente de 5 a 15% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, 6% em volume, 7% em volume, 8% em volume, 9% em volume, 10% em volume, 11% em volume, 12% em volume, 13% em volume ou 14% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa G-2 tem, por exemplo, um teor de O₂ de 0,01 a 5,0% em volume, preferivelmente de 0,1 a 2,5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, de 0,2 a 1,0% em volume. Além disso, a mistura gasosa G-2 pode compreender de 0,1 a 10% em volume de N₂, preferivelmente de 0,5 a 5% em volume, e também outros componentes, por exemplo, óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa G-2 compreende menos que 1% em volume de O₂, em particular menos que 0,5% em volume de O₂, menos que 0,5% em volume em volume de NO_x. NO_x pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de 0 a 0,1% em volume, preferivelmente de 0,0001 a 0,01% em volume, mais preferivelmente de 0,0002 a 0,02% em volume. A soma dos componentes da mistura gasosa G-2 adiciona 100% em volume.

Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, ambas a mistura de solvente (I') e a mistura de solvente (II') podem ser recicladas pelo menos parcialmente no processo de acordo com a invenção.

5 É possível de acordo com a invenção que a mistura de solvente (I') e/ou a mistura de solvente (II') sejam recicladas no processo de acordo com a invenção pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (I) ou (II). De acordo com a invenção, a mistura de solvente (I') e/ou a mistura de solvente (II') podem, em particular, se tratadas antes que ela seja reutilizada
10 no processo como a mistura de solvente (I) ou (II). É possível em particular que primeiro o pH da mistura de solvente (I) ou (II) por medidas adequadas.

Em particular, é também possível de acordo com a invenção que somente uma porção da mistura de solvente (I') e/ou (II') seja reutilizada no processo e, por exemplo, seja misturada com água ou outro solvente, de modo então a ser reutilizada no processo como a mistura de solvente (I) e/ou
15 (II).

Quando a mistura de solvente (I') e/ou (II') é reciclada totalmente ou parcialmente de volta no processo, o pH é medido preferivelmente antes, após ou durante a dessorção na etapa A2 e/ou B2,
20 especialmente antes da dessorção. O pH pode ser medido, em particular, continuamente no dessorvedor. Entretanto, é também possível de acordo com a invenção medir o pH da mistura de solvente no dessorvedor.

O contato na etapa A1 ou B1 do processo de acordo com a invenção e assim a absorção pode em princípio ser efetuada por todos
25 processos conhecidos por aqueles versados na técnica. Em particular, a absorção na mistura de solvente pode ser produzida aumentando a pressão do gás reagente ou diminuindo a temperatura da mistura de solvente ou por uma combinação das medições acima.

Na etapa A1 ou B1 do processo de acordo com a invenção, a

mistura gasosa é preferivelmente inicialmente comprimida, por exemplo, para uma pressão de 10 a 35 bar, preferivelmente de 13 a 30 bar, preferivelmente de 14 a 25 bar. Subseqüentemente, a mistura gasosa comprimida é preferivelmente contatada a essa pressão com a mistura de solvente (I) na etapa A1 ou na mistura de solvente (II) na etapa B1.

A presente invenção, portanto, também se refere a um processo conforme descrito para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, segundo a qual a pressão no contato em A1 ou B1 ou A1 e B1 está na faixa de 10 a 35 mbar.

De acordo com a invenção, o contato na etapa A1 e B1 é efetuado em dispositivos (absorvedores) em que uma interface de fase gás-líquido é gerada, por meio de que calor e transferência de massa entre as fases são inibidas, e em que, se requerido, são equipadas com dispositivos internos ou externos para fornecimento de calor e/ou remoção do calor.

As fases podem ser conduzidas no absorvedor em contracorrente ou uma combinação das mesmas.

De acordo com a invenção, o contato ou a absorção pode ser realizado em um ou mais estágios, preferivelmente em um estágio. No contato, o absorvedor usado é preferivelmente um dispositivo com uma pluralidade de placas teóricas, em particular de 2 a 8 placas teóricas, mais preferivelmente de 3 a 6.

Modalidades possíveis do absorvedor são colunas tendo placas, por exemplo, placas com furos ou placas com capas em forma de bolha, colunas tendo partes internas estruturadas, por exemplo, recheios estruturados, colunas tendo partes internas não estruturadas, por exemplo, recheios aleatórios, ou aparelho em que a fase líquida está presente na forma dispersa, por exemplo, pulverizando em bocais, ou uma combinação dos mesmos.

A dessorção da mistura gasosa G-1 ou G-2 da composição (A)

ou composição (B) na etapa A2 ou B2 do processo de acordo com a invenção pode ser produzida pela redução na pressão via a mistura de solvente, aumento na temperatura da mistura de solvente ou pela extração com vapor de solvente ou uma combinação dos mesmos.

5 As demandas por dispositivos (dessorvedores) para a dessorção da mistura gasosa G-1 ou G2 da composição (A) ou composição (B), e a condução das fases, são análogas àquelas do absorvedor, isto é, unidades adequadas são aquelas em que uma interface de fase gás-líquido é gerada, através da qual calor e transferência de massa entre as fases são
10 inibidos, e em que são equipados se requeridos com equipamento interno ou externo para fornecimento de calor e/ou remoção de calor.

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

15 Modalidades possíveis do dessorvedor são recipientes simples (de vaporização) e colunas.

20 Uma modalidade preferida da presente invenção em que o contato com a mistura de solvente e a dessorção são combinadas em um aparelho é, por exemplo, a coluna com parede divisora. Nessa coluna, o contato e a absorção associada, e a dessorção são operadas em contra-corrente em vários estágios pela mudança de temperatura, combinada com uma extração com solvente em vapor. Nesse contexto, uma combinação de aparelho de contato de dessorção pode ser efetuada ambos em A1 e A2, e em B1 e B2, especialmente em uma coluna com parede divisora.

25 Em uma modalidade preferida, a presente invenção, portanto, se refere a um processo como descrito acima, segundo as quais as etapas A1 e A2, ou etapas B1 e B2, ou etapas A1 e A2 e etapas B1 e B2 são realizadas em uma coluna com parede divisora.

Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, na etapa A1, a mistura gasosa G-0 que compreende N₂O é inicialmente contatada

com a mistura de solvente (I) sob pressão elevada p_{abso} em uma coluna de absorção operada em contra-corrente e tendo recheio aleatório, em que permite uma absorção ocorrer para se obter uma composição (A). Na etapa A2 dessa modalidade, a composição (A) é transferida em um recipiente em que a composição (A) é descomprimida para uma pressão menor $p_{\text{deso}} < p_{\text{abso}}$. O processo é preferivelmente operado virtualmente isotermicamente com um diferencial de temperatura entre a temperatura de absorção e dessorção de não mais que 20K, preferivelmente não mais que 15K, em particular não mais que 10K. A pressão de absorção é de 1 a 100 bar, preferivelmente de 5 a 65 bar, em particular de 10 a 40 bar, preferivelmente de 10 a 35 bar, mais preferivelmente de 13 a 30 bar, ainda preferivelmente de 14 a 25 bar, e a pressão de dessorção de 0,1 a 2 bar absoluto, preferivelmente de 0,5 a 1,5 bar absoluto, mais preferivelmente de 1,0 a 1,2 bar absoluto.

Preferência é igualmente dada, na etapa B1, a primeiro contatar a mistura gasosa G-1 com uma mistura de solvente (II) com pressão elevada p_{abso} em uma coluna de absorção operada em contra-corrente e tendo recheio aleatório para obter a composição (B). Na etapa B2 é descomprimida em uma pressão menor $P_{\text{deso}} < P_{\text{abso}}$. O processo é preferivelmente igualmente operado virtualmente isotermicamente com um diferencial de temperatura entre temperatura de absorção e dessorção de não mais que 20K, preferivelmente não mais que 15K, em particular não mais que 10K. A pressão de absorção é de 1 a 100 bar, preferivelmente de 5 a 65 bar, em particular de 10 a 40 bar, preferivelmente de 10 a 35 bar, mais preferivelmente de 13 a 30 bar, ainda preferivelmente de cerca de 14 a 25 bar, e a pressão de dessorção de 0,1 a 2 bar absoluto, preferivelmente de 0,5 a 1,5 bar absoluto, mais preferivelmente de 1,0 a 1,2 bar absoluto.

Nessa modalidade, a mistura gasosa G-0 no contato em A1 preferivelmente tem um teor de N_2O de 4 a 25% em volume, preferivelmente de 6 a 20% em volume, em particular de 8 a 18% em volume, mais

preferivelmente, por exemplo, 9% em volume, 10% em volume, 11% em volume, 12% em volume, 13% em volume, 14% em volume, 15% em volume, 16% em volume ou 17% em volume.

A mistura gasosa G-0 tem, por exemplo, um teor de CO₂ de 0,1 a 7,5% em volume, preferivelmente de 0,5 a 5% em volume, mais preferivelmente de 1 a 2,5% em volume. Ao mesmo tempo, a mistura gasosa G-0 tem, por exemplo, um teor de O₂ de 1 a 10% em volume, preferivelmente de 2 a 7,5% em volume, mais preferivelmente, por exemplo, de 3,0 a 6% em volume. Além disso, a mistura gasosa G-0 pode compreender de 50 a 95% em volume de N₂, preferivelmente de 60 a 90% em volume, mais preferivelmente de 70 a 85% em volume, e também outros componentes, por exemplo, óxidos de nitrogênio ou resíduos de solvente. NO_x pode estar presente, por exemplo, em uma quantidade de 0 a 0,2% em volume, preferivelmente de 0,0001 a 0,15% em volume, mais preferivelmente de 0,0005 a 0,1% em volume. A soma dos componentes da mistura gasosa G-0 adiciona 100% em volume.

De acordo com a invenção, é possível conforme descrito acima que a mistura de solvente (I') seja reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (I), ou que a mistura de solvente (II') seja reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (II). A mistura de solvente (I') ou (II') pode ser reutilizada completamente ou parcialmente, preferivelmente parcialmente, como a mistura de solvente (I) ou (II).

De acordo com a invenção, é especialmente preferido que uma porção da mistura de solvente (I') ou (II') seja descarregada do processo. De acordo com a invenção, é possível, por exemplo, descarregar de 0,01 a 5% da mistura de solvente total, preferivelmente de 0,05 a 2,5%, em particular de 0,1 a 1,0%, por exemplo, 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 0,8% ou 0,9%.

De acordo com a invenção, é preferível que a mistura de solvente (I') ou (II') seja reciclada parcialmente, que no caso outros

compostos, especialmente água, pode ser adicionada à mistura de solvente em cada caso. Nesse caso, outros compostos são adicionados em uma quantidade correspondente à quantidade da mistura de solvente (I') ou (II') a qual não é reciclada no processo. O pH é então, de acordo com a invenção, ajustado para
5 uma faixa adequada para a mistura de solvente (I) ou (II). De acordo com a invenção, é possível que o pH seja medido continuamente.

De acordo com a invenção, é também possível reutilizar a mistura de solvente (I') ou (II') completamente como a mistura de solvente (I) ou (II), desde que seja assegurado que o pH da mistura de solvente (I) ou (II)
10 seja estabelecido dentro da faixa inventiva. Nesse caso, é especialmente possível de acordo com a invenção que medidas adequadas removam compostos individuais da mistura de solvente (I') ou (II'), por exemplo, sais ou solvente, antes que a mistura particular seja reciclada no processo como a mistura de solvente (I) ou (II).

15 A presente invenção, portanto, também se refere a um processo conforme descrito acima para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, segundo a qual a mistura de solvente (I') é reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (I), ou segundo a qual a mistura de solvente (II') é reciclada no
20 processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (II), ou segundo a qual a mistura de solvente (I') é reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II') é reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (II).

25 Nessa versão do processo, o processo de acordo com a invenção é preferivelmente praticado como um processo contínuo.

Em uma versão contínua particularmente preferida do processo, uma porção da mistura de solvente (I') ou (II') é descarregada e substituída por água desmineralizada. A quantidade da mistura de solvente em

que é para ser descarregada e a quantidade de solvente fresco, especialmente de água, em que é para ser adicionada são tais que, primeiramente, a quantidade de mistura de solvente (I) ou (II) no sistema permanece aproximadamente constante e, em segundo, a quantidade de sais dissolvidos na mistura de solvente (I) ou a mistura de solvente (II) preferivelmente não aumenta mais que 10% em peso e mais preferivelmente não mais que 7% em peso, baseado em cada caso na mistura de solvente (I) ou (II) total. Em adição as etapas A1, A2, B1 e B2, o processo de acordo com a invenção pode também compreender outras etapas. Por exemplo, o processo pode também compreender um outro tratamento da mistura gasosa G-1 entre etapas A2 e B1. Tais tratamentos compreendem, por exemplo, uma mudança na temperatura ou uma mudança na pressão ou uma mudança na temperatura e na pressão.

Por exemplo, a composição da mistura gasosa pode mudar, por exemplo, pela condensação de um dos componentes. Esses componentes podem, por exemplo, ser água ou outro composto presente na mistura de solvente, preferivelmente um solvente em que é usado na mistura de solvente (I) para o contato na etapa A1 no processo de acordo com a invenção.

De acordo com a invenção, é possível que outros componentes sejam removidos da mistura gasosa G-1 ou G2. Por exemplo, é possível que traços de água os quais podem estar presentes na mistura gasosa G-2 após a dessorção na etapa B2 possam ser removidos da mistura gasosa G-2 pela compressão e subsequente resfriamento.

Nesse caso, a mistura gasosa G-2 é vantajosamente comprimida para uma pressão de 1 a 35 bar, preferivelmente de 2 a 30 bar, ainda preferivelmente de 3 a 27 bar. Resfriamento é preferivelmente efetuado subsequente, preferivelmente de 1 a 25°C, mais preferivelmente de 3 a 20°C, em particular de 4 a 15°C, ainda preferivelmente de 8 a 12°C.

É igualmente possível no contexto da presente invenção, após

etapas A1, A2, B1 e B2, por exemplo, realizar uma condensação parcial de monóxido de dinitrogênio ou uma retificação, especialmente para remover pequenas bolhas de gás que permanecem a mistura gasosa G-2, por exemplo, oxigênio e nitrogênio.

5 De acordo com a invenção, a mistura gasosa G-2 a qual compreende monóxido de dinitrogênio e tem sido purificada pelo processo de acordo com a invenção pode ser usada em uma outra reação. Para esse fim, a mistura gasosa pode ser usada na forma gasosa. Entretanto, é também possível primeiro tratar a mistura gasosa resultante tal que a mistura gasosa
10 está presente em uma forma líquida ou supercrítica e é então usada em uma outra reação. A mistura gasosa pode ser liquefeita pela seleção adequada da pressão ou da temperatura.

A presente invenção assim também se refere a um processo, segundo o qual a mistura gasosa resultante G-2 é liquefeita.

15 Para esse fim, a mistura gasosa G-2 é primeiro preferivelmente comprimida e então resfriada. Nesse caso, a mistura gasosa G-2 é comprimida vantajosamente para uma pressão de 1 a 35 bar, preferivelmente de 2 a 30 bar, mais preferivelmente de 3 a 27 bar. Resfriamento é preferivelmente efetuado subseqüentemente, preferivelmente de 10 a -70°C , mais preferivelmente de 8
20 a -30°C , em particular de 5 a -25°C .

Uma vantagem do processo de acordo com a invenção é que CO_2 , em adição à boa ação inertizante em comparação a outros gases inertes, tem uma curva de ebulição muito similar àquela de N_2O e parâmetros críticos similares. Como conseqüência, a mistura gasosa G-2 a qual compreende N_2O
25 e, se apropriado, CO_2 , e é obtida no processo de acordo com a invenção pode ser condensada em uma temperatura mais alta que uma mistura comparável de N_2O e outro gás inerte. Como conseqüência das curvas de ebulição muito similares, a mistura de gás condensado tem quase a mesma relação de N_2O para CO_2 como a mistura gasosa, de modo que o agente inertizante é retido na

fase líquida.

Além disso, tem uma boa estabilidade em compostos orgânicos, de modo que uma pressão relativamente baixa é suficiente para evitar a formação de uma fase gasosa no reator no caso de uma reação na fase líquida.

A mistura gasosa G-2 a qual compreende monóxido de dinitrogênio e tem sido obtida por um processo de acordo com a invenção pode em princípio ser usada para todas aplicações em que correntes de monóxido de dinitrogênio puro ou correntes de monóxido de dinitrogênio misturadas com gás inerte são tipicamente usadas. Em particular, as misturas gasosas são adequadas, por exemplo, para a oxidação de metanol em formaldeído, como descrito, por exemplo, em EP-A 0.624.565 ou DE-A 196.05.211. A presente invenção, portanto, se refere ao uso das misturas gasosas as quais compreendem monóxido de dinitrogênio e são obteníveis por um processo de acordo com a invenção como um agente oxidante para metanol.

O processo de acordo com a invenção fornece misturas gasosas G-2 que compreendem monóxido de dinitrogênio as quais compreendem uma proporção particularmente baixa de componentes secundários problemáticos. Isso é vantajoso especialmente para uso da mistura gasosa que compreende monóxido de dinitrogênio como o agente oxidante, já que, como consequência da baixa proporção de componentes secundários problemáticos, dificilmente quaisquer reações secundárias ocorrem e assim produtos particularmente puros podem ser obtidos em uma oxidação. Após a purificação inventiva, a mistura gasosa G-2 preferivelmente também compreende dióxido de carbono em quantidades adequadas em adição ao monóxido de dinitrogênio.

A mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção compreende preferivelmente de 50 a 99,0% em volume de monóxido de

dinitrogênio, de 1 a 20% em volume de dióxido de carbono e de 0 a 25% em volume de outros gases. As percentagens em volume relatadas são cada baseada na mistura gasosa G-2 total. A soma dos componentes individuais da mistura gasosa G-2 adiciona 100% em volume.

5 A mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção também compreende de 1 a 20% em volume de dióxido de carbono. A mistura gasosa G-2 preferivelmente compreende de 5 a 15% em volume de dióxido de carbono, em particular de 6 a 14% em volume de dióxido de carbono.

10 A mistura gasosa G-2 preferivelmente compreende 0 a 25% em volume de outros gases. A mistura gasosa G-2 purificada de acordo com a invenção pode compreender um ou mais outros gases, a quantidade especificada sendo baseada na soma dos gases presentes. A mistura gasosa G-2 pode compreender, por exemplo, oxigênio, nitrogênio e água.

15 Tem sido revelado que, na presença de CO_2 como um gás inerte em misturas gasosas que compreendem N_2O , quantidades distintamente menores do gás inerte, isto é, dióxido de carbono, em comparação a outros gases inertes são requeridas de modo a assegurar uma operação segura, por exemplo, de modo a suprimir autodecomposição de monóxido de
20 dinitrogênio.

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

25 Em particular, a presente invenção também se refere ao uso de uma mistura gasosa que compreende de 50 a 99,0% em volume de monóxido de dinitrogênio, de 1 a 20% em volume de dióxido de carbono e de 0 a 25% em volume de outros gases como um agente oxidante, especialmente como um agente oxidante para olefinas.

Tais misturas gasosas são obteníveis, por exemplo, pelo processo de purificação de acordo com a invenção.

Em princípio, as misturas gasosas as quais compreendem monóxido de dinitrogênio e são obteníveis de acordo com a invenção são adequadas para a oxidação de olefinas. Olefinas adequadas são, por exemplo, olefinas de cadeia aberta ou cíclicas tendo uma ou mais ligações duplas. Preferência é ainda dada a olefinas cíclicas tendo uma ou mais ligações duplas, por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-hepteno, ciclo-octeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno, 1,5-ciclododecadieno ou 1,5,9-ciclodecatrieno.

Em uma modalidade preferida, a presente invenção, portanto, também se refere a um uso conforme descrito acima como um agente oxidante para olefinas, segundo a qual a olefina é selecionada do grupo que consiste de ciclopenteno, ciclododeceno e 1,5,9-ciclododecatireno.

Essa corrente gasosa G-2 contendo N_2O purificada e enriquecida é adequada muito particularmente para a oxidação de olefinas em cetonas. Para esse propósito, é possível com preferência ou para absorver a mistura gasosa G-2 diretamente na olefina a ser oxidada ou outro solvente, ou a mistura gasosa G-2 pode primeiro ser liquefeita antes que ela seja reagida com a olefina.

Especialmente no caso de uso de uma mistura gasosa G-2 liquefeita, é vantajoso quando a proporção de gases inertes na mistura gasosa G-2 está em um mínimo, já que o volume do reator é de outra forma aumentado desnecessariamente.

Para o uso inventivo como um agente oxidante, especialmente para olefinas, a oxidação pode geralmente ser efetuada de acordo com todas as versões do processo em que a oxidação, especialmente da olefina, ocorre. Em particular, ambas versões do processo contínuo e modos de reação, e reação em batelada são possíveis. De acordo com a invenção, as condições de

reação para a oxidação são selecionadas tal que uma reação ocorre. Pressão e temperatura podem ser selecionadas apropriadamente.

A pressão está preferivelmente na faixa de até 350 bar, por exemplo, de 1 a 320 bar, preferivelmente de 2 a 300 bar, em particular de 3 a 280 bar. A temperatura está preferivelmente na faixa de 220 a 320°C, por exemplo, de 230 a 300°C, em particular de 240 a 290°C.

A oxidação pode ser realizada na presença de um solvente adequado. Entretanto, é igualmente possível de acordo com a invenção realizar a oxidação sem a adição de um solvente.

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

De acordo com a invenção, a oxidação nesse caso é preferivelmente conduzida por uma seleção adequada da pressão e da temperatura tal que nenhuma fase gasosa ocorre na zona de reação.

A pressão está preferivelmente na faixa de até 350 bar, por exemplo, de 1 a 320 bar, preferivelmente de 2 a 300 bar, em particular de 3 a 280 bar. A temperatura está preferivelmente em uma faixa de 220 a 320°C, por exemplo, de 230 a 300°C, em particular de 240 a 290°C.

A presente invenção, portanto, também se refere a um processo para preparar uma cetona, pelo menos compreendendo as seguintes etapas:

A1 contatar a mistura gasosa G-0 com uma mistura de solvente (I) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente (I) total, o pH da mistura de solvente (I) estando na faixa de 3,5 a 8,0, para obter uma composição (A);

A2 dessorção de uma mistura gasosa G-1 da composição (A) para se obter uma mistura de solvente (I');

B1 contatar a mistura gasosa G-1 com uma mistura de solvente (II) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente (II) total, o pH da mistura de solvente (II) estando na faixa de 2,0 a 8,0, para se obter uma composição (B);

5 B2 dessorção da mistura gasosa G-2 da composição (B) para se obter uma mistura de solvente (II');

C contatar a mistura gasosa G-2 com pelo menos uma olefina; o pH sendo baseado em cada caso em uma medição com um eletrodo de vidro.

10 Para as modalidades preferidas das etapas A1, A2 e B1 e B2, as observações acima se aplicam.

É igualmente possível no contexto da presente invenção que o processo compreenda uma pluralidade de etapas A1 e A2 ou uma pluralidade de etapas B1 e B2.

15 A reação na etapa C pode geralmente ser efetuada de acordo com quaisquer versões do processo em que a olefina e a mistura gasosa G-2 que compreende monóxido de dinitrogênio reagem uma com a outra. Em particular, ambas as versões do processo contínuo e modos de reação, e reação em batelada são possíveis. De acordo com a invenção, as condições de
20 reação para etapa C são selecionadas em tal uma forma que a reação de pelo menos uma olefina com a mistura gasosa purificada de acordo com a invenção ocorre. Pressão e temperatura podem ser selecionadas apropriadamente.

A reação pode ser realizada na presença de um solvente
25 adequado. Entretanto, é igualmente possível de acordo com a invenção realizar a reação na etapa C sem a adição de um solvente.

Entretanto, é também possível de acordo com a invenção que o processo para preparar uma cetona compreenda outras etapas. Por exemplo, a mistura gasosa G-2 pode ser tratada, por exemplo, antes da etapa C e após

etapas A1, A2, B1 e B2. Um tratamento possível é, por exemplo, uma mudança na pressão e/ou temperatura da mistura gasosa. Um outro tratamento possível é, por exemplo, absorção da mistura gasosa G-2 em um solvente, de modo que a mistura gasosa absorvida G-2 pode ser usada na etapa C. O
5 solvente pode ser qualquer solvente adequado. O solvente é preferivelmente a olefina a qual é para ser oxidada na etapa C.

Entretanto, é também possível no contexto da presente invenção que a mistura gasosa G-2 que compreende monóxido de dinitrogênio seja liquefeita pela seleção adequada da pressão e/ou a
10 temperatura, ou seja, levada a um estado supercrítico antes da etapa C e após etapas A1, A2, B1 e B2. A mistura gasosa liquefeita que compreende monóxido de dinitrogênio pode então ser contatada diretamente com a olefina na etapa C.

A presente invenção, portanto, também se refere em uma outra
15 modalidade a um processo para preparar uma cetona conforme descrito acima, segundo a qual a mistura gasosa usada na etapa C foi liquefeita.

Em princípio, é possível na etapa C do processo de acordo com a invenção usar todas olefinas adequadas, por exemplo, olefinas tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em particular olefinas tendo de 5 a 12 átomos de
20 carbono. Olefinas adequadas são, por exemplo, olefinas de cadeia aberta ou cíclicas tendo uma ou mais ligações duplas. Preferência é ainda dada a olefinas cíclicas tendo uma ou mais ligações duplas, por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-hepteno, ciclo-octeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno, 1,5-
25 ciclododecadieno ou 1,5,9-ciclododecatrieno.

Preferência particular é dada a usar como a olefina, ciclopenteno, ciclododeceno ou 1,5,9-ciclododecatrieno. Em uma modalidade preferida, a presente invenção, portanto, se refere a um processo para preparar uma cetona conforme descrito acima, segundo a qual a olefina é selecionada

do grupo que consiste de ciclopenteno, ciclododeceno e 1,5,9-ciclododecatrieno.

A invenção irá ser ilustrada daqui em diante com referência aos exemplos.

5 EXEMPLOS

Nos exemplos em que se seguem, as composições das misturas gasosas sempre estabelecem menos água (composição gasosa seca), a menos que estabelecido de outra forma. As misturas são saturadas com água em uma temperatura e pressão especificadas a menos que estabelecidas de outra
10 forma.

As composições das misturas gasosas são especificadas em % em volume, a menos que outras unidades sejam estabelecidas explicitamente.

Valores de pH foram medidos com um eletrodo de vidro com temperatura corrigida comercial o qual tinha sido calibrado anteriormente
15 contra padrões de pH conhecidos.

Daqui em diante, NO_x é entendido para significar a soma de NO₂ e NO. O método químico a úmido a seguir foi utilizado para a determinação: a 0°C e 1023 mbar absoluto, um cilindro de vidro com amostra de gás de capacidade de 250 ml, após amostragem, foi carregado com solução
20 de H₂O₂ aquosa a 30% e ácido clorídrico aquosa a 10% e sacudido. Esse NO oxidado e NO₂ a NO₃⁻. Os conteúdos do cilindro com gás foram subseqüentemente lavados com água e nitrato foi determinado pela cromatografia iônica.

O fator de enriquecimento relativo gama é definido como
25 $[N_2O]/[O_2]$ no gás como produto em relação á $[N_2O]/[O_2]$ na corrente gasosa fornecida. Esse fator é uma medida da qualidade da separação entre N₂O e O₂ (enriquecimento de N₂O e exaustão de O₂). Quanto maior o valor de gama, mais eficaz a separação. Conseqüentemente, fatores gama podem também ser definidos para outros componentes.

EXEMPLO 1

A alimentação usada para os experimentos foi o gás de saída de uma coluna de absorção por pressão para síntese de ácido nítrico, o qual por sua vez utilizou, como alimentação, uma mistura que compreende o gás de saída de uma planta de ácido adípico a qual tinha sido suplementada com NO.

A mistura gasosa foi fornecida em temperatura ambiente (máximo de 40°C) e pressão de entrada de 7 bar, e foi saturada com água. Essa mistura foi primeiro resfriada a 5°C e a água condensada (ácido nítrico) foi removida. O gás seco foi então comprimido para 25 bar e resfriado para 35°C. Essa corrente gasosa usada na absorção tinha a seguinte composição: 11,9% em volume de N₂O, 81,5% em volume de N₂, 4,3% em volume de O₂, 1,6% em volume de CO₂, 0,6% em volume de Ar, 0,07% em volume de CO, 300 ppmv de NO_x.

Essa mistura foi então contatada com água em uma coluna a qual foi carregada com um recheio estruturado (Kuhni Rombopak 9M) e tinha um diâmetro de 77,9 mm e uma altura de 1800 mm, e a água tinha um pH de 8,0 no início do experimento em que cai rapidamente para 0,3. A coluna foi operada em uma temperatura de 35°C em contracorrente. A mistura foi alimentada do fundo sob controle quantitativo (2kg/h) e removida pelo topo sob controle de pressão. A mistura gasosa removida do topo foi exaurida em N₂O e foi descartada. A composição da mistura gasosa descartada, na obtenção do estado em equilíbrio, era como se segue: 6,8% em volume de N₂O, 87,2% em volume de N₂, 4,4% em volume de O₂, 0,8% em volume de CO₂, 0,7% em volume de Ar, 0,02% em volume de CO, 6 ppmv de NO_x.

Água foi adicionada do topo como um absorvente sob controle quantitativo (200 kg/h). A água carregada foi removida do fundo sob controle de nível e descomprimida em uma torre de dessorção. A torre de dessorção tinha um diâmetro de 150 mm e uma altura de 300 mm. A torre de dessorção

foi operada a 35°C e 1 bar.

O gás dessorvido foi enriquecido em N₂O e tinha, na obtenção do estado em equilíbrio, a seguinte composição: 54,9% em volume de N₂O, 33,1% em volume de N₂, 3,1% em volume de O₂, 8,3% em volume de CO₂, 0,5% em volume de Ar, 0,03% em volume de CO, 110 ppmv de NO_x.

O absorvente carregado foi reciclado totalmente. Somente água desmineralizada fresca suficiente a qual tinha sido dopada com < 4 ppm de amônia e tinha um pH entre 9,2 e 9,8 foi alimentada conforme foi necessário para manter a quantidade de água no sistema constante (aproximadamente 2 kg de água).

Com o tempo do experimento aumentando, o pH da água usada como o absorvente caiu ainda mais e, após 0,5 a 1 h, alcançou um valor em estado de equilíbrio de 0,3.

O absorvente resultante era corrosivo e manuseável somente com um aparelho resistente à corrosão. O fator de enriquecimento relativo gama era 6,4.

EXEMPLO 2

Exemplo 2 foi realizado como especificado acima, com a diferença que 5 kg/h do absorvente foram descarregados após a dessorção e foram substituídos pela água desmineralizada fresca a qual tinha sido dopada com < 4 ppm de amônia e tinha um pH entre 9,2 e 9,8. Essa medida manteve o pH do absorvente estável em 2,7 no estado em equilíbrio.

A corrente gasosa usada na absorção tinha a seguinte composição: 11,5% em volume de N₂O, 82,5% em volume de N₂, 3,6% em volume de O₂, 1,6% em volume de CO₂, 0,7% em volume de Ar, 0,08% em volume de CO, 225 ppmv de NO_x.

A corrente gasosa obtida após a dessorção tinha a seguinte composição: 61,3% em volume de N₂O, 26,9% em volume de N₂, 1,9% em volume de O₂, 9,4% em volume de CO₂, 0,4% em volume de Ar, 0,04% em

volume de CO, 69 ppmv de NOx.

O fator de enriquecimento gama era 9,9; o consumo de absorvente era 19 kg de água/kg de N₂O.

EXEMPLO 3

5 Exemplo 3 foi realizado analogamente ao exemplo 1. Em contraste ao exemplo 1, uma solução de NaOH aquosa a 10% foi medida no absorvente a-jusante da torre de dessorção de modo a manter o pH constante a 6,0. Um subcorrente fixada de absorvente de 2 kg/h foi descarregada. De modo a manter a quantidade de absorvente no sistema constante, água
10 desmineralizada fresca a qual tinha sido dopada com < 4 ppm de amônia e tinha um pH entre 9,2 e 9,8 foi adicionada se requerida.

A corrente gasosa usada na absorção tinha a seguinte composição: 13,2% em volume de N₂O, 80,5% em volume de N₂, 3,7% em volume de O₂, 1,7% em volume de CO₂, 0,8% em volume de Ar, 0,08% em
15 volume de CO, 172 ppmv de NOx.

A corrente gasosa obtida após a dessorção tinha a seguinte composição: 62,3% em volume de N₂O, 26,0% em volume de N₂, 2,1% em volume de O₂, 8,9% em volume de CO₂, 0,6% em volume de Ar, 0,04% em volume de CO, 4 ppmv de NOx.

20 O fator de enriquecimento relativo gama era 8,2. O consumo de absorvente era 7,4 kg/kg de N₂O, e 0,5 g/h de NaOH foi requerido para manter o pH constante no estado em equilíbrio. A concentração em estado em equilíbrio de sais dissolvidos no absorvente era somente 0,1% em peso.

EXEMPLO 4

25 Exemplo 4 foi realizado analogamente ao exemplo 3, mas o pH foi mantido constante a 9,0. Uma subcorrente fixada de absorvente de 2 kg/h foi igualmente descarregada. De modo a manter a quantidade de absorvente no sistema constante, água desmineralizada fresca a qual tinha sido dopada com < 4 ppm de amônia e tinha um pH entre 9,2 e 9,8 foi

adicionada se requerido.

A corrente gasosa usada na absorção tinha a seguinte composição: 14,5% em volume de N_2O , 78,8% em volume de N_2 , 3,7% em volume de O_2 , 2,0% em volume de CO_2 , 0,9% em volume de Ar, 0,08% em volume de CO, 185 ppmv de NO_x .

A corrente gasosa obtida após a dessorção tinha a seguinte composição: 69,3% em volume de N_2O , 24,3% em volume de N_2 , 2,0% em volume de O_2 , 3,8% em volume de CO_2 , 0,5% em volume de Ar, 0,04% em volume de CO, 4 ppmv de NO_x .

O fator de enriquecimento relativo gama era 9,0. O consumo de absorvente era 7,7 kg/kg de N_2O .

O requerimento de NaOH para manter o pH constante era 42 g/h de NaOH. A concentração no estado em equilíbrio de sais dissolvidos no absorvente era, a 6% em peso, significativamente maior que no exemplo 3. CO_2 foi mais altamente exaurido em comparação com exemplo 3.

EXEMPLO 5

O exemplo 5 foi realizado analogamente ao exemplo 3. Em adição, entretanto, o gás obtido após o primeiro estágio foi concentrado ainda em um segundo estágio de concentração em que, em sua função fundamental, foi construído analogamente ao primeiro estágio de concentração. Entretanto, o segundo estágio de concentração não foi equipado com alimentação de NaOH e controle de pH.

A corrente gasosa usada na primeira absorção tinha a seguinte composição: 13,7% em volume de N_2O , 78,4% em volume de N_2 , 5,6% em volume de O_2 , 1,7% em volume de CO_2 , 0,8% em volume de Ar, 0,08% em volume de CO, 380 ppmv de NO_x .

O primeiro estágio de concentração foi operado analogamente ao exemplo 3. A-jusante do primeiro estágio de dessorção, uma corrente gasosa com a seguinte composição foi obtida: 59,5% em volume de N_2O ,

24,1% em volume de N₂, 3,0% em volume de O₂, 7,5% em volume de CO₂, 0,5% em volume de Ar, 0,04% em volume de CO, 5 ppmv de NO_x.

A corrente gasosa foi comprimida para 25 bar, resfriada para 35°C e alimentada no absorvedor do segundo estágio de concentração a-
5 jusante. O absorvedor do segundo estágio foi, igual aquele do primeiro estágio também, projetado como uma coluna com diâmetro de 50 mm e foi equipado com um recheio estruturado (Kuhni Rombopak 9M) com altura de 1200mm. No absorvedor, o gás foi contatado com água (aproximadamente 164 g(H₂O)/g(N₂O alimentado). A coluna foi operada em contracorrente em
10 uma temperatura de 35°C e uma pressão de 25 bar. A mistura gasosa removida no topo do segundo absorvedor foi descartada.

O pH da água no segundo estágio de absorção era $7,0 \pm 0,5$ durante o experimento.

A água carregada foi descomprimida para uma pressão de
15 cerca de 1,10 bar em um segundo dessorvedor. Isso permitiu uma corrente gasosa do produto com a seguinte composição: 81,7% em volume de N₂O, 1,7% em volume de N₂, 0,45% em volume de O₂, 10,7% em volume de CO₂, 0,1% em volume de Ar, 0,005% em volume de CO.

O absorvente carregado foi reciclado totalmente. Somente
20 água desmineralizada fresca suficiente a qual tinha sido dopada com < 4 ppm de amônia e tinha um pH entre 9,2 e 9,8 foi alimentada conforme foi necessário para manter a quantidade de água no sistema constante (aproximadamente 20 g/h).

Baseado na quantidade de N₂O alimentado no primeiro estágio
25 de concentração, um rendimento de N₂O de 65% foi obtido com esse arranjo experimental.

REIVINDICAÇÕES

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

5 A1 contato da mistura gasosa G-0 com uma mistura solvente (I) pelo menos compreendendo 50% em peso de água com base na mistura de solvente total (I), o pH da mistura de solvente (I) estando na faixa de 3,5 a 8,0 para se obter uma composição (A);

10 A2 dessorção de uma mistura gasosa G-1 da composição (A) para se obter uma mistura de solvente (I');

B1 contato da mistura gasosa G-1 com uma mistura de solvente (II) pelo menos compreendendo 50% em peso de água baseado na mistura de solvente total (II), o pH da mistura de solvente (II) estando na faixa de 2,0 a 8,0, para se obter uma composição (B);

15 B2 dessorção de uma mistura gasosa G-2 da composição (B) para se obter uma mistura de solvente (II'); o pH sendo baseado em cada caso em uma medição com um eletrodo de vidro.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura gasosa G-0 é o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de ácido nítrico operada com o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodicarboxílico e/ou de uma planta de hidroxilamina.

25 3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a mistura de solvente (I) ou a mistura de solvente (II) ou a mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II) compreende pelo menos 80% de água, com base em cada caso na mistura de solvente total (I) ou (II).

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 3, caracterizado pelo fato de que a mistura de solvente (I) ou a mistura de solvente (II) ou a mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II) compreende pelo menos 10% de sais, com base em cada caso na mistura de solvente total (I) ou (II).

5 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o pH da mistura de solvente (I) ou o pH da mistura de solvente (II) ou o pH da a mistura de solvente (I) e o pH da a mistura de solvente (II) está na faixa de 6,0 a 7,0.

10 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a mistura de solvente (I') é reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (I), ou em que a mistura de solvente (II') é reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (II), ou em que a mistura de solvente (I') é reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (I) e a mistura de solvente (II') é reciclada no processo pelo menos parcialmente como a mistura de solvente (II).

20 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o pH da mistura de solvente (I) ou o pH da mistura de solvente (II) ou o pH da a mistura de solvente (I) e o pH da a mistura de solvente (II) é ajustado adicionando uma base selecionada do grupo que consiste de hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino terroso, carbonatos de metal alcalino terroso, hidrogenocarbonatos de metal alcalino terroso e fosfatos de metal alcalino terroso.

25 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a pressão no contato em A1 ou B1 ou A1 e B1 fica na faixa de 10 a 35 bar.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 8, caracterizado pelo fato de que as etapas A1 e A2 ou etapas B1 e B2 ou etapas A1 e A2 e etapas B1 e B2 são realizadas em uma coluna com parede divisória.

5 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a mistura gasosa G-2 é liquefeita.

RESUMO

“PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA”

A presente invenção se refere a um processo para purificar uma mistura gasosa G-0 que compreende monóxido de dinitrogênio, pelo menos compreendendo o contato da mistura gasosa G-0 com uma mistura de solvente (I) pelo menos compreendendo 50% em peso de água com base na mistura de solvente (I) total, o pH da mistura de solvente (I) estando na faixa de 3,5 a 8,0, a dessorção de uma mistura gasosa G-1 de uma composição (A), o contato da mistura gasosa G-1 com uma mistura de solvente (II) pelo menos compreendendo 50% em peso de água com base na mistura de solvente (II) total, o pH da mistura de solvente (II) estando na faixa de 2,0 a 8,0, e a dessorção de uma mistura gasosa G-2 de uma composição (B), o pH sendo com base em cada caso em uma medição com um eletrodo de vidro, e ao uso de misturas gasosas que podem ser obtidas por um processo de acordo com a invenção como agentes oxidantes para olefinas.