



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101351402 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200680050247.8

(22) 申请日 2006.11.21

(30) 优先权数据

102005055588.8 2005.11.22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.07.01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/068714 2006.11.21

(87) PCT申请的公布数据

W02007/060160 DE 2007.05.31

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J·H·特莱斯 B·勒斯勒尔

D·鲍曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 李小梅

(51) Int. Cl.

C01B 21/22 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

C07C 45/27 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20050203316 A1, 2005.09.15, 说明书第2-4 页右栏实施例 9, 24.

DE 2040219 A1, 1971.03.18, 第 8 页第 3 段至第 10 页第 2 段.

US 4844715 A, 1989.07.04, 权利要求 1-6.

US 6080226 A, 2000.06.27, 第 3 栏第 22 行至第 4 栏第 60 行.

W0 2005030690 A2, 2005.04.07, 第 15 页第 2 段以及权利要求 1.

GB 649680, 1951.01.31, 第 4 页第 79-97 行实施例 1.

审查员 谢燕婷

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

分离 N<sub>2</sub>O 的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纯化包含一氧化二氮的气体混合物 G-0 的方法, 该方法至少包括: 在有机溶剂中吸收气体混合物 G-0, 随后从经加载的有机溶剂中解吸气体混合物 G-1, 在水中吸收气体混合物 G-1, 并随后从经加载的水中解吸气体混合物 G-2, 还涉及纯化的包含一氧化二氮的且可通过前面所述方法获得的气体混合物作为烯烃的氧化剂的用途。

1. 一种纯化包含一氧化二氮的气体混合物 G-0 的方法,该方法至少包括下述步骤:  
A1 在有机溶剂中吸收气体混合物 G-0  
A2 从经加载的有机溶剂中解吸气体混合物 G-1  
B1 在水中吸收气体混合物 G-1  
B2 从经加载的水中解吸气体混合物 G-2。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述包含一氧化二氮的气体混合物是己二酸车间的尾气,和 / 或十四烷二酸车间的尾气,和 / 或羟胺车间的尾气,和 / 或用由己二酸车间和 / 或十四烷二酸车间和 / 或羟胺车间的尾气操作的硝酸车间的尾气。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述有机溶剂选自甲苯、硝基苯、1,2- 二氯苯、十四碳烷和邻苯二甲酸二甲酯。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述在 A1 或 B1 的吸收中的压力为 10 ~ 35 巴。
5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 A1 和 A2 或步骤 B1 和 B2 或步骤 A1 和 A2 以及步骤 B1 和 B2 在分隔壁塔中进行。
6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其额外地包括下述步骤:  
C 将氮氧化物  $\text{NO}_x$  在气体混合物中的含量调整到基于该气体混合物的总体积为至多 0.5% 体积,其中 "  $\text{NO}_x$  " 指所有化合物  $\text{N}_a\text{O}_b$ , 其中 a 为 1 或 2, b 为 1-6,  $\text{N}_2\text{O}$  除外。
7. 根据权利要求 6 的方法,其中步骤 C 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行。
8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中将所得的气体混合物 G-2 液化。

## 分离 $N_2O$ 的方法

[0001] 本发明涉及一种纯化包含一氧化二氮的气体混合物 G-0 的方法, 包含一氧化二氮且可通过所述方法获得的纯化气体混合物作为烯烃的氧化试剂的应用。

[0002] 现有技术中公开了各种一氧化二氮的制备方法。同样已知的是一氧化二氮可用作例如烯烃的氧化试剂。

[0003] 例如, W0 98/25698 公开了一种通过  $NH_3$  与氧气的催化部分氧化制备一氧化二氮的方法。根据 W0 98/25698, 使用由氧化锰、氧化铋和氧化铝组成的催化剂, 以高选择性产生一氧化二氮。相似的催化剂体系也详细描述在科学研究 (Noskov 等人, Chem. Eng. J. 91 (2003) 235-242) 中。US5, 849, 257 同样公开了一种通过氨的氧化制备一氧化二氮的方法。该氧化在铜-锰氧化物催化剂的存在下进行。

[0004] 在公开于 W0 00/01654 的方法中, 一氧化二氮通过还原包含  $NO_x$  和氨的气流制备。

[0005] 通过一氧化二氮将烯烃化合物氧化为醛或酮描述在例如 GB 649, 680 和同族的 US 2, 636, 898 中。两份文献完全公开了氧化原则上可在合适的氧化催化剂的存在下进行。

[0006] 最近的科学文章, 即 G. L. Panov 等人, “用一氧化二氮非催化液相氧化烯烃。1. 氧化环己烯为环己酮”, React. Kinet. CatAl. Lett. 第 76 卷, 第 2 期 (2002), 第 401-405 页和 K. A. Dubkov 等人, “用一氧化二氮非催化液相氧化烯烃。2. 氧化环戊烯为环戊酮”, React. Kinet. CatAl. Lett. 第 77 卷, 第 1 期 (2002), 第 197-205 页, 同样描述了用一氧化二氮氧化烯烃化合物。E. V. Starokon 等人的科学文章“用一氧化二氮将烯烃液相氧化为羰基化合物”, Adv. Synth. CatAl. 2004, 346, 268-274 页也包括用一氧化二氮在液相将烯烃氧化的机理研究。

[0007] 用一氧化二氮由烯烃合成羰基化合物也描述在各种国际专利申请中。例如, W0 03/078370 公开了一种用一氧化二氮由脂族烯烃制备羰基化合物的方法。反应在  $20 \sim 350^\circ C$  的温度和  $0.01 \sim 100$  个大气压的压力下进行。W0 03/078374 公开了一种制备环己酮的相应方法。根据 W0 03/078372, 制备具有  $4 \sim 5$  个碳原子的环酮。根据 W003/078375, 环酮在这些工艺条件下由具有  $7 \sim 20$  个碳原子的环烯烃制备。W003/078371 公开了一种由取代烯烃制备取代酮的方法。W004/000777 公开了一种将二和多烯烃与一氧化二氮反应给出相应的羰基化合物的方法。在这些文献中没有提到一氧化二氮的纯化。

[0008] 同样已知的是, 包含一氧化二氮的尾气 (off-gas) 流可用于其它反应中。在各种化学方法中一氧化二氮作为不希望的副产物获得, 尤其是在使用硝酸的氧化中获得, 特别是在将环己酮和 / 或环己醇氧化为己二酸的方法中获得。一氧化二氮作为不希望的副产物获得的方法的其它实例是将环十二烷酮和 / 或环十二烷醇用硝酸氧化获得十四烷二酸和将  $NH_3$  部分氧化为  $NO$  的方法。

[0009] 例如 W02005/030690、W02005/030689 和 W02004/096745 公开了用一氧化二氮氧化烯烃的方法, 具体是氧化环十二碳三烯、环十二碳烯和环戊烯的方法。所有三份申请公开了除了其它一氧化二氮源以外, 也可以使用可被纯化 (例如在它们用作氧化剂之前通过蒸馏方法纯化) 的尾气流。

[0010] 在制备一氧化二氮和使用尾气流这二者中,  $N_2O$  最初是作为与其它组分的稀释气

态混合物获得。这些组分可划分成对于具体应用而言具有破坏性作用的那些和表现为惰性的那些。对于作为氧化剂的应用,具有破坏性作用的气体包括 $\text{NO}_x$ 或例如氧气。术语“ $\text{NO}_x$ ”在本发明的上下文中应理解是指的所有化合物 $\text{N}_a\text{O}_b$ ,其中 $a$ 为1或2, $b$ 为1-6, $\text{N}_2\text{O}$ 除外。替代术语“ $\text{NO}_x$ ”,术语“氮氧化物”也用于本发明的上下文中。破坏性的次要组分也包括 $\text{NH}_3$ 和有机酸。

[0011] 对于具体的应用,必须在反应前纯化使用的一氧化二氮。例如对于一氧化二氮作为氧化剂的应用,必须除去破坏性的次要组分如氧气或氮氧化物 $\text{NO}_x$ 。

[0012] 除去 $\text{NO}_x$ 的方法原则上是现有技术已知的。例如 M. Thiemann 等人在 Ullmann 化学技术大全,第6版,2000年,电子版,“硝酸、亚硝酸和氮氧化物”一章,第1.4.2.3节中给出了综述。

[0013] 申请 W000/73202 描述了一种如何由含 $\text{N}_2\text{O}$ 的气流中除去 $\text{NO}_x$ 和 $\text{O}_2$ 的方法。通过用氢气或其它还原剂的催化还原,通过用 $\text{NH}_3$ 和氧气的催化还原除去 $\text{NO}_x$ 。然而,该方法的不足是产品被 $\text{NH}_3$ 污染。氧气的高度耗尽(例如超过初始量的90%)只有当损失 $\text{N}_2\text{O}$ (例如初始存在量的3~5%)时才成为可能。

[0014] 对于具体的应用,也可能还必须除去惰性化合物,这是因为它们可通过稀释减慢与 $\text{N}_2\text{O}$ 的希望的反应。术语“惰性气体”用于本发明的上下文中是指对 $\text{N}_2\text{O}$ 与烯烃的反应呈惰性的气体,即在 $\text{N}_2\text{O}$ 与烯烃的反应条件下既不与烯烃反应,也不与 $\text{N}_2\text{O}$ 反应。惰性气体包括例如氮气、二氧化碳、一氧化碳、氢气、氩气、甲烷、乙烷和丙烷。然而,惰性气体可降低时空产率,以使得耗尽可同样有利。然而,可能同样有利的是获得仍然包含惰性气体并且可直接用于下一步反应中的气体混合物。

[0015] DE 2732267A1 例如公开了一种纯化一氧化二氮的方法,其中首先除去一氧化氮(nitrogen oxide)、二氧化氮、二氧化碳和水,随后通过压缩到40~300巴并冷却到0至 $-88^\circ\text{C}$ 将气体混合物液化。然后由该液化的气体混合物中,除去一氧化二氮。尽管该方法实现了纯化和浓缩 $\text{N}_2\text{O}$ ,但由于需要高压(60巴)、低温( $-85^\circ\text{C}$ )和伴随的高资本成本,因此经济上没有吸引力。

[0016] US 4,177,645 公开了一种从尾气流中除去一氧化二氮的方法,该方法同样包括预纯化和低温蒸馏。申请 EP 1076217A1 同样描述了一种通过低温蒸馏从 $\text{N}_2\text{O}$ 中除去低沸点杂质的方法。

[0017] US6,505,482、US6,370,911 和 US6,387,161 也公开了纯化一氧化二氮的方法,其中在每种情形下在特殊车间中进行低温蒸馏。

[0018] 然而,作为高压和低温的结果,低温蒸馏需要高的装置要求,其使得用所述方法进行一氧化二氮的纯化是不便的、昂贵的。在该文中特别麻烦的是 $\text{N}_2\text{O}$ 在标准压力下的熔点仅比其沸点低3K。因此必须使用高压。

[0019] DT 2040219 公开了一种一氧化二氮的制备方法,其中在合成后将所得的一氧化二氮进行浓缩和纯化。根据 DT 2040219,首先通过将氮进行氧化来制备一氧化二氮。所制备的一氧化二氮通过分离氧化的气体并通过在高压下吸收浓缩,然后在减压下解吸进行纯化。例如通过用碱溶液处理而除去次要组分。根据 DT 2040219,水用作吸收气体混合物的溶剂。

[0020] 可以用公开在 DT 2040219 中的方法分离不同的氮氧化物,但由于 $\text{N}_2\text{O}$ 在水中的溶

解度较低,该方法必须采用用于吸收目的的大量溶剂和 / 或高压。

[0021] DE 102004046167.8 公开了一种纯化包含一氧化物的气体混合物的方法,其包括气体混合物在有机溶剂中的至少一次吸收,和随后从经加载的有机溶剂中解吸气体混合物,以及还将氮氧化物  $\text{NO}_x$  在气体混合物中的含量调整到基于该气体混合物的总体积至多 0.5% 体积。DE 102004046167.8 还公开了该方法可包括多个吸收和解吸步骤。DE 102004046167.8 公开了只有有机溶剂作为吸收介质。

[0022] 由现有技术开始,本发明的目的是提供一种安全的方法,使用该方法可以将含一氧化二氮的气流以有效且廉价的方式进行纯化和浓缩。以此方式纯化的一氧化二氮要求尤其用作氧化剂。

[0023] 本发明的另一个目的是提供制备气体混合物的方法,所述气体混合物可用作氧化剂而无需进一步处理或添加其它惰性化试剂。

[0024] 根据本发明,该目的通过一种纯化包含一氧化二氮的气体混合物 G-0 的方法而实现,该方法至少包括下述步骤:

[0025] A1 在有机溶剂中吸收气体混合物 G-0

[0026] A2 从经加载的有机溶剂中解吸气体混合物 G-1

[0027] B1 在水中吸收气体混合物 G-1

[0028] B2 从经加载的水中解吸气体混合物 G-2。

[0029] 本发明方法的一个优点是,除了讨厌的组分以外,也除去惰性组分中的一些。因而同时浓缩根据本发明纯化的一氧化二氮。

[0030] 根据本发明,气体混合物 G-1 比气体混合物 G-0 具有更高的一氧化二氮含量。根据本发明,气体混合物 G-2 继而比气体混合物 G-1 具有更高的一氧化二氮含量。

[0031] 而且,本发明方法的优点是,在第二次吸收中,即在一氧化二氮的更高含量下,水用作吸收剂。这避免了一氧化二氮作为强氧化剂以高浓度与有机溶剂进行接触,而该接触将导致高水平的装置要求和高成本。在步骤 B1 和 B2 的第二次吸收和解吸中本发明使用水额外地防止了气体混合物 G-2 被有机溶剂污染,而该污染将导致进一步的纯化步骤。

[0032] 利用在步骤 A1 和 A2 中使用有机溶剂和在步骤 B1 和 B2 中使用水的两段吸收 / 解吸具有优点,尤其是第一段利用了  $\text{N}_2\text{O}$  在有机溶剂中的高溶解度,以为了用更小的装置和更低的循环来获得高浓度因子。在第一次吸收 / 解吸之后,气体混合物 G-1 已经具有了有利于出于安全原因在吸收 / 解吸使用水作为溶剂的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度。尽管如此,在第二段的更高的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度使得能够使用更小的装置。

[0033] 以此方式纯化的一氧化二氮可有利地用作氧化剂(尤其是以液体形式使用)。有利地,气体混合物 G-2 除了一氧化二氮以外也可包含二氧化碳。 $\text{CO}_2$  在制备过程中、尤其是在储存过程中和在包含一氧化二氮的气体混合物 G-2 的其它应用中具有惰性化作用并确保安全操作。已经发现,与其它惰性气体相比,在包含  $\text{N}_2\text{O}$  的气体混合物中存在有作为惰性气体的  $\text{CO}_2$  的情况下,需要明显更少量的二氧化碳来抑制一氧化二氮的自身分解趋势。因而,少量的  $\text{CO}_2$  就足以实现惰性化。

[0034] 根据本发明,所用的包含一氧化二氮的气体混合物 G-0 原则上可由任何来源产生。

[0035] 此处,术语“气体混合物”是指在环境压力和环境温度下是气态的两种或更多种化

合物的混合物。在改变的温度或改变的压力下,该气体混合物也可以其它物态,例如液态存在,并且这在本发明的上下文中仍然是指气体混合物。

[0036] 当使用气体混合物 G-0 时,它的一氧化二氮含量实际上是任意的,只要它保证本发明的纯化是可行的即可。

[0037] 对于该方法中用作气体混合物 G-0 的含  $N_2O$  的气体混合物,通常其  $N_2O$  的含量为 2 ~ 80% 体积的  $N_2O$ 。它还包含例如 2 ~ 21% 体积的  $O_2$  和至多 30% 体积的  $NO_x$  作为不希望的组分。此外,它也可包含可变量的  $N_2$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $H_2O$ 、 $NH_3$ ;也可存在痕量的硝酸和有机化合物。

[0038] 在本发明的上下文中,气体混合物或液化气体混合物的组成以 % 体积说明。该数据是关于在环境压力和环境温度下的气体混合物的组成。

[0039] 在优选的本发明方法中,使用包含至少 3% 体积的一氧化二氮的气体混合物 G-0,但优选使用一氧化二氮含量为 4 ~ 60% 体积、更优选为 5 ~ 25% 体积、特别优选为 8 ~ 14% 体积的混合物。

[0040] 原则上,混合物的组成在本发明的上下文中可以本领域技术人员已知的任何方法确定。气体混合物的组成在本发明的上下文中优选通过气相色谱法确定。然而,也可以通过 UV 光谱法、IR 光谱法或湿化学方法确定。

[0041] 在本发明的优选实施方案中,包含一氧化二氮的气体混合物 G-0 是化学方法的至少一种含一氧化二氮的尾气。本发明的范围也包括其中单一车间的至少两种含一氧化二氮的尾气用作包含一氧化二氮的气体混合物的实施方案。同样包含其中一个车间的至少一种含一氧化二氮的尾气和至少一个其它车间的至少一种其它含一氧化二氮的尾气用作包含一氧化二氮的气体混合物。

[0042] 因此,本发明也涉及如上所述的方法,其中包含一氧化二氮的气体混合物是至少一种工业化方法中的至少一种含一氧化二氮的尾气。

[0043] 术语“包含一氧化二氮的气体混合物”在本发明的上下文中是指其中所提到的尾气以未更改的形式进行本发明的纯化方法的实施方案以及其中至少一种所提到的尾气进行更改的实施方案。

[0044] 上下文中使用的在本发明范围内的术语“更改”是指改变气体混合物的化学组成的任何合适方法。因此,术语“更改”尤其包括其中以至少一种合适的方法关于一氧化二氮含量对含一氧化二氮的尾气进行浓缩的实施方案。优选不对尾气进行任何更改。

[0045] 在其它实施方案中,尾气的化学组成也可通过将纯的一氧化二氮加入到尾气中来更改。

[0046] 所用的包含  $N_2O$  的气体混合物 G-0 可以是例如来自工业化方法的尾气。它优选来自通过用硝酸氧化醇或酮来制备羧酸的车间的尾气,例如来自己二酸或十四烷二酸 (**Dodecanedicarbonsäure**) 车间的尾气,来自使用上述尾气流作为反应物的硝酸车间的尾气,来自部分氧化  $NH_3$  的车间的尾气,或来自使用其中产生的气体混合物的车间的尾气,例如羟胺车间的尾气。

[0047] 根据本发明,也可以使用不同尾气的混合物。

[0048] 在本发明更优选的实施方案中,至少一种含一氧化二氮的尾气流来自己二酸车间、十四烷二酸车间、羟胺车间和 / 或硝酸车间,而硝酸车间优选使用己二酸车间、十四烷二

酸车间或羟胺车间的至少一种尾气进行操作。

[0049] 在优选实施方案中,使用己二酸车间的尾气流,通常每摩尔己二酸形成 0.8 ~ 1.0mol 的  $N_2O$ ,而所述己二酸通过用硝酸氧化环己醇 / 环己酮混合物形成。如例如 A. K. Uriarte 等人在 Stud. Surf. Sci. CatAl. 130 (2000), 第 743-748 页中描述,己二酸车间的尾气还包含不同浓度的其它组分,后者包括氮气、氧气、二氧化碳、一氧化碳、氮氧化物、水和挥发性有机化合物。

[0050] 上述十四烷二酸车间基本上是相同的车间类型。

[0051] 己二酸车间或十四烷二酸车间的尾气的典型组成的实例在下表中给出 :

[0052]

| 组分     | 浓度 / %重量 |
|--------|----------|
| $NO_x$ | 19-25    |
| $N_2O$ | 20-28    |
| $N_2$  | 30-40    |
| $O_2$  | 7-10     |
| $CO_2$ | 2-3      |
| $N_2O$ | ~ 7      |

[0053] 己二酸车间或十四烷二酸车间的尾气流可直接用于本发明方法中。

[0054] 在同样优选的实施方案中,使用硝酸车间的尾气流,该车间用包含来自其它方法的一氧化二氮和氮氧化物的尾气全部或部分进料。在该硝酸车间中,氮氧化物被吸附且最大部分地转化成硝酸,但一氧化二氮不转化。例如,该硝酸车间可用通过选择性燃烧氮制备的氮氧化物、己二酸车间的尾气和 / 或十二烷二羧酸车间的尾气供应。同样可以仅用己二酸车间的尾气和 / 或十四烷二酸车间的尾气供应给硝酸车间。

[0055] 所述硝酸车间的尾气经常包含可变浓度的其它组分,这包括氮气、氧气、二氧化碳、一氧化碳、氮氧化物、水和挥发性有机化合物。

[0056] 硝酸车间的尾气的典型组成的实例在下表中给出 :

[0057]

| 组分     | 浓度 / %重量 |
|--------|----------|
| $NO_x$ | < 0.1    |
| $N_2O$ | 4-36     |
| $N_2$  | 57-86    |
| $O_2$  | 3-9      |

|                  |       |
|------------------|-------|
| CO <sub>2</sub>  | 1-4   |
| N <sub>2</sub> O | ~ 0.6 |

[0058] 硝酸车间的尾气流可直接用于本发明方法中。

[0059] 在本发明方法的同样优选的实施方案中,使用羟胺车间的尾气流,在该车间中例如首先用空气或氧气将氨氧化成 NO,少量的一氧化二氮作为副产物形成。随后,用氢气将 NO 氢化成羟胺。由于一氧化二氮在氢化条件下呈惰性,因此它在氢气回路中积聚。在优选的方法变型中,羟胺车间的清洗气流包含在氢气中的 9 ~ 13% 体积的一氧化二氮。该清洗气流可以原样用于本发明的纯化。同样可以合适的方式根据如上所述的一氧化二氮含量浓缩该气流。

[0060] 因此,本发明还涉及一种如上所述的方法,其中包含一氧化二氮的气体混合物是己二酸车间和 / 或十四烷二酸车间和 / 或羟胺车间和 / 或硝酸车间的尾气,其中该硝酸车间是用己二酸车间和 / 或十四烷二酸车间和 / 或羟胺车间的尾气操作的。

[0061] 在本发明方法的上下文中,同样可以选择性地制备用于该方法的一氧化二氮。尤其优选如例如 US 3,656,899 中所述经由 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的热分解制备一氧化二氮,前述文献的内容全部引入本申请上下文中作为参考。其它同样优选如例如描述 US 5,849,257 或 WO 98/25698 中所述经由氨的催化氧化制备一氧化二氮,前述文献的内容全部引入本申请中作为参考。

[0062] 通过本发明纯化方法获得的气体混合物 G-2 包含至少 50% 体积的 N<sub>2</sub>O、更优选至少 60% 体积的 N<sub>2</sub>O 和最优选至少 75% 体积的 N<sub>2</sub>O。该气体混合物 G-2 典型地包含至多 99% 体积的 N<sub>2</sub>O,尤其至多 97% 体积的 N<sub>2</sub>O,例如至多 96% 体积的 N<sub>2</sub>O,至多 95% 体积的 N<sub>2</sub>O,至多 94% 体积的 N<sub>2</sub>O,至多 93% 体积的 N<sub>2</sub>O,至多 92% 体积的 N<sub>2</sub>O,至多 91% 体积的 N<sub>2</sub>O,至多 90% 体积的 N<sub>2</sub>O 或甚至至多 85% 体积的 N<sub>2</sub>O。

[0063] 同时,气体混合物 G-2 包含低于 1% 体积的 O<sub>2</sub>,尤其低于 0.5% 体积的 O<sub>2</sub>,低于 0.5% 体积的 NO<sub>x</sub> 和低于 1% 体积的 NH<sub>3</sub>。

[0064] 通过本发明纯化方法获得的气体混合物 G-2 包含 5 ~ 20% 体积的 CO<sub>2</sub>,更优选 6 ~ 18% 体积的 CO<sub>2</sub> 和最优选 8 ~ 12% 体积的 CO<sub>2</sub>。

[0065] 根据本发明, N<sub>2</sub>O 通过在合适的有机溶剂中从气体混合物 G-0 中第一选择性吸收 N<sub>2</sub>O 而浓缩,由于相似的物理性能,因而也优选选择性吸收 CO<sub>2</sub>,随后从在步骤 A1 和步骤 A2 中经加载的溶剂中解吸气体混合物 G-1。根据本发明,在步骤 B1 中吸收气体混合物 G-1,以为了在水中进一步浓缩。在步骤 B2 的解吸中,根据本发明获得气体混合物 G-2。

[0066] 用于步骤 A1 吸收的合适溶剂是对 N<sub>2</sub>O 以及优选作为惰性组分的 CO<sub>2</sub> 比对进入的反应物气体 G-0 中的不希望组分具有更好溶解性的那些。

[0067] 根据本发明,所用的有机溶剂可以是这样的任何溶剂,在该溶剂中,在吸收器的主流条件下对 N<sub>2</sub>O 的溶解度 (mol/mol 溶剂) 和对不希望的次要组分的溶解度的比例 (该比例下文称作  $\gamma$ ) 至少为 5。该比例可根据存在于气体混合物中的每个单独组分进行确定。优选的有机溶剂例如在 30°C 下的  $\gamma_{O_2}$  值为 6 ~ 30,优选 9 ~ 25,  $\gamma_{N_2}$  值大于 10,优选大于 15,尤其大于 20。

[0068] 合适溶剂的实例是例如优选具有至少 5 个碳原子、更优选具有至少 8 个碳原子的

脂族烃、取代或未取代的芳族烃、酯、醚、酰胺、内酯、内酰胺、腈、卤代烷、烯烃或这些溶剂的混合物。

[0069] 根据本发明,非常特别优选的溶剂是在标准压力下的沸点至少为 100℃的溶剂,因为这会降低溶剂在吸收器中的尾气流和解吸器中的尾气流中的损失。

[0070] 此外,根据本发明合适的溶剂同时具有对一氧化二氮的良好溶解性。溶解性用  $N_2O$  在气相中的分压与  $N_2O$  在液相中的摩尔比例(亨利系数,  $N_{N_2O}$ )表示,即数值越小意味着一氧化二氮在溶剂中的溶解度越高。尤其在第一步中在 30℃下使用的有机溶剂的比例优选低于 1000,更优选低于 750,特别优选低于 500,尤其低于 150。

[0071] 合适的溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、碳酸丙二酯、环丁砷、N, N-二甲基乙酰胺或环戊烷。在本发明上下文中特别优选的是例如甲苯、硝基苯、1, 2-二氯苯、十四碳烷,例如主要具有 14 个碳原子的饱和烃的工业级混合物和邻苯二甲酸二甲酯。

[0072] 在优选的实施方案中,因此本发明涉及一种纯化如上所述的包含一氧化二氮的气体混合物的方法,其中有机溶剂选自甲苯、硝基苯、1, 2-二氯苯、十四碳烷和邻苯二甲酸二甲酯。

[0073] 在本发明的上下文中,气体混合物 G-1 中  $N_2O$  的含量例如为 50 ~ 80% 体积,优选 55 ~ 75% 体积,尤其 58 ~ 70% 体积,更优选例如 59% 体积、60% 体积、61% 体积、62% 体积、63% 体积、64% 体积、65% 体积、66% 体积、67% 体积、68% 体积或 69% 体积。

[0074] 气体混合物 G-1 中  $CO_2$  的含量例如为 5 ~ 15% 体积,优选 6 ~ 12% 体积,更优选例如 7% 体积、9% 体积、10% 体积或 11% 体积。同时,气体混合物 G-1 中  $O_2$  的含量例如为 1.0 ~ 3.0% 体积,优选 1.5 ~ 2.5% 体积,更优选例如 1.1% 体积、1.2% 体积、1.3% 体积、1.4% 体积、1.5% 体积、1.6% 体积、1.7% 体积、1.8% 体积、1.9% 体积、2.0% 体积、2.1% 体积、2.2% 体积、2.3% 体积或 2.4% 体积。此外,气体混合物 G-1 可包含 20 ~ 40% 体积、优选 20 ~ 35% 体积的  $N_2$ ,以及其它组分,例如氮氧化物或溶剂残余物。气体混合物 G-1 的各组分的总和为 100% 体积。

[0075] 在步骤 B1 和 B2 中,吸收/解吸用水作为溶剂进行。水对于希望的组分,尤其是一氧化二氮和二氧化碳具有高度的选择性。同时,一氧化二氮在水中的绝对溶解度足以实现进一步的浓缩。水作为溶剂的优点是,甚至在加压下在浓缩的一氧化二氮的存在下,也不会发生安全问题。同时,气体混合物 G-2 也不会发生被有机溶剂的污染,所述污染将导致必须额外的纯化步骤。

[0076] 在本发明的上下文中,气体混合物 G-2 中  $N_2O$  的含量例如为 70 ~ 95% 体积,优选 75 ~ 90% 体积,尤其 80 ~ 85% 体积,更优选例如 81% 体积、82% 体积、83% 体积或 84% 体积。

[0077] 气体混合物 G-2 中  $CO_2$  的含量例如为 1 ~ 20% 体积,优选 5 ~ 15% 体积,更优选例如 6% 体积、7% 体积、8% 体积、9% 体积、10% 体积、11% 体积、12% 体积、13% 体积或 14% 体积。同时,气体混合物 G-2 中  $O_2$  的含量例如为 0.01 ~ 5.0% 体积,优选 0.1 ~ 2.5% 体积,更优选例如 0.2 ~ 1.0% 体积。此外,气体混合物 G-2 可包含 0.1 ~ 10% 体积、优选 0.5 ~ 5% 体积的  $N_2$ ,以及其它组分,例如氮氧化物或溶剂残余物。气体混合物 G-2 的组分的总和为 100% 体积。

[0078] 在本发明方法的步骤 A1 或 B1 中的吸收原则上可通过本领域技术人员已知的所有方法进行。尤其是,  $N_2O$  在溶剂中的吸收可通过增加反应物气体的压力或者降低溶剂的温度或者通过所提到措施的组合进行。在本申请的上下文中, 溶剂应理解为水和有机溶剂。

[0079] 在吸收中, 气体混合物优选首先压缩至例如 10-35 巴、优选 15 ~ 30 巴、优选 16 ~ 25 巴的压力。随后, 将压缩过的气体混合物优选在此压力下对于步骤 A1 在有机溶剂中或对于步骤 B1 在水中进行吸收。

[0080] 因此本发明优选的实施方案涉及一种如上所述的纯化方法, 其中在 A1 或 B1 中的吸收压力为 10 ~ 35 巴。

[0081] 根据本发明, 步骤 A1 和 B1 的吸收在产生气-液相界面的装置(吸收器)中进行, 通过该装置能够进行各相之间的传热和传质, 并且该装置如果需要的话, 安装有用于供热或移除热的内部或外部装置。

[0082] 在吸收器中各相可以同向、反向或以其组合进行。

[0083] 根据本发明, 吸收可在一段或多段中进行, 优选一段中进行。在吸收中, 所用的吸收器优选是具有多个理论塔板、尤其是 2 ~ 8 个理论塔板、更优选 3 ~ 6 个理论塔板的装置。

[0084] 吸收器可能的实施方案是具有塔盘(例如泡罩塔盘或筛盘)的塔, 具有结构化内件(例如规整填料)的塔, 具有非结构化内件(例如乱堆填料)的塔, 或者液相在其中以分散形式(例如通过喷嘴喷雾)存在的装置, 或前述吸收器的组合。

[0085] 在本发明方法的步骤 A2 或 B2 中,  $N_2O$  从经加载的溶剂中的解吸可通过经由溶剂的降低压力、增加溶剂的温度或通过利用溶剂蒸气的汽提或它们的组合进行。

[0086] 对于用于从经加载的溶剂中解吸  $N_2O$  的装置(解吸器)的要求以及各相的传导与吸收器的那些相似, 即合适的单元是产生气-液相界面的那些, 通过该单元能够进行各相之间的传热和传质, 并且该单元如果需要的话, 安装有用于供热或移除热的内部或外部装置。

[0087] 根据本发明, 解吸可在一段或多段中进行。

[0088] 解吸器的可能实施方案是简单(闪蒸)容器和塔。

[0089] 吸收和解吸合并在一个装置中的本发明优选实施方案例如是分隔壁塔。在该塔中, 吸收和解吸在几个段中通过温度变化反向操作, 并结合利用溶剂蒸气的汽提。在上下文中, 吸收和解吸的装置组合可在 A1 和 A2 中进行, 也可在 B1 和 B2 中进行, 尤其是在分隔壁塔中进行。

[0090] 在优选实施方案中, 因此本发明涉及一种如上所述的方法, 其中步骤 A1 和 A2, 或者步骤 B1 和 B2, 或者步骤 A1 和 A2 以及步骤 B1 和 B2 在分隔壁塔中进行。

[0091] 在本发明特别优选的实施方案中, 在步骤 A1 中, 包含  $N_2O$  的气体混合物 G-0 首先在升压  $P_{abs0}$  下在反向操作的且具有乱堆填料的吸收塔中进行吸收, 以及在步骤 A2 中转移到加载了  $N_2O$  的溶剂在其中减压至更低压力  $P_{des0} < P_{abs0}$  的容器中。该方法优选基本上等温操作, 其中吸收和解吸温度的温差不超过 20K、优选不超过 15K、尤其不超过 10K。吸收压力为 1 ~ 100 巴, 优选为 5 ~ 65 巴, 尤其是 10 ~ 40 巴, 优选 10 ~ 35 巴, 更优选 15 ~ 30 巴, 进一步优选约 16 ~ 25 巴, 以及解吸压力为 0.1 ~ 2 巴, 优选 0.5 ~ 1.5 巴, 更优选 1.0 ~ 1.2 巴。

[0092] 同样优选的是, 在步骤 B1 中, 气体混合物 G-1 首先在升压  $P_{abs0}$  下在反向操作的且

具有乱堆填料的吸收塔中进行吸收,以及在步骤 B2 中将其转移到加载了  $N_2O$  的水在其中减压至更低压力  $P_{deso} < P_{abso}$  的容器中。该方法同样优选基本上等温操作,其中吸收和解吸温度的温差不超过 20K、优选不超过 15K、尤其不超过 10K。吸收压力为 1 ~ 100 巴,优选为 5 ~ 65 巴,尤其是 10 ~ 40 巴,优选 10 ~ 35 巴,更优选 16 ~ 30 巴,进一步优选约 20 ~ 25 巴,以及解吸压力为 0.1 ~ 2 巴,优选 0.5 ~ 1.5 巴,更优选 1.0 ~ 1.2 巴。

[0093] 在其它实施方案中,本发明方法可进一步包括步骤 C,其中氮氧化物在气体混合物中的含量调整到基于该气体混合物的总体积为至多 0.5% 体积。

[0094] 因此本发明还涉及一种如上所述的方法,其额外地包括如下步骤:

[0095] C 将氮氧化物  $NO_x$  在气体混合物中的含量调整到基于该气体混合物的总体积为至多 0.5% 体积。

[0096] 在本发明的上下文中,步骤 C 可在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前或之后进行。在一个实施方案中,因此本发明涉及一种如上所述的方法,其中步骤 A1、A2、B1 和 B2 在步骤 C 之前进行。在可选择的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的方法,其中步骤 C 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行。

[0097] 当步骤 C 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行时,调整气体混合物 G-0 中的  $NO_x$  含量。

[0098] 在该情形下,气体混合物 G-0 在 A1 的吸收中优选具有的  $N_2O$  含量为 4 ~ 25% 体积,优选 6 ~ 20% 体积,尤其 8 ~ 18% 体积,更优选例如 9% 体积、10% 体积、11% 体积、12% 体积、13% 体积、14% 体积、15% 体积、16% 体积或 17% 体积。

[0099] 该气体混合物中  $CO_2$  的含量例如为 0.1 ~ 7.5% 体积,优选 0.5 ~ 5% 体积,更优选 1 ~ 2.5% 体积。同时,气体混合物中  $O_2$  的含量例如为 1 ~ 10% 体积,优选 2 ~ 7.5% 体积,更优选例如 3.0 ~ 6% 体积。而且,气体混合物可包含 50 ~ 95% 体积、优选 60 ~ 90% 体积、更优选 70 ~ 85% 体积的  $N_2$ ,以及其它组分,例如氮氧化物或溶剂剩余物。 $NO_x$  的存在量例如可为 0 ~ 0.1% 体积,优选 0.0001 ~ 0.01% 体积,更优选 0.0005 ~ 0.05% 体积。气体混合物的各组分的总和为 100% 体积。

[0100] 在 A1 和 A2 的第一次吸收 / 解吸之后且在 B1 和 B2 的第二次吸收 / 解吸之前,气体混合物优选的  $N_2O$  含量为 40 ~ 80% 体积,优选 50 ~ 75% 体积,尤其 55 ~ 70% 体积,更优选例如 56% 体积、57% 体积、58% 体积、59% 体积、60% 体积、61% 体积、62% 体积、63% 体积、64% 体积、65% 体积、66% 体积、67% 体积、68% 体积或 69% 体积。

[0101] 该气体混合物中  $CO_2$  含量例如为 1 ~ 15% 体积,优选 2 ~ 10% 体积,更优选 7 ~ 9% 体积。同时,该气体混合物中  $O_2$  的含量例如为 0.5 ~ 7.5% 体积,优选 1 ~ 5% 体积,更优选例如 2.5 ~ 3.5% 体积。而且,该气体混合物可包含 5 ~ 40% 体积、优选 10 ~ 35% 体积、更优选 20 ~ 30% 体积的  $N_2$ ,以及其它组分,例如氮氧化物或溶剂剩余物。 $NO_x$  的存在量例如可为 0 ~ 0.1% 体积,优选 0.0001 ~ 0.01% 体积,更优选 0.0005 ~ 0.05% 体积。气体混合物的各组分的总和为 100% 体积。

[0102] 在 B1 和 B2 的第二次吸收 / 解吸之后,气体混合物优选的  $N_2O$  含量为 60 ~ 95% 体积,优选 70 ~ 90% 体积,尤其 75 ~ 85% 体积,更优选例如 76% 体积、77% 体积、78% 体积、79% 体积、80% 体积、81% 体积、82% 体积、83% 体积、84% 体积或 85% 体积。

[0103] 该气体混合物中  $CO_2$  含量例如为 1 ~ 20% 体积,优选 5 ~ 15% 体积,更优选 7.5 ~ 12.5% 体积。同时,该气体混合物中  $O_2$  的含量例如为 0.01 ~ 7.5% 体积,优选 0.1 ~ 5%

体积,更优选例如为 0.2 ~ 2.5% 体积。而且,该气体混合物可包含 0.1 ~ 10% 体积、优选 0.5 ~ 5% 体积、更优选 1 ~ 2.5% 体积的  $N_2$ , 以及其它组分,例如氮氧化物或溶剂剩余物。 $NO_x$  的存在量例如可为 0 ~ 0.1% 体积,优选 0.0001 ~ 0.01% 体积,更优选 0.0005 ~ 0.05% 体积。气体混合物的各组分的总和为 100% 体积。

[0104] 当步骤 C 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后进行时,处理气体混合物 G-2。

[0105] 在 B1 和 B2 的第二次吸收 / 解吸和随后的步骤 C 之后,气体混合物优选的  $N_2O$  含量为 60 ~ 95% 体积,优选 70 ~ 90% 体积,尤其 75 ~ 85% 体积,更优选例如 76% 体积、77% 体积、78% 体积、79% 体积、80% 体积、81% 体积、82% 体积、83% 体积、84% 体积或 85% 体积。

[0106] 该气体混合物中  $CO_2$  含量例如为 1 ~ 20% 体积,优选 5 ~ 15% 体积,更优选 7.5 ~ 12.5% 体积。同时,该气体混合物中  $O_2$  的含量例如为 0.01 ~ 7.5% 体积,优选 0.1 ~ 5% 体积,更优选例如 0.2 ~ 2.5% 体积。而且,该气体混合物可包含 0.1 ~ 10% 体积、优选 0.5 ~ 5% 体积、更优选 1 ~ 2.5% 体积的  $N_2$ , 以及其它组分,例如氮氧化物或溶剂剩余物。 $NO_x$  的存在量例如可为 0 ~ 0.1% 体积,优选 0.0001 ~ 0.01% 体积,更优选 0.0005 ~ 0.05% 体积。气体混合物的各组分的总和为 100% 体积。

[0107] 在本发明的上下文中,步骤 C 还可在步骤 A1 和 A2 与步骤 B1 和 B2 之间进行。在该情形下,气体混合物 G-2 具有与在 B1 和 B2 的第二次吸收 / 解吸以及随后的步骤 C 之后获得的气体混合物大致相同的组成。

[0108] 在本发明的上下文中同样可以的是,本发明方法包括多个步骤 C。例如也可以在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行步骤 C,以及在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后进行另一个步骤 C。

[0109] 因此,本发明还涉及一种如上所述的方法,其中步骤 C 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行。

[0110] 原则上,所有适合除去  $NO_x$  的方法均可以用于本发明方法的步骤 C 中。合适的方法是例如:用烃或氨的催化还原,经合适催化剂的催化分解,在强氧化性溶液中的吸收以及在酸性或碱性溶液中的吸收。

[0111] 在本发明的上下文中,合适的氧化性溶液是例如过氧化氢的溶液。根据本发明,合适的强酸性溶液是例如包含硝酸或硫酸的溶液。根据本发明,合适的碱性溶液是例如包含氢氧化物或碳酸盐(例如氢氧化钠或碳酸钠)的溶液。除了已经提到的那些以外,用于净化的合适的液体尤其是本领域技术人员熟悉的用于从尾气中除去  $NO_x$  的那些。合适的净化溶液或净化悬浮液是例如:包含碳酸镁、氢氧化镁的水溶液或水悬浮液,钒在亚硝酸、硫化铵和二硫化铵中的溶液、石灰水、氨、过氧化氢,以及尤其是包含碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠的溶液。

[0112] 合适的方法例如 M. Thiemann 等人在 Ullmann 化学技术大全,第 6 版,2000 年,电子版,“硝酸、亚硝酸和氮氧化物”一章,第 1.4.2.3 节中说明。

[0113] 通常,  $NO_x$  的吸收在其中存在气-液相界面的单元中进行,通过该单元能够进行各相之间的传质和传热,并且该单元如果需要的话,安装有用于供热和 / 或移除热的内部或外部装置。在吸收器中各相可以同向、反向或以其组合进行。

[0114] 根据本发明,吸收可在一段或多段中进行。

[0115] 根据本发明,吸收在 -20 至 100°C、优选 0 ~ 60°C、更优选 0 ~ 40°C 的温度和 0.1 ~ 100 巴、优选 1 ~ 30 巴的压力下进行。

[0116] 吸收器可能的实施方案是具有塔盘（例如泡罩塔盘或筛盘）的塔，具有结构化内件（例如规整填料）的塔，具有非结构化内件（例如乱堆填料）的塔，或者液相在其中以分散形式（例如通过喷嘴喷雾）存在的装置，或前述吸收器的组合。

[0117] 在另一个实施方案中，因此本发明涉及一种如上所述的方法，其中步骤 C 包括在酸性或碱性溶液中吸收氮氧化物。

[0118] 在本发明的上下文中， $\text{NO}_x$  可通过在酸性或碱性溶液中吸收而除去。该吸收在  $-20$  至  $120^\circ\text{C}$ 、尤其是  $-10$  至  $75^\circ\text{C}$ 、优选  $0 \sim 60^\circ\text{C}$ （例如  $0 \sim 40^\circ\text{C}$ ）的温度和  $0.2 \sim 100$  巴、尤其  $0.5 \sim 50$  巴、优选  $1 \sim 10$  巴的压力下进行。

[0119] 当在含  $\text{N}_2\text{O}$  的气体混合物中  $\text{NO}_x$  的浓度大于  $1\%$  体积时，步骤 C 所用的溶剂优选是  $\text{HNO}_3$  含量为  $0 \sim 69\%$  重量、优选  $0 \sim 10\%$  重量的硝酸水溶液。在该情形下有利的是，气相中  $\text{NO}_x$  的贫化与制备具有  $1 \sim 69\%$  重量  $\text{HNO}_3$  的硝酸溶液相伴进行。为了进一步使用，优选制备具有  $30 \sim 60\%$  重量  $\text{HNO}_3$  的硝酸溶液。

[0120] 在本发明的上下文中，该工序优选在下列情况下使用，例如当含  $\text{N}_2\text{O}$  的反应物气体由羧酸方法（例如己二酸）获得时，其中  $\text{NO}_x$  以浓度  $1 \sim 50\%$  体积存在。在该情形下，步骤 C 中  $\text{NO}_x$  的除去优选在步骤 A1 和 A2 的浓缩之前进行。

[0121] 在本发明的一个实施方案中，步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后可接着另一步骤 C，优选化学涤气，更优选用碳酸钠溶液或氢氧化钠溶液涤气。

[0122] 在本发明的上下文中， $\text{NO}_x$  可优选通过用氨的选择性催化还原调整含量，在所述还原中  $\text{N}_2\text{O}$  呈惰性。该技术已知为 SCR- $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_3$  技术，描述在例如 J. Wolf 等人，Ullmann 化学技术大全，“空气”一章，第 7.2.3.1. 节，“氮氧化物在烟道气和工艺尾气中的催化还原”，第 6 版（在线版），2000 年中。在本发明的该优选实施方案中，可以在产物中获得低于  $100\text{ppm}$ 、优选低于  $50\text{ppm}$ 、例如低于  $25\text{ppm}$  和更优选至多  $5\text{ppm}$  的  $\text{NO}_x$  浓度和非常低的  $\text{NH}_3$  浓度，例如低于  $10\text{ppm}$ 。

[0123] 在优选的实施方案中，作为步骤 C，用氨的催化还原在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行。

[0124] 在本发明的特别优选实施方案中，用于本发明方法中且包含一氧化二氮的气体混合物可由己二酸车间产生。己二酸车间的尾气优选用  $\text{NO}$  合成气体混合并冷却。然后将气流优选压缩至 7 巴，和如果合适的话，与空气混合。在压缩后，冷却热气体并将其通入吸收塔中，在该塔中  $\text{NO}_x$  被贫化。塔顶气体优选的温度为约  $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ，例如  $20 \sim 50^\circ\text{C}$ ，优选  $30 \sim 45^\circ\text{C}$ ，尤其  $35 \sim 40^\circ\text{C}$ ，压力为  $1 \sim 15$  巴，优选  $4 \sim 14$  巴，更优选  $5 \sim 13$  巴，尤其  $6 \sim 12$  巴。

[0125] 尾气可直接用于本发明方法中。然而在其它优选的实施方案中，可将尾气加热到  $100 \sim 250^\circ\text{C}$ ，优选  $150 \sim 200^\circ\text{C}$ ，优选  $160 \sim 180^\circ\text{C}$ ，更优选  $170^\circ\text{C}$ ，并导入  $\text{DeNO}_x$  车间用于步骤 C 的反应中。

[0126] 随后，优选将料流冷却、压缩并在进行步骤 A1 和 A2 以及 B1 和 B2 的吸收 / 解吸之前再次冷却。

[0127] 当在含  $\text{N}_2\text{O}$  的气体混合物中， $\text{NO}_x$  以  $< 1\%$  体积的浓度存在时，如例如硝酸车间的尾气那样时，用于步骤 C 的吸收剂优选为碱性溶液。在本发明的上下文中，该工序优选在步骤 A1、A2、B1 和 B2 的浓缩之后，用于精细纯化  $\text{N}_2\text{O}$  气体。

[0128] 除了步骤 A1、A2、B1 和 B2 或如果合适的话,步骤 C 以外,本发明方法还可包括其它的步骤。例如,该方法还可包括在步骤 A 和 B 与步骤 C 之间的进一步处理。所述处理例如包括改变温度或改变压力或者改变温度和压力。

[0129] 例如,可例如通过冷凝组分之一而改变气体混合物的组成。这些组分可例如为水或另一种溶剂,优选在本发明方法中用于步骤 A1 的吸收中的溶剂。

[0130] 根据本发明,可以从气体混合物中除去其它组分。例如,可以通过压缩和随后的冷却从气体混合物 G-2 中除去可能存在于在 B2 的解吸后的气体混合物 G-2 中的痕量水。

[0131] 在该情形下,气体混合物 G-2 有利地压缩到 1 ~ 35 巴、优选为 2 ~ 30 巴、进一步优选 3 ~ 27 巴的压力。冷却优选随后进行,优选冷却到 2 ~ 25℃,更优选 3 ~ 20℃,尤其 4 ~ 15℃,进一步优选 5 ~ 10℃。

[0132] 在本发明的上下文中同样可以的是,例如进行一氧化二氮的部分冷凝或精馏,尤其是除去低沸物,例如氧气和氮气。

[0133] 根据本发明,包含一氧化二氮的并已经通过本发明方法纯化的气体混合物 G-2 可用于进一步的反应中。对此,气体混合物可以气相形式使用。然而,也可以首先处理所得的气体混合物以使得该气体混合物以液态或超临界形式存在,然后用于进一步的反应中。气体混合物可通过选择合适的压力和温度而液化。

[0134] 因而本发明还涉及一种方法,其中将所得的气体混合物 G-2 液化。

[0135] 对此,优选首先将气体混合物 G-2 压缩,然后冷却。在该情形下,有利地将气体混合物 G-2 压缩到压力为 1 ~ 35 巴,优选 2 ~ 30 巴,更优选 3 ~ 27 巴。优选随后进行冷却,优选冷却至 10 至 -70℃,更优选 8 至 -30℃,尤其 5 至 -20℃。

[0136] 包含一氧化二氮且已经根据本发明方法获得的气体混合物 G-2 原则上可用于其中通常要使用纯的一氧化二氮料流或混合有惰性气体的一氧化二氮料流的所有应用中。尤其是,例如如 EP-A 0624565 或 DE-A 19605211 中所述,气体混合物适合将甲醇氧化成甲醛。因此本发明还涉及包含一氧化二氮且可通过根据本发明方法获得的气体混合物作为甲醇的氧化剂的用途。

[0137] 本发明方法提供包含一氧化二氮的气体混合物 G-2,其包含特别低比例的讨厌的次要组分。这尤其有利于包含一氧化二氮的气体混合物作为氧化剂的应用,因为作为低比例的讨厌的次要组分的结果,难以发生任何副反应,因而可获得特别纯的产物。在本发明纯化之后,气体混合物 G-2 除了一氧化二氮以外优选还包含二氧化碳。

[0138] 根据本发明纯化的气体混合物 G-2 优选包含 50 ~ 99.9% 体积的一氧化二氮、0.1 ~ 25% 体积的二氧化碳和 0 ~ 25% 体积的其它气体。所报道的体积百分比各自基于整个的气体混合物 G-2。气体混合物 G-2 的各组分的总和为 100% 体积。

[0139] 根据本发明纯化的气体混合物 G-2 优选包含 65 ~ 95% 体积的一氧化二氮、尤其 75 ~ 92.5% 体积、更优选 85 ~ 90% 体积的一氧化二氮。

[0140] 根据本发明纯化的气体混合物 G-2 还包含 0.1 ~ 25% 体积的二氧化碳。气体混合物 G-2 优选包含 1 ~ 20% 体积的二氧化碳,尤其 2 ~ 15% 体积、更优选 5 ~ 13% 体积的二氧化碳。

[0141] 气体混合物 G-2 优选包含 0.01 ~ 20% 体积的其它气体,例如 0.1 ~ 15% 体积、尤其 0.5 ~ 10% 体积、更优选 1 ~ 5% 体积的其它气体。根据本发明纯化的气体混合物 G-2

可包含一种或多种其它气体,所给出的量基于所存在的气体的总量。

[0142] 已经发现,在  $\text{CO}_2$  在包含  $\text{N}_2\text{O}$  的气体混合物中作为惰性气体存在下,与其它的惰性气体相比,需要明显更小量的二氧化碳以确保安全操作,例如为了抑制一氧化二氮的自我分解。

[0143] 本发明方法的一个优点是:除了与其它惰性气体相比具有良好的惰性化作用以外, $\text{CO}_2$  的沸点曲线与  $\text{N}_2\text{O}$  非常相似且临界参数也相似。结果,包含  $\text{N}_2\text{O}$  和如果合适的话  $\text{CO}_2$  且以本发明方法获得的气体混合物 G-2 相比于  $\text{N}_2\text{O}$  与其它惰性气体的可比混合物要在更高的温度下才冷凝。作为沸点曲线非常相似的结果,冷凝的气体混合物具有与气态混合物几乎相同的组成,结果使得惰性化试剂保留在液相中。

[0144] 而且, $\text{CO}_2$  在有机化合物中具有良好的溶解性,以使得较低的压力足以避免在液相反应的情形下在反应器中形成气相。

[0145] 因此,本发明还涉及如上所述的可通过根据本发明的方法获得的气体混合物作为氧化剂,尤其是作为烯烃的氧化剂的用途。

[0146] 尤其是,本发明还涉及包含 50 ~ 99.9% 体积的一氧化二氮、0.1 ~ 25% 体积的二氧化碳和 0 ~ 25% 体积的其它气体的气体混合物作为氧化剂,尤其是作为烯烃的氧化剂的用途。

[0147] 所述的气体混合物可例如通过根据本发明的纯化方法获得。

[0148] 原则上,包含一氧化二氮且可根据本发明获得的气体混合物适于氧化烯烃。合适的烯烃是例如具有一个或多个双键的开链或环烯烃。进一步优选具有一个或多个双键的环烯烃,例如环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环癸烯、环十一碳烯、环十二碳烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯、1,5-环十二碳二烯或 1,5,9-环十二碳三烯。

[0149] 在优选的实施方案中,因此本发明还涉及如上所述的作为烯烃的氧化剂的用途,其中所述的烯烃选自环戊烯、环十二碳烯和 1,5,9-环十二碳三烯。

[0150] 该经富集的且纯化的含  $\text{N}_2\text{O}$  的气流 G-2 非常特别适合将烯烃氧化为酮。为此目的,可以优选将气态的  $\text{N}_2\text{O}$  直接吸收到待氧化的烯烃或另一种溶剂中,或者可将  $\text{N}_2\text{O}$  在它和烯烃反应之前先进行液化。

[0151] 尤其是在使用包含一氧化二氮的经液化的气体混合物的情形下,有利的是,惰性气体在气体混合物中的比例要最小化,否则反应器体积将不必要地放大。

[0152] 对于本发明的作为氧化剂(尤其是作为烯烃的氧化剂)的用途,氧化通常可根据所有发生氧化(尤其是烯烃的氧化)的方法变体进行。尤其可以是连续反应的方法变体和模式,以及分批反应。根据本发明,选择氧化的反应条件以使得发生反应。可适当选择压力和温度。

[0153] 压力优选至多 350 巴,例如 1 ~ 320 巴,优选 2 ~ 300 巴,尤其 3 ~ 280 巴。温度优选为 220 ~ 320°C,例如 230 ~ 300°C,尤其为 250 ~ 290°C。

[0154] 氧化可在合适的溶剂存在下进行。然而,根据本发明同样可以的是不加入溶剂进行氧化。

[0155] 然而,在本发明的上下文中还可以的是,将气体混合物 G-2 液化或通过选择合适的压力和/或温度使之变成超临界状态。然后可将液化的气体混合物直接用于氧化。

[0156] 根据本发明,在该情形下的氧化优选通过选择合适的压力和温度来进行以使得在

反应区中不产生气相。

[0157] 压力优选至多 350 巴,例如 1 ~ 320 巴,优选 2 ~ 300 巴,尤其 3 ~ 280 巴。温度优选为 220 ~ 320℃,例如 230 ~ 300℃,尤其为 250 ~ 290℃。

[0158] 因此本发明还涉及一种制备酮的方法,其至少包括下述步骤

[0159] A1 在有机溶剂中吸收包含一氧化二氮的气体混合物 G-0

[0160] A2 从经加载的有机溶剂中解吸气体混合物 G-1

[0161] B1 在水中吸收气体混合物 G-1

[0162] B2 从经加载的水中解吸气体混合物 G-2

[0163] D 使气体混合物 G-2 与至少一种烯烃接触。

[0164] 如上所述,该方法还可包括至少一个步骤 C。

[0165] 对于步骤 A1、A2、B1 和 B2 的优选实施方案,应用上文描述的内容。对于酮的制备,一方面可改变步骤 A1、A2、B1 和 B2 的顺序,另一方面可改变 C 的顺序。根据本发明,步骤 C 可在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后进行。然而,同样可以的是,步骤 C 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行。然而在每种情形下,步骤 D 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后进行。

[0166] 原则上,可以在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行步骤 C。然而在本发明的上下文中同样可以的是,在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后进行步骤 C。在另一个实施方案中,因此本发明还涉及一种如上所述的制备酮的方法,其中步骤 A1、A2、B1 和 B2 在步骤 C 之前进行。在可选择的实施方案中,本发明还涉及一种制备如酮的方法,其中步骤 C 在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前进行。

[0167] 在本发明的上下文中同样可以的是,该方法包含多个步骤 A1 和 A2 或多个步骤 B1 和 B2 或多个步骤 C,在此情形下,步骤 C 可在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之前或之后进行。

[0168] 在步骤 D 中的反应通常可根据烯烃和包含一氧化二氮的气体混合物 G-2 彼此反应的任意方法变体进行。尤其可以是连续反应的方法变体和模式,以及分批反应。根据本发明,步骤 D 的反应条件的选择应使得至少一种烯烃与根据本发明纯化的气体混合物发生反应。可适当选择压力和温度。

[0169] 反应可在合适的溶剂存在下进行。然而,根据本发明同样可以的是,不加入溶剂进行步骤 D 的反应。

[0170] 然而,根据本发明同样可以的是,制备酮的方法包括其它步骤。例如可在步骤 D 之前且步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后对包含一氧化二氮气体的混合物进行处理。可能的处理例如是改变气体混合物的压力和 / 或温度。另一种可能的处理是例如在溶剂中吸收以使得经吸收的气体混合物可用于步骤 D 中。该溶剂可以是任何合适的溶剂。该溶剂优选是将在步骤 D 中被氧化的烯烃。

[0171] 然而,在本发明的上下文中同样可以的是,在步骤 D 之前且在步骤 A1、A2、B1 和 B2 之后,将包含一氧化二氮的气体混合物 G-2 通过选择合适的压力和 / 或温度液化或使之变成超临界状态。然后,可将包含一氧化二氮的经液化的气体混合物在步骤 D 中直接与烯烃直接接触。

[0172] 在另一个实施方案中,因此本发明还涉及一种如上所述的制备酮的方法,其中已经将在步骤 D 中使用的气体混合物液化。

[0173] 原则上,在本发明方法的步骤 D 中可以使用所有合适的烯烃,例如具有 2 ~ 18 个

碳原子的烯烃,尤其是具有 5 ~ 12 个碳原子的烯烃。合适的烯烃是例如具有一个或多个双键的开链或环状烯烃。进一步优选具有一个或多个双键的环烯烃,例如环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环癸烯、环十一碳烯、环十二碳烯、1,4- 环己二烯、1,5- 环辛二烯、1,5- 环十二碳二烯或 1,5,9- 环十二碳三烯。

[0174] 特别优选使用环戊烯、环十二碳烯或 1,5,9- 环十二碳三烯这些烯烃。在优选的实施方案中,因此本发明涉及一种如上所述的制备酮的方法,其中烯烃选自环戊烯、环十二碳烯和 1,5,9- 环十二碳三烯。

[0175] 本发明将在下文的实施例中说明。

[0176] 实施例

[0177] 实施例 1 ( 对比例,在硝基苯中的两轮吸收 / 解吸 ) :

[0178] 将用来自己二酸车间的尾气操作的硝酸车间的尾气首先在  $\text{DeNO}_x$  段中除去氮氧化物,所述硝酸车间的尾气包含大约 1500ppm 体积的  $\text{NO}_x$ 。

[0179] 将由此获得的气体混合物 G-0 (2kg/h) 压缩到 25 巴,并在硝基苯中于 35°C 下在吸收塔 A1 ( 直径 = 80mm, 高度 = 1800mm, 填充有金属丝网填料 (Kühni Rombopak 9M)) 中进行吸收。然后将来自 A1 的加载了  $\text{N}_2\text{O}$  的硝基苯同样在 35°C 下减压至 1.1 巴进入闪蒸器 A2 中。在穿过 A1 和 A2 的回路中,循环 200kg/h 的硝基苯。

[0180] 将由第一解吸器获得的气体混合物 G-1 再次压缩到 25 巴并在硝基苯中于 35°C 下在第二吸收塔 B1 ( 直径 = 30mm, 高度 = 1800mm, 填充有金属丝网填料 (Kühni Rombopak 9M)) 中进行吸收。然后将来自 B1 的加载了  $\text{N}_2\text{O}$  的硝基苯同样在 35°C 下减压至 1.1 巴进入闪蒸器 B2 中。这获得气体混合物 G-2。在穿过 B1 和 B2 的回路中,循环 25kg/h 的硝基苯。

[0181]

| 组分                   | G-0 [% 体积] | G-1 [% 体积] | G-2 [% 体积] |
|----------------------|------------|------------|------------|
| $\text{N}_2\text{O}$ | 8.1        | 57.2       | 86.5       |
| $\text{N}_2$         | 86.5       | 30.2       | 1.9        |
| $\text{CO}_2$        | 1.1        | 7.1        | 10.5       |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 0.3        | 2.6        | 0.7        |
| $\text{O}_2$         | 3.1        | 1.9        | 0.2        |
| $\text{NO}_x$        | 13vppm     | 32vppm     | 50vppm     |

[0182] 由于  $\text{N}_2\text{O}$  在装置 B1 和 B2 的气相中的浓度高且存在易燃的有机溶剂硝基苯,因此出于安全考虑,这些装置是关键的。为了确保 B1 和 B2 段的安全操作,这些装置将不得不设计成能耐受于 1000 巴下的压力跳动以经受得住点燃 ( 这是不能排除的 ) 而不被破坏。

[0183] 实施例 2 ( 在硝基苯中的吸收 / 解吸和在水中的吸收 / 解吸 ) :

[0184] 将用来自己二酸车间的尾气操作的硝酸车间的尾气首先在  $\text{DeNO}_x$  段中除去氮氧化物,所述硝酸车间的尾气包含大约 1500ppm 体积的  $\text{NO}_x$ 。

[0185] 将由此获得的气体混合物 G-0 (2kg/h) 压缩到 5 巴,并在硝基苯中在 35°C 在与实施

例 1 相同的吸收塔中进行吸收。如上,解吸在 1.1 巴和 35℃ 下进行,以产生同样的气体混合物 G-1。

[0186] 如上,将气体混合物 G-1 压缩至 25 巴并在水中于 35℃ 下在吸收塔 B1 (直径 = 70mm, 高度 = 1800mm, 填充有金属丝网填料) 中进行吸收。在穿过 B1 和 B2 的回路中,循环 112kg/h 的水。然后将来自 B1 的加载了  $N_2O$  的水同样在 35℃ 下在闪蒸器 B2 中减压至 1.1 巴。这获得气体混合物 G-2。

[0187]

| 组分     | G-0[% 体积] | G-1[% 体积] | G-2[% 体积] |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| $N_2O$ | 8.1       | 58.0      | 81.6      |
| $N_2$  | 86.5      | 29.3      | 2.0       |
| $CO_2$ | 1.1       | 7.3       | 10.7      |
| $H_2O$ | 0.3       | 2.4       | 5.3       |
| $O_2$  | 3.1       | 1.9       | 0.3       |
| $NO_x$ | 13vppm    | 21vppm    | 30vppm    |

[0188] 当不考虑水含量时,气体混合物 G-2 具有与实施例 1 非常相似的组成。因为尽管没有有机溶剂存在于第二吸收 / 解吸段中,但从安全角度看,B1 和 B2 段容易控制。将设备的最大压力设计为 30 巴就足够了。

[0189] 因而,本发明方法为了安全技术以更低资本成本和更低花费提供明显经济的优点。