Vol. 27, No. 5 Oct. 2013

文章编号:1001-3555(2013)05-0413-07

酸化膨润土催化合成乙基叔丁基醚的研究

吴 丁,陈 超*,邓圣军,丁顺民,彭 艳,张 宁* (南昌大学化学系,江西南昌 330031)

摘要:以不同浓度的 H₂SO₄ 对膨润土进行改性,得到酸化膨润土催化剂 x% H₂SO₄-BN (x=20, 25, 30, 35, 40), 通过 XRD, BET, FT-IR, Py-IR 和 NH₃-TPD 对膨润土的结构和性质进行表征,证明膨润土经酸化后,骨架结构基 本没有变化,但是其比表面和孔容有很大的提高,且弱酸位增多.将其用于催化乙醇(EtOH)和叔丁醇(TBA)合成 乙基叔丁基醚(ETBE)的醚化反应.结果表明,30% H₂SO₄-BN 催化活性最好,最佳实验条件:催化剂用量为3.5% (催化剂与叔丁醇的质量百分比),反应温度 130 ℃,原料摩尔比(EtOH: TBA)为 2:1.

关键词:酸化膨润土; ETBE; 醚化反应

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

为减少汽车尾气对环境的污染,人们在汽油中加入各种添加剂,使其能在一定程度上减少或消除CO,NO_x,HC以及铅尘的污染效果.三级醚如甲基叔丁基醚(MTBE),乙基叔丁基醚(ETBE),叔戊甲基醚(TAME),由于其低的混合雷德蒸汽压(bRvp),高的辛烷值和低的水溶性,被认为是最合适的汽油添加剂.其中MTBE已被广泛使用,但是近年来,研究发现MTBE会对地下水造成污染,欧洲等国家已禁止其使用^[1-2].而ETBE在辛烷值,蒸汽压和含氧量等方面均优于MTBE,此外,ETBE还具有被好氧微生物分解的性能^[3-5].因此,ETBE作为一种具有市场潜力的优良添加剂得到了人们的广泛关注.

目前, ETBE 的合成工艺主要是以异丁烯(IB) 和乙醇(EtOH)为原料^[6-9],但 IB 成本较高、来源有 限.而叔丁醇(TBA)作为 ARCO 烯烃氧化副产 物^[10],由于其价格低廉,易得等优点,被用来代替 IB 作为合成 ETBE 的原料.目前,人们以 Purolite[®] (CT-124, CT-145H, CT-151, CT-175 和 CT-275)和 Amberlyst[®](A-15 和 A-35)等大孔树脂为催化剂催 化乙醇-叔丁醇合成 ETBE.由于它们具有较大的比 表面积和表面间隙,表现出很好的催化活性^[11].但 是离子交换树脂具有热稳定性差,易失活等缺点. 樊合利等^[12]将稀土元素镧以离子交换法和浸渍法 引入到 Hβ 分子筛中用于 ETBE 的合成,由于 Hβ 分 子筛具有较强的 B 酸中心,因此展现出了良好的醚 化反应催化能力.

膨润土是一种天然含水硅酸盐土状矿物,主要 成分是蒙脱石,膨润土经硫酸酸化修饰后可以获得 一些较好的特性,如较大的比表面积,理想的孔道 结构,较好的耐热性和机械稳定性以及较为新颖的 酸特性.我们以不同浓度的 H₂SO₄ 对膨润土进行改 性,将其应用于 TBA 和 EtOH 的催化醚化反应,并 对催化剂的骨架结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

原土的制备:将膨润土矿石敲碎过 0.180 mm 的筛子,再用去离子水浸泡,搅拌制浆,24 h 后取 上层悬浮液,离心,所得原土 80 ℃干燥过夜.

酸化膨润土的制备:将配置好一定浓度的硫酸 溶液倒入原土中(液固体积比为3:1),95℃持续 搅拌,酸化回流6h,然后抽滤,洗涤,干燥后, 350℃煅烧4h.

1.2 催化剂的表征

X-射线粉末衍射(XRD)的测定是采用德国

收稿日期: 2013-06-19;修回日期: 2013-09-14.

作者简介:吴丁(1989-),女,硕士.

* 通讯联系人, 陈超, E-mail: chaochen@ncu.edu.cn; 张宁, E-mail: nzhang.ncu@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21062013 和 21261017), 江西省自然科学基金(批准号: 20122BAB203009)和江西省教育厅基金(批准号: GJJ08024).

Bruker-AXS 公司 D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射 仪, Cu Ka 射线源(λ = 0.154 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围(0°~10°, 10°~80°);比 表面积(BET)与孔结构的测定在 Micrometrics 公司 ASAP-2020 型全自动物理化学吸附仪上进行,分别 用 Brunauer- Emmett- Teller (BET)和 Barrett- Joyner-Halenda (BJH) 法在液氮介质中 8 点等温吸附来计 算,高纯氮气为吸附质;红外光谱(FTIR)的测定是 采用 Nicolet 5700 型傅立叶红外变换光谱仪表征催 化剂材料的官能团和结构信息. 操作条件: KBr 压 片, 分辨率8 cm⁻¹, 扫描次数 32 次, DTGS 检测器, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹. 原位红外光谱测定(Insitu FT-IR)操作条件为: 吡啶吸附, In-situ 附件, 分 辦率4 cm⁻¹, 扫描次数 64 次, MCT/冷检测器, 扫 描范围 650~4 000 cm⁻¹. NH₃-TPD 测试采用 TP-5079 动态吸附仪, 操作条件: 载气流速 30 mL/ min, 升温速率 10 ℃/min, 温度范围 60~800 ℃.

1.3 催化剂活性评价

合成乙基叔丁基醚反应的反应器为间歇式,在 50 mL圆底烧瓶里常压下进行.油浴控温加热,磁 力搅拌并用-15 ℃乙醇循环冷凝.按一定的摩尔比 加入反应原料,待体系温度达到预定温度时,加入 催化剂.反应时间为8 h,每小时取样一次.取样方 式为用微型进样器取一定量的反应液,作为色谱分 析样品注入色谱中进行检测.

反应产物分析仪器为岛津 GC-2010 气相色谱 分析仪,附带氢火焰离子化检测器,分离柱为进口 Rtx-1型毛细管色谱柱(长度 30 m,内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm). 色谱操作条件如下:汽化室温度: 140 ℃,检测器温度:180 ℃,采用程序升温,载气 为高纯氮气,流速为 55 mL/min,分流比 50:1. 其 中,叔丁醇的转化率以及乙基叔丁基醚的选择性计 算如下:

% TBA Conversion = $[(c_{TBA,0} - c_{TBA,t}) / c_{TBA,0}] \times 100$

% ETBE Selectivity = $[c_{ETBE,t}/(c_{TBA,0}-c_{TBA,t})] \times$ 100

с_{твА,0} 为反应体系中叔丁醇的起始浓度, с_{твА,1} 和 с_{етвЕ,1} 为反应时间 t 时,反应体系中叔丁醇和乙 基叔丁基醚的浓度.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 X 射线粉末衍射表征分析 图 1 为原土和 不同硫酸浓度酸化后的膨润土的小角和广角 XRD 谱 图.如图 1 所示,其中 2θ = 6.1°,19.8°,35.0°, 61.9°是膨润土结构的特征衍射峰^[13],膨润土经酸 化后其特征衍射峰的强度相对原土有一定程度的减 弱,但峰的位置基本保持一致.另外,图1(a)显示的 是膨润土小角 XRD 的谱图,由图我们可以知道,膨 润土 d(001)面的特征衍射峰随着硫酸浓度的增加, 其峰的强度逐渐减弱,同时峰形变宽.而且,当硫酸 浓度达到 35% 至 40% 时,d(001)面的特征衍射峰完 全消失,说明膨润土的层状结构坍塌.



Fig. 1 XRD patterns of bentonites and acid activated bentonites catalysts (1): Raw-BN, (2): 20% H₂SO₄-BN, (3): 25% H₂SO₄-BN, (4): 30% H₂SO₄-BN, (5): 35% H₂SO₄-BN and (6): 40% H₂SO₄-BN

2.1.2 比表面积(BET)和孔结构表征分析 表1 给出了不同浓度的硫酸酸化后膨润土的表观结构性 质.由表可知,酸化后的膨润土其表面积和孔容都 较原土有很大的提高,这可能是因为硫酸处理使得 原土的层状结构和孔道被打通,增加了材料的有序 性,从而使比表面和孔容增大.而随着硫酸浓度的 增加,酸活化的膨润土的表面积逐渐增大,当硫酸 浓度达到 30% 时,酸化膨润土的比表面积达到最大 301 m² · g⁻¹.但是随着硫酸浓度的进一步增大,催 化剂的表面积出现大幅度的减小,这可能是由于酸 浓度过高,使膨润土结构中 Al³⁺的溶出量增加,膨 润土的结构有所坍塌所致^[14].

2.1.3 红外光谱(FTIR)表征分析 图 2(a)为膨 润土酸化前后的红外谱图.其中 3 612 cm⁻¹ 处的吸 收峰和 907 cm⁻¹ 的弱吸收峰归属于 Al-O-H 的伸缩 振动; 3 428 cm⁻¹ 处与中波数 1 633 cm⁻¹ 处的特征 吸收峰归属于膨润土层间水分子的 H-O-H 的伸缩 振动吸收峰; 而 1 026 cm⁻¹ 和 783 cm⁻¹ 的吸收峰为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动,在低波数区 524 cm⁻¹ 和460 cm⁻¹出现的两个吸收峰可以归属于膨润土

表1原土及酸化后膨润土的表观性质 Table 1 Textural properties of Raw-BN and x% H₂SO₄-BN

	Surface	Average pore	Average pore
Sample	area	volume	diameter
	$/(m^2\boldsymbol{\cdot}g^{\scriptscriptstyle -1})$	$/(\mathrm{cm}^3\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{1})$	/nm
Raw-Bn	51	0.07	5.61
$20\%\mathrm{H_2SO_4}\text{-BN}$	277	0.32	4.68
$25\%\mathrm{H_2SO_4}\text{-BN}$	292	0.42	5.58
$30\%\mathrm{H_2SO_4}\text{-BN}$	301	0.47	6.44
$35\%\mathrm{H_2SO_4}\text{-BN}$	252	0.35	5.69
$40\%\mathrm{H_2SO_4}\text{-BN}$	221	0.37	6.58

中 Si-O-M(金属阳离子)和 M-O 的偶合振动特征吸 收峰. 从图中我们还可以看到,随着酸浓度的变 化,部分特征吸收峰如 907 cm⁻¹,843 cm⁻¹和 524 cm⁻¹ 消失,可能原因是由于它们属于低波数的离子 交换"敏感吸收峰"^[15],当膨润土材料中的金属离 子被酸溶液中的 H⁺置换时,这些吸收峰会减弱或 者成为分辨不明显的吸收谱带.



图 2 原土及酸化后膨润土催化剂的 FT-IR 谱图及吡啶吸附红外光谱图 Fig. 2 FTIR spectra of samples of without and with pyridine adsorption on (1): Raw-BN, (2): 20% H₂SO₄-BN, (3): 25% H₂SO₄-BN, (4): 30% H₂SO₄-BN, (5): 35% H₂SO₄-BN and (6): 40% H₂SO₄-BN

图 2(b)为酸化膨润土在 130 ℃时的吡啶吸附 红外光谱图.如图所示,1447 cm⁻¹处的峰归属于 L 酸中心和吡啶作用后产生的特征吸收峰,1 542 cm⁻¹的吸收峰归属于催化剂中 B 酸中心吸附吡啶 产生的特征吸收峰.原土的吡啶吸附曲线没有对应 的 B 酸中心吸附吡啶的特征吸收峰,说明 B 酸中心 是由于膨润土经硫酸处理后,H⁺进入膨润土的层间 的将部分金属阳离子置换出来而产生的^[16].

2.1.4 酸量测定(NH₃-TPD) 图 3 显示的是膨

润土酸化前后 NH₃-TPD 测试结果. 从图中可以看出, 酸化前后的膨润土对 NH₃都有良好的吸附能力. 从 原土的脱附曲线可以看到, 200 ℃前应该归属于弱酸 吸附脱附, 350 到 500 ℃归属于中强酸吸附脱附, 而 600 ℃后归属于强酸的脱附峰. 随着硫酸浓度的增 加,弱酸位的脱附峰先增大后减少,这与催化剂的活 性是一致的,也进一步解释了 30% H₂SO₄ 酸化的膨 润土活性最佳的原因. 另外,膨润土经酸化后,中强 酸位的脱附峰消失,且强酸位的脱附峰没有明显的 规律,这可能是酸化后的膨润土结构被不同程度的 破坏引起的.我们还可以明显的观察到,弱酸位的脱 附峰随着酸浓度的增加向高温移动,说明酸处理使 得膨润土的酸位有一定的变化.



图 3 原土和酸化后膨润土的酸量测定图
Fig. 3 NH₃-TPD profiles of (1): Raw-BN,
(2): 20% H₂SO₄-BN, (3): 25% H₂SO₄-BN,
(4): 30% H₂SO₄-BN, (5): 35% H₂SO₄-BN and
(6): 40% H₂SO₄-BN

2.2 催化剂活性

2.2.1 酸化膨润土的活性 在乙醇和叔丁醇物料 比为2:1,反应温度130 ℃,反应时间8h,催化剂 用量为 2.0% 的条件下,考察了以 20%, 25%, 30%, 35%和 40% H₂SO₄处理的膨润土的对醚化 反应叔丁醇的转化率和乙基叔丁基醚的选择性的影 响. 如图 4 所示, 随着酸浓度的增加, 酸化膨润土 的活性先增大后减少,而且以30%硫酸酸化的膨润 土催化剂转化率最好,选择性最高.这可能是因为 30% H₂SO₄-BN 具有适度的酸性,较大的比表面积 及合适的孔道结构所致. 当酸浓度为40%时,催化 剂的转化率极低,且选择性也不高,这或许是因为 酸浓度过大导致催化剂的层状结构有所坍塌,表面 积及孔容相应的减少,使得催化剂的活性位点也随 着减少. 反之, 酸浓度为 20% 时, 催化剂的转化率 和选择性也不理想,这可能是由于酸浓度太小,酸 化后所得的催化剂结构不理想,从而导致催化活性 不好.因此,该反应选择 30% H₂SO₄-BN 催化剂进 行反应条件测试.



Fig. 4 TBA conversion and ETBE selectivity using different catalysts, 130 °C temperature, 2.0% catalyst loading and 2:1 feed mole ratio

2.2.2 催化剂用量的影响 在乙醇和叔丁醇物料 比为 2:1,反应温度 130 ℃,反应时间 8 h,以 30% H₂SO₄-BN为催化剂的条件下,考察了催化剂 用量分别为叔丁醇质量的 2.0%,2.5%,3.5%, 4.0% 和 4.8% 对醚化反应叔丁醇的转化率和乙基 叔丁基醚的选择性的影响.由图 5 可知,当反应体 系无催化剂时,叔丁醇的转化率极低,并且产物中 几乎没有乙基叔丁基醚生成.当催化剂用量为 2.0% 时,产物虽然具有良好的选择性,但是叔丁 醇的转化率较低.而随着催化剂投入量进一步加大 到2.5%和3.5%时,叔丁醇的转化率随之增加,其 原因可能是催化剂用量的增加,使得反应体系中的 活性位点增加,反应速率加快.另外,当催化剂用 量增加到4.0%和4.8%时,叔丁醇的转化率和选 择性变化不大,多投入的催化剂并没有产生更好的 效益.而且,当体系中存在催化剂时,产物的选择 性相对于催化剂用量是独立的,并没有随着催化剂 用量的改变而出现有规律的变化.因此,该反应催 化剂的投入量选3.5%较为合适.





and 2:1 feed mole ratio

2.2.3 反应温度的影响 在乙醇和叔丁醇物料比 为 2:1,催化剂用量为 3.5%,反应时间 8 h,以 30% H₂SO₄-BN 为催化剂的条件下,考察了反应温 度分别为 110、120 和 130 ℃时对醚化反应叔丁醇 的转化率和乙基叔丁基醚的选择性的影响.从图 6 可以看出,温度对叔丁醇的转化率和产物乙基叔丁 基醚的选择性有一定的影响.而且随着反应温度的 升高,叔丁醇的转化率和乙基叔丁基醚的选择性都 有所提高,说明温度的升高有利于反应的进行,当 反应温度进一步升高到140℃时,色谱检测到已经 开始有副产物乙醚的生成,这对反应是不利的,因 此选择130℃作为反应的合适温度.



Fig. 6 Effect of temperature on TBA conversion and ETBE selectivity using 30% $\rm H_2SO_4\text{-}BN$, 3.5% catalyst loading and 2 : 1 feed mole ratio

2.2.4 物料比的影响 在反应温度 130 ℃,催化 剂用量为 3.5%,反应时间 8 h,以 30% H₂SO₄-BN 为催化剂的条件下,考察了乙醇和叔丁醇摩尔比分 别为1:1,1.5:1,2:1 和 2.5:1 对醚化反应叔 丁醇的转化率和乙基叔丁基醚的选择性的影响.如 图 7(a)所示,增大乙醇的浓度能使叔丁醇的转化 率有明显的增加.当乙醇和叔丁醇的摩尔比为2:1 时,叔丁醇的转化率最大,随着乙醇浓度的进一步 增大,叔丁醇的转化率反而略有下降,这可能是因为增大原料中乙醇的浓度,使得叔丁醇的浓度减少 导致转化率降低.而产物乙基叔丁基醚的选择性随 着物料比的增加单调递增,如图7(b)所示,说明乙 醇浓度的增加有利于乙基叔丁基醚的生成,因此, 想要获得更好的产物选择性,可以通过增大乙醇和 叔丁醇的摩尔比^[17].综合转化率和选择性来看, 物料比2:1被认为是最佳比例.



图 7 n(EtOH)/n(TBA)的配比对 TBA 转化率和 ETBE 选择性的影响 Fig. 7 Effect of feed mole ratio on TBA conversion and ETBE selectivity using 30% H₂SO₄-BN, 130 ℃ temperature and 3.5% catalyst loading

3 结 论

综上,酸化膨润土作为一种固体酸催化剂对 TBA 和 EtOH 的醚化反应有一定催化性能. 并且酸 化膨润土具有制备简单, 热稳定性好, 无污染, 易 分离等优点. 但是, 相对于经典的大孔磺酸树脂催 化剂, TBA 的转化率及目的产物 ETBE 的产率不理 想,我们分析原因可能是由于酸化膨润土的活性中 心基本上是通过酸溶液中的 H⁺和膨润土层间的阳 离子进行交换得到, 而膨润土层间的阳离子是有限 的,因此得到的活性中心有限,制约了其 B 酸催化 活性;另外,我们制得的酸化膨润土的层间距不足 1 nm, 不利于 TBA 和 EtOH 在层间反应. 基于以上 两点,我们接下来将对酸化膨润土催化剂进行进一 步的改性,将杂多酸或者是含有 B 酸中心的一些活 性组分插入膨润土的层间,希望在增加酸化膨润土 的 B 酸中心的同时, 撑大膨润土的层间距, 以期获 得更好的活性效果.

参考文献:

- Davidson J M, Creek D N. Using the gasoline additive MTBE in forensic environmental investigations [J]. J Environ Monitor, 2000, 1(1): 31-36.
- [2] Rosell M, Lacorte S, Barcelo D. Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2006, 25 (10): 1016-1029.
- [3] Zhang Rui-sheng (张瑞生), Song hong-yu (宋宏宇), Zhang Jia-ting (张家庭). Kinetics of ethyl tert-butyl e-

ther formation (乙基叔丁基醚合成反应动力学) [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering* (化工学报). 1998, **49**(3): 282-287.

- [4] Silvia S F, Joerg L, Matthias G, et al. Ethyl ter-butyl ether manufacture from technical mixturen of C_4 -hydrocarbons treams. Canada, 2572146 [P]. 2007-06-28.
- [5] Jiao Hong-yu (焦宏宇), Yang Li-na (杨丽娜), Shen Jian (沈建). Synthesis of ETBE over esoporous zeolite SBA-15 functionalized with HPWA group (HPWA-SBA-15 催化合成 ETBE) [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2004, 33(3): 381-384.
- [6] Carles Fite, Montserrat Iborra, Javier Tejero, et al. Kinetics of the liquid-phase synthesis of ethyl tert-butyl ether (ETBE) [J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(3): 581-591.
- [7] Bisowarno B H, Tade M O. Dynamic simulation of startup in ethyl tert-butyl ether reactive distillation with input multiplicity [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 1950– 1954.
- [8] Sneesby M G, Tade'M O, Datta R, et al. ETBE synthesis via reactive distillation. 1. Steady-state simulation and design aspects [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36 (5): 1855-1869.
- [9] Li Y, Huang S, Wu S, Yuan X. Preparation and catalytic distillation testing of an acidic zeolite film catalytic packing for synthesis of ETBE [J]. *Catal Lett*, 2003, 87: 31-35.
- [10] Matouq M, Quitain A T, Takahashi K, et al. Reactive distillation for synthesizing ethyl tert-butyl ether from low-grade alcohol catalyzed by potassium hydrogen sulfate
 [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, 35 (3): 982-984.

419

- [11] Umar M, Patel D, Saha B. Kinetic studies of liquid phase ethyl tert-butyl ether (ETBE) synthesis using macroporous and gelular ion exchange resin catalysts
 [J]. Chemical Enginneering Science, 2009, 64 (21): 4424-4432.
- [12] Fan He-li (樊合利), Zhao Xin (赵 欣), Wang Danhong (王丹红), et al. Preparation of La/β and the activity in synthesis of ETBE (镧改性 β 分子筛的制备及 催化合成 ETBE 的活性研究) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2010, 24(5): 428-434.
- [13] Rinaldi A, Zhang J, Mizera J, et al. Facile synthesis of carbon nanotube/natural bentonite composites as a stable catalyst for styrene synthesis [J]. Chem Comm, 2008, 48: 6528-6530.
- [14] Canizares P, Valverde J L, Sun Kou M R, et al. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A

comparative study [J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, **29**: 267–281.

- [15] Nie Jun-jie (聂俊杰), Wang Li-jun (王立今), Zhou Huan (周 欢). Infrared spectroscopic analysis of bentonite from Balikun in Xinjiang (新疆巴里坤膨润土的 红外光谱分析) [J]. Rock and Mineral Analysis (岩矿 测试), 2009, 28(1): 69-71.
- [16] Zhiyong Ao, Ning Zhang, Lijuan Jian, et al. Synthesis of dimethyldichlorosilane by catalytic disproportionation of methyltrichlorosilane over A H₂SO₄ activated chinese bentonite[J]. Taylor & Francis. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2011, 186: 2135-2144.
- [17] Yang B L, Yang S B, Yao R. Synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol on strong cation-exchange resins [J]. *React Funct Polym*, 2000, 44: 167-175.

Synthesis of Ethyl Tert-Butyl Ether with Tert-Butyl Alcohol and Ethanol on a H₂ SO₄ Activated Bentonite

WU Ding, CHEN Chao^{*}, DENG Sheng-jun, DING Shun-min, PENG Yan, ZHANG Ning^{*} (Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Bentonites have been treated by different concentrations H_2SO_4 solution, and x% H_2SO_4 -BN (x = 20, 25, 30, 35, 40) catalysts are obtained. XRD, BET, FT-IR, Py-IR and NH₃-TPD are used to investigate the structure and properties of the bentonites, suggesting that the skeleton structure of the bentonites is not changed. Its surface area and pore volume are greatly improved in turn, and the week acid sites increase. Evaluation reaction of synthesis of ETBE from ethanol (EtOH) and tert-butyl alcohol (TBA) shows that 30% H_2SO_4 -BN have the best catalytic activity, and the optimum experimental condition has been investigated. **Key words**; acid activated bentonites; ETBE; etherification