

Е. В. ГАБАЛОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. П. ЛОСЕВА,  
Р. И. БЕЛЬСКАЯ

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БОРОАЛЮМОФОСФАТНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ПАРОФАЗНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМА В $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМ

В связи с рядом существенных недостатков, присущих серноокислотному способу перегруппировки циклогексаноноксима в  $\epsilon$ -капролактаме, осуществляемому при промышленном производстве, вполне оправдан поиск новых путей проведения бекмановской перегруппировки, одним из которых может быть изомеризация циклогексаноноксима в паровой фазе с применением гетерогенного катализатора.

Анализ патентной литературы по этому вопросу показал [1—4], что составы, предлагаемые в качестве катализаторов, в большинстве своем представляют собой борную или фосфорную кислоты, нанесенные в различных количествах на окись алюминия. Сведения об использовании в данной реакции борофосфатного катализатора, в том числе на носителе, немногочисленны [5, 6].

Цель настоящего исследования — изучение возможности применения бороалюмофосфатных систем в качестве катализаторов парофазной изомеризации циклогексаноноксима.

Исследуемые системы, именуемые в дальнейшем бороалюмофосфатами (БАФ), получали следующим образом. Для приготовления образцов 4 и 5 реакционную смесь (2 моль/л растворов азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты, кристаллической борной кислоты и мочевины) помещали в термостатируемый сосуд с обратным холодильником и выдерживали при  $\text{pH}=5$  до образования осадка. Образцы 1—3 (таблица) были получены аналогичным методом с тем отличием, что предварительно смешивали фосфорную и борную кислоты. Это обеспечивало присутствие в данных образцах кристаллического фосфата бора, наличие которого было подтверждено рентгенофазовым анализом продукта, прокаленного при  $300^\circ\text{C}$ . Образцы 4 и 5 после термообработки при  $300^\circ\text{C}$ , по данным рентгенофазового анализа, были аморфны.

Удельную поверхность прокаленных образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [7] и упрощенным методом по адсорбции воздуха [8].

Методика проведения опытов, активации катализаторов и анализа продуктов реакции изложена ранее [9]. Результаты испытаний каталитической активности БАФ различных составов приведены в таблице.

Как видно из данных, образцы БАФ обладают высокой активностью в исследуемой реакции. При этом необходимо отметить, что аморфные

**Каталитическая активность БАФ в реакции парофазной изомеризации циклогексаноноксима в  $\epsilon$ -капролактаме ( $t = 325^\circ\text{C}$ ,  $v_{06} = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau = 60 \text{ мин}$ )**

№ образца	Мольное отношение $\text{B}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходной смеси	Содержание $\text{BPO}_4$ , мол. доли	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Степень пре- вращения, %	Селективность по $\epsilon$ -капро- лактаму, %
1	1,2:2,4 : 1,0	0,52	25	100	69
2	1,0:1,5 : 1,0	0,57	261	84	49
3	0,67:1,33:1,0	0,44	367	92	79
4	0,63:0,17:1,0	—	583	80	24
5	0,63:0,5 : 1,0	—	524	78	41

образцы 4 и 5 имеют меньшую селективность, чем образцы 1—3, содержащие кристаллическую фазу фосфата бора. Отсюда видно, что различия в методике приготовления бороалюмофосфатных образцов 1—3 и 4,5 оказывают влияние не только на их фазовый состав и адсорбционно-структурные свойства, но и на селективность образцов по  $\epsilon$ -капролактаму. Возможно, что высокая  $S_{уд}$  образцов 4, 5 обуславливает протекание побочных реакций в узких порах. Снижение удельной поверхности при появлении кристаллической фазы у образцов 1—3 сопровождается увеличением селективности по целевому продукту. Образец 1 имеет  $S_{уд}$  на порядок меньшую, чем у других образцов, очевидно, вследствие образования конденсированной фазы за счет повышенной доли  $P_2O_5$  в образце.

Таким образом, образцы тройной системы представляют значительные возможности для поиска оптимальных составов в реакции паровой фазной изомеризации циклогексаноноксима в  $\epsilon$ -капролактаме путем варьирования соотношения основных компонентов и фазового состава БАФ.

### Summary

The catalytic activity of boronaluminiumphosphate catalytic systems in the vapor phase isomerization of cyclohexanoneoxime to  $\epsilon$ -caprolactam has been studied.

### Литература

1. А. с. 471897 (СССР). Бюл. изобрет., 1975, № 20.
2. Пат. 50-3317 (Япония).
3. Пат. 2120205 (ФРГ).
4. Пат. 1055537 (ФРГ).
5. А. с. 394092 (СССР). Бюл. изобрет., 1974, № 34.
6. Наумов С. А. и др. Влияние условий получения борфосфатного катализатора на его физико-химические свойства и активность в процессе перегруппировки циклогексаноноксима в  $\epsilon$ -капролактаме.— В сб.: Катализаторы основного органического синтеза. Л., 1974, с. 75—80.
7. Буянова Н. Е., Гудкова Г. В., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона.— Кинетика и катализ, 1965, т. 6, вып. 6, с. 1085—1091.
8. Клячко-Гурвич А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха.— Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 10, с. 1884—1886.
9. Ширинская Л. П., Комаров В. С., Лосева Л. П., Бельская Р. И. Изомеризация циклогексаноноксима в  $\epsilon$ -капролактаме в паровой фазе.— ДАН БССР, 1980, т. 24, № 4, с. 348—350.

*Институт физико-органической химии  
АН БССР*

*Поступила в редакцию  
26.05.81*