

# ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ЕГО СУПЕРКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

© 2021 г. В. Б. Вольева<sup>а, \*</sup>, Е. В. Коверзанова<sup>б</sup>, М. Н. Овсянникова<sup>а</sup>, А. В. Рыжакова<sup>а</sup>,  
Ф. М. Гумеров<sup>с</sup>, Р. А. Усманов<sup>с</sup>, Д. Д. Ункпатэн<sup>с</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН»,  
Россия, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>б</sup> ФГБУН «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН»,  
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

<sup>с</sup> ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
Россия, 420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68  
\*e-mail: violetta.voleva@gmail.com

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 22.04.2021 г.

В настоящее время в рамках суб- и суперкритических флюидных (СКФ) технологий разрабатывается новый подход к синтезу биодизеля без свободного глицерина, основанный на применении СКФ-этанола в качестве активной среды для трансэтерификации триглицеридов. Его характерной особенностью является липофилизация освобождающегося глицерина *in situ* с образованием совместимых с биодизельной средой продуктов. Для понимания механизма этого процесса исследована возможность собственных превращений СКФ-этанола. В образцах этанола, прошедших через условия СКФ, зарегистрирован набор соединений, связанных между собой цепью редокс-реакций и конденсаций, начиная с диэтилацетала ацетальдегида. Ацеталь и его более высокие гомологи могут играть роль ловушек глицерина, превращая его в липофилизованные продукты. В ходе исследования обнаружен также ряд новых реакций и получены соединения, специфичные для СКФ-условий.

**Ключевые слова:** этанол, суперкритические флюиды, биодизель, липофилизация глицерина, диалкилацетали альдегидов, редокс-реакции, конденсация, циклические ацетали вицинальных диолов

DOI: 10.31857/S0514749221090123

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в химическое производство интенсивно внедряются суперкритические флюидные технологии. Это позволяет сократить время практически важных процессов, отказаться во многих случаях от применения катализаторов, обеспечить соответствие экологическим требованиям и в целом увеличить экономичность производства.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Этанол является важнейшим видом жидкого биотоплива, используемым как индивидуально, так и в составе топливных композиций. Кроме

того, этанол используется в качестве активной среды для осуществления различных процессов. Так, в практику внедряется метод синтеза биодизеля, альтернативный традиционному, заключающийся в переэтерификации триглицеридов этанолом в условиях образования его суперкритических флюидов (СКФ). Основным преимуществом нового метода является липофилизация освобождающегося глицерина непосредственно в ходе процесса, что может снять общую проблему утилизации биодизельного глицерина, обеспечивая однородность смеси этилкарбоксилатов и производных глицерина [1, 2]. Для выяснения механизма их образования необходимо в первую очередь исследовать

**Таблица 1.** Данные ГЖХ-анализа состава продуктов превращения СКФ-этанола

Соединение	Название	Время выхода, мин
1	Диэтилацеталь ацетальдегида	1.43
2	Пропиленгликоль	1.67
3	2-Гексанон	2.11
4	2-Гексанол	2.33
5	Диэтилацеталь <i>цис</i> -кетонового альдегида	2.80
6	Этил-бутил-ацеталь ацетальдегида (стереоизомеры)	3.26 и 3.84
7	Диэтилацеталь масляного альдегида	3.67
8	Этилбутират	4.38
9	Бутиловый эфир пропиленгликоля	5.81
10	2-Пропил-4-метилдиоксолан-1,3	7.15
11	Диэтил- <i>орто</i> -бутират	9.10

довать возможность собственных превращений СКФ-этанола. Соответствующие эксперименты проведены с хроматографически чистым этанолом в условиях с оптимальными для синтеза биодизеля параметрами: температура 380°C, давление 30 кбар, время пребывания в реакторе 30 мин. В прошедших через указанные условия образцах методом хроматомасс-спектрометрии и ЯМР обнаружены диэтилацеталь ацетальдегида (**1**) с содержанием 1.5–2%, а также ряд других соединений, полученных в результате цепи окислительно-восстановительных реакций и конденсаций, с выходами, не превышающими долей процента (табл. 1).

Обнаружены также следы эфиров более высоких кислот. Участие последних снижается при повышении температуры до 400°C, по-видимому, за счет нового типа декарбоксилирования через диэтил-*орто*-карбоксилаты типа **11**<sup>1</sup> (схема 1).

Маркером такого декарбоксилирования является диэтилкарбонат **12**, зарегистрированный в образцах, полученных при температуре выше 380°C (схема 2). По-видимому, этот процесс обрывает развитие гомологизации до производных более высоких кислот.

Кроме того, ацетали альдегидов, играющие ведущую роль в развитии цепи указанных превра-

щений, инактивируются при температурах выше 380°C за счет образования циклических тримеров-триоксанов **13** (схема 3).

Среди обнаруженных соединений имеются такие, образование которых требует специального рассмотрения. К ним относится, в частности, смешанный этилбутилацеталь ацетальдегида **6**. Наиболее вероятный путь его образования – внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, аналогичный известной реакции Пондорфа–Мейервейна–Верлея [4], с 1,3-миграцией гидрид- и этоксид-ионов в ацетале **7** (схема 4).

Хроматографически зарегистрированы 2 стереоизомера ацетала **6**.

Образование диалкил-*орто*-карбоксилатов типа **11** включает две возможности – прямое окисление ацеталей альдегидов, с чем согласуется отсутствие в реакционных смесях свободных кислот (путь *a*) (схема 5), и присоединение молекулы спирта по карбонильной группе алкилкарбоксилатов (путь *b*). Ранее такой процесс был зарегистрирован в ходе превращения стандартного образца этилбутирата в СКФ-этаноле [1]. Образование неполных ортоэфиров – диалкил-*орто*-карбоксилатов, промежуточных соединений для перехода альдегидов в производные родственных кислот, является, по-видимому, специфичным для СКФ-

<sup>1</sup> Впервые диэтил-*орто*-бутират (**11**) зарегистрирован при этерификации масляной кислоты СКФ-этанола [3].

Схема 1

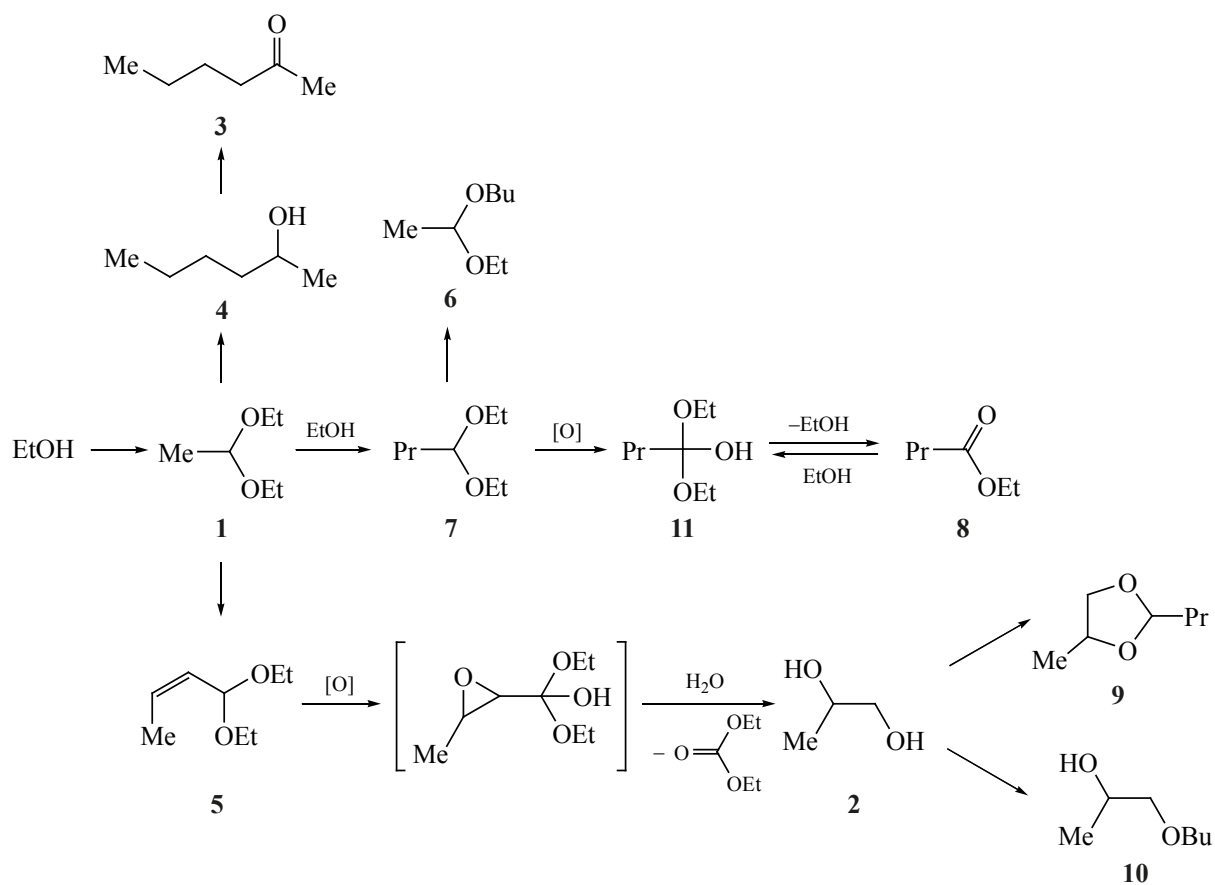


Схема 2

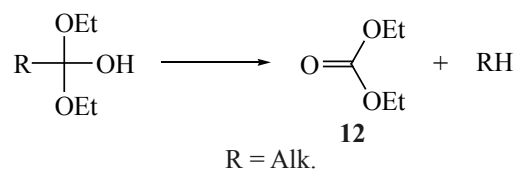


Схема 3

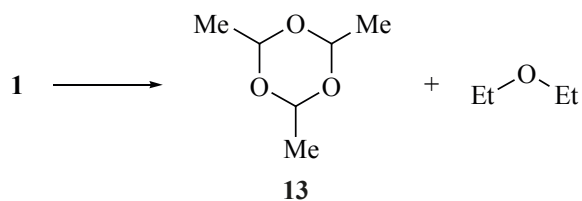


Схема 4

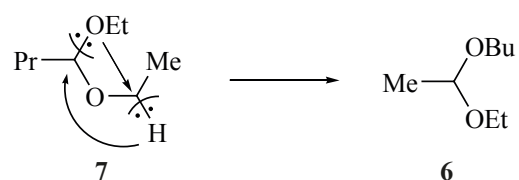
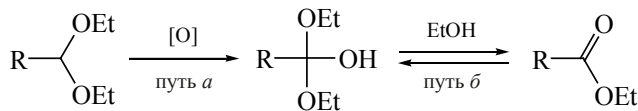
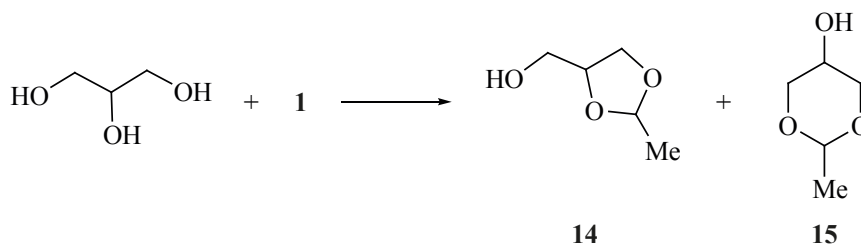


Схема 5



R = Alk.

Схема 6



условий процессом. Двойное окисление ацетала **5** с последующим декарбонизацией и раскрытием оксиранового цикла объясняет наличие в реакционных смесях пропиленгликоля **2** (схема 1).

Поскольку ацетали альдегидов должны играть важную роль в превращениях глицерина с закрытием гидроксильных групп, температуру 380°C можно считать оптимальной для липофилизации глицерина в СКФ-этаноле. Для СКФ-экспериментов с бинарной смесью этанол–глицерин остальные параметры сохранены. Обнаружены ожидаемые изомерные циклические ацетали: 2-метил-4-гидрокси-метилдиоксолан-1,3 (**14**) и 2-метил-5-гидрокси-диоксан-1,3 (**15**), естественные продукты взаимодействия глицерина с ацеталем **1**, генерируемым из этанола (схема 6).

Помимо ацеталей **14** и **15**, обнаружена также группа структурно родственных соединений **16**, в масс-спектрах которых присутствует тот же, что и в ацеталах **14** и **15**, набор осколочных ионов с  $m/z$

57, 85, 103, 117 и 145. Естественно предположить, что эту группу составляют циклические ацетали, образованные в результате конденсации глицерина с более высокими гомологами ацетала **1**.

В реакционной массе присутствуют моноалкиловые эфиры глицерина и пропиленгликоля, образование которых можно связать с редокс-превращениями соответствующих циклических ацеталей (схема 7). Превращение циклического ацетала в алкиловый эфир может поддерживать цепочку окисления этанола в ацеталь **1**.

Редокс-диспропорционирование циклических ацеталей, наряду с прямым алкилированием спиртом, – альтернативные пути образования простых и сложных моноэфиров диолов в СКФ-процессе (схема 8).

В СКФ-процессе образуется многокомпонентная смесь липофилизированных производных глицерина, совместимых с биодизельными алкилкарбонатами (табл. 2).

Схема 7

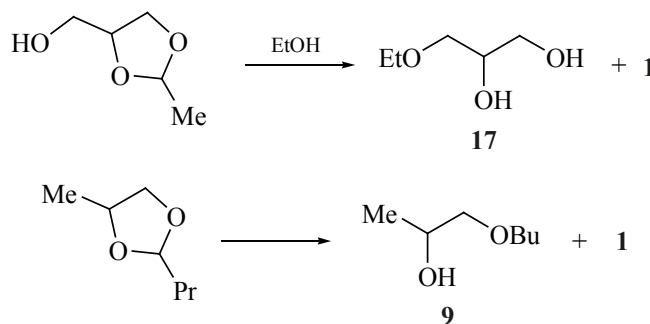
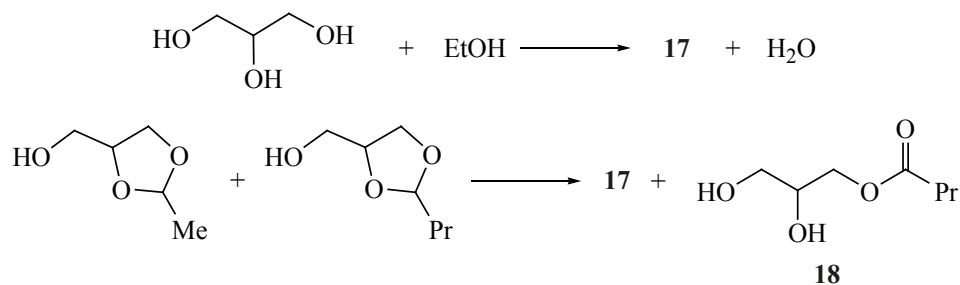


Схема 8



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 (страна производитель: Германия, 2010 г.) в растворе CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ТМС. Хроматомасс-спектрометрический анализ образцов проводили на комплексе приборов, включающем газовый хроматограф Trace-1310 (страна производитель: США, 2012 г.) и масс-спектрометрический детектор ISQ (страна производитель: США, 2012 г.) [3]. Идентификацию компонентов смеси проводили сравнением масс-спектров полученных хроматографических пиков с масс-спектрами электронной базы данных NIST-2011 и на основании закономерностей фрагментации органических соединений при электронном ударе. Анализ реакционных смесей проводили также методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе гексан–эфир, 1:1, с использованием эталонов – стандартных образцов.

Эксперименты с участием суперкритических флюидов этанола осуществляли на установке периодического действия, снабженной датчиками температуры и давления, сконструированной и

изготовленной в Казанском национальном исследовательском технологическом университете [5].

Этанол перегоняли над CaH<sub>2</sub>. В реактор загружали 40 мл этанола или смеси этанол–глицерин, 20:1 по объему. Диэтилацетали уксусного и масляного альдегидов получали кипячением альдегида в избытке сухого этанола в присутствии конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 масс %). Для поглощения выделяющейся воды использовали молекулярные сита с емкостью по воде 16–18%. Эталонные образцы циклических ацеталей, образующихся при взаимодействии глицерина с диэтилацеталами уксусного и масляного альдегидов, получали согласно методу [6]. В работе использованы коммерчески доступные соединения ACROS organics.

## ВЫВОДЫ

Этанол в условиях образования его СКФ претерпевает автопревращения в цепи окислительно-восстановительных реакций и конденсаций. Образующиеся продукты способны участвовать в липофизации биодизельного глицерина при проведении переэтерификации триглицеридов в СКФ-этанол.

Таблица 2. Данные ГЖХ-анализа состава продуктов превращения смеси глицерин–СКФ-этанол

Соединение	Название	Время выхода, мин
1	Ацеталь	1.43
14	2-Метил-4-гидроксиметилдиоксолан-1,3 (стереоизомеры)	3.34 и 3.64
15	2-Метил-5-гидроксидиоксан-1,3	3.92
17	Моноэтиловый эфир глицерина	4.52
18	Монобутират глицерина	4.73
19	Диэтил-орто-ацетат	6.96
11	Диэтил-орто-бутират	9.06
16	2-Алкилзамещенные гомологи ацеталей 14 и 15	10.63, 10.73, 10.82, 10.88, 11.02

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вольева Виолетта Борисовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7034-7486>

Коверзанова Елена Витальевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3861-8549>

Овсянникова Маргарита Николаевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6263-4031>

Рыжакова Анастасия Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5063-0065>

Гумеров Фарид Мухамедович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3806-2165>

Усманов Рустем Айтуганович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7007-0328>

Ункпатэн Денъон Дебор, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9506-4829>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Мазанов С.В., Габитова А.Р., Мифтахова Л.Х., Габитов Р.Р., Бикташ Ш.А., Газизов Р.А., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Курдюков А.И., Абдулагатов И.М., Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Габитов И.Р., Шамсетдинов Ф.Н., Билалов Т.Р., Никитин В.Г., Каралин Э.А., Мингулов И.Г., Шаповалов Ю.А. *Биодизельное топливо. Переэтерификация в сверхкритических флюидных условиях*. Ред. Проф. Гумеров Ф.М. Монография. Казань: Издательство ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие». **2017**.
2. Вольева В.Б., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Коверзанова Е.В., Курковская Л.Н., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 935–938. [Vol'eva V.B., Belostotskaya I.S., Komissarova N.L., Koverzanova E.V., Kurkovskaya L.N., Usmanov R.A., Gumerov F.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 915–917.] doi 10.1134/S1070428015070039
3. Вольева В.Б., Варфоломеев С.Д., Комиссарова Н.Л., Малкова А.В., Овсянникова М.Н., Коверзанова Е.В., Макаров Г.Г., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. *Аналитика*. **2017**, *2*, 30–35. doi 10.22184/2227-572X.2017.33.2.30.35
4. Вацуру К.В., Мищенко Г.Л. *Именные реакции в органической химии*. **1976**, 272–273.
5. Мазанов С.В., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Гумеров Ф.М. Пат. 156632 (**2015**). РФ. *Б.И.* **2015**, № 31.
6. Овсянникова М.Н., Вольева В.Б., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Малкова А.В., Курковская Л.Н. *Хим.-фарм. ж.* **2013**, *47*, 18–21. [Ovsyannikova M.N., Vol'eva V.B., Belostotskaya I.S., Komissarova N.L., Malkova A.V., Kurkovskaya L.N. *Pharm. Chem. J.* **2013**, *47*, 142–145.] doi 10.1007/s11094-013-0913-6

## Transformations of Ethanol under the Conditions of its Supercritical Fluids' Formation

V. B. Vol'eva<sup>a</sup>, E. V. Koverzanova<sup>b</sup>, M. N. Ovsyannikova<sup>a</sup>, A. V. Ryzhakova<sup>a</sup>,  
F. M. Gumerov<sup>c</sup>, R. A. Usmanov<sup>c</sup>, and D. D. Hounkpatin<sup>c</sup>

<sup>a</sup> N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina, 4, Moscow, 119334 Russia

<sup>b</sup> N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina, 4, Moscow, 119334 Russia

<sup>c</sup> Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marksa, 68, Kazan, 420015 Russia  
\*e-mail: violetta.voleva@gmail.com

Received April 9, 2021; revised April 20, 2021; accepted April 22, 2021

In recent years, within the framework of sub- and supercritical fluid (SCF) technologies, a new approach to the synthesis of biodiesel without free glycerin has been developed, based on the use of SCF-ethanol as an active medium for transesterification of triglycerides. Its characteristic feature is *in situ* lipophilization of the released glycerol to form products compatible with biodiesel media. To understand the chemistry of this process, the possibility of autotransformations of SCF-ethanol has been investigated. In ethanol samples that passed through SCF conditions, a set of compounds linked by a chain of redox reactions and condensations was registered, starting with acetaldehyde diethyl acetal. Acetal and its homologues can act as traps for glycerol, converting it into lipophilized products. The study revealed a number of new reactions and compounds specific to SCF-conditions.

**Keywords:** ethanol, supercritical fluids, biodiesel, glycerol lipophilization, aldehyde dialkyl acetals, redox reactions, condensations, cyclic acetal of vicinal diols