



УДК 543.544

## Влияние температуры на кинетические характеристики сорбции ванилина высокоосновным гелевым анионообменником АВ-17-8

Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» Воронеж

Поступила в редакцию 1.12.2015г.

В работе изучена кинетика сорбции ванилина высокоосновным анионообменником в статических условиях. Получены кинетические кривые сорбции важного представителя гидроксibenзальдегидов гелевым анионообменником АВ-17-8 при различных концентрациях исходного раствора. На основе анализа кинетических кривых в координатах уравнений Бойда-Адамсона оценена лимитирующая стадия сорбции ванилина исследуемым анионообменником. Установлено влияние температуры на поглощение гидроксibenзальдегида, рассчитана энергия активации процесса.

**Ключевые слова:** анионообменник, ванилин, гидроксibenзальдегиды, кинетика сорбции, влияние температуры, лимитирующая стадия сорбции.

## The influence of temperature on kinetic characteristics of vanillin sorption by strong basic gel anion-exchange resin AV-17-8

Sholokhova A.Yu., Eliseeva T.V., Voronyuk I.V.

Voronezh State University, Voronezh

The kinetics of vanillin sorption by a strong basic anion-exchange resin is studied in static conditions. The kinetic curves of this important representative of hydroxybenzaldehydes sorption by gel anion-exchange resin AV-17-8 have been obtained at various concentration of solution. Based on the kinetic curves in the Boyd-Adamson coordinates the limiting stage of vanillin sorption by the considered anion-exchange resin is estimated. The influence of temperature on hydroxybenzaldehyde uptake is revealed; the activation energy of the process is calculated.

**Keywords:** anion-exchange resin, vanillin, hydroxybenzaldehydes, sorption kinetics, the influence of temperature, limiting stage of sorption.

### Введение

Ванилин (3-метокси-4-гидроксibenзальдегид) – главный органолептический компонент ванили, который получается путем экстракции из стручков растения *Vanilla planifolia*. Он является одним из наиболее распространенных специфических душистых веществ и часто используется при производстве продуктов питания, кондитерских изделий, напитков (~60 %), парфюмерии и косметики (~33 %), а также фармацевтических продуктов (~7 %) [1].

Выделение натурального ванилина из растения семейства орхидей может обеспечить только 1-2% от потребления этого важного ароматизатора, поэтому задача получения синтетического ванилина является актуальной. В настоящее время разрабатываются новые методы микробиологического и химического синтеза ванилина: на основе лигнина, глиоксалевой кислоты и некоторые другие [2-3].

При производстве ванилина важной стадией является извлечение целевого продукта из реакционных растворов, а также из технологических сточных вод. Сорбция – один из перспективных способов извлечения данного замещенного бензальдегида. Изучение процесса поглощения ванилина полимерными сорбентами и механизма взаимодействия сорбента с сорбатом представляется необходимым условием для развития соответствующих технологий. В работах [4-5] показана возможность использования низкоосновных анионообменников как сорбентов ванилина. Поглощению гидроксibenзальдегидов высокоосновными анионообменниками посвящено малое число публикаций [6-8]. Целью данной работы является изучение кинетики сорбции ванилина высокоосновным анионообменником АВ-17-8чс при различной температуре в статических условиях.

### Эксперимент

Для исследования поглощения ванилина в качестве сорбента выбран высокоосновный гелевый анионообменник АВ-17-8чс в гидроксильной форме. Полная обменная емкость образца исходного сорбента составляла  $2.40 \text{ ммоль/дм}^3$ , влагосодержание - 48%. Кинетику сорбции гидроксibenзальдегида изучали, используя метод ограниченного объема. Навески сорбента  $0.5000 \text{ г}$  помещали в водный раствор ванилина ( $V=200.0 \text{ см}^3$ ) с заданной концентрацией ( $\text{pH}=4.70$ ) и перемешивали в термостатируемом шейкере со скоростью  $250 \text{ об/мин}$ . Концентрацию ванилина определяли спектрофотометрически (спектрофотометр «СФ-2000») при длине волны  $278 \text{ нм}$ . По данным экспериментов строились зависимости  $F-t$ , где  $F=Q_t/Q_{\text{max}}$  – степень завершенности процесса;  $Q_t$  – емкость сорбента в момент времени  $t$ ,  $\text{ммоль/г}$ ;  $Q_{\text{max}}$  – емкость сорбента в состоянии равновесия,  $\text{ммоль/г}$ ;  $t$ – время эксперимента,  $\text{мин}$ .

### Обсуждение результатов

В работе получены кинетические кривые сорбции ванилина высокоосновным анионообменником при концентрации исходного раствора сорбата  $1.7$  и  $6.0 \text{ ммоль/дм}^3$  (рис. 1). Установлено, что при концентрации альдегида  $1.7 \text{ ммоль/дм}^3$  время достижения равновесия составляет  $180 \text{ мин}$ , при концентрации  $6.0 \text{ ммоль/дм}^3$  –  $150 \text{ мин}$ . Отмечено, что сорбция ванилина высокоосновным анионообменником, содержащим функциональные группы четвертичного аммониевого основания, протекает значительно быстрее по сравнению с сорбентами, включающими низкоосновные аминогруппы, в исследуемом диапазоне концентраций [9].

Изучено влияние температуры на ход кинетических кривых сорбции гидроксibenзальдегида. Полученные зависимости при температурах  $298$ ,  $308$  и  $323\pm 2\text{К}$  представлены на рис. 2 ( $C_0=6.0 \text{ ммоль/дм}^3$ ).

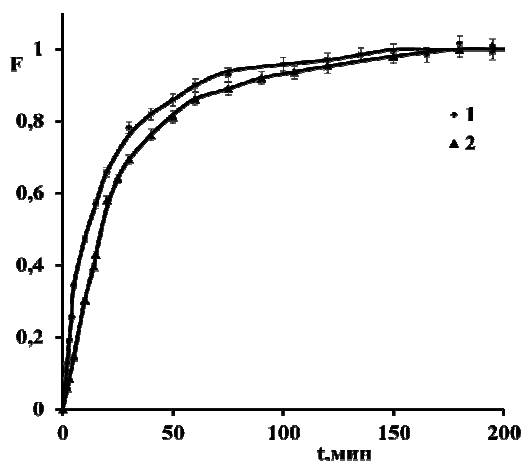


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-8с при различной исходной концентрации: 1 - 6 ммоль/дм<sup>3</sup>, 2 - 1.7 ммоль/дм<sup>3</sup>

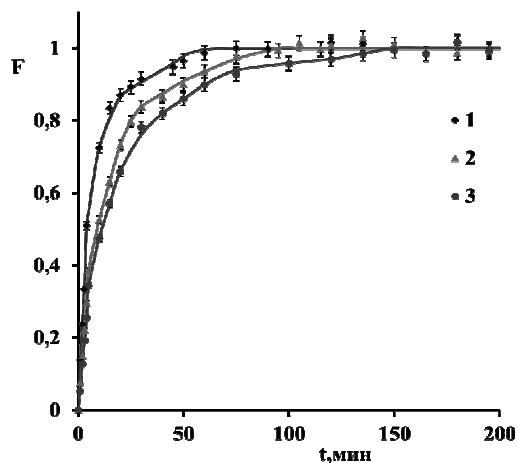


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-8с при различных температурах: 1 - 323 К, 2 – 308 К, 3 – 298 К ( $C_0=6$  ммоль/дм<sup>3</sup>)

Угол наклона кинетических кривых на начальных участках увеличивается с ростом температуры, при этом время достижения равновесия уменьшается; так, при 323 К равновесие в исследуемой системе достигается за 60 минут. Установлено, что рост температуры приводит к снижению поглощения изучаемого сорбата высокоосновным сорбентом. При изменении температуры от 298 до 323К, полная емкость анионообменника по ванилину уменьшается с 2.33 до 1.83 ммоль/г.

Для определения лимитирующей стадии исследуемого сорбционного процесса полученные кинетические кривые сорбции представляли в координатах уравнения Бойда-Адамсона для случая внешней и внутренней диффузии. На рис. 3 представлены зависимости  $-\ln(1-F)-t$  при малых степенях заполнения сорбента, которые далее использованы для расчета энергии активации процесса.

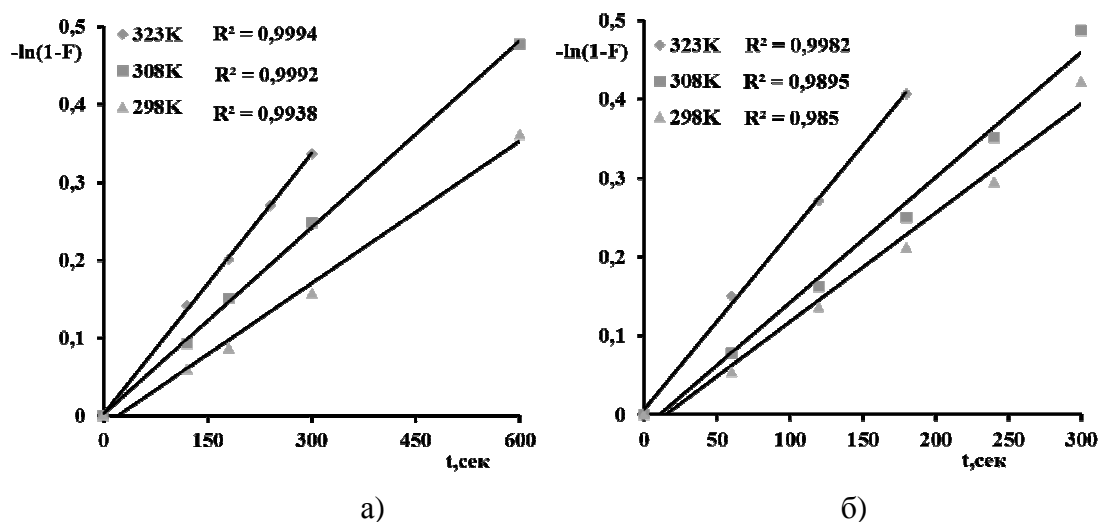


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-8с из раствора с различной концентрацией, построенные в координатах уравнения Бойда-Адамсона для случая внешней диффузии: а)  $C_0=1.7$  ммоль/дм<sup>3</sup>, б)  $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>

При концентрации гидроксибензальдегида  $1.7 \text{ ммоль/дм}^3$  в изученном интервале температур наблюдаются высокие коэффициенты корреляции прямых в координатах  $-\ln(1-F)-t$  не только при  $F < 0.5$  (рис. 3), но и во всем диапазоне изменения степени заполнения сорбента. При содержании ванилина в растворе  $6 \text{ ммоль/дм}^3$  коэффициенты корреляции данной зависимости несколько ниже, что свидетельствует о вкладе стадии внутренней диффузии в скорость исследуемого процесса с увеличением концентрации исходного раствора.

Для установления влияния внутридиффузионных ограничений на скорость сорбционного процесса полученные в работе кинетические кривые также представляли в виде функции  $Vt=f(t)$  во всем диапазоне  $F$  (рис. 4). Для сферических гранул сорбента зависимость  $Vt-F$  табулирована и использована согласно статье [10].

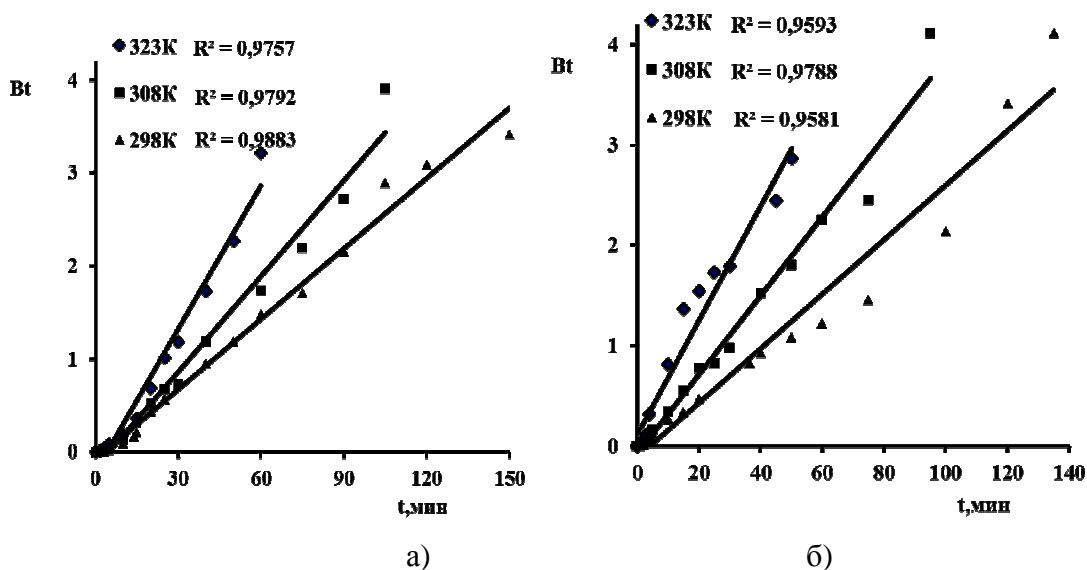


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-8чс из раствора с различной концентрацией, построенные в координатах  $Vt-t$  для случая внутренней диффузии:  
а)  $C_0 = 1.7 \text{ ммоль/дм}^3$ , б)  $C_0 = 6.0 \text{ ммоль/дм}^3$

Полученные зависимости в координатах  $Vt-t$  характеризуются более низкими коэффициентами корреляции, что говорит о менее значительном вкладе внутридиффузионных ограничений в общую скорость процесса сорбции гидроксибензальдегида в исследуемом диапазоне концентраций. Таким образом, применение формального подхода для оценки кинетических кривых сорбции ванилина анионообменником АВ-17-8чс при различных температурах и содержании сорбата в растворе указывает на существенное влияние стадии внешней диффузии сорбата к поверхности сорбента на скорость процесса.

Для подтверждения лимитирующей стадии поглощения ванилина анионообменником рассчитана энергия активации процесса. Данные экспериментов при различной температуре представлялись в виде графической зависимости, описываемой уравнением:

$$-\ln(1-F) = V + kt, \quad (1)$$

где  $k$  – кажущаяся константа скорости процесса сорбции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $V$  – свободный член уравнения, соответствующий участку, отсекаемому на оси ординат.

Величины кажущихся констант скорости сорбции ванилина при различных температурах рассчитывали графически и определяли как тангенс угла наклона полученных зависимостей (табл. 1).

Таблица 1. Кажущиеся константы скорости процесса сорбции ванилина высокоосновным анионообменником АВ-17-8чс

Т, К	$k \cdot 10^6, c^{-1}$	
	$C_0=6.0 \text{ ммоль/дм}^3$	$C_0=1.7 \text{ ммоль/дм}^3$
298	1.4	0.6
308	1.6	0.8
323	2.2	1.1

Зная эти величины, можно рассчитать кажущуюся энергию активации сорбции по уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где  $A$  - стерический множитель;  $E_a$  – энергия активации процесса, кДж/моль. В логарифмической форме уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Тангенс угла наклона данной зависимости представляет собой энергию активации сорбции. Величина  $E_a$  процесса поглощения ванилина из раствора с исходной концентрацией  $1.7 \text{ ммоль/дм}^3$  составила  $20 \text{ кДж/моль}$ , с концентрацией  $6 \text{ ммоль/дм}^3$  –  $15 \text{ кДж/моль}$ , что подтверждает лимитирование стадией внешней диффузии скорости сорбции ванилина для исследуемого диапазона его содержания в растворе [11].

## Заключение

Исследование кинетических особенностей процесса сорбции ванилина сильноосновным анионообменником АВ-17-8чс в статических условиях показало, что в изученном диапазоне концентрации и температур лимитирующей стадией сорбции является внешняя диффузия. Кажущаяся энергия активации сорбции гидроксibenзальдегида с исходной концентрацией в растворе  $1.7 \text{ ммоль/дм}^3$  составила  $20 \text{ кДж/моль}$ , с концентрацией  $6 \text{ ммоль/дм}^3$  –  $15 \text{ кДж/моль}$ . Установлено, что с ростом температуры раствора емкость сорбента по ванилину снижается, при этом время достижения равновесного состояния уменьшается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
грант 13-08-97565 р\_центр\_а, грант 14-08-31731 мол\_а*

## Список литературы

1. Семашко О.А. и др. // «Иноватика-2011», сборник материалов VII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с элементами научной школы, 26-28 апреля 2011 г., Томск, 2011. С. 110-112.
2. Araujo D.P., Grande C.A., Rodrigues A.E. // *Chem. Eng. and Design*. 2010. Vol. 88. pp. 1024-1032.
3. Zhao L.Q., Sun Z.H., Zheng P., He J.Y. // *Process Biochem*. 2006. Vol. 41. pp. 1673-1676.
4. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 260-265.
5. Родионова Д.О., Лобова Н.А., Воронюк И.В. и др. // *Сорбционные и*

*хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып.3. С. 511-518.

6. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др. // *Химико-фармацевтический журнал*. 1972. №. 7. С.44-47.

7. Майгурова Н.И., Лобова Н.А., Воронюк И.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. Вып.4. С. 514-522.

8. Воронюк И.В., Родионова Д.О., Елисеева Т.В. и др. // *Сорбционные и*

*хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 6. С. 834-841.

9. Воронюк И.В., Лобова Н.А., Елисеева Т.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 966-972.

10. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69, No 11. pp. 2836-2848.

11. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. Л.: Химия, 1976. 208 с.

## References

1. Semashko O.A. et al., «*Innovatika-2011*», *sbornik materialov VII Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s elementami nauchnoj shkoly, 26-28 aprelja 2011 g., Tomsk, 2011*, pp. 110-112.

2. Araujo D.P., Grande C.A., Rodrigues A.E., *Chem. Eng. and Design*, 2010, Vol. 88, pp. 1024-1032.

3. Zhao L.Q., Sun Z.H., Zheng P., He J.Y., *Process Biochem.*, 2006, Vol. 41, pp. 1673-1676.

4. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Ishenko K.Yu. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 2, pp. 260-265.

5. Rodionova D.O., Lobova N.A., Voronyuk I.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 511-518.

6. Andreeva L.G., Romanchuk M.A., Zubakova L.B. et al., *Khimiko-farmatsevticheskij zhurnal*, 1972, No 7, pp. 44-47.

7. Majgurova N.I., Lobova N.A., Voronyuk I.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 4, pp. 514-522.

8. Voronyuk I.V., Rodionova D.O., Eliseeva T.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 6, pp. 834-841.

9. Voronyuk I.V., Lobova N.A., Eliseeva T.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 6, pp. 966-972.

10. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, Vol. 69, No11, pp. 2836-2848.

11. Polyansky N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L., *Metodi issledovaniya ionitov*. L., Khimiya, 208 p.

**Шолохова Анастасия Юрьевна** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Елисеева Татьяна Викторовна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473) 220-89-32

**Воронюк Ираида Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473) 220-89-32

**Sholokhova Anastasiya Yu.** – Post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Eliseeva Tatiana V.** – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)

**Voronyuk Iraida V.** – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [chem.vrn@mail.ru](mailto:chem.vrn@mail.ru)