

УДК 547.27:544.478:661.183.6

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-3-58-63

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БЕНЗИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА
В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЦЕОЛИТА HY_{mmm} , ПРОМОТИРОВАННОГО CuBr_2**

© Л.И. Галлямова, А.Р. Байгузина, И.Р. Рамазанов

Изучен процесс получения бензилбутилового эфира реакцией межмолекулярной дегидратации бензилового и бутилового спиртов. Реакцию проводили в проточном реакторе на гетерогенном катализаторе – бромиде меди(II), нанесенном на цеолит HY_{mmm} с иерархической пористой структурой. Показано, что подобранная составная каталитическая система (активный компонент в смеси с исходным цеолитом в соотношении 1:3) обеспечивает высокий выход бензилбутилового эфира при температуре 150°C. Катализатор стабилен в течение 20 циклов работы.

Ключевые слова: бензилбутиловый эфир, проточный реактор, гетерогенный катализатор, бромид меди(II), цеолит HY_{mmm} , иерархическая пористая структура, межмолекулярная дегидратация.

Введение. Простые эфиры представляют собой важный класс кислородсодержащих органических соединений, широко используемых в качестве растворителей, смазочных материалов, косметических и моющих средств. Особое место среди них занимают бензилалкиловые эфиры, обладающие приятными фруктовыми и цветочными запахами. Бензилбутиловый эфир благодаря низкой токсичности разрешен во многих странах для применения в качестве ароматизатора пищевой, парфюмерной и косметической продукции [1].

Классические методы получения простых эфиров, включая реакцию Вильямсона [2–4] и межмолекулярную дегидратацию спиртов под действием минеральных кислот, имеют существенные недостатки: использование агрессивных реагентов, образование большого количества сточных вод, низкая селективность, возможность получения эфиров только из низших спиртов [5]. Известны данные по методу получения бензилалкиловых эфиров под действием металлокомплексных катализаторов с хорошими выходами [6].

Применение металлокомплексных катализаторов на основе Re, Ir, Ag [6–8] позволяет

достичь высокой селективности получения эфиров, однако сложность выделения продуктов реакции, дороговизна и невозможность регенерации катализаторов ограничивают их промышленное использование.

Гетерогенный катализ имеет ряд преимуществ: низкий расход катализатора, возможность многократного использования катализатора, легкость отделения от реакционной массы, снижение количества отходов. Цеолиты благодаря развитой микропористой структуре и наличию кислотных центров привлекают внимание в качестве катализаторов и носителей [9]. Особый интерес представляют цеолитные материалы с иерархической пористой структурой, содержащие мезо- и макропоры, которые обеспечивают лучшую диффузию реагентов и продуктов [10]. Синтезу простых эфиров способствуют цеолиты [11].

Ранее нами было показано, что межмолекулярную дегидратацию бензилового и *n*-бутилового спиртов эффективно катализирует CuBr_2 в растворе, позволяя достичь выхода бензилбутилового эфира 91% [12–14]. В последующей работе [15] был разработан гетерогенный катализатор на основе CuBr_2 , нанесенного

ГАЛЛЯМОВА Лейсан Ильдусовна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: leyseng@yandex.ru

БАЙГУЗИНА Альфия Руслановна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: bayguzina2014@gmail.com

РАМАЗАНОВ Ильфир Рифович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: iramazanz@inbox.ru

на цеолит НУ с иерархической пористой структурой, обеспечивающий выход целевого эфира ~95% в проточном реакторе при 150°C. Однако детальное исследование влияния параметров процесса в проточном реакторе, оптимизация состава катализатора и изучение его стабильности не проводились.

Цель настоящей работы – систематическое исследование процесса получения бензилбутилового эфира в проточном реакторе на катализаторе $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$, оптимизация условий проведения реакции (температура, загрузка катализатора, концентрация активного компонента) и изучение стабильности работы каталитической системы для разработки промышленно-перспективного метода.

Экспериментальная часть. Материалы и реагенты. В работе использовали коммерчески доступные реактивы: *n*-бутиловый спирт (BuOH , 99%, Acros Organics), бензиловый спирт (BnOH , 99%, Acros Organics), CuBr_2 (99%, Acros Organics), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics), $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ (97%, Acros Organics), Cr_2TiCl_2 (97%, Acros Organics).

Приготовление катализаторов. В качестве носителя использовали цеолит НУ с микро-мезо-макропористой структурой (HY_{mmm}), синтезированный по методике [14]. Цеолит NaY (содержание кристаллической фазы 60 масс.%) смешивали со связующим – каолином ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Реахим) в соотношении 60:40 масс.% с использованием смесителя VINCI Technologies MX 0.4. Полученную массу гранулировали на экструдере VINCI Technologies VTE1 с получением цилиндрических гранул диаметром $d = 1.1$ мм и длиной $l = 3.6$ мм. Гранулы сушили на воздухе при 30°C в течение 24 ч, затем прокаливали при 650°C в течение 4 ч. В ходе прокаливания каолин в составе гранул аморфизировался, что обеспечивало механическую прочность гранул. Прокаленные гранулы кристаллизовали при 90–100°C в течение 46–52 ч в растворе силиката натрия состава $2.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.5\text{SiO}_2 \cdot 160\text{H}_2\text{O}$. После кристаллизации гранулы отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до pH 8.0–9.0 и сушили при 140–150°C. Перевод из Na-формы в H-форму осуществляли двукратным ионным обменом в водном растворе нитрата аммония (70 г/л) при 70–90°C в течение 1 ч при перемешивании. После ионного обмена гранулы сушили при 120–150°C и прокаливали при 540–550°C в течение 4 ч в токе сухого воз-

духа с получением гранулированного цеолита HY_{mmm} . Нанесенные катализаторы $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ готовили пропиткой прокаленного гранулированного цеолита спиртовым раствором CuBr_2 по влагеомкости для получения заданного содержания соли (5, 10 и 20 масс.%). После пропитки образцы сушили в атмосфере азота при различных температурах (80, 170 и 350°C) для удаления спирта и адсорбированной воды.

Методика проведения экспериментов в проточном реакторе. Каталитический слой формировали в стеклянном трубчатом реакторе ($L = 25$ см, $d = 2$ см) следующим образом. На дно реактора укладывали слой кварцевой ваты толщиной ~10 мм ($\text{SiO}_2 \geq 99.99\%$, MICQ Store / НПО «Стеклопластик», Россия) для удержания слоя. Катализатор $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ механически смешивали с HY_{mmm} в заданном соотношении и загружали в реактор единым однородным слоем. Сверху каталитический слой фиксировали аналогичным слоем кварцевой ваты (~10 мм). Реакцию межмолекулярной дегидратации проводили при температурах 150–250°C. Мольное соотношение реагентов $\text{BnOH}:\text{BuOH}$ в сырье составляло 1:4. Продукты реакции собирали в охлаждаемый приемник и анализировали методом ГЖХ. В экспериментах по изучению стабильности катализатора проводили последовательную подачу новых порций сырья без перезагрузки катализатора, с анализом реакционной массы после каждой порции (всего 20 циклов). Эксперименты на проточной установке проводили с использованием образцов катализатора $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ с содержанием CuBr_2 10 и 20 масс.%. Температура прокаливания катализатора $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ (170°C). Были приготовлены образцы двухкомпонентных катализаторов, составы которых приведены ниже:

Кат-I = 5.0 г [10 масс.% $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$] + 5.0 г HY_{mmm} ;
Кат-II = 2.5 г [20 масс.% $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$] + 7.5 г HY_{mmm} ;
Кат-III = 1.0 г [20 масс.% $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$] + 7.5 г HY_{mmm} ;
Кат-IV = 2.5 г [20 масс.% $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$] + 2.5 г HY_{mmm} .

Методы анализа. Хроматографический анализ продуктов проводили на приборе «Shimadzu GC-9A» (колонка 2 м × 3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270°C со скоростью 8°C/мин, газ-носитель – гелий, 47 мл/мин). Идентификацию продуктов осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе «SHIMADZU GCMS-QP2010Plus» (капиллярная колонка SPB-5 30 м × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, темпера-

тура программирования от 40 до 300°C со скоростью 8°C/мин).

Результаты и их обсуждение. В предыдущей работе [14] нами был проведен детальный скрининг различных гомогенных и гетерогенных катализаторов в синтезе бензилбутилового эфира. Было установлено, что наиболее эффективными являются катализаторы на основе цеолита HY_{mmmm} , модифицированного соединениями меди. При этом катализатор $\text{CuBr}_2(5\%)/\text{HY}_{\text{mmmm}}$ обеспечивал выход целевого продукта 89% (селективность 94%). Оптимальная температура прокаливания катализатора составляла 170°C. На основании полученных данных для дальнейших исследований в проточном реакторе был выбран катализатор $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$.

Проточные реакторы обеспечивают быстрое и экономичное по реагентам масштабирование процессов от стадии разработки до про-

изводства за счет точного контроля параметров реакции, безопасности при экзотермических процессах и высокой воспроизводимости условий. Исследование процесса получения бензилбутилового эфира в проточном реакторе на катализаторе $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$ позволило определить оптимальные условия проведения реакции (табл. 1). Установлено, что при температурах 170°C и выше наблюдается коксование катализатора. Оптимальной температурой протекания реакции является температура 150°C. При меньшей температуре реакция не проходит. Минимальная эффективная загрузка катализатора в используемый проточный реактор составляет 5 г. При меньшей загрузке резко падает конверсия, что связано с недостаточным временем контакта реагентов с активными центрами. Максимальные показатели (конверсия 65%, выход 61%) достигнуты при загрузке 10 г катализатора.

Т а б л и ц а 1

Оптимизация условий в проточном реакторе (катализатор 5% $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$, объемная скорость подачи сырья 0.84 ч⁻¹, время реакции 10 минут)

№ п/п	T, °C	Загрузка, г	WHSV, ч ⁻¹	Конверсия ВнОН, %	Выход ВнОБу, %	Выход Вн ₂ О, %
1	150	10	6.6	65	61	4
2	150	10	6.6	60	57	3
3	150	5	13.2	55	55	0
4	150	3	22.0	24	24	0
5	150	2	33.0	5	5	0
6	170	15	4.4	31	29	0
7	200	5	13.2	19	17	2
8	250	5	13.2	0	0	0

Т а б л и ц а 2

Синтез бензилбутилового эфира реакцией бензилового спирта с н-бутанолом в проточном трубчатом реакторе (катализатор $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$ + HY_{mmmm})

№ п/п	T, °C	Кат-р	Масса катализатора, г	Объемная скорость, ч ⁻¹	Конверсия ВнОН, %	Выход ВнОБу, %	Выход Вн ₂ О, %
1	140	Кат-I	10	0.84	55	40	15
2	150	Кат-I	10	0.84	61	48	13
3	150	Кат-I	10	0.42	59	45	14
4	160	Кат-I	10	0.84	42	30	12
5	150	Кат-I	10	1.68	22	13	9
6	150	Кат-II	10	0.84	100	95	5
7	160	Кат-II	10	0.84	80	55	25
8	150	Кат-II	10	0.42	95	93	2
9	160	Кат-II	10	1.68	22	22	0
10	150	Кат-II	10	1.68	60	50	10
11	150	Кат-III	8.5	0.84	40	35	5
12	150	Кат-IV	5	0.84	35	30	5

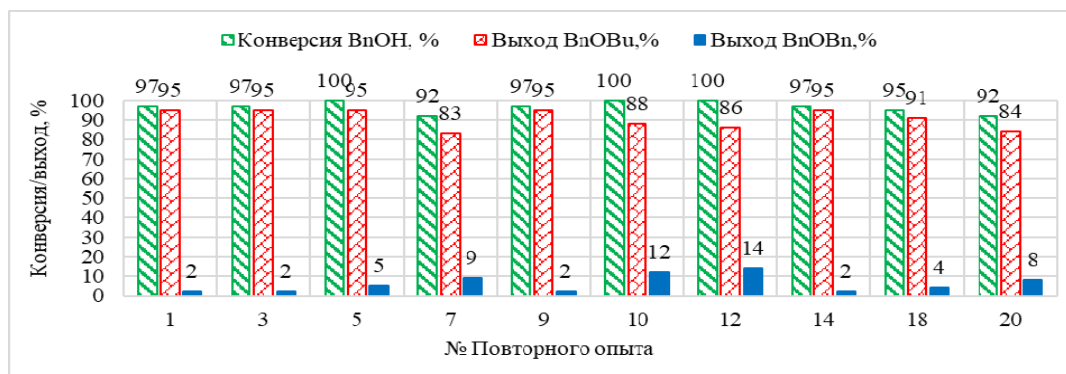


Рис. 1. Стабильность работы катализатора Кат-II в синтезе бензилбутилового эфира

В ходе экспериментов было обнаружено, что часть целевого продукта адсорбируется в порах цеолита. Попытка решить эту проблему предварительной пропиткой катализатора спиртами (ВпОН, ВуОН или их смесью) оказалась неудачной из-за вымывания CuBr_2 из пор носителя, что приводило к снижению активности катализатора. Пропитка катализатора спиртами осуществлялась при температуре 20°C и атмосферном давлении в течение 8 ч. В работе с целью уменьшения расхода бромида меди(II) в процессе синтеза бензилбутилового эфира межмолекулярной дегидратацией бензилового и *n*-бутилового спиртов мы использовали двухкомпонентные катализаторы, состоящие из цеолита HY_{mmmm} и его нанесенной формы $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$, Кат-I – Кат-IV (табл. 2).

Как видно из табл. 2, наилучший результат был получен при использовании катализатора Кат-II. Конверсия бензилового спирта в его присутствии в следующих условиях: 150°C , объемная скорость подачи сырья 0.84 ч^{-1} составила – 100%, а выход ВпОВу – 95% (табл. 2, № 6). При температуре выше 170°C реакция не идет, так как катализатор быстро дезактивируется.

Важнейшим показателем для промышленного применения является стабильность катализатора. Исследование работы 10 г катализатора Кат-II в течение 20 последовательных циклов подачи сырья без перезагрузки показало, что катализатор сохраняет высокую активность на протяжении всего времени испытания (рис. 1). Смесью спиртов: (2.00 г ВпОН и 5.34 г ВуОН) вводили в реактор с объемной скоростью 0.84 ч^{-1} , при температуре 150°C . Конверсия ВпОН составляет 92–100%, селективность по целевому эфиру – 84–95%. Полученные данные свидетельствуют о высокой стабильности разработанной каталитической системы и отсутствии дезактивации в течение не менее 20 циклов.

Высокая эффективность двухкомпонентного катализатора Кат-II, вероятно, обусловлена синергетическим эффектом. Подобный синергизм действия кислотных центров цеолита и нанесенных металлов ранее отмечался в литературе [15].

Основываясь на полученных данных и литературных сведениях [12, 14], можно предположить следующий механизм образования бензилбутилового эфира. На первой стадии происходит координация бензилового спирта с ионом меди(II), сопровождающаяся гетеролитическим разрывом связи C–ОН и образованием бензильного катиона, стабилизированного в координационной сфере металла. Далее этот электрофильный интермедиат атакует молекулу *n*-бутанола, приводя к образованию целевого эфира. Высокая селективность по бензилбутиловому эфиру (а не по дибензиловому) объясняется, во-первых, стерическими затруднениями при атаке объемного бензильного интермедиата на вторую молекулу бензилового спирта, а во-вторых, молекулярно-ситовым эффектом цеолита, ограничивающим образование объемных продуктов в порах [14].

Заключение. В результате проведенного исследования разработан высокоэффективный гетерогенный катализатор для синтеза бензилбутилового эфира межмолекулярной дегидратацией спиртов в проточном реакторе. Основные результаты работы:

1. Показано, что использование составной каталитической системы (смесь 20% CuBr_2/HY с исходным цеолитом HY в соотношении 1:3) позволяет достичь 97% конверсии бензилового спирта и выхода 95% по бензилбутиловому эфиру при 150°C и объемной скорости подачи сырья 0.84 ч^{-1} .

2. Установлено, что разработанный катализатор сохраняет высокую активность в течение 20 последовательных циклов работы, что свидетельствует о его стабильности и перспективности для промышленного применения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования (FMRS-2025-0029).

Литература

- Burdock G.A. Fenaroli's handbook of flavor ingredients. 6th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 2159 с. DOI: 10.1201/9781439847503.
- Sirkecioglu O., Karlaga B., Talinli N. Benzyla-tion of alcohols by using bis [acetylacetonato]copper as catalyst // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. № 46. P. 8483–8485. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.09.106>
- Jin G., Ido T., Goto S. Effect of third-phase properties on benzyl-*n*-butyl ether synthesis in phase transfer catalytic system // Catal. Today. 2001. V. 64. № 3–4. P. 279–287. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00531-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00531-9)
- Jin G., Zhang C., Ido T., Goto S. Synergetic ef-fect of tetrabutylammonium bromide and polyethylene glycol as phase transfer catalysts in third liquid phase for benzyl-*n*-butyl ether synthesis // Catal. Lett. 2004. V. 98. № 2–3. P. 107–111. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-7923-7>
- Мочалов С.С., Федотов А.Н., Трофимова Е.В., Зефирова Н.С. Хлороводородная кислота как эффектив-ный катализатор межмолекулярной конденсации спир-тов. Простой и высокопродуктивный путь синтеза не-симметричных эфиров из бензиловых спиртов и алка-нолов // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 9. С. 1241–1255. <https://doi.org/10.1134/S107042801509002X>
- Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р. Металло-комплексный катализ в синтезе простых эфиров // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 7. С. 991–1023. <https://doi.org/10.1134/S0514749219070012>
- Prades A., Corberan R., Poyatos M., Peris E. [IrCl₂Cp*(NHC)] complexes as highly versatile efficient catalysts for the cross-coupling of alcohols and amines // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. № 36. P. 11474–11479. <https://doi.org/10.1002/chem.200801580>
- Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. Rhenium(I)-catalyzed formation of a carbon–oxygen bond: an effi-cient transition metal catalytic system for etherification of benzyl alcohols // Organometallics. 2005. V. 24. № 11. P. 2819–2821. <https://doi.org/10.1021/om049040s>
- Klerk A. Zeolites as catalysts for fuels refining after indirect liquefaction processes // Molecules. 2018. V. 23. № 1. P. 115. <https://doi.org/10.3390/molecules23010115>
- Hartmann M., Machoke A. G., Schwieger W. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 12. P. 3313–3330. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C5CS00935A>
- Makarova M.A., Paukshtis E.A., Thomas J.M., Williams C., Zamaraev K.I. Dehydration of *n*-butanol on zeolite H-ZSM-5 and amorphous aluminosilicate: de-tailed mechanistic study and the effect of pore confine-ment // J. Catal. 1994. V. 149. № 1. P. 36–51. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1270>
- Байгузина А.Р., Гималетдинова Л.И., Хуснут-динов Р.И. Синтез бензилалкиловых эфиров межмоле-кулярной дегидратацией бензилового спирта с алифа-тическими спиртами под действием медьсодержащих катализаторов // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 8. С. 1140–1146. <https://doi.org/10.7868/S0514749218080058>
- Патент № 2536486 Российская Федерация, МПК C07C43/164, C07C41/09. Способ получения бутилбензилового эфира: № 2012147375/04А: заявл. 07.11.2012; опубл. 27.12.2014. Бюл. №14 / Джеми-лев У.М., Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Гима-летдинова Л.И.; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. 10 с.
- Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Арсла-нов М.М., Хазипова А.Н., Хуснутдинов Р.И. Синтез бензилбутилового эфира в присутствии микро-, мезо- и макропористого цеолита H_Y^{mm}, модифици-рованного соединениями меди и железа // Вестник БашГУ. 2020. Т. 25. № 1. С. 20–26. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.1.3>
- Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Аглиул-лин М.Р., Хуснутдинов Р.И. Каталитическая система на основе CuBr₂, нанесенного на цеолит H_Y с иерар-хической пористой структурой в синтезе бензил-бутилового эфира // Современные молекулярные сита. 2020. Т. 2. № 2. С. 89–94. https://doi.org/10.53392/27130304_2020_2_2_89

References

- Burdock G. A. Fenaroli's handbook of flavor ingredients. 6th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 2159 s. DOI: 10.1201/9781439847503.
- Sirkecioglu O., Karlaga B., Talinli N. Benzyla-tion of alcohols by using bis [acetylacetonato]copper as catalyst // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. № 46. P. 8483–8485. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.09.106>
- Jin G., Ido T., Goto S. Effect of third-phase properties on benzyl-*n*-butyl ether synthesis in phase transfer catalytic system // Catal. Today. 2001. V. 64. № 3–4. P. 279–287. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00531-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00531-9)
- Jin G., Zhang C., Ido T., Goto S. Synergetic ef-fect of tetrabutylammonium bromide and polyethylene glycol as phase transfer catalysts in third liquid phase for benzyl-*n*-butyl ether synthesis // Catal. Lett. 2004. V. 98. № 2–3. P. 107–111. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-7923-7>
- Mochalov S.S., Fedotov A.N., Trofimova E.V., Zefirov N.S. Hlorovodorodnaja kislota kak jeffektivnyj katalizator mezhmolekuljarnoj kondensacii spirtov. Prostoj i vysokoproduktivnyj put' sinteza nesimmetrich-nyh jefirov iz benzilovyh spirtov i alkanolov // ZhOrH.

2015. Т. 51. № 9. С. 1241–1255. <https://doi.org/10.1134/S107042801509002X>
6. Husnutdinov R.I., Bajguzina A.R. Metallokompleksnyj kataliz v sinteze prostyh jefirov // *ZhOrH*. 2019. Т. 55. № 7. С. 991–1023. <https://doi.org/10.1134/S0514749219070012>
7. Prades A., Corberan R., Poyatos M., Peris E. [IrCl₂Cp*(NHC)] complexes as highly versatile efficient catalysts for the cross-coupling of alcohols and amines // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 36. P. 11474–11479. <https://doi.org/10.1002/chem.200801580>
8. Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. Rhenium(I)-catalyzed formation of a carbon–oxygen bond: an efficient transition metal catalytic system for etherification of benzyl alcohols // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 11. P. 2819–2821. <https://doi.org/10.1021/om049040s>
9. Klerk A. Zeolites as catalysts for fuels refining after indirect liquefaction processes // *Molecules*. 2018. V. 23. № 1. P. 115. <https://doi.org/10.3390/molecules23010115>
10. Hartmann M., Machoke A. G., Schwieger W. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. № 12. P. 3313–3330. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C5CS00935A>
11. Makarova M.A., Paukshtis E.A., Thomas J.M., Williams C., Zamaraev K.I. Dehydration of *n*-butanol on zeolite H-ZSM-5 and amorphous aluminosilicate: detailed mechanistic study and the effect of pore confinement // *J. Catal.* 1994. V. 149. № 1. P. 36–51. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1270>
12. Bajguzina A.R., Gimaletdinova L.I., Husnutdinov R.I. Sintez benzilalkilovyh jefirov mezhmolekul'noj degidrataciej benzilovogo spirta s alifaticeskimi spirtami pod dejstviem med'soderzhashhih katalizatorov // *ZhOrH*. 2018. Т. 54. № 8. С. 1140–1146. <https://doi.org/10.7868/S0514749218080058>
13. Patent № 2536486 Rossijskaja Federacija, MPK C07C43/164, C07C41/09. Sposob poluchenija butilbenzilovogo jefira: № 2012147375/04A: zajavl. 07.11.2012: opubl. 27.12.2014. Bjul. №14 / Dzhemilev U.M., Husnutdinov R.I., Bajguzina A.R., Gimaletdinova L.I.; zajavitel' i patentoobladatel' UFIC RAN. 10 s.
14. Bajguzina A.R., Galljamova L.I., Arslanov M.M., Hazipova A.N., Husnutdinov R.I. Sintez benzilbutilovogo jefira v prisustvii mikro-, mezo- i makroporistogo ceolita HY_{mmm}, modificirovannogo soedinenijami medi i zheleza // *Vestnik BashGU*. 2020. Т. 25. № 1. С. 20–26. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.1.3>
15. Bajguzina A.R., Galljamova L.I., Agliulin M.R., Husnutdinov R.I. Kataliticheskaja sistema na osnove CuBr₂, nanesennogo na ceolit HY s ierarhicheskoj poristoj strukturoj v sinteze benzilbutilovogo jefira // *Sovremennye molekulyarnye sita*. 2020. Т. 2. № 2. С. 89–94. https://doi.org/10.53392/27130304_2020_2_2_89



CATALYTIC SYNTHESIS OF BENZYL BUTYL ETHER IN A FLOW REACTOR USING ZEOLITE HY_{mmm} PROMOTED WITH CuBr₂

© L.I. Gallyamova, A.R. Bayguzina, I.R. Ramazanov

Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The process of obtaining benzyl butyl ether *via* the intermolecular dehydration of benzyl alcohol and butyl alcohol has been studied. The reaction was carried out in a flow reactor over a heterogeneous catalyst – copper(II) bromide supported on zeolite HY_{mmm} with a hierarchical porous structure. It was shown that the selected composite catalytic system (active component mixed with the parent zeolite in a 1:3 ratio) provides high yield of benzyl butyl ether at a temperature of 150 °C. The catalyst remains stable for 20 operating cycles.

Keywords: benzyl butyl ether, copper(II) bromide, flow reactor, heterogeneous catalyst, hierarchical porous structure, intermolecular dehydration, zeolite HY_{mmm}.