

PŘÍSPĚVEK K LABORATORNÍ PŘÍPRAVĚ VODNÉHO ROZTOKU HYDROXIDU TETRAPROPYLAMONIA VYŠŠÍ KVALITY (p.s.) PRO SYNTÉZU ZEOLITŮ

PAVEL NOVÁK a MARTIN BOLDIŠ

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

Došlo dne 25.VIII.1998

Klíčová slova: hydroxid tetrapropylamonium, bromid tetrapropylamonium, syntéza zeolitů, příprava, anex

Úvod

Hydroxid tetrapropylamonium (TPAOH) se široce uplatnil v syntéze některých typů zeolitů^{1,2}, kde působí jako šablona pro vznik specifických krystalografických struktur. V řadě syntéz je možné nahradit jej kombinací tetrapropylamoniových solí (většinou bromidů) s hydroxidem alkalického kovu. Jsou však případy, kdy to udělat nelze. Jedním z nich je tzv. modifikovaná Lermerova syntéza, která k tvorbě destičkových krystalů zeolitů typu MFI³ vyžaduje, kromě velkého zředění a značného přebytku TPAOH, co nejmenší přítomnost iontů alkalických kovů a halogenidových iontů⁴.

Vodný roztok TPAOH prodává řada firem. Většinou však v katalozích není deklarována jeho čistota, a jeho cena je asi 1000 DEM/mol, což je až osminásobek ceny bromidu tetrapropylamonium⁵. Rozhodli jsme se proto prověřit jeho laboratorní přípravu. Z mnoha známých způsobů přípravy kvarterních amoniových hydroxidů⁶ jsme zvolili výměnu Br⁻ bromidu tetrapropylamonium za OH⁻ na ionexu. Tento způsob je předmětem britského patentu⁶. Z popisu vynálezu R.R. Coatse je zřejmé, že protéká-li vodný roztok bromidu tetrapropylamonium (TPABr) o koncentraci $c(\text{TPABr}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ sloupcem silně bazického anexu ve formě OH⁻, získá se roztok TPAOH ve výtěžku 76 % teorie.

Chybějící TPAOH zdůvodňuje autor tím, že část TPABr zůstane adsorbována na ionexu, odkud ji lze vymýt zředěnou kyselinou dusičnou nebo roztokem alkalického hydroxidu. Vyšší počáteční koncentraci TPABr autor nedoporučuje vzhledem k tomu, že výměna je rovnovážná. Rovněž v popisu podobné přípravy hydroxidu trimethylbenzylamonium udávají podobně autoři výtěžek pouze 60 až 70 % teorie⁷.

Stanovili jsme si proto jako cíl své práce provést studii:

- a) stálosti a adsorpce TPABr a TPAOH při průchodu ionexem a
- b) závislosti výtěžku a čistoty vyrobeného roztoku TPAOH na koncentraci vstupního roztoku TPABr a na zatížení ionexu.

Experimentální část

Použité chemikálie

Anex Amberlite IRA-401 (BDH Chemicals Ltd.), hydroxid sodný p.a. ČSN 68 4710, kyselina dusičná p.a. ČSN 68 5002, dusičnan stříbrný p.a., chroman draselný čistý, indikátory methylová oranž a fenolftalein (oba Lachema Brno), bromid tetrapropylamonium čistý (Fluka AG, kat. č. 88105; š.č. 299383/1, atest: obsah (Br⁻) 100,1 % (AT), pro C₁₂H₂₈BrN vypočteno 54,13 % C; 10,60 % H; 5,26 % N; nalezeno 54,27 % C; 10,30 % H; 5,23 % N; spektrum ¹H NMR odpovídá dané látce, t.t. 270,9–271,2 °C). Destilovaná voda běžné kvality (ÚFCH JH A V ČR; měrná vodivost $\gamma = 193 \text{ }\mu\text{S/m}$).

Analýza

Obsah bromidových iontů byl stanovován argentometricky podle Mohra [$c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$]; před titrací bylo pH roztoků upraveno zředěnou kyselinou dusičnou na fenolftalein. Obsah hydroxidových aniontů byl stanovován acidimetricky odměrným roztokem kyseliny dusičné [$c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$] s methylovou oranží jako indikátorem.

Příprava ionexu

Sloupec ionexu o výměnné kapacitě $K_V = 5,29 \text{ mmol Br}^-$ byl uváděn do formy OH⁻ promýváním 450 ml roztoku NaOH o $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$, přebytek alkálie byl vymyt 120 ml destilované vody⁸.

Stálost a adsorpce TPABr a TPAOH na ionexu. Sloupcem anexu ve formě X pomalu⁹ protékal roztok TPAY (Y = Br⁻, OH⁻) o koncentraci caa $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$; po vsáknutí do sloupce byl ionex ještě promyt 20 ml destilované vody. Vytekla kapalina byla analyzována, výsledek je uveden v tabulce I.

Závislost přeměny: $\text{anex}^+\text{OH}^- + \text{TPA}^+\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{anex}^+\text{Br}^- + \text{TPA}^+\text{OH}$ na koncentraci TPABr ve výchozím roztoku a na poměrném zatížení ionexu. Sloupcem ionexu ve formě OH⁻ pomalu protékal vodný roztok TPABr o vstupní koncentraci $c_0(\text{TPABr})$ e {0,1;0,2;0,3} mol.l⁻¹, obsahující látkové množství TPABr $n_0(\text{TPABr})$ e < 0,5 K_V ; 1,00 K_V >. Po vsáknutí roztoku do sloupce byl ionex ještě promyt 20 ml destilované vody. Vytekla kapalina byla analyzována. Výsledky jsou znázorněny v grafech, jež na požádání autoři poskytnou.

Diskuse

Je všeobecně známo⁹, že kvarterní amoniové hydroxidy podléhají tzv. Hofmannově eliminační reakci, β -eliminaci, při níž se z molekuly hydroxidu odštěpí molekula vody a olefinu a vznikne terciární amin. Ztráta TPA⁺ na ionexu⁶ mohla by být proto přisouzena i tomuto ději. Vzhledem k tomu, že tato nežádoucí reakce hrozí i při případné nutnosti zahustit dosti zředěný produkt na vyšší koncentraci, provedli jsme modelový pokus s obchodním (20 % vodný roztok, $c(\text{TPAOH}) =$

* Třída zeolitů podle systematické klasifikace jejich krystalové mřížky⁸

** Viz katalog firmy Fluka, katalogové číslo 88111

*** Po tomto promytí byla v dalším eluátu $c(\text{OH}^-) \leq 0,2 \text{ }\mu\text{mol.ml}^{-1}$

**** Průtok $\leq 4 \text{ ml.h}^{-1}$

Tabulka I

Ověření stálosti a adsorpce TPAY (Y = Br, OH) na anexu Amberlite IRA-401 (5,29 mmol, Anex X)

X	Na sloupec Y [mmol]	Vyteklo [mmol]			
		OH	Br	Σ	Σ/Y
Br	Br ⁻ 5,41	0	5,35	5,35	0,989
Br	OH ⁻ 5,18	—	—	—	—
	Br ⁻ 0,5 ^a	3,34	2,37	5,71	1,006
OH	OH ⁻ 5,18	—	—	—	—
	Br ⁻ 0,5 ^a	5,67	0,02	5,69	1,002

^a Přítomen jako nečistota v obchodním preparátu 20 % vodného roztoku TPAOH

Tabulka II

Režijní surovinové náklady na výrobu 1 molu TPAOH^a

Surovina	Množství/kg	Cena/kg	Celkem Kč
TPABr	0,274	280 DEM	1688
NaOH p.a.	4,66	74 Kč	345
Voda dest.	163	3,5 Kč	570
<i>Celkem</i>			<i>2603 Kč</i>

^a Pro OH⁻:Br⁻ = maximum, náklady na ionex jsou jednorázovou investicí, produkt fy Fluka kat. č. 88111 977 DEM/mol ~ 21 494 Kč/mol

1 mol.l⁻¹) preparátem. Avšak ani po zahřátí tohoto roztoku na teplotu 100 °C po dobu 7 h nebyl acidimetrickou titrací zjištěn úbytek alkality. Vzhledem k mnohem mírnějším podmínkám výměny iontů na ionexu (až 10× menší koncentrace, teplota místnosti) nelze tedy očekávat rozklad TPA⁺ ani zde, což potvrdil i náš test stálosti a adsorpce TPA⁺ na ionexu.

Jestliže bilance OH⁻ + Br⁻ prakticky nevykazuje ztrátu (viz tabulku I), a jediným přítomným kationtem v roztoku (kromě nepatrné koncentrace H⁺ a Na⁺) by měl být TPA⁺⁺, je v literatuře⁶ uvedena ztráta při preparativní přípravě TPAOH pravděpodobně způsobena nečistotou (Pr₃N.HBr?) a tedy nižším obsahem TPABr v surovině. Sami jsme se setkali s obchodním preparátem stejné deklarované kvality, jako jsme použili v této práci, jehož vodný roztok o c(TPABr) = 0,2 mol.l⁻¹ se ihned po nalití na ionex začal kalit a po nějaké době se u hladiny usadila vrstva kapaliny, reagující na pH-indikační papírek zásaditě. Další část této kapaliny se vyloučila v některých frakcích proteklého roztoku. Pokud jde o poměrný výtěžek TPAOH, v rozmezí c₀(TPABr) e <0,1; 0,2> mol.l⁻¹, lze dosáhnout výborných výsledků (výtěžek je ~ 0,98). S rostoucí c₀(TPABr) výtěžek klesá, ale ještě při c₀(TPABr) = 0,3 mol.l⁻¹ je 0,96. Zá-

visí však také na poměrném zatížení ionexu $z_i = n_0(\text{TPABr})/K_v$. V rozmezí $z_i \in <0,5; 1>$ dosahuje výtěžek maxima při $z_i = 0,9$ a $c_0(\text{TPABr}) \in <0,1; 0,2>$ mol.l⁻¹. Při $z_i = 0,95$ už je znatelný pokles, a s $z_i > 0,95$ poměrný výtěžek rychle klesá až k hodnotě 0,86 při $z_i = 1$.

Závislost čistoty připraveného roztoku TPAOH na podmínkách výměny. Je zřejmé, že poměr látkových množství OH⁻:Br⁻ značně závisí na poměrném zatížení ionexu z_i a také na výchozí koncentraci c₀(TPABr). Maxima bylo dosaženo při Z_i = 0,85 a c₀(TPABr) = 0,1 mol.l⁻¹**. S rostoucí koncentrací c₀(TPABr) poměr OH⁻:Br⁻ rychle klesá.

Nákladová kalkulace je uvedena v tabulce II. I když jsou tam uvedeny pouze náklady na spotřebované suroviny, je zřejmé, že kalkulace je příznivá. Celý proces výroby je jednoduchý a lze jej snadno automatizovat.

Závěr

Iontově výměnnou reakcí na silně zásaditém anexu je možné z TPABr připravit vodný roztok TPAOH ve velmi dobrém výtěžku při koncentraci c₀(TPABr) = $\in <0,1; 0,3>$ mol.l⁻¹. K dosažení nízkého zbytkového množství Br⁻ je však třeba zvolit optimální zatížení ionexu z_i a c₀(TPABr) ≤ 0,1 mol.l⁻¹. Fluka deklaruje pro 20 % vodný roztok TPAOH purum, katalogové č. 88111, poměr látkových množství OH⁻:Br⁻ ≥ 78,6. V této práci bylo dosaženo hodnoty OH⁻:Br⁻ ≥ 1428.

Spodní hranice obsahu iontů alkalických kovů je dána jejich obsahem v surovině; zněčištění z ionexu může být ≤ 0,2 μmol/ml produktu. Získaný produkt je ovšem až 10× zředěnější, než komerční výrobky, to však u řady syntéz nemusí vadit. Větší koncentraci lze získat prostým zahuštěním roztoku. Nákladová kalkulace je příznivá.

Seznam symbolů a zkratk

c(X)	látková koncentrace látky X
c ₀	počáteční (vstupní) látková koncentrace
K _v	výměnná kapacita použitého množství ionexu, látkové množství
n ₀	látkové množství přivedené na ionex
z _i	poměrné látkové zatížení ionexu ($z_i = n_0(\text{TPABr})/K_v$)
p.s.	pro syntézu
V _p	poměrný výtěžek
TPABr	bromid tetrapropylamonia
TPAOH	hydroxid tetrapropylamonia
Pr	propyl
TPA ⁺	tetrapropylamonium

Tato práce byla vykonána s podporou Grantové agentury České republiky, grant č. 203/96/0210, za což jí patří náš dík.

* Spodní hranice množství alkálie v produktu je dána množstvím iontů alkalických kovů v použité surovině (TPABr); z ionexu se vymývá zbytkový Na⁺ v množství < 0,2 mmol.ml⁻¹ eluátu

** Případný produkt rozkladu TPA⁺ (Pr₃N) je velmi málo rozpustný ve vodě a prakticky její pH neovlivňuje

*** Vzhledem k nepatrné spotřebě titračního činidla je tato hodnota zatížena velkou relativní chybou; je však možné říci, že uvedený poměr OH⁻:Br⁻ ≥ udané hodnotě

LITERATURA

1. Manton M. R., Davidtz J. C: *J. Catal.* **60**, 156 (1979).
2. Mostowicz R., Sand L. B.: *Zeolites* **2**, 143 (1982).
3. Ghamami M., Sand L. B.: *Zeolites* **3**, 255 (1983).
4. Geus E. R.: *PhD Thesis*. Delft University of Technology, Netherlands 1993.
5. Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, 4. vydání, svazek **XI/2**, str. 623. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.
6. Ciba Ltd.: *Brit.* 695,968; *CA* **48**, 8813i (1954).
7. Stuchlík J., Tichý M., Procházka V.: *Chem. Listy* **50**, 662 (1956).
8. Akporiaye D. E.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 575 (1994).
9. Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Organická chemie*, str. 475. SNTL, Praha 1969.

P. Novák and M. Boldiš (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Contribution to a Laboratory Preparation of High Quality Aqueous Solutions of Tetrapropylammonium Hydroxide in the Synthesis of Zeolites**

With respect to the need of very pure tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) in the synthesis of zeolites optimization was carried out of the preparation of an aqueous solution of TPAOH from tetrapropylammonium bromide by ion exchange on Amberlite IRA-401. A dependence of the yield and of purity of TPAOH on the starting concentration of TPABr was found and on the relative load of the anion. Under optimal conditions a yield of about 98 % was reached and the ratio of mass quantities is $\text{OH}^-:\text{Br}^- = 1.4 \cdot 10^3$.