



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 186 054** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 55/14, 55/02, 51/27,**
27/26

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97120888/04, 11.12.1997

(24) Дата начала действия патента: 11.12.1997

(30) Приоритет: 12.12.1996 FR 9615524

(43) Дата публикации заявки: 27.10.1999

(46) Дата публикации: 27.07.2002

(56) Ссылки: FR 1594895 A, 08.06.1970. RU 1086719 A3, 15.06.1993. SU 274101 A, 22.09.1970. WO 94/07834 A1, 14.04.1994. RU 2069654 C1, 27.11.1995. US 5463119 A, 31.10.1995.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25,
стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", Н.Г.Лебедевой

(71) Заявитель:

РОН-ПУЛЕНК ФИБЕР Э РЕЗЭН
ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)

(72) Изобретатель: ЛЕ БРИ Луи (FR)

(73) Патентообладатель:

РОН-ПУЛЕНК ФИБЕР Э РЕЗЭН
ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)

(74) Патентный поверенный:

Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКИСЛОТ, В ЧАСТНОСТИ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57)

Изобретение относится к получению дикислот или смесей дикислот из водных растворов, образующихся при промывке продуктов окисления циклогексана. Алифатические дикислоты, в частности адипиновую кислоту, получают из промывных вод, образующихся в процессе окисления циклогексана, которые содержат пероксиды. При этом осуществляют следующие стадии: промывные воды освобождают, по меньшей мере частично, от пероксидов, подвергая их каталитическому гидрированию при

температуре от 0 до 100°C, в присутствии гетерогенного катализатора, включающего, по меньшей мере, один металл платиновой группы, затем полученные продукты после освобождения их от пероксидов окисляют азотной кислотой и выделяют адипиновую кислоту охлаждением и кристаллизацией. Из оставшегося раствора при выпаривании досуха кристаллизуют другие алифатические дикислоты, например глутаровую, янтарную или их смеси. Технический результат - упрощение технологии, повышение чистоты конечных продуктов. 12 з.п.ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 186 054** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 55/14, 55/02, 51/27,**
27/26

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97120888/04, 11.12.1997
(24) Effective date for property rights: 11.12.1997
(30) Priority: 12.12.1996 FR 9615524
(43) Application published: 27.10.1999
(46) Date of publication: 27.07.2002
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", N.G.Lebedevoy

(71) Applicant:
RON-PULENK FIBER Eh REZEhN
EhINTERMEDIAT (FR)
(72) Inventor: LE BRI Lui (FR)
(73) Proprietor:
RON-PULENK FIBER Eh REZEhN
EhINTERMEDIAT (FR)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **METHOD OF OBTAINING ALIPHATIC DIACIDS, IN PARTICULAR ADIPIC ACID**

(57) Abstract:
FIELD: industrial organic synthesis.
SUBSTANCE: invention, in particular, relates
to obtaining diacids or diacid mixtures from
peroxide-containing aqueous solutions formed
when washing cyclohexane oxidation products.
Wash water is first freed, at least
partially, from peroxides by subjecting them
to catalytic hydrogenation at temperature 0
to 100 C in presence of heterogeneous

catalyst including at least one platinum
group metal. Peroxide-free products are then
oxidized with nitric acid and adipic acid is
recovered by cooling and crystallization.
Mother solution is evaporated to dry and
crystals of other diacids, for example
glutaric, succinic acids or their mixtures,
are obtained. EFFECT: simplified technology
and increased purity of products. 13 cl, 3 ex

Настоящее изобретение касается способа получения дикислот или их смесей из водных растворов, образующихся при промывке продуктов окисления циклогексана.

Известно окисление циклогексана главным образом до циклогексанона циклогексанола, газовыми смесями, содержащими молекулярный кислород, в присутствии катализатора, или без него.

Так, при окислении циклогексана воздухом в жидкой фазе без катализаторов, получают, главным образом, циклогексанол и циклогексанон. Известно так же, что в процессе этого окисления перед отгонкой этих двух соединений, удаляют по меньшей мере часть побочных продуктов, образовавшихся в ходе реакции окисления. Это удаление обычно осуществляют путем промывки водой и/или при помощи щелочных водных растворов, либо в конце реакции окисления, либо во время или между различными стадиями окисления.

Продукты, содержащиеся в этих промывных водах, представляют собой, в частности, пероксиды, более конкретно, пероксиды кислот, главным образом, 6-гидропероксигексановую кислоту, и полимеры, образующиеся из нее.

Эти промывные воды содержат так же, но не исключительно, свободную или этерифицированную гидроксикапроновую кислоту, адипиновую кислоту, глутаровую кислоту и янтарную кислоту, а также 5-формилвалериановую кислоту.

Были предложены различные способы утилизации этих промывных вод, в частности, путем получения адипиновой кислоты.

Так, во французской заявке на патент 2061956 описан способ получения адипиновой кислоты путем окисления при помощи молекулярного кислорода под давлением 6-гидропероксигексановой кислоты в водном растворе. Во французской заявке на патент 1594895 и в первой дополнительной к ней заявке 2054701 описан способ получения адипиновой кислоты путем окисления при помощи азотной кислоты, в случае необходимости, в присутствии диоксида азота, 6-гидропероксигексановой кислоты, содержащейся в промывном водном растворе.

Были описаны так же способы гидрирования кислот, содержащихся в промывных водах, в соответствующие спирты.

Так, в американском патенте 3985814 описан способ гидрирования кислот, содержащихся в промывных водах, в соответствующие спирты в присутствии платины, нанесенной на сажу, при давлении 300 бар и температуре 265°C. Этот способ представляется относительно эффективным, так как степень конверсии кислот в спирты равна, приблизительно, 95%, но условия гидрирования очень жесткие, что делает способ слишком дорогостоящим для промышленного использования. Кроме того, этот способ превращает кислоты в спирты, что не соответствует желаемой валоризации с получением дикарбоновых кислот.

Способ, основанный на тех же самых реакциях, осуществляемый в аналогичных условиях температуры и давления, но с использованием катализатора, выбираемого среди рутения, рения, кобальта, никеля и

хрома, описан в германской заявке на патент 1957396. Наконец, во французском патенте 1585375 описан способ

получения ϵ -гидроксигексановой кислоты каталитическим гидрированием 6-гидропероксигексановой кислоты, которая предварительно должна быть экстрагирована и выделена из промывных вод при помощи органического растворителя.

Эти известные способы позволяют конечно получить дикислоты, особенно адипиновую кислоту, или их промежуточные спиртовые продукты, которые, в случае необходимости, можно окислить, но все они, тем не менее, имеют, по меньшей мере, один из следующих недостатков:

их промышленное осуществление является слишком дорогостоящим по причине условий, в которых должны проводиться реакции;

полученная адипиновая кислота имеет недостаточную степень чистоты, чтобы быть использованной непосредственно в качестве промежуточного продукта синтеза полиамидных волокон, что делает неизбежным проведение слишком значительной последующей очистки;

эти способы обрабатывают только часть промывных вод, а не все их количество.

Задачей настоящего изобретения является таким образом разработка способа получения алифатических дикислот, в частности адипиновой кислоты и смесей адипиновой, глутаровой и янтарной кислот, исходя из промывных вод, образующихся при осуществлении процесса окисления циклогексана и содержащих пероксиды, который не имел бы недостатков, указанных выше.

Способ согласно изобретению позволяет, в частности, получить адипиновую кислоту, имеющую степень чистоты, достаточную для ее использования в качестве промежуточного продукта синтеза полиамида -6,6, особенно, для текстильных волокон, а также смеси адипиновой, глутаровой и янтарной кислот хорошего качества, при этом способ не требует больших затрат при промышленном осуществлении и позволяет обрабатывать всю массу соединений, содержащихся в промывных водах.

Другой задачей настоящего изобретения является разработка способа, в котором пероксидные соединения, содержащиеся в промывных водах, селективно и полностью разлагались бы в условиях умеренных температуры и давления, в отличие от известных способов, в которых образуются примеси, которые попадают в получаемые дикислоты и, в частности в адипиновую кислоту.

Более конкретно, настоящее изобретение касается способа получения алифатических дикислот из промывных вод, образующихся при осуществлении процесса окисления циклогексана и содержащих пероксиды, заключающиеся в том, что последовательно осуществляют следующие стадии:

а) - вышеупомянутые промывные воды освобождают, по меньшей мере частично, от пероксидов, подвергая их каталитическому гидрированию при температуре, заключенной между 0°C и 100°C, в присутствии, по меньшей мере, одного металла, выбираемого среди металлов платиновой группы;

б) - продукты, содержащиеся в промывных водах после освобождения их от пероксидов, окисляют при помощи азотной кислоты.

Под металлом платиновой группы в настоящем тексте подразумевают платину, палладий, родий, рутений, иридий и осмий.

Перед окислением азотной кислотой согласно стадии б) сначала необходимо осуществить освобождение от пероксидов согласно стадии а), в противном случае в ходе окисления азотной кислотой образуются примеси, которые потом окажутся в дикислотах в конце процесса.

Каталитическое гидрирование, используемое для освобождения от пероксидов на стадии а), осуществляют, предпочтительно, при температуре от 20°C до 80°C.

Между стадиями а) и б), предпочтительно, можно осуществить концентрирование продукта гидрирования, полученного на стадии а), путем удаления части воды, которую он содержит.

Промывные воды, которые используются в способе согласно изобретению могут происходить от любого способа окисления циклогексана воздухом, воздухом, обогащенным кислородом, или воздухом, обедненным кислородом. Более конкретно, они могут поступать от способа, описанного во французском патенте 1580206.

В этих способах окисления циклогексана продукты окисления промывают согласно любым обычным методам промывки в жидкой фазе, при этом операция может проводиться непрерывно или прерывисто.

Таким образом, промывка водой может быть осуществлена в жидкой фазе при температуре, заключенной между 5°C и 100 °C, при автогенном давлении или при давлении, создаваемом инертным газом, таким, как азот. Массовая доля используемой воды составляет, обычно, 0,01-1 кратное количество по отношению к массе промываемого продукта окисления и, предпочтительно, 0,05-0,5 кратное количество по отношению к этой массе.

Катализаторами гидрирования для стадии а) являются, предпочтительно, платина, палладий и родий. Они могут быть нанесены на подложки, такие, как оксиды кремния, оксиды алюминия, угли или алюмосиликаты. Катализатор может находиться в форме порошка или гранул. Реакцию гидрирования осуществляют прерывисто, например в автоклаве, или, предпочтительно, непрерывно, в колонне с нанесенным каталитическим слоем, или, еще, полунепрерывно.

Стадия гидрирования а) может быть осуществлена при давлении водорода, равном атмосферному, но кинетика реакции в этом случае медленная и имеется опасность появления побочных реакций, возникающих вследствие недостатка водорода.

Вот почему предпочитают работать при давлении водорода от 5 до 50 бар в зависимости от температуры и, еще более предпочтительно, от 10 до 30 бар. Можно действовать при давлении больше 50 бар, но это не приведет к получению особых преимуществ, так как кинетика реакции гидрирования достаточно быстрая в зонах, определенных выше особенно, в предпочтительной зоне, и, в частности, когда

используемым гетерогенным катализатором является палладий.

В случае, когда реакцию гидрирования осуществляют в непрерывном режиме, используют реактор гидрирования с нанесенным каталитическим слоем, в который подают водный раствор, содержащий, предпочтительно, не более 3 мас.% пероксидов и, еще более предпочтительно, не более 2% пероксидов.

Стадию б) окисления азотной кислотой осуществляют с использованием водного раствора азотной кислоты с массовым содержанием азотной кислоты, заключенным между 40% и 65%, предпочтительно, между 55% и 60%.

Обычно, используют молярный избыток азотной кислоты по отношению к окисляемым функциональным группам спирта.

На практике, в реакцию вводят от 4 до 8 молей азотной кислоты на моль функциональных групп спирта, содержащегося в обрабатываемом растворе.

Окисление может быть проведено в присутствии или в отсутствие катализатора, такого, как катализатор на основе ванадия, в случае необходимости, в сочетании с медью, кобальтом, титаном, никелем, хромом, молибденом или церием.

Среди этих катализаторов предпочитают ванадиевую кислоту и метаванадаты натрия и аммония. Практически этот катализатор смешивают с используемым водным раствором азотной кислоты из расчета от 0,02 молей до 0,2 молей металла на литр кислого раствора, независимо от его концентрации.

Неожиданно, было обнаружено, что реакция окисления может быть осуществлена в отсутствие металлического катализатора, такого, который назывался выше, без ущерба для выхода образования адипиновой кислоты. Кроме того, можно также получить в конце процесса алифатические дикислоты, не содержащие металлов, что особенно интересно для некоторых из их последующих применений.

Чтобы избежать неконтролируемого развития реакции окисления, раствор, освобожденный от пероксидов, вводят в раствор азотной кислоты постепенно, при относительно низкой температуре, например, между 15°C и 50°C.

Одно из преимуществ способа согласно изобретению, которое связано с тем, что смесь, подвергаемая окислению азотной кислотой, практически не содержит пероксидов, состоит в том, что имеется возможность осуществить это окисление при температуре от 15°C до 50°C и, предпочтительно, между 30°C и 45°C.

Эти интервалы температуры не являются критическими. Однако, если температура выше 50°C, например порядка 90 °C, способ, тем не менее, может быть осуществлен, но выход адипиновой кислоты уменьшается. Если температура ниже 15°C, может произойти осаждение адипиновой кислоты.

В конце стадии окисления бывает целесообразным временно повысить температуру, чтобы завершить реакцию и удалить некоторые нежелательные побочные продукты, например, щавелевую кислоту. Температура, при которой может быть осуществлена эта окончательная операция,

находится между 50 °С и 100°С и, предпочтительно, между 70°С и 90°С, а ее продолжительность может изменяться от нескольких минут до нескольких часов, например, между 15 минутами и 2 часами.

Адипиновая кислота может быть выделена из реакционной смеси, полученной после реакции окисления, обычными способами, такими как, например, кристаллизация, заключающаяся в охлаждении смеси и фильтровании осажженной адипиновой кислоты.

Выделенную таким образом адипиновую кислоту затем перекристаллизовывают согласно обычным методам, чтобы получить адипиновую кислоту, степень чистоты которой достаточна для ее использования при изготовлении полиамида-6,6, особенно, для текстильных изделий.

Фильтрат, полученный после осаждения адипиновой кислоты, может быть выпарен досуха, чтобы получить расплавленную смесь дикислот главным образом, смесь янтарной, глутаровой и адипиновой кислот, преимущественно, не содержащую металлов, если стадия окисления б) проводилась, согласно предпочтительному варианту, без катализатора. В качестве примера, фильтрат может быть, более конкретно, обработан согласно методу, описанному во французской заявке на патент 2111003.

Особенно предпочтительный вариант обработки фильтрата позволяет получить смеси дикислот, указанных выше, отличного качества, особенно, что касается их окраски и их степени чистоты. Он заключается в прогревании сырой смеси, содержащей янтарную, глутаровую и адипиновую кислоты, в расплавленном состоянии в течение времени от нескольких минут до нескольких часов. Температура, при которой происходит нагревание может изменяться, например, от 140°С до 220°С. Продолжительность, обычно, заключена между 30 минут до 15 часов, однако эти величины не могут рассматриваться как критические. После термообработки, описанной выше, проводят перегонку смеси дикислот, так, как описано во французской заявке на патент 2111003. Смеси, полученные таким образом, состоят, обычно, более, чем 90% их массы, из янтарной, глутаровой и адипиновой кислот, относительные количества этих кислот изменяются, в частности, в соответствии с температурой, до которой была охлаждена реакционная смесь, выходящая со стадии окисления, для осаждения адипиновой кислоты.

Эти смеси дикислот могут быть использованы, в частности, в форме их сложных эфиров, главным образом, алкиловых, таких, как метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый, в качестве растворителей в различных областях применения. В форме более тяжелых сложных эфиров, таких как сложные октиловые эфиры, они могут использоваться также в качестве пластификаторов.

Примеры, следующие ниже, иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1

Исходный раствор представляет собой водный раствор от промывки циклогексанового раствора, содержащего

гидропероксиды, поступающего после окисления циклогексана воздухом, обедненным кислородом, в жидкой фазе и без катализатора, после которой было проведено концентрирование конечной реакционной смеси.

Содержание органических веществ (в частности 6-гидроксигексановой кислоты, адипиновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, полуальдегида адипиновой кислоты, сложных эфиров, пероксидов) в водном растворе составляет 19,5 мас.%, из которых 9,7% составляют пероксиды.

Стадия а) гидрирования

2500 г этого раствора подвергают гидрированию, путем непрерывной подачи во встряхиваемый автоклав водорода из расчета 2 литра/час при 25°С и под давлением 10 бар, в присутствии 1 мас.%, по отношению к общей массе вышеупомянутого раствора, порошкообразного катализатора, содержащего 10 мас.% металлического Pd, нанесенного на уголь.

После окончания подачи водорода, автоклав дегазируют и извлекают 2805 г реакционной смеси, содержащей 15,4% тяжелых органических веществ (432 г).

Концентрируют 2525 г этого продукта гидрирования и получают 735 г концентрата, содержащего 52,5 мас.% тяжелых органических веществ.

Стадия б) окисления

На стадию окисления азотной кислотой вводят 669,5 г освобожденного от пероксидов концентрата, полученного выше.

Окисление осуществляют в отсутствие катализатора в установке, содержащей реактор с перемешиванием.

В реактор вводят 2010 г 58%-ной (масса/масса) азотной кислоты, затем в течение 2 часов, поддерживая температуру реакционной среды 40°С, вливают 669,5 г концентрата. Затем температуру поднимают до 90°С и поддерживают эту температуру в течение 1 часа. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и дегазируют установку. Осадок адипиновой кислоты (161,4 г после сушки) фильтруют.

После перекристаллизации этой адипиновой кислоты получают продукт очень высокого качества, пригодный для изготовления полиамида-6,6.

Фильтрат концентрируют до сухого состояния, что приводит к смеси, содержащей:

- 52,5 г адипиновой кислоты,
- 83,8 г глутаровой кислоты,
- 40,2 г янтарной кислоты.

Эту смесь нагревают в течение 10 часов при 150°С, затем ее перегоняют при помощи пленочного испарителя.

Полученная перегнанная смесь находится в форме чешуек от белого цвета до очень бледно-желтого цвета (окраска по индексу Гарднера-6).

Пример 2

Действуя, как на стадии а) примера 1, гидрируют промывной водный раствор с массовым содержанием органических веществ 13,85%, из которых 10,1% составляют пероксиды.

Осуществляют три последовательные операции, инжестируя в общей сложности 6000 г водного раствора и гидрируя при 25°С

под давлением водорода 10 бар в присутствии 1 мас.%, по отношению к массе раствора, подвергаемого гидрированию, катализатора, представляющего собой Pt, нанесенную в количестве 5% на сажу. Каждое гидрирование продолжается один час.

Извлекают продукт гидрирования, который содержит 13,2 мас.% тяжелых органических веществ (792 г).

Продукт гидрирования в количестве 5781 г подвергают концентрированию, чтобы получить 1386 г концентрата, содержащего 755 г тяжелых органических веществ.

Осуществляют, как описано в примере 1, окисление 410 г этого концентрата в 2002 г 58%-ной азотной кислоты при 40°C.

После охлаждения и фильтрования образовавшегося осадка получают 82,6 г адипиновой кислоты (сухой вес).

Пример 3

Исходный раствор представляет собой водный раствор от промывки циклогексанового раствора, содержащего гидропероксиды, образовавшегося в результате реакции окисления циклогексана воздухом, обедненным кислородом, в жидкой фазе и без катализатора, после которой было проведено концентрирование конечной реакционной смеси.

Содержание органических веществ (в частности, 6-гидроксигексановой кислоты, адипиновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, полуальдегида адипиновой кислоты, сложных эфиров, пероксидов) в водном растворе составляет 15,1 мас.%, из которых 10,3% составляют пероксиды.

Этот раствор непрерывно гидрируют в реакторе колонного типа с каталитическим слоем со струйным охлаждением. Катализатор представляет собой графитовые гранулы, содержащие 0,5 мас.% Pd.

Раствор предварительно разбавляют при помощи уже гидрированных водных растворов для того, чтобы концентрация пероксидов в верхней части реактора гидрирования была равна 1,57%. Давление водорода равно 20 бар, температура равна 25 °C.

В нижней части реактора пероксидов больше нет.

Затем часть гидрированного продукта подвергают операциям концентрирования и окисления азотной кислотой, как указано в примере 1. Получают адипиновую кислоту, которая после перекристаллизации представляет собой продукт очень высокого качества, пригодный для изготовления полиамида-6,6.

Формула изобретения:

1. Способ получения алифатических дикислот, в частности адипиновой кислоты из промывных вод, полученных окислением циклогексана кислородом воздуха и содержащих пероксиды, отличающийся тем, что осуществляют высвобождение, по меньшей мере частичное, пероксида из промывных вод, подвергая их каталитическому гидрированию при температуре от 0 до 100°C в присутствии водорода и гетерогенного катализатора, содержащего, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы платины, окисляют азотной кислотой продукты, содержащиеся в

промывных водах после освобождения их от пероксидов, выделяют адипиновую кислоту путем охлаждения и кристаллизации реакционной смеси, полученной после окисления, и выделяют другие алифатические кислоты путем концентрирования досуха раствора, выделенного после отделения адипиновой кислоты.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что металл платиновой группы выбирают из платины, палладия, родия, рутения, иридия и осмия.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что каталитическое гидрирование, используемое для освобождения от пероксидов, осуществляют при температуре 20 - 80°C и при давлении водорода 5 - 50 бар в зависимости от температуры, более предпочтительно 10 - 30 бар.

4. Способ по одному из пп. 1-3, отличающийся тем, что между стадиями освобождения от пероксидов и окислением осуществляют концентрирование продукта гидрирования, полученного на стадии гидрирования путем удаления части воды, которую он содержит.

5. Способ по одному из пп. 1-4, отличающийся тем, что промывные воды, которые используются в способе согласно изобретению, поступают от любого способа окисления циклогексана воздухом, воздухом, обогащенным кислородом, или воздухом, обедненным кислородом, в котором продукты окисления промывают согласно обычным методам промывки в жидкой фазе, при этом процесс может быть проведен непрерывно или периодически.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что промывку водой осуществляют в жидкой фазе при температуре 5 - 100°C, при автогенном давлении или при давлении, создаваемом инертным газом, таким, как азот, при этом массовая доля используемой воды составляет 0,01 - 1-кратное количество по отношению к массе промываемого продукта окисления и предпочтительно 0,05-0,5-кратное количество по отношению к этой массе.

7. Способ по одному из пп. 1-6, отличающийся тем, что стадию гидрирования осуществляют непрерывно в реакторе гидрирования с каталитическим слоем, при этом в реактор подают водный раствор, содержащий не более 3 мас. % пероксидов и предпочтительно не более 2% пероксидов.

8. Способ по одному из пп. 1-7, отличающийся тем, что стадию окисления азотной кислотой осуществляют, используя водный раствор азотной кислоты с массовым содержанием 40 - 65% и предпочтительно 55 - 60%.

9. Способ по одному из пп. 1-8, отличающийся тем, что стадию окисления азотной кислотой осуществляют, используя молярный избыток азотной кислоты по отношению к окисляемым функциональным группам спирта, предпочтительно 4 - 8 молей азотной кислоты на 1 моль функциональных групп спирта, содержащегося в обрабатываемом растворе.

10. Способ по одному из пп. 1-9, отличающийся тем, что стадию окисления проводят в присутствии катализатора, такого, как катализатор на основе ванадия, в случае необходимости, в сочетании с медью,

кобальтом, титаном, никелем, хромом, молибденом или церием.

11. Способ по одному из пп. 1-9, отличающийся тем, что стадию окисления проводят в отсутствие катализатора.

12. Способ по одному из пп. 1-11, отличающийся тем, что алифатические диокислоты, выделенные после

концентрирования досуха раствора, подвергают термообработке при температуре 140 - 220°C в течение времени от 30 мин до 15 ч.

5 13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что после термообработки алифатические диокислоты подвергают перегонке.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60