УДК 542.97
© 2014

Переацеталізація 1,1-діетоксіетану *н*-бутанолом на кислотних каталізаторах

С.І. Левицька, О.І. Іньшина, В.В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17

Досліджено процес переацеталізації діетилацетальоцтового альдегіду *н*-бутиловим спиртом на HY-фожазиті, кислотному ZrO_2–SiO_2-оксиді та сульфокатіоніті КУ-2.8 у проточному реакторі. Показано, що КУ-2.8 є ефективним каталізатором цього процесу: забезпечує 90%-ну конверсію 1,1-діетоксіетану при 50 °С з утворенням 1-етоксі-1-бутоксіетану та 1,1-дибутоксіетану.

Розробка процесів синтезу екологічно чистих добавок до автомобільного пального з відновлюваних природних ресурсів є одним із пріоритетних напрямів нафтохімічної промисловості. В ролі таких добавок заслуговують на увагу ацеталі, їх можна використовувати як для підвищення октанового числа бензину, так і поліпшення властивостей дизельного пального [1–7]. Крім того, ацеталі застосовуються як розчинники, емульгатори, флотореагенти, пластифікатори різних смол і полімерів [8].

Діетилацеталь оцтового альдегіду (1,1-діетоксіетан) синтезують з оцтового альдегіду та етанолу із застосуванням кислотних каталізаторів [9]. Це рідина з досить різким запахом ($T_{кип}$ = 104 °С), що обмежує її застосування як розчинника. Дибутилацеталь оцтового альдегіду ($T_{кип}$ = 185–187°С) рекомендують як безпечний розчинник для різних органічних речовин [10]. Оскільки ця речовина не розчиняється у воді, її можна ефективно використовувати як добавку до дизпалив або бензинів.

Дибутилацеталь, як правило, одержують в результаті взаємодії ацетальдегіду з надлишком бутанолу, вихід цільового продукту при цьому досягає 80 % [10]. Іншим способом його синтезу може бути процес переацеталізації 1,1-діетоксіетану, оскільки відомо, що під час взаємодії ацеталів зі спиртами за певних умов відбувається обмін спиртовими радикалами [8]. В цій роботі представлено результати переацеталізації 1,1-діетоксіетану *н*-бутанолом на кислотних каталізаторах.

Матеріали і методи дослідження

Реагентами слугували 1,1-діетоксіетан (99 %, Китай) та *н*-бутанол (х.ч.). Роль каталізаторів відігравали тверді кислоти: іонообмінна сульфосмола КУ-2.8 (Черкаське ПАТ "Азот"), змішаний оксид ZrO_2–SiO_2, синтезований за методикою [11], та HY-фожазит (Si : Al = = 2,6, "Реахім", Росія).

Реакцію проводили в проточному скляному реакторі з шаром каталізатора об'ємом 1,5 $см^3$ за температур 30–110 °С. Розчин 1,1-діетоксіетану в *н*-бутанолі (мольне співвідношення бутанол : ацеталь = 2–6) подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора (Orion M361) через скляний капіляр з об'ємною швидкістю 1–20 $год^{-1}$.

Продукти реакції розділяли методом фракційної перегонки, що дало змогу виділяти цільові продукти практично без домішок вихідних речовин і етанолу. Відігнану суміш 1,1-діетоксіетану з *н*-бутанолом після відповідного коригування концентрації використовували повторно.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Chrom-5 з 50-метровою капілярною колонкою) та ^{13}C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400).

Результати дослідження та їх обговорення

Текстурні й кислотні параметри протестованих каталізаторів і результати дослідженя їх каталітичної активності в реакції переацеталізації діетилацеталю оцтового альдегіду *н*-бутанолом наведено в таблиці.

Згідно з представленими у таблиці даними, катіоніт

Параметри каталізаторів, конверсія 1,1-діетоксіетану і селективність утворення продуктів (C_4H_9OH : $C_6H_{14}O_2$ = 4, 50 °С, V = 14 $год^{-1}$)

Каталізатор	$S_{пит}$, $м^2/г$	$r_{пор}$, нм	$V_{пор}$, $см^3/г$	H_0	[ВН], ммоль/г	Конверсія, %	Селективність, моль %	
							етилбутилацеталь	дибутилацеталь
КУ-2.8	15	–	2,8	–5,6	4,1	82	45	55
ZrO_2–SiO_2	390	1,2	0,24	–11,5	1,7	84	43	57
HY-фожазит	600	0,7	0,3	–5,6	0,8	62	58	42

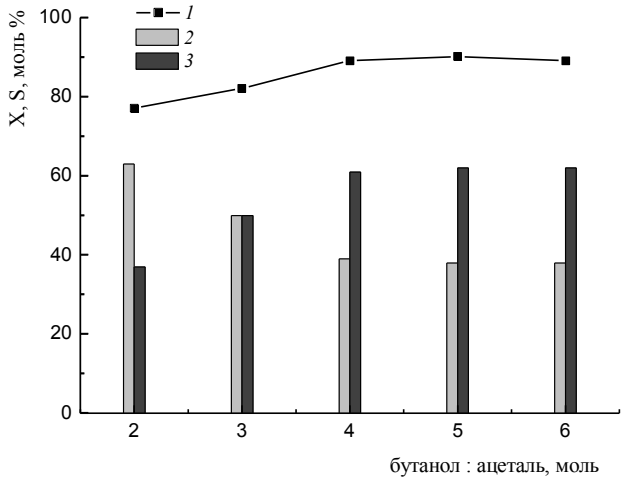


Рис. 1. Конверсія 1,1-діетоксіетану (*1*), селективність утворення 1-етоксі-1-бутоксіетану (*2*) та 1,1-дибутоксіетану (*3*) за різних співвідношень *н*-бутанол : 1,1-діетоксіетан (50 °С, V = 1 год$^{-1}$)

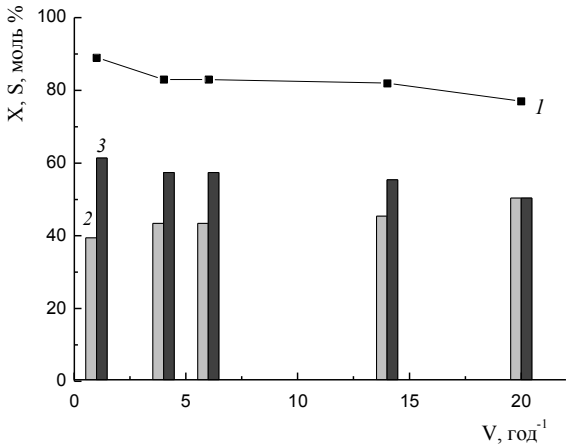


Рис. 3. Конверсія діетилацеталю оцтового альдегіду (*1*), селективність утворення 1-етоксі-1-бутоксіетану (*2*) та 1,1-дибутоксіетану (*3*) за різних об'ємних швидкостей подачі вихідного розчину (C_4H_9OH : $C_6H_{14}O_2$ = 4, 50 °С)

КУ-2.8 і змішаний оксид ZrO_2–SiO_2 за однакових експериментальних умов проявили вищу ефективність у процесі переетерифікації ацеталю, ніж HY-фожазит. Конверсія 1,1-діетоксіетану досягає 82–84 %, при цьому співвідношення етилбутилацеталю й дибутилацеталю оцтового альдегіду, одержаних на КУ-2.8 і ZrO_2–SiO_2, становить 0,8 : 1. Слід зазначити, що за цих умов на каталізаторі ZrO_2–SiO_2, на відміну від КУ-2.8, утворюються забарвлені побічні продукти реакції. Тому для детальніших досліджень згаданого процесу було обрано катіоніт КУ-2.8.

Вплив мольного співвідношення *н*-бутанол : 1,1-діетоксіетан на конверсію ацеталю та селективність перетворення ілюструє рис. 1.

При збільшенні вмісту *н*-бутанолу з 2 до 4 моль на моль діетилацеталю конверсія зростає із 77 до 89 %, а

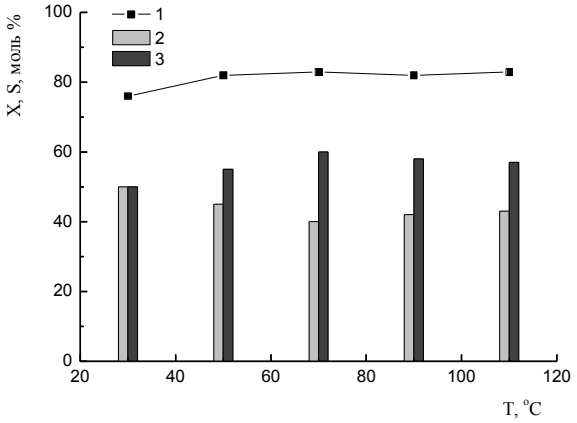


Рис. 2. Конверсія 1,1-діетоксіетану (*1*), селективність утворення 1-етоксі-1-бутоксіетану (*2*) та 1,1-дибутоксіетану (*3*) за різних температур реакції (C_4H_9OH : $C_6H_{14}O_2$ = 4, V = 14 год$^{-1}$)

селективність за 1,1-дибутоксіетаном – із 37 до 61 %. Подальше збільшення вмісту *н*-бутанолу недоцільне, оскільки воно практично не впливає на конверсію та співвідношення продуктів (рис. 1).

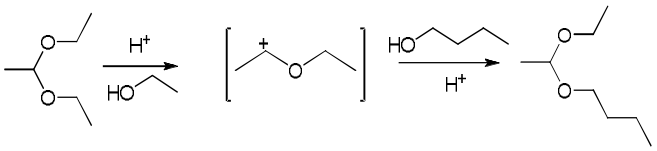
Згідно з результатами експериментів, підвищення температури реакції від 50 до 110 °С на вихід продуктів реакції впливає незначно (рис. 2). Це узгоджується з літературними даними [8], за якими константи рівноваги обох стадій реакції переацеталізації діетилацеталю аліфатичним спиртом, зокрема метанолом, практично не залежать від температури. Обидві стадії мають перший порядок за ацеталем і близькі енергії активації [8].

Результати дослідження впливу об'ємної швидкості подачі реагентів на вихід цільових продуктів наведено на рис. 3.

Згідно з експериментальними даними, за об'ємних швидкостей, менших V = 4 год$^{-1}$, продукти реакції забарвлюються внаслідок утворення ненасичених побічних сполук. За об'ємної швидкості 4–14 год$^{-1}$ конверсія досягає 82–83 % при практично незмінній селективності за дибутилацеталем, у міру подальшого збільшення швидкості до 20 год$^{-1}$ ці показники знижуються (рис. 3). Тому процес доцільно проводити за 14 год$^{-1}$, що відповідає навантаженню на каталізатор 78 ммоль $C_6H_{14}O_2$/г$_{кат}$/год. Після фракційної відгонки надлишку бутанолу і залишку 1,1-діетоксіетану ($T_{кін}$ = 117 °С) отримано суміш 1-етоксі-1-бутоксіетану (масова частка 22 %) та 1,1-дибутоксіетану (масова частка 78 %) з приємним естерним запахом.

Відомо [8], що переацеталізація належить до реакцій, які каталізуються протонами. Оскільки спорідненість молекул 1,1-діетоксіетану до протона значно вища (902 кДж/моль), ніж *н*-бутанолу (789 кДж/моль) [12], першу стадію переацеталізації з утворенням про-

міжного карбенієвого іона ацеталю можна подати такою схемою:



Отже, показано, що катіонообмінна смола КУ-2.8 є ефективним каталізатором переацеталізації 1,1-діетоксіетану *н*-бутанолом, який забезпечує конверсію ацеталю 90 % за 50 °С. При цьому утворюються 1-етоксі-1-бутоксіетан (40 моль %) та 1,1-дибутоксіетан (60 %) з досить високою продуктивністю – 28 ммоль $C_8H_{18}O_2$ / $г_{кат}$ / год та 42 ммоль $C_{10}H_{22}O_2$ / $г_{кат}$ / год відповідно.

1. Silva V.M.T.M., Pereira C.S.M., Rodrigues A.E. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 12723−12729.

2. Garcia E., Laca M., Perez E. et al., *Energy and Fuels,* 2008**, 22** (6)*,* 4274–4280.

3. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 6225–6229.

4. Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б. и др., *Пат*. 2365617 RU, Опубл. 27.08.2009.

5. Хуснутдинов И.Ш., Ахметзянов А.М., Гаврилов В.И. и др., *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2009, **52** (11), 119–122.

6. Политанский Ю.В., *Пат.* 2010011156 WO, Опубл. 28.01.2010.

7. Пантелеев Е.В., *Пат*. 2475472 RU, Опубл. 20.02.2013.

8. Яновская Л.Я., Юфит С.С., Кучеров В.Ф., *Химия ацеталей*, Москва, Наука, 1975.

9. Capeletti M.R., Balzano L., de la Puente G. et al., *Appl. Catal. A:* 2000, **198**, L1–L4.

10. Ластовский Р.П., *Методы получения химических реактивов и препаратов*, Москва, Вып. 18, 1969.

11. Прудиус С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

12. www.nist.gov

Надійшла до редакції 15.05.2014 р.

Переацетализация 1,1-диэтоксиэтана *н*-бутанолом на кислотных катализаторах

С.И. Левицкая, О.И. Иньшина, В.В. Брей

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17

Изучен процесс переацетализации диэтилацеталя уксусного альдегида *н*-бутиловым спиртом на HY-фожазите, кислотном ZrO_2–SiO_2 оксиде и сульфокатионите КУ-2.8 в проточном реакторе. Показано, что КУ-2.8 является эффективным катализатором этого процесса, обеспечивает 90%-ю конверсию 1,1-диэтоксиэтана при 50 °С с образованием 1-этокси-1-бутоксиэтана и 1,1-дибутоксиэтана.

Transacetalization of 1,1-diethoxyethane by *n*-butanol on acidic catalysts

S.I. Levitska, O.I. Inshina, V.V. Brei

Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine;Tel.: (044) 452-54-17

The process of transacetalization for diethyl aldehyde acetal with n-butyl alcohol over HY-faujasite, ZrO_2–SiO_2 acid oxide and KU-2.8 sulphocationite in flow reactor has been studied. The effect of temperature, *n*-butanol : 1,1-diethoxyethane molar ratio and space velocity on the conversion of acetal and selectivity of desired products have been investigated. It has been shown that KU-2.8 cation exchange resin is effective catalyst for this process providing 90 % conversion of 1,1-diethoxyethane at 50 °C to give 1-ethoxy-1-buthoxyethane and 1,1-dibuthoxyethane.