

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

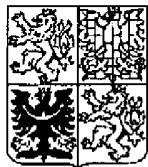
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3976-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 12. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.12.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9615524**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 06. 98**
(Věstník č. 6/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 51/00
C 07 C 55/02

(71) Přihlašovatel:

**RHONE-POULENC FIBER AND RESIN
INTERMEDIATES, Courbevoie, FR;**

(72) Původce:

Le Bris Louis, Lyon, FR;

(74) Zástupce:

**Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy dikyselin z promývacích
vod pocházejících z promývání
oxidačních produktů cyklohexanu**

(57) Anotace:

Způsob přípravy alifatických dikyselin z promývacích vod procházejících z procesu oxidace cyklohexanu a obsahujících peroxidy, jehož podstata spočívá v tom, že se postupně provedou následující reakční stupně: a/ uvedené promývací vody se alespoň částečně deperoxidují podrobením těchto promývacích vod katalytické hydrogenaci při teplotě mezi 0 a 100°C v přítomnosti alespoň jednoho kovu ze skupiny platiny, b/ produkty obsažené v promývacích vodách po deperoxidaci se oxidují pomocí kyseliny dusičné.

CZ 3976-97 A3

Způsob přípravy dikyselin z promývacích vod pocházejících z promývání oxidačních produktů cyklohexanu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy dikyselin nebo směsí dikyselin z vodných roztoků pocházejících z promývání oxidačních produktů cyklohexanu.

Dosavadní stav techniky

Je známo oxidovat cyklohexan v podstatě na cyklohexanon a cyklohexanol plynými směsmi obsahujícími molekulární kyslík v přítomnosti nebo nepřítomnosti katalyzátoru.

Při oxidaci cyklohexanu vzduchem v kapalně fázi a bez katalyzátoru se takto získá hlavně cyklohexanol a cyklohexanon. Je rovněž známo, že se v rámci způsobu tohoto typu odstraní ještě před destilací obou uvedených sloučenin alespoň část vedlejších produktů vytvořených v průběhu oxidační reakce. Toto odstranění vedlejších produktů se provádí promytím vodou nebo/a pomocí vodných alkalických roztoků a to buď po ukončení oxidační reakce nebo v průběhu této oxidační reakce anebo mezi jednotlivými fázemi oxidace.

Produkty obsaženými v takto získaných promývacích vodách jsou zejména peroxidy, zejména peroxidy kyselin, hlavně kyselina 6-hydroperoxyhexanová, a polymery, které jsou odvozeny od těchto produktů.

Tyto promývací vody rovněž obsahují nevýlučným způsobem volnou nebo esterifikovanou kyselinu hydroxykapronovou, kyselinu adipovou, kyselinu glutarovou a kyselinu jantarovou, jakož i kyselinu 5-formylvalerovou.

Za účelem zhodnocení uvedených promývacích vod a to zejména za účelem získání kyseliny adipové z těchto promýva-

cích vod bylo navrženo několik různých způsobů jejich zpracování.

FR-A-2 061 956

Takto se ve francouzském patentovém dokumentu/popisu- je způsob přípravy kyseliny adipové oxidací molekulárním kyslíkem za tlaku kyseliny 6-hydroperoxyhexanové ve vodném roztoku. Ve francouzském patentu FR-A-1 594 895 a v jeho prvním dodatku (certificat d'addition) FR-A-2 054 701 se popisuje způsob přípravy kyseliny adipové oxidací kyselinou dusičnou, případně v přítomnosti kysličníku dusičitého, kyseliny 6-hydroperoxyhexanové obsažené ve vodném promývacím roztoku.

Rovněž byly popsány způsoby hydrogenace kyselin obsažených v promývacích vodách na odpovídající alkoholy.

Takto je v patentovém dokumentu US 3 985 814 popsán způsob hydrogenace kyselin obsažených v promývacích vodách na odpovídající alkoholy v přítomnosti platiny uložené na nosiči tvořeném aktivním uhlím při tlaku 30 MPa a teplotě 265 °C. Tento způsob se jeví jako relativně účinný vzhledem k tomu, že míra konverze kyselin na alkoholy je asi 95 %, avšak hydrogenační podmínky jsou velmi tvrdé, což činí tento způsob velmi nákladným pro průmyslové využití. Jinak tento způsob převádí kyseliny na alkoholy, což není v souladu s požadaváním zhodnocení promývacích vod, při kterém mají být získány dikarboxylové kyseliny.

Způsob založený na stejných reakcích a prováděný za analogických teplotních a tlakových podmínek avšak využívající katalyzátor zvolený z množiny, zahrnující ruthenium, rhenium, kobalt, nikl a chrom, je popsán v německém patentovém dokumentu DE-A-1 957 796.

Konečně francouzský patent FR 1 585 375 popisuje způsob přípravy kyseliny epsilon-hydroxyhexanové katalytickou hydrogenací kyseliny 6-hydroperoxyhexanové, která musí být předběžně extrahována a oddělena z promývacích vod za použití organického rozpouštědla.

Uvedené známé způsoby zajisté umožňují získat dikyseliny, zejména kyselinu adipovou, nebo jejich alkoholové meziprodukty, které mohou být případně oxidovány, avšak všechny tyto způsoby mají nicméně alespoň jeden z následujících nedostatků:

- jejich průmyslové využití je příliš nákladné vzhledem k podmínkám, za jakých musí být reakce těchto způsobů prováděny,
- takto získaná kyselina adipová má nedostatečnou čistotu pro její další použití ve funkci meziprojektu použitelného při syntéze polyamidových vláken a tato kyselina musí být takto následně důkladně přečištěna,
- tyto způsoby zpracovávají pouze část promývacích vod a nikoliv veškeré odpadní vody.

Cílem vynálezu je tedy zejména poskytnout způsob přípravy alifatických dikyselin, zejména kyseliny adipové a směsí kyseliny adipové, kyseliny glutarové a kyseliny jantarové, z promývacích vod pocházejících z procesu oxidace cyklohexanu a obsahujících peroxidy, který by neměl výše uvedené nedostatky dosud známých způsobů zpracování uvedených promývacích vod.

Způsob podle vynálezu by měl zejména umožnit získání kyseliny adipové, mající dostatečnou čistotu pro to, aby mohla být použita jako syntézní meziprojekt pro přípravu polyamidu-6,6, zejména pro textilní vlákna, jakož i směsí kyseliny adipové, kyseliny glutarové a kyseliny jantarové dobré kvality, přičemž tento způsob by neměl být nákladný v rámci průmyslového měřítká a měl by umožnit zpracování všech sloučenin obsažených v uvedených promývacích vodách.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout způsob, při kterém by byly peroxidové sloučeniny obsažené ve výše popsaných promývacích vodách selektivně a zcela rozloženy za mírných teplotních a tlakových podmínek a to na rozdíl od způsobů podle do-

savadního stavu techniky, kdy eliminace uvedených sloučenin vedla k tvorbě nečistot, které se potom nacházely v získaných dikyselinách a zejména v kyselině adipové.

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu spočívá ve způsobu přípravy alifatických dikyselin z promývacích vod pocházejících ze způsobu oxidace cyklohexanu a obsahujících peroxidy, jehož podstata spočívá v tom, že se postupně provedeou následující reakční stupně:

- a) deperoxidují se alespoň částečně uvedené promývací vody tím, že se podrobí katalytické hydrogenaci při teplotě mezi 0 a 100 °C v přítomnosti alespoň jednoho kovu ze skupiny platiny,
- b) produkty obsažené v promývacích vodách po deperoxidaci se oxidují kyselinou dusičnou.

Pod kovem skupiny platiny se zde rozumí platina, palladium, rhodium, ruthenium, iridium a osmium.

Je nezbytné provést nejdříve deperoxidaci podle reakčního stupně a) a to ještě před oxidací kyselinou dusičnou podle stupně b), neboť v případě, že se tak neučiní, vytvoří se v průběhu oxidace kyselinou dusičnou nečistoty, které se objeví v dikyselinách získaných na výstupu uvedeného způsobu.

Katalytická hydrogenace použitá pro deperoxidaci podle reakčního stupně a) se výhodně provádí při teplotě 20 až 80 °C.

Mezi reakčními stupni a) a b) může být výhodně provedena koncentrace hydrogenátu získaného ve stupni a) a to odstraněním části vody, kterou uvedený hydrogenát obsahuje.

Promývací vody, na které lze aplikovat způsob podle vynálezu, mohou pocházet z libovolného způsobu oxidace cyklohexanu vzduchem, vzduchem obohaceným kyslíkem nebo vzduchem obohateným o kyslík a to pokud uvedené vody obsahují peroxidy. Tyto

promývací vody mohou zejména pocházet ze způsobu popsaného ve francouzském patentu FR 1 580 206.

Při těchto způsobech oxidace cyklohexanu se oxidační produkty promývají libovolnými konvenčními promývacími technikami, přičemž promývací operace může být prováděna kontinuálně nebo diskontinuálně a provádí se v kapalně fázi.

Promývání vodou může být takto provedeno v kapalně fázi při teplotě mezi 5 a 100 °C za autogenního tlaku nebo za tlaku vytvořeného inertním plynem, jakým je například dusík. Hmotnost použité vody představuje obecně 0,01 až 1 násobek hmotnosti oxidačních produktů určených k promytí a výhodně představuje 0,05 až 0,5 násobek uvedené hmotnosti.

Hydrogenačními katalyzátory pro reakční stupeň a) jsou výhodně platina, palladium a rhodium. Tyto kovy skupiny platiny mohou být uloženy na nosičích, jakými jsou siliky, aluminy, aktivní uhlí nebo hlinitokřemičitany. Použitý katalyzátor může mít formu prášku nebo granulátu. Hydrogenační reakce se provádí diskontinuálně, například v autoklávu, nebo výhodně kontinuálně, například v koloně s neseným katalytickým ložem nebo také semikontinuálně.

Hydrogenační stupeň a) může být proveden za tlaku vodíku, který je roven atmosférickému tlaku, avšak při takto prováděné hydrogenaci je kinetika reakce pomalá a je zde riziko tvorby vedlejších produktů v důsledku nedostatku vodíku.

Proto se dává přednost provádění hydrogenační reakce za tlaku vodíku 0,5 až 5 MPa při dané teplotě nebo také výhodněji za tlaku 1 až 3 MPa. Rovněž je možné pracovat za použití tlaku vyššího než 5 MPa, avšak takto zvýšené tlaky neposkytují žádnou specifickou výhodu, neboť kinetika hydrogenační reakce je dostatečně vysoká ve výše uvedených tlakových rozmezích a to zejména ve výhodném tlakovém rozmezí a v případě, kdy se jako katalyzátor použije palladium.

V případě, že se hydrogenační reakce provádí kontinuál-

ně, použije se hydrogenační reaktor s neseným katalytickým ložem, který je napájen vodným roztokem obsahujícím výhodně ne více než 3 % hmotnosti peroxidů a výhodněji ne více než 2 % hmotnosti peroxidů.

Reakční stupeň b) zahrnující oxidaci kyselinou dusičnou se provádí za použití vodného roztoku kyseliny dusičné majícího hmotnostní koncentraci mezi 40 a 65 %, výhodně mezi 55 a 60 %.

Obecně se použije molární přebytek kyseliny dusičné vzhledem k alkoholickým funkcím, které mají být oxidovány. V praxi se použijí 4 až 8 molů kyseliny dusičné na mol alkoholické funkce obsažené v roztoku určeném ke zpracování.

Tato oxidace může být provedena v přítomnosti nebo nepřítomnosti katalyzátoru, jakým je katalyzátor na bázi vanadu, případně v kombinaci s mědí, kobaltem, titanem, niklem, chromem, molybdenem nebo cerem.

Mezi těmito katalyzátory je dáвана přednost kyselině vanadičné a metavanadičnanu sodnému a amonnému. V praxi se tento katalyzátor smísí s použitým vodným roztokem kyseliny dusičné v množství 0,02 až 0,2 molu kovu na litr roztoku kyseliny bez ohledu na koncentraci tohoto roztoku.

Neočekávaně bylo zjištěno, že oxidační reakce může být provedena i v nepřítomnosti kovového katalyzátoru, který byl definován v předcházejícím textu a to aniž by tato okolnost nežádoucím způsobem ovlivnila výtěžek získané kyseliny adipové. Kromě toho lze takto na výstupu způsobu získat alifatické dikyseliny prosté kovů, což je obzvláště zajímavé pro některá jejich následná použití.

Aby se zabránilo nekontrolovatelnému průběhu oxidační reakce, zavádí se deperoxidovaný roztok do vodného roztoku kyseliny dusičné postupně, přičemž se pracuje při relativně nízké teplotě, například při teplotě mezi 15 a 50 °C.

Jednou z výhod způsobu podle vynálezu pramenící v podstatě ze skutečnosti, že směs podrobená oxidaci kyselinou dusičnou prakticky neobsahuje peroxidy, je možnost provést tuto oxidaci při teplotě mezi 15 a 50 °C, výhodně při teplotě mezi 30 a 45 °C.

Tyto teplotní intervaly nejsou kritické. Nicméně v případě, že se použije teplota vyšší než 50 °C, například teplota 90 °C, je způsob i takto realizovatelný, avšak výtěžek kyseliny adipové je nízký. Jestliže se použije nižší teplota než 15 °C, potom může dojít k vysrážení kyseliny adipové.

Po ukončení oxidačního stupně může být rozumné zvýšit dočasně teplotu reakční směsi za účelem dokončení reakce a eliminace některých nežádoucích vedlejších produktů, mezi které patří například kyselina oxalová. Teplota, při které může být provedena tato dokončovací operace, se pohybuje mezi 50 a 100 °C, výhodně mezi 70 a 90 °C, přičemž doba této operace se může pohybovat od několika minut do několika hodin, například od 15 minut do 2 hodin.

Kyselina adipová může být oddělena ze získané reakční směsi po ukončení oxidace obvyklými postupy, jakými jsou například krystalizace spočívající v ochlazení reakční směsi a odfiltrování vysrážené kyseliny adipové.

Takto oddělená kyselina adipová se potom rekrystalizuje obvyklými postupy za účelem získání kyseliny adipové mající dostatečnou čistotu k tomu, aby mohla být použita při výrobě polyamidu-6,6, zejména pro textilie.

Filtrát získaný po vysrážení kyseliny adipové může být odpařen k suchu za účelem získání roztavené směsi dikyselin, zejména směsi kyseliny jantarové, glutarové a adipové, výhodně prosté kovů v případě, že reakční stupeň b) zahrnující oxidaci byl proveden podle výhodné varianty bez katalyzátoru. Jakožto příklad lze uvést, že filtrát může být zpracován naprosto stejně, jak je to popsáno ve francouzském patentu

FR-A-2 111 003.

Obzvláště výhodná varianta zpracování filtrátu umožňuje připravit směsi uvedených dikyselin znamenité kvality, zejména pokud jde o jejich zabarvení a jejich čistotu. Tato varianta spočívá v tom, že se surová směs obsahující kyselinu jantarovou, kyselinu glutarovou a kyselinu adipovou v roztaženém stavu zahřívá po dobu několika minut až několika hodin. Teplota, při které se provádí uvedené zahřívání se pohybuje například mezi 140 a 220 °C. Uvedená doba se pohybuje mezi 30 minutami a 15 hodinami, aniž by však tyto hodnoty byly považovány za kritické. Po výše uvedeném tepelném zpracování se provede destilace směsi dikyselin způsobem popsáným v patentovém dokumentu FR-A-2 111 003. Takto získané směsi jsou tvořené obecně z více než 90 % jejich hmotnosti kyselinou jantarovou, kyselinou glutarovou a kyselinou adipovou, přičemž vzájemné poměry těchto kyselin se mění zejména v závislosti na teplotě, na kterou se ochladí reakční směs opouštějící oxidační stupeň za účelem vysrážení kyseliny adipové.

Tyto směsi dikyselin mohou být použity zejména ve formě jejich esterů, hlavně alkylesterů, jakými jsou methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, pentyl- a hexylestery, jako rozpouštědla pro různé aplikace. Tyto směsi mohou rovněž sloužit jako změkčovadla a to ve formě jejich těžších esterů, mezi které patří například oktylestery. Rovněž mohou sloužit jako okyselovací činidla v textilním průmyslu nebo v průmyslu kůže.

V následující části bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1.

Výchozím roztokem je vodný promývací roztok cyklohexa-

nového roztoku obsahujícího hydroperoxydy, pocházející z procesu oxidace cyklohexanu vzduchem ochuzeným o kyslík v kapalné fázi a bez katalyzátoru, přičemž po uvedené oxidační reakci byla provedena koncentrace finální reakční směsi.

Uvedený vodný roztok má obsah organických látek (zejména kyselina 6-hydroxyhexanová, kyselina adipová, kyselina jantarová, kyselina glutarová, semialdehyd kyseliny adipové, estery, peroxidy) rovný 19,5 hmotn.%, z čehož 9,7 % tvoří peroxidy.

Reakční stupeň a): hydrogenace

2500 g tohoto roztoku se podrobí hydrogenaci kontinuálním zaváděním v množství 2 litrů/h při teplotě 25 °C a za tlaku vodíku 1 MPa do míchaného autoklávu v přítomnosti 1 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost uvedeného roztoku, práškového katalyzátoru obsahujícího 10 hmotn.% kovového paladia uloženého na uhlí.

Po ukončení zavedení uvedeného roztoku se autokláv odplyní a odtáhne se z něho 2805 g reakční směsi obsahující 15,4 % těžkých organických látek (432 g). 2525 g tohoto hydrogenátu se zahustí za získání 735 g koncentráту s obsahem těžkých organických látek rovným 52,5 hmotn.%.

Reakční stupeň b): oxidace

669,5 g výše uvedeného deperoxidovaného koncentráту se použije v oxidačním stupni kyselinou dusičnou. Oxidace se provádí v nepřítomnosti katalyzátoru v aparatuře zahrnující míchaný reaktor.

Do uvedeného reaktoru se zavede 2010 g 58% (hmotn.) kyseliny disičné, načež se do reaktoru přilije v průběhu dvou hodin a při udržování teploty reakční směsi 40 °C 669,5 g uvedeného koncentráту. Teplota se potom zvýší na 90 °C a tato teplota se udržuje po dobu jedné hodiny. Potom se směs ochladí až na okolní teplotu a aparatura se odplyní. Sraženina ky-

seliny adipové se odfiltruje (161,4 g po vysušení).

Po rekrystalizaci této kyseliny adipové se získá produkt mající velmi dobrou kvalitu, vhodný pro výrobu polyamidu-6,6.

Filtrát se zahustí k suchu, čímž se získá směs obsahující:

- 52,5 g kyseliny adipové,
- 83,8 g kyseliny glutarové a
- 40,2 g kyseliny jantarové.

Tato směs se potom zahřívá po dobu 10 hodin na teplotu 150 °C, načež se destiluje pomocí filmové odparky. Získaná destilovaná směs má formu šupin bílé barvy až velmi světle-žluté barvy (zbarvení podle Gardnerova indexu: 6).

Příklad 2

Za použití postupu podle reakčního stupně a) příkladu 1 se hydrogenuje vodný promývací roztok mající hmotnostní obsah organických látek rovný 13,85 %, z čehož 10,1 % tvoří peroxidy.

Provedou se tři následné operace, při kterých se nastříkne celkem 6000 g vodného roztoku, přičemž se hydrogenace provádí při teplotě 25 °C a tlaku vodíku 1 MPa v přítomnosti 1 hmotn.%, vztaženo na hmotnost roztoku určeného k hydrogenaci, katalyzátoru tvořeného 5% platinou uloženou na nosiči tvořeném aktivním uhlím. Každá hydrogenace trvá jednu hodinu.

Z reaktoru se odtáhne hydrogenát, který má obsah těžkých organických látek 13,2 % (792 g). 5781 g tohoto hydrogenátu se zahustí, přičemž se získá 1386 g koncentrátu obsahujícího 755 g těžkých organických látek.

410 g tohoto koncentrátu se oxiduje způsobem popsaným v příkladu 1 za použití teploty 40 °C a 2002 58% kyseliny dusičné. Po ochlazení a filtraci vyloučené sraženiny se získá 82,6 g kyseliny adipové (sušina).

Příklad 3

Výchozím roztokem je vodný promývací roztok cyklohexanového roztoku obsahujícího hydroperoxydy a pocházejícího z procesu oxidace cyklohexanu vzduchem ochuzeným o kyslík ve vodné fázi a bez katalyzátoru, přičemž po uvedené oxidační reakci se provede zahuštění finální reakční směsi.

Uvedený vodný roztok má obsah organických látek (zejména kyselina 6-hydroxyhexanová, kyselina adipová, kyselina jantarová, kyselina glutarová, semialdehyd kyseliny adipové, estery, peroxidy) rovný 15,1 hmotn.%, z čehož 10,3 % tvoří peroxidy.

Tento roztok se potom kontinuálně hydrogenuje v kolonovém reaktoru se smáčeným katalytickým ložem. Katalyzátor je tvořen grafitovými granulemi obsahujícími 0,5 hmotn.% palladia. Roztok se předběžně zředí za použití již hydrogenovaných vodných roztoků za účelem dosažení koncentrace 1,57 % peroxidů v hlavě hydrogenačního reaktoru. Tlak vodíku je 2 MPa a teplota činí 25 °C. V patě reaktoru již nejsou přítomné peroxidy. Potom se provede zahuštění a oxidace pomocí kyseliny dusičné způsobem podle příkladu 1 a to za použití části získaného hydrogenátu. Získá se kyselina adipová, která je po rekrystalizaci produktem dobré kvality a která je takto vhodná pro výrobu polyamidu-6,6.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy alifatických dikyselin z promývacích vod pocházejících z procesu oxidace cyklohexanu a obsahujících peroxidy, v y z n a č e n ý t í m , že se postupně provedou následující reakční stupně:

a) uvedené promývací vody se alespoň částečně deperoxidují po-
drobením těchto promývacích vod katalytické hydrogenací při
teplotě mezi 0 a 100 °C v přítomnosti alespoň jednoho kovu
ze skupiny platiny,

b) produkty obsažené v promývacích vodách po deperoxidaci se
oxidují pomocí kyseliny dusičné.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že
kov skupiny platiny je zvolen z množiny zahrnující platinu,
palladium, rhodium, ruthenium, iridium a osmium.

3. Způsob podle některého z nároků 1 nebo 2, v y z n a -
č e n ý t í m , že se katalytická hydrogenace použitá pro
deperoxidaci ve stupni a) provádí při teplotě 20 až 80 °C
a tlaku vodíku 0,5 až 5 MPa při uvedené teplotě a výhodně za
tlaku 1 až 3 MPa.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e -
n ý t í m , že se mezi stupni a) a b) provede zahuštění hy-
drogenátu získaného ve stupni a) odstraněním části vody, kte-
rou tento hydrogenát obsahuje.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e -
n ý t í m , že promývací vody, na které se aplikuje způsob
podle vynálezu, pocházejí z libovolného procesu oxidace cyklo-
hexanu vzduchem nebo vzduchem obohaceným kyslíkem nebo vzdu-
chem ochuzeným o kyslík, při kterém se oxidační produkty pro-
mývají konvenčními promývacími postupy v kapalně fázi, přičemž
tato operace může být provedena kontinuálně nebo diskonti-
nuálně.

09.12.97

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, že se promývání vodou provádí v kapalně fázi při teplotě mezi 5 a 100 °C za autogenního tlaku nebo za tlaku vytvořeného inertním plynem, jakým je dusík, přičemž hmotnost použité vody představuje 0,01 až 1 násobek hmotnosti oxidačního podílu určeného k promytí a výhodně 0,05 až 0,5 násobek uvedené hmotnosti.
7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č e n ý t í m, že se stupeň a) provede kontinuálně v hydrogenačním reaktoru s katalytickým ložem a že se reaktor napájí vodným roztokem neobsahujícím více než 3 hmotn.% peroxidů, výhodně neobsahujícím více než 2 hmotn.% peroxidů.
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č e n ý t í m, že se stupeň b) oxidace kyselinou dusičnou provede za použití vodného roztoku kyseliny dusičné mající hmotnostní koncentraci mezi 40 a 65 %, výhodně mezi 55 a 60 %.
9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č e n ý t í m, že se stupeň b) oxidace kyselinou dusičnou provede za použití molárního přebytku kyseliny dusičné vzhledem k alkoholickým funkcím určeným k oxidaci, výhodně za použití 4 až 8 molů kyseliny dusičné na mol alkoholické funkce obsažené v roztoku určeném ke zpracování.
10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, v y z n a č e n ý t í m, že se stupeň b) oxidace provádí v přítomnosti katalyzátoru, jakým je katalyzátor na bázi vanadu, případně sdruženého s mědí, kobaltem, titanem, niklem, chromem, molybdenem nebo cerem.
11. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, v y z n a č e n ý t í m, že se stupeň b) oxidace provádí při absenci katalyzátoru.

Zastupuje :