

УДК 547.27:549.67

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.8

СИНТЕЗ АЛКИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© А. Р. Байгузина^{1,2*}, Л. И. Галлямова¹, Р. И. Хуснутдинов¹¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.
*Email: bayguzina2014@gmail.com

Исследована реакция трет-бутанола и спиртов C_1-C_{10} в присутствии цеолитов HY_{mmm} и $CuBr_2/HY_{mmm}$ с получением алкил-трет-бутиловых эфиров, используемых в качестве антидетонационных присадок к бензинам. Алкил-трет-бутиловые эфиры формируются путем генерирования изобутилена *in situ* дегидратацией трет-бутанола с последующим присоединением первичных спиртов к алкену. Изучено влияние природы спиртов, соотношения реагентов и катализаторов, типа и количества катализатора, температуры и продолжительности реакции на селективность реакции и выход эфиров. Подобраны условия для селективного получения алкил-трет-бутиловых эфиров с выходом 51–92%.

Ключевые слова: трет-бутанол; алифатические спирты; алкил-трет-бутиловые эфиры; межмолекулярная дегидратация; бромид меди (II); микро-, мезо- и макропористый цеолит HY_{mmm} .

Введение

Алкил-трет-бутиловые эфиры – важнейший класс простых эфиров. Как известно, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) (**1**) используется как антидетонационная присадка к бензинам вместо тетраэтилсвинца [1–2]. Объемы производства и потребления метил-трет-бутилового эфира **1**, несмотря на запрет в США и Канаде на его использование, в странах Восточной Европы и Азиатско-Тихоокеанского региона постоянно растут из-за увеличения потребления бензина [3–4]. В США и странах Европы в последние годы метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) **1** успешно заменяют на этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) (**2**), т.к. ЭТБЭ **2** по сравнению с МТБЭ **1** имеет более высокую температуру кипения, более высокую температуру вспышки и низкую летучесть.

Для синтеза простых эфиров используют два альтернативных подхода: первый – присоединение спирта к двойной связи олефинов, как это имеет место при производстве МТБЭ **1** из изобутилена и метанола и ЭТБЭ **2** – из изобутилена и этанола; второй – межмолекулярная дегидратация трет-бутилового и метилового (этилового) спиртов. Основой обоих способов является кислотный катализ, в качестве катализаторов используются сульфокатиониты [5–8].

В последние годы проводятся активные исследования по синтезу МТБЭ **1** непосредственно из метанола и трет-бутанола путем газофазной межмолекулярной дегидратации в присутствии гетерополикислот [9–11], сульфатированного диоксида циркония [12], Amberlyst-15 [13], а также цеолитов в H-форме [13–15].

В работе [13] установлено, что микропористый цеолит HY практически не уступает по актив-

ности и селективности коммерческому катализатору Amberlyst-15 и позволяет получить МТБЭ **1** с селективностью 96.6%.

Цель работы – разработка метода синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров межмолекулярной дегидратацией трет-бутилового спирта с алифатическими первичными спиртами C_1-C_{10} с использованием в качестве катализатора цеолита HY с иерархической структурой (HY_{mmm}), а также каталитической системы на основе $CuBr_2$, нанесенного на цеолит HY_{mmm} .

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использовали трет-бутанол, метанол, этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол, *n*-гексанол, *n*-гептанол, *n*-октанол, *n*-деканол (99%, “Merck”) (предварительно перегнанные), $CuBr_2$ (99%, “Merck”).

Методика приготовления цеолитных катализаторов.

В качестве носителя был выбран гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит состава α_{Na} 0.94% HY (HY_{mmm}) [16]. Нанесенный катализатор состава $CuBr_2/HY_{mmm}$ готовили пропиткой прокаленного гранулированного цеолита HY_{mmm} спиртовым раствором $CuBr_2$ для получения катализатора с заданным содержанием соли 5 мас%. После пропитки гранулы сушили в атмосфере азота при 170 °С для удаления спирта и адсорбированной воды.

Методика эксперимента в автоклаве.

Реакции проводили в стеклянной ампуле ($V = 10$ мл), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали ($V = 17$ мл), при постоянном перемешивании и регулируемом нагреве.

В ампулу под аргонem загружали 5–10 мас% цеолита (0.01–0.02 г) HY_{mmm} (или $CuBr_2/HY_{mmm}$).

Затем добавляли в ампулу 1.8 ммоль (0.2 г) *трет*-бутанола и 1.8–7.2 ммоль (0.2–0.53 г) спирта. Запаянную ампулу помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали и нагревали при 150–180 °С в течение 1–3 ч. После окончания реакции автоклав охлаждали до 20 °С, ампулу вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой фильтровальной бумаги, элюировали CH_2Cl_2 . Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Для идентификации эфиров были использованы объединенные образцы, полученные в 3–6 экспериментах.

Строение полученных простых алкил-*трет*-бутиловых эфиров доказано методами ГЖХ, ЯМР, масс-спектрометрии, а также сравнением с известными образцами и литературными данными.

В масс-спектрах всех синтезированных алкил-*трет*-бутиловых эфиров регистрируется первичный ион $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, что согласуется с литературными данными [17].

Метил-*трет*-бутиловый эфир (1). Выход 0.22 г (92%), бесцветная жидкость: т. кип. 55–56 °С (лит. данные: т. кип. 56 °С [7]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [18]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 73 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 57 (50), 55 (10), 43 (60), 41 (70), 39 (25), 29 (35), 15 (10).

Этил-*трет*-бутиловый эфир (2). Выход 0.23 г (83%), бесцветная жидкость: т. кип. 73 °С (лит. данные: т. кип. 73 °С [7]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [19]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 87 (50) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 59 (100), 57 (30), 43 (11), 41 (25), 39 (9), 31 (10), 29 (20), 27 (10).

Пропил-*трет*-бутиловый эфир (3). Выход 0.24 г (76%), бесцветная жидкость: т. кип. 97–98 °С (лит. данные: т. кип. 97.6 °С [7]). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.44 (CH_3), 23.61 (CH_2), 27.36 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 63.30 (CH_2O), 72.64 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 101 (30) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 59 (100), 57 (60), 43 (20), 41 (25), 39 (8), 31 (15), 18 (30).

Бутил-*трет*-бутиловый эфир (4). Выход 0.23 г (64%), бесцветная жидкость: т. кип. 40–42 °С/30 мм рт. ст. (лит. данные: т. кип. 122.5 °С [7]). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.62 (CH_3), 19.16 (CH_2), 27.25 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.52 (CH_2), 63.30 (CH_2O), 72.51 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 115 (35) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 87 (3), 73 (1), 59 (100), 57 (75), 43 (10), 41 (30), 29 (20), 27 (8).

Пентил-*трет*-бутиловый эфир (5). Выход 0.23 г (59%), бесцветная жидкость: т. кип. 52–54 °С/20 мм рт. ст. Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [20–21]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 129 (25) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 59 (100), 57 (70), 43 (40), 41 (30), 27 (10), 15 (1).

Гексил-*трет*-бутиловый эфир (6). Выход 0.24 г (56%), бесцветная жидкость: т. кип. 54–56 °С/10 мм рт. ст. (лит. данные: 59 °С/15 мм рт. ст. [22]). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.75 (CH_3), 22.47 (CH_2), 25.72 (CH_2), 27.26 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.41 (CH_2),

30.73 (CH_2), 61.54 (CH_2O), 72.50 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 143 (20) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 85 (10), 59 (100), 57 (70), 43 (45), 41 (25), 29 (15).

Гептил-*трет*-бутиловый эфир (7). Выход 0.25 г (54%), бесцветная жидкость: т. кип. 84–85 °С/20 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.80 (CH_3), 23.78 (CH_2), 26.04 (CH_2), 27.29 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 29.04 (CH_2), 30.47 (CH_2), 30.77 (CH_2), 61.54 (CH_2O), 72.48 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 157 (20) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 59 (100), 57 (90), 43 (20), 41 (25), 29 (15).

Октил-*трет*-бутиловый эфир (8). Выход 0.27 г (53%), бесцветная жидкость: т. кип. 98–99 °С/20 мм рт. ст. (лит. данные: т. кип. 98 °С/15 мм рт. ст. [22]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [20–21]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 171 (20) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 87 (4), 71 (19), 59 (100), 57 (80), 43 (20), 41 (25), 29 (15).

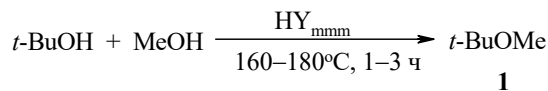
Децил-*трет*-бутиловый эфир (9). Выход 0.30 г (51%), бесцветная жидкость: т. кип. 116–118 °С/10 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.68 (CH_3), 22.47 (CH_2), 26.06 (CH_2), 27.20 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 29.21 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.48 (CH_2), 29.56 (CH_2), 30.40 (CH_2), 30.66 (CH_2), 61.46 (CH_2O), 72.37 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 199 (25) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 85 (14), 71 (13), 59 (100), 57 (80), 43 (23), 41 (24), 29 (15).

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе разработан метод синтеза алкил-*трет*-бутиловых эфиров межмолекулярной дегидратацией *трет*-бутилового спирта с метанолом, этанолом и *n*-пропанолом с использованием в качестве катализатора цеолита НУ с иерархической структурой ($\text{H}_2\text{Y}_{\text{mmmm}}$) различной степени кислотности.

Реакции проводились в условиях: 160–180 °С, 1–3 ч при различных соотношениях катализатора, *трет*-бутанола и спиртов, в частности, метанола. Выход метил-*трет*-бутилового эфира (1) в условиях: 160 °С, 2 ч и мольном соотношении $[\text{t-BuOH}]:[\text{MeOH}] = 1:4$ и 5 мас% $\text{H}_2\text{Y}_{\text{mmmm}}$ по отношению к *трет*-бутанолу достигает 92% при селективности ~100% (схема 1, табл. 1).

Схема 1



Нами установлено, что активность цеолитов $\text{H}_2\text{Y}_{\text{mmmm}}$ в качестве катализатора в синтезе МТБЭ (1) зависит от степени обмена катионов Na^+ на катионы H^+ . Сравнительные эксперименты с цеолитами состава $\alpha_{\text{Na}} 0.94\%$ $\text{H}_2\text{Y}_{\text{mmmm}}$, $\alpha_{\text{Na}} 0.70\%$ $\text{H}_2\text{Y}_{\text{mmmm}}$, $\alpha_{\text{Na}} 0.62\%$ $\text{H}_2\text{Y}_{\text{mmmm}}$ в стандартных условиях (160 °С, 2 ч, мольное соотношение $[\text{t-BuOH}]:[\text{MeOH}] = 1:4$ и 5 мас% $\text{H}_2\text{Y}_{\text{mmmm}}$ по отношению к *трет*-бутанолу) позволили установить, что с уменьшением кислотности цеолита выход **1** снижается с 92 до 64% при сохранении высокой селективности ~98–100% (табл. 2).

Таблица 1

Синтез МТБЭ (1) межмолекулярной дегидратацией *трет*-бутанола с метанолом

| №п/п | Концентрация катализатора HY_{mmm} (мас%)* | Мольное соотношение $[\text{t-BuOH}]:[\text{MeOH}]$ | t , °C | Время, ч | Конверсия t-BuOH , % | Выход t-BuOMe 1 , % |
|------|--|---|----------|----------|-------------------------------|------------------------------|
| 1 | 10 | 1:4 | 160 | 1 | 74 | 73 |
| 2 | 10 | 1:4 | 160 | 1.5 | 81 | 80 |
| 3 | 10 | 1:4 | 160 | 2 | 94 | 93 |
| 4 | 10 | 1:4 | 160 | 3 | 94 | 93 |
| 5 | 5 | 1:1 | 160 | 2 | 68 | 67 |
| 6 | 5 | 1:2 | 160 | 2 | 88 | 87 |
| 7 | 5 | 1:3 | 160 | 2 | 90 | 89 |
| 8 | 5 | 1:4 | 160 | 1 | 59 | 58 |
| 9 | 5 | 1:4 | 160 | 1.5 | 74 | 73 |
| 10 | 5 | 1:4 | 160 | 2 | 93 | 92 |
| 11 | 5 | 1:5 | 160 | 2 | 93 | 92 |
| 12 | 5 | 1:4 | 180 | 2 | 96 | 94 |

*Концентрация катализатора HY_{mmm} (мас%) по отношению к t-BuOH .

Таблица 2

Синтез МТБЭ (1) межмолекулярной дегидратацией *трет*-бутанола с метанолом*

| №п/п | Катализатор | t , °C | Время, ч | Конверсия t-BuOH , % | Выход t-BuOMe 1 , % |
|------|---|----------|----------|-------------------------------|------------------------------|
| 1 | α_{Na} 0.94% HY_{mmm} | 160 | 2 | 93 | 92 |
| 2 | α_{Na} 0.70% HY_{mmm} | 150 | 2 | 57 | 56 |
| 3 | α_{Na} 0.70% HY_{mmm} | 160 | 2 | 72 | 71 |
| 4 | α_{Na} 0.62% HY_{mmm} | 160 | 2 | 65 | 64 |

*Условия реакции: мольное соотношение $[\text{t-BuOH}]:[\text{MeOH}] = 100:400$; концентрация катализатора 5 мас% по отношению к t-BuOH .

В дальнейшем в разработанных оптимальных условиях (160 °C, 2 ч) мы осуществили синтез этил-*трет*-бутилового (2) и пропил-*трет*-бутилового эфиров (ПТБЭ) (3), выходы которых в присутствии 0.94% HY_{mmm} составили 58 и 54% (табл.3 (№ п/п 3), табл. 4 (№ п/п 4)).

Известно, что одним из основных параметров, который определяет активность цеолитного катализатора, является количество кислотных центров, что составляет преимущество Amberlyst-15 по сравнению с цеолитами [23]. Поэтому на следующем этапе опыты проводились с нанесенным катализатором состава $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$, т.к. согласно литературных данных, в $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ концентрация слабых кислотных центров Бренстеда больше, чем концентрация сильных кислот Бренстеда [24] по сравнению с цеолитом HY_{mmm} . Изменение концентрации кислот обусловлено тремя причинами:

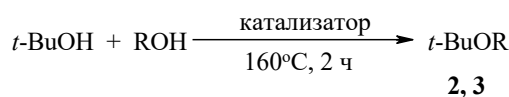
- 1) ионы меди, нанесенные на цеолит, создают дополнительные кислотные центры Льюиса;
- 2) обмен Cu (II) на протоны мостиковых $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$ -групп частично приводит к уменьшению сильных кислотных центров Бренстеда;
- 3) концентрация слабых кислотных центров увеличивается после добавления Cu (II) к HY_{mmm} из-за того, что некоторые ионы меди (II), диспергирован-

ные на цеолите реагируют с водой $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$, что приводит к образованию новых кислотных центров Бренстеда.

Слабые кислотные центры Бренстеда способствуют дегидратации *трет*-бутанола с образованием изобутилена, как это происходит при дегидратации глицерина в акролеин [25].

В присутствии катализатора $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ выходы этил-*трет*-бутилового (2) и пропил-*трет*-бутилового (3) эфиров действительно были выше, составив 83 и 76% соответственно (схема 2, табл. 3 (№ п/п 10), табл. 4(№ п/п 10)).

Схема 2



катализатор: HY_{mmm} , $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$
 $\text{R} = \text{Et}$ (2), $n\text{-Pr}$ (3)

Как видно из таблицы в присутствии $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ для образования этил-*трет*-бутилового эфира (2) с высоким выходом достаточно 2-кратного избытка этанола (табл. 3 (№ п/п 3)).

Таблица 3

Синтез ЭТБЭ (2) межмолекулярной дегидратацией *трет*-бутанола с этанолом*

| № п/п | Катализатор | Концентрация катализатора (мас%)** | Мольное соотношение [t-BuOH]:[EtOH] | Конверсия t-BuOH, % | Выход t-BuOEt (2), % |
|-------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | HY _{mmm} | 5 | 1:2 | 48 | 47 |
| 2 | HY _{mmm} | 5 | 1:4 | 58 | 57 |
| 3 | HY _{mmm} | 10 | 1:4 | 59 | 58 |
| 4 | HY _{mmm} | 10 | 1:2 | 54 | 53 |
| 5 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 5 | 1:2 | 71 | 70 |
| 6 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 5 | 1:1 | 56 | 55 |
| 7 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 5 | 1:4 | 79 | 78 |
| 8 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 10 | 1:1 | 70 | 69 |
| 9 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 10 | 1:2 | 83 | 82 |
| 10 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 10 | 1:4 | 84 | 83 |

*Условия реакции: 160 °С, 2 ч.

**Концентрация катализатора (мас%) по отношению к t-BuOH.

Таблица 4

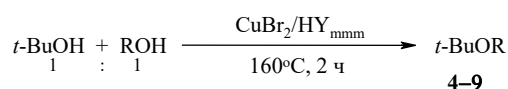
Синтез ПТБЭ (3) межмолекулярной дегидратацией *трет*-бутанола с *n*-пропанолом*

| № п/п | Катализатор | Концентрация катализатора (мас%)** | Мольное соотношение [t-BuOH]:[PrOH] | Конверсия t-BuOH, % | Выход t-BuOPr (3), % |
|-------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | HY _{mmm} | 5 | 1:2 | 45 | 44 |
| 2 | HY _{mmm} | 5 | 1:4 | 55 | 54 |
| 3 | HY _{mmm} | 10 | 1:2 | 49 | 48 |
| 4 | HY _{mmm} | 10 | 1:4 | 55 | 54 |
| 5 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 5 | 1:1 | 53 | 52 |
| 6 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 5 | 1:2 | 66 | 65 |
| 7 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 5 | 1:4 | 71 | 70 |
| 8 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 10 | 1:1 | 68 | 67 |
| 9 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 10 | 1:2 | 73 | 72 |
| 10 | CuBr ₂ /HY _{mmm} | 10 | 1:4 | 77 | 76 |

*Условия реакции: 160 °С, 2 ч.

**Концентрация катализатора (мас%) по отношению к t-BuOH.

Схема 3

R = *n*-Bu (4) 64%, *n*-Pent (5) 59%, *n*-Hex (6) 56%, *n*-Hept (7) 54%, *n*-Oct (8) 53%, *n*-Dec (9) 51%

Было установлено, что в аналогичную реакцию (условия: 160 °С, 2 ч, 10 мас% HY_{mmm} по отношению к *трет*-бутанолу) вступают *n*-бутанол, *n*-пентанол, *n*-гексанол, *n*-гептанол, *n*-октанол и *n*-деканол. Были исследованы мольные соотношения [t-BuOH]:[спирт] = 1:1–1:4. Следует отметить что, по мере увеличения длины алкильного радикала в первичном алифатическом спирте возникают трудности при выделении целевого алкил-*трет*-бутилового эфира (4–9) из-за избытка трудноудаляемого высококипящего первичного спирта (R = C₄–C₁₀). Сравнительный эксперимент на примере *n*-бутанола показал, что выход t-BuOBu (4) при соотношении [t-BuOH]:[спирт] = 1:4 составил 73%, а при [t-BuOH]:[спирт] = 1:1 – 64%, (табл. 5, №п/п 3, 4). Поэтому в дальнейшем синтез алкил-*трет*-бутиловых эфиров 4–9 (t-BuOR, где R = *n*-бутил, *n*-пентил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-октил, *n*-децил) проводили при соотношении [t-BuOH]:[спирт] = 1:1. Выходы соответствующих эфиров 4–9 составляют 51–64% (схема 3, табл. 5).

Установлено, что во всех экспериментах в реакционной массе присутствуют небольшое количество изобутилена 56[M]⁺, который образуется путем дегидратации *трет*-бутанола. При этом *n*-алкен (этилен, пропилен и др.), а также гомоэфиры метанола, этанола, *n*-пропанола и других спиртов в продуктах реакции отсутствуют. Учитывая высокую селективность реакции по алкил-*трет*-бутиловым эфирам 1–9, с уверенностью можно предположить, что целевые эфиры в присутствии HY_{mmm} реакции образуются присоединением спирта к изобутилену, который предварительно генерируется из *трет*-бутанола.

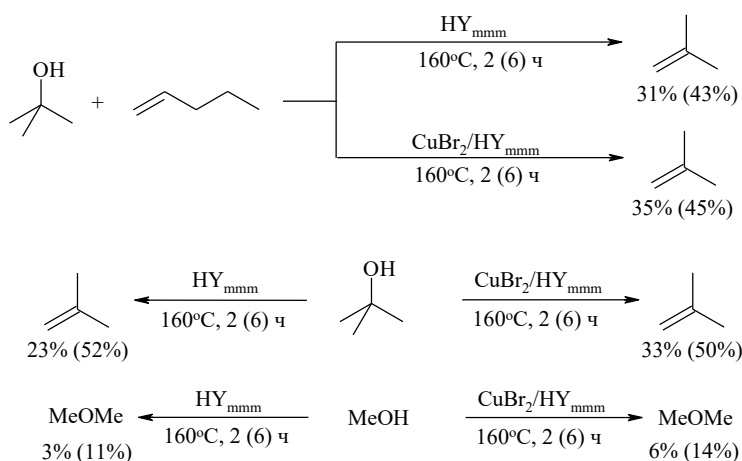
Реакции *t*-BuOH с ROH в присутствии CuBr₂/HY_{mmm}*

| № п/п | Спирт | Концентрация катализатора (мас%)** | Мольное соотношение [t-BuOH]:[ROH] | Конверсия <i>t</i> -BuOH, % | Выход <i>t</i> -BuOR (4-9), % |
|-------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 1 | <i>n</i> -бутанол | 5 | 1:1 | 57 | 56 |
| 2 | <i>n</i> -бутанол | 10 | 1:2 | 70 | 69 |
| 3 | <i>n</i> -бутанол | 10 | 1:4 | 74 | 73 |
| 4 | <i>n</i> -бутанол | 10 | 1:1 | 65 | 64 |
| 5 | <i>n</i> -пентанол | 10 | 1:1 | 60 | 59 |
| 6 | <i>n</i> -гексанол | 10 | 1:1 | 57 | 56 |
| 7 | <i>n</i> -гептанол | 10 | 1:1 | 55 | 54 |
| 8 | <i>n</i> -октанол | 10 | 1:1 | 54 | 53 |
| 9 | <i>n</i> -деканол | 10 | 1:1 | 52 | 51 |

*Условия реакции: 160 °С, 2 ч.

**Концентрация катализатора (мас%) по отношению к *t*-BuOH.

Схема 4



Для выяснения возможного механизма реакции был выполнен подробный хромато-масс-спектрометрический анализ (газовой и жидкой части) реакционных масс, полученных взаимодействием *трет*-бутанола с метанолом, этанолом, *n*-пропанолом и с *n*-пентанолом, т.к. пентен-1 и дипентилловый эфир имеют жидкое агрегатное состояние. По данным хромато-масс-спектрометрического анализа в продуктах реакции *трет*-бутанола и *n*-пентанола в присутствии HY_{mmm} отсутствуют пентен-1 и дипентилловый эфир, а основным продуктом является пентил-*трет*-бутиловый эфир **5**, также присутствует небольшое количество изобутилена (1%).

Интересно, что в контрольном эксперименте стандартных условиях при взаимодействии *трет*-бутанола с пентеном-1 образование пентил-*трет*-

бутилового эфира **5** не наблюдалось, а изобутилен зафиксирован с выходом 31 и 35% (160 °С, 2 ч). При проведении «холостого» опыта *трет*-бутанола в присутствии HY_{mmm} выход изобутилена составил 23%, а в присутствии CuBr₂/HY_{mmm} – 33% (за 2 ч) и 50% (за 6 ч) (схема 4). Метанол в присутствии HY_{mmm} с низким выходом превращается в диметилловый эфир (3%), а в случае CuBr₂/HY_{mmm} выход Me₂O составил 6% (схема 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что алкил-*трет*-бутиловые эфиры **1–9**, полученные взаимодействием *трет*-бутанола с первичными спиртами в присутствии цеолитных катализаторов формируются путем генерирования изобутилена *in situ* дегидратацией *трет*-бутанола с последующим присоединением первичных спиртов к алкену.

Выводы

Цеолитные катализаторы HY_{mmmm} и $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$ являются активными катализаторами синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров **1–9** по реакции трет-бутанола с первичными спиртами: метанолом, этанолом, *n*-пропанолом, *n*-бутанолом, *n*-пентанолом, *n*-гексанолом, *n*-гептанолом, *n*-октанолом и *n*-деканолом. Выходы алкил-трет-бутиловых эфиров составляют 51–92% (160 °С, 2 ч). Образование целевых продуктов **1–9** происходит за счет образования изобутилена *in situ* дегидратацией трет-бутанола с последующим присоединением алифатических спиртов к алкену.

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-43-020155 р_а) и в рамках государственного задания РФ рег. №АААА-А19-119022290009-3.

ЛИТЕРАТУРА

- Hutchings G. J., Nicolaidis C. P., Scurrill M. S. Developments in the production of methyl tert-butyl ether // Catal. Today. 1992. Vol. 15. No 1. Pp. 23–49.
- Aboul-Fotouh S. M. Production of antiknock additive in gasoline (methyl tert-Butyl Ether, MTBE) using zeolite catalysts // Acta Chim. Slov. 2004. Vol. 51. No 2. Pp. 293–304.
- Mahdi H. I., Muraza O. Conversion of isobutylene to octane-booster compounds after methyl tert-butyl ether phaseout: the role of heterogeneous catalysis // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55. No. 43. Pp. 11193–11210.
- Safari M., Nikazar M., Dadvar M. Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by Fe-TiO₂ nanoparticles // J. Ind. Eng. Chem. 2013. Vol. 19. No. 5. Pp. 1697–1702.
- Amanullaeva G. I., Azizov A. G., Alieva R. V., Askerova A. S. Esterification (etherification) products obtained in the presence of new sulfonic cation-exchanger type of polymeric catalysts // Chem. Technol. Fuels Oils. 2012. Vol. 47. No 6. Pp. 440–445.
- Chu P., Kuhl G. H. Preparation of methyl tert-butyl ether (MTBE) over zeolite catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. Vol. 26. No 2. Pp. 365–369.
- Голованов А. А., Писарева В. С., Химаньч Е. С., Плещев М. И., Грачева И. А., Потемкина Е. И. Исследование реакции синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров на основе трет.-бутанола в присутствии сульфокатионитов // Башкир. Хим. журн. 2010. Т. 17. №3. С. 46–52.
- Matouq M. H., Goto S. Kinetics of liquid phase synthesis of methyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and methanol catalyzed by ion exchange resin // Int. J. Chem. Kinet. 1993. Vol. 25. No 10. Pp. 825–831.
- Shikata S., Okuhara T., Misono M. Catalysis by heteropoly compounds. Part XXVI¹. Gas phase synthesis of methyl tert-butyl ether over heteropolyacids // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1995. V. 100. No 1–3. Pp. 49–59.
- Yadav G. D., Kirthivasan N. Single-pot synthesis of methyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and methanol: dodecatungstophosphoric acid supported on clay as an efficient catalyst // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. No 2. Pp. 203–204.
- Matouq M., Tagawa T., Goto S. Liquid-phase synthesis of methyl tert-butyl ether on heterogeneous heteropoly acid catalyst // J. Chem. Eng. Japan. 1993. Vol. 26. No 3. Pp. 254–258.
- Quiroga M. E., Fi'goli N. S., Sedran U. A. Synthesis of methyl tert-butyl ether on sulfur-promoted ZrO₂ // J. Chem. Eng. 1997. Vol. 67. No 3. Pp. 199–203.
- Zhang Q., Xia Q.-H., Lu X.-H., Ma X.-T., Su K.-X. Gas-phase catalytic synthesis of MTBE from MeOH and Bu'OH over various microporous H-zeolites // Indian J. Chem., Sect. A: Org. Chem. Incl. Med. Chem. 2009. Vol. 48A. No. 6. Pp. 788–792.
- Chen J.-Y., Ko A.-N. Synthesis of methyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and methanol using beta zeolite catalysts // React. Kinet. and Catal. Lett. 2000. Vol. 71. No 1. Pp. 77–83.
- Ahmed S., El-Faer M. Z., Abdillahi M. M., Shirokoff J., Siddiqui M. A. B., Barri S. A. I. Production of methyl tert-butyl ether (MTBE) over MFI-type zeolites synthesized by the rapid crystallization method and modified by varying Si/Ai ratio and steaming // Appl. Catal. A: Gen. 1997. Vol. 161. No 1–2. Pp. 47–58.
- Travkina O. S., Agliullin M. R., Filippova N. A., Khazipova A. N., Danilova I. G., Grigor'eva N. G., Narender Nama, Pavlov M. L., Kutepov B. I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // RSC Adv. 2017. Vol. 7. No. 52. Pp. 32581–32590.
- Chambers D. M., McElprang D. O., Mauldin J. P., Hughes T. M., Blount B. C. Identification and elimination of polysiloxane curing agent interference encountered in the quantification of low-picogram per milliliter methyl tert-butyl ether in blood by solid-phase microextraction headspace analysis // Anal. Chem. 2005. Vol. 77. No. 9. Pp. 2912–2919.
- Gottlieb H. E., Kotlyar V., Nudelman A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities // J. Org. Chem. 1997. Vol. 62. No. 21. Pp. 7512–7515.
- Grabovskiy S. A., Timerghazin Q. K., Kabal'nova N. N. Oxidation of ethers with dimethyldioxirane // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. No. 10. Pp. 2384–2393.
- Rai N. P., Arunachalam P. N. Efficient synthesis of tert-butyl ethers under solvent-free conditions // Synth. Commun. 2007. Vol. 37. No. 17. Pp. 2891–2896.
- Mahammed K. A., Murthy P. S. K., Raju K. M. A convenient synthesis of tert-butyl ethers under microwave condition // Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem. 2008. Vol. 47B. No. 4. Pp. 575–578.
- Dehmlow E. V., Lissel M. Anwendungen der phasentransferkatalyse; 9¹. Neue phasentransfer-katalytische herstellung von alkenen aus alkyl-halogeniden // Synthesis. 1979. No. 5. Pp. 372–374.
- Leitner W., Klankermayer J., Pischinger S., Pitsch H., Kohse-Höinghaus K. Advanced biofuels and beyond: chemistry solutions for propulsion and production // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. No. 20. Pp. 5412–5452.
- Guzman A., Zuazo I., Feller A., Olindo R., Sievers C., Lercher, J. A. On the formation of the acid sites in lanthanum exchanged X zeolites used for isobutane/cis-2-butene alkylation // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. Vol. 83. No. 1–3. Pp. 309–318.
- Li A., Huang C., Luo C.-W., Yi W.-J., Chao Z.-S. High-efficiency catalytic performance over mesoporous Ni/beta zeolite for the synthesis of quinoline from glycerol and aniline // RSC Adv. 2017. Vol. 7. No. 16. Pp. 9551–9561.

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

SYNTHESIS OF ALKYL-*TERT*-BUTYL ETHERS IN THE PRESENCE OF ZEOLITE CATALYSTS

© A. R. Bayguzina^{1,2*}, L. I. Gallyamova¹, R. I. Khusnutdinov¹

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 284 27 50.

*Email: bayguzina2014@gmail.com

The reaction of *tert*-butanol and alcohols (methanol, ethanol, *n*-propanol) in the presence of micro-meso-macroporous zeolite HY_{mmm} and zeolite HY_{mmm} modified with copper bromide CuBr₂ (CuBr₂/HY_{mmm}) to afford the corresponding *tert*-butyl alkyl ethers used as antiknock additives for gasoline was studied in detail. *n*-Butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, and *n*-decanol also react similarly with *tert*-butanol (reaction conditions: 160 °C, 2 h, 10 wt% HY_{mmm} with respect to *tert*-butanol). The optimal conditions for selective formation of alkyl-*tert*-butyl ethers in 51–92% yield were chosen. The structure of the synthesized alkyl(methyl, ethyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *n*-pentyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl, *n*-decyl)-*tert*-butyl ethers was proved by spectral methods and chromatography/mass spectrometry data. Mass spectra of all synthesized alkyl-*tert*-butyl ethers demonstrate the primary ion [M–CH₃]⁺. It was experimentally established that alkyl-*tert*-butyl ethers were formed through *in situ* generated isobutylene by dehydration of *tert*-butanol with subsequent addition of primary alcohols to alkene. In all experiments, a small amount of isobutylene 56[M]⁺ was found in the reaction mixture, which was formed by dehydration of *tert*-butanol. Herewith, *n*-alkene (ethylene, propylene, etc.), as well as homoesters of methanol, ethanol, *n*-propanol, and other alcohols, was absent in the reaction products.

Keywords: *tert*-butanol, aliphatic alcohols, alkyl-*tert*-butyl ethers, intermolecular dehydration, copper(II) bromide, micro-meso-macroporous zeolite HY_{mmm}.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Hutchings G. J., Nicolaidis C. P., Scurrell M. S. *Catal. Today*. 1992. Vol. 15. No 1. Pp. 23–49.
2. Aboul-Fotouh S. M. *Acta Chim. Slov.* 2004. Vol. 51. No 2. Pp. 293–304.
3. Mahdi H. I., Muraza O. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55. No. 43. Pp. 11193–11210.
4. Safari M., Nikazar M., Dadvar M. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. Vol. 19. No. 5. Pp. 1697–1702.
5. Amanullaeva G. I., Azizov A. G., Alieva R. V., Askero-va A. S. *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2012. Vol. 47. No 6. Pp. 440–445.
6. Chu P., Kuhl G. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. Vol. 26. No 2. Pp. 365–369.
7. Golovanov A. A., Pisareva V. S., Khimanych E. S., Pleshchev M. I., Gracheva I. A., Potemkina E. I. *Bashkir. Khim. zhurn.* 2010. Vol. 17. No. 3. Pp. 46–52.
8. Matouq M. H., Goto S. *Int. J. Chem. Kinet.* 1993. Vol. 25. No 10. Pp. 825–831.
9. Shikata S., Okuhara T., Misono M. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 1995. Vol. 100. No 1–3. Pp. 49–59.
10. Yadav G. D., Kirthivasan N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. No 2. Pp. 203–204.
11. Matouq M., Tagawa T., Goto S. *J. Chem. Eng. Japan*. 1993. Vol. 26. No 3. Pp. 254–258.
12. Quiroga M. E., Fi'goli N. S., Sedran U. A. *J. Chem. Eng.* 1997. Vol. 67. No 3. Pp. 199–203.
13. Zhang Q., Xia Q.-H., Lu X.-H., Ma X.-T., Su K.-X. *Indian J. Chem., Sect. A: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* 2009. Vol. 48A. No. 6. Pp. 788–792.
14. Chen J.-Y., Ko A.-N. *React. Kinet. and Catal. Lett.* 2000. Vol. 71. No 1. Pp. 77–83.
15. Ahmed S., El-Faer M. Z., Abdillahi M. M., Shirokoff J., Siddiqui M. A. B., Barri S. A. I. *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. Vol. 161. No 1–2. Pp. 47–58.
16. Travkina O. S., Agliullin M. R., Filippova N. A., Khazipo-va A. N., Danilova I. G., Grigor'eva N. G. *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. No. 52. Pp. 32581–32590.
17. Chambers D. M., McElprang D. O., Mauldin J. P., Hug-hes T. M., Blount B. C. *Anal. Chem.* 2005. Vol. 77. No. 9. Pp. 2912–2919.
18. Gottlieb H. E., Kotlyar V., Nudelman A. *J. Org. Chem.* 1997. Vol. 62. No. 21. Pp. 7512–7515.

19. Grabovskiy S. A., Timerghazin Q. K., Kabal'nova N. N. Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. No. 10. Pp. 2384–2393.
20. Rai N. P., Arunachalam P. N. Synth. Commun. 2007. Vol. 37. No. 17. Pp. 2891–2896.
21. Mahammed K. A., Murthy P. S. K., Raju K. M. Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem. 2008. Vol. 47B. No. 4. Pp. 575–578.
22. Dehmlow E. V., Lissel M. Synthesis. 1979. No. 5. Pp. 372–374.
23. Leitner W., Klankermayer J., Pischinger S., Pitsch H. Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. No. 20. Pp. 5412–5452.
24. Guzman A., Zuazo I., Feller A., Olindo R., Sievers C., Lercher, J. A. Micropor. Mesopor. Mater. 2005. Vol. 83. No. 1–3. Pp. 309–318.
25. Li A., Huang C., Luo C.-W., Yi W.-J., Chao Z.-S. RSC Adv. 2017. Vol. 7. No. 16. Pp. 9551–9561.

Received 20.11.2020.