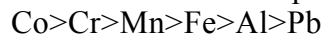


8.3. Применение циклоалканов в нефтехимическом синтезе

8.3.1. Окисление циклоалканов

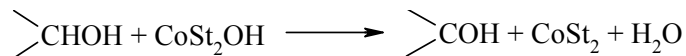
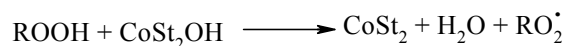
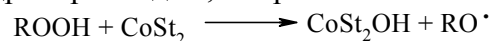
Реакция окисления циклоалканов, в частности циклогексана, находит большое практическое применение в нефтехимическом синтезе. На её основе в промышленном масштабе получают полиамидные синтетические волокна – Найлон-6 и Найлон-66.

Окисление циклогексана проводится в присутствии металлов переменной валентности. Каталитическая активность этих металлов изменяется в ряду:



В промышленности применяют в основном стеараты, стеараты кобальта и марганца (CoSt_2 , MnSt_2). Катализатор в этом процессе выполняет три функции: инициирование цепей, их обрыв и регулирование состава продуктов.

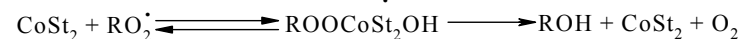
Иницирующая функция соли металла переменной валентности обусловлена образованием свободных радикалов в основном в результате взаимодействия катализатора с гидропероксидом, спиртом или кетоном:



Восстановленная форма катализатора реагирует не только с молекулярными продуктами, но и со свободными радикалами, обрывая цепи. Катализатор заметно изменяет соотношение образующихся циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты — основных продуктов процесса.

С использованием стеаратов кобальта, марганца и меди наблюдается последовательно-параллельное образование спирта, кетона и гидропероксида, а в присутствии стеарата церия — только последовательное.

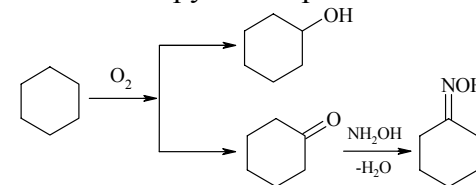
Параллельное образование данных продуктов объясняется взаимодействием катализатора с пероксидными радикалами : образованием молекулярных продуктов:



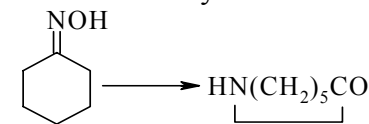
St — кислотный остаток стеариновой кислоты.

При использовании в качестве катализаторов соединений V(IV), Cr(III), Mo(VI) селективность окисления циклогексана в циклогексанон значительно повышается по сравнению с селективностью промышленного процесса (на CoSt_2). Эти катализаторы не взаимодействуют с пероксидными радикалами, а высокий выход кетона обусловлен селективным разложением гидропероксида циклогексила в основном молекулярным путем в циклогексанон (выход до 94 %).

Циклогексанол и циклогексанон выделяют из реакционной смеси и затем циклогексанол дегидрируют в кетон. Последний оксимируют гидроксиламином:



Полученный циклогексаноноксим подвергают бекмановской перегруппировке в присутствии концентрированной серной кислоты и получают ε-капролактам.



Промышленное значение имеет также процесс получения капролактама нитрованием циклогексана.

Нитрование циклогексана проводят в жидкой фазе при повышенном давлении, температуре 200 °С и времени контакта 7-8 секунд. При парофазном нитровании