



УДК 544.723.5: 544.726

Особенности кинетики сорбции ванилина низкоосновным анионообменником из разбавленных растворов

Лобова Н.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.04.2014 г.

Аннотация

Исследованы кинетические параметры поглощения ванилина полифункциональным низкоосновным анионообменником Purolite A 830. На основе зависимости скорости достижения равновесия от скорости перемешивания раствора, его концентрации, а также радиуса гранул сорбента установлено, что при концентрации альдегида до $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ лимитирующей стадией сорбции является внешняя диффузия.

Ключевые слова: низкоосновный анионообменник, ванилин, кинетика, сорбция.

The kinetic parameters of vanillin sorption by weak-base polyfunctional anion-exchange resin Purolite A 830 are studied. Based on the dependence of equilibration rate on solution stirring rate, its concentration, and the radius of sorbent granules it is found that for concentrations of aldehyde up to $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ the limiting stage of sorption is the external diffusion.

Keywords: weak-base anion-exchange resin, vanillin, kinetics, sorption

Введение

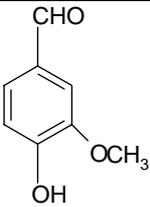
Исследование сорбционных процессов извлечения карбонильных соединений с использованием низкоосновных анионообменных материалов позволило выявить механизм их поглощения, основанный на химическом взаимодействии С=О группы сорбата с функциональной аминогруппой сорбента [1-10]. Замещенные ароматические альдегиды могут участвовать в дополнительных взаимодействиях с ионогенными полимерными сорбентами, что связано с наличием в их структуре заместителей различного типа и наличием бензольного кольца. Многовариантность механизмов поглощения таких соединений оказывает влияние на равновесные и кинетические параметры сорбции. При рассмотрении поглощения ванилина и этилванилина низкоосновным анионообменником в равновесных условиях установлено, что наличие в их структуре гидроксильной группы обуславливает возможность протекания физической сорбции за счет образования водородных связей с сорбентом. Данный механизм реализуется преимущественно в области высоких концентраций, что отражается на виде изотерм сорбции данных веществ [5, 10]. Влияние заместителей в ароматических альдегидах на равновесные характеристики сорбции приводит к необходимости оценки кинетики поглощения для выявления оптимальных условий извлечения исследуемых веществ.

Целью настоящей работы являлось установление кинетических параметров сорбции ароматического альдегида низкоосновным анионообменником в области низких концентраций.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использованы низкоосновный анионообменник Purolite A 830 с полиаминами в качестве функциональных групп в форме свободного основания и раствор сорбата – водный раствор ванилина, или 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (Pangeac), основные физико-химические свойства которого приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики ванилина

Структурная формула	
Растворимость в воде, г/100 см ³	1
pK _a	7.40

Кинетика поглощения ванилина оценивалась по характеру кинетических зависимостей степени завершенности процесса от времени $F-\tau$, где $F=Q/Q_{\max}$; Q – емкость сорбента по ванилину в момент времени τ , ммоль/г; Q_{\max} – максимальная емкость сорбента по ванилину в данных условиях, ммоль/г. Кривые сорбции получали в статических условиях с постоянным перемешиванием при соотношении объема раствора к объему анионообменника 200:1, контроль концентрации альдегида в растворе осуществляли спектрофотометрически при длине волны 280 нм на приборе спектрофотометр «СФ-2000».

Обсуждение результатов

Исследование сорбции ванилина низкоосновным анионообменником до предела его растворимости (табл. 1) позволило установить зависимость времени достижения равновесия от концентрации (рис. 1). В разбавленных растворах для достижения равновесного состояния в системе сорбент – раствор сорбата необходимо 8 часов, в растворах с концентрацией от $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ – 20 часов. Наблюдаемое явление связано с протеканием нескольких механизмов поглощения ванилина. При малом содержании альдегида в растворе сорбция осуществляется преимущественно за счет взаимодействия карбонильной группы сорбата с первичной аминогруппой анионообменника с образованием иминов (1) [11]. Увеличение концентрации гидроксибензальдегида в исследуемой системе приводит к возникновению дополнительных взаимодействий с участием гидроксильной группы ванилина с образованием водородных связей с сорбентом [6-7], что позволяет повысить емкость анионообменника, но при этом приводит к увеличению времени, необходимого для установления равновесия.

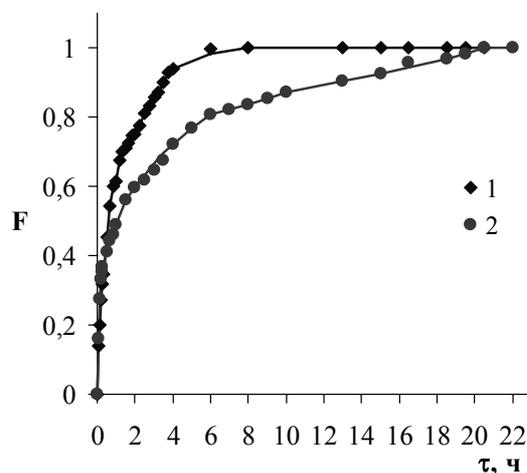
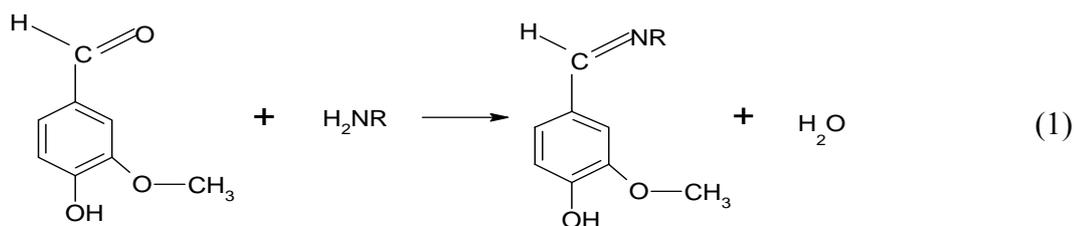


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником А 830 при его концентрации в растворе $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³(1) и $6.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³(2)

Исследование кинетики поглощения в области разбавленных растворов необходимо для установления особенностей хемосорбционного поглощения гидроксibenзальдегида, когда вкладом физической сорбции можно пренебречь. В выбранных условиях ($C < 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) проведена оценка кинетических кривых сорбции ванилина для определения лимитирующей стадии сорбционного процесса.

Традиционным критерием для выявления лимитирующей стадии сорбции на ионообменных материалах является анализ зависимости скорости сорбционного процесса от таких факторов как концентрация раствора сорбата, скорость его перемешивания и радиус гранул сорбента (рис. 2-4) [12-14].

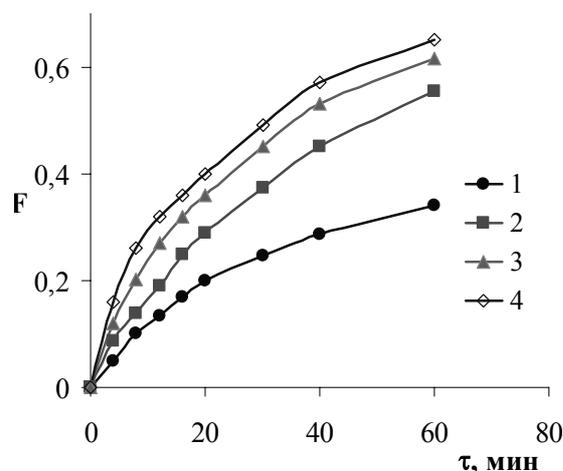


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником А 830 при различной скорости перемешивания внешнего раствора: 1 – 150 об/мин; 2 – 200 об/мин; 3 – 250 об/мин; 4 – 300 об/мин. ($C_{\text{исх.}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

На рис. 2. представлена зависимость скорости сорбции ванилина от интенсивности перемешивания раствора. Увеличение угла наклона представленных кривых в результате изменения скорости перемешивания свидетельствует о существовании внешнедиффузионных ограничений при сорбции ванилина. Концентрация альдегида в растворе также является фактором, определяющим кинетику его поглощения функциональным полимером (рис. 3). Повышение содержания сорбата в растворе приводит к росту скорости сорбции.

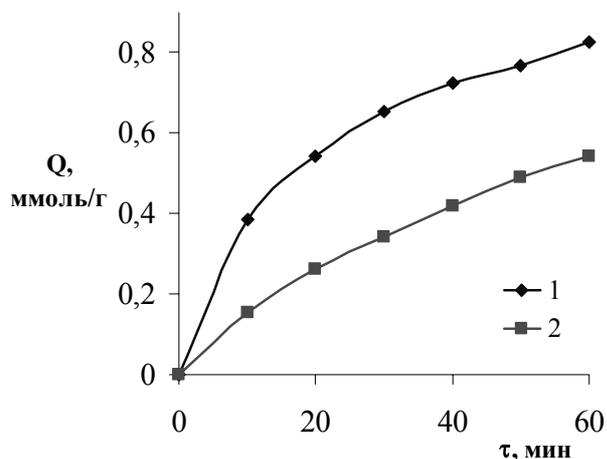


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником А 830 при различной концентрации альдегида: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; 2 – $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Для учета влияния радиуса гранул сорбента начальные участки кинетических кривых представляли в координатах уравнений Бойда для случая внутренней (2) и внешней (3) диффузии, используя время полупревращения $\tau_{1/2}$ (рис. 4) [12].

$$\tau_{1/2} = 0.30 \frac{r^2}{D} \quad (2)$$

$$\tau_{1/2} = 0.23 \frac{r\rho K_D}{D} \quad (3)$$

где r – радиус гранул сорбента, м; \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии, м²/с; D – коэффициент внешней диффузии, м²/с; ρ – толщина диффузионной пленки, м; K_D – коэффициент распределения сорбата в системе ионообменник – раствор.

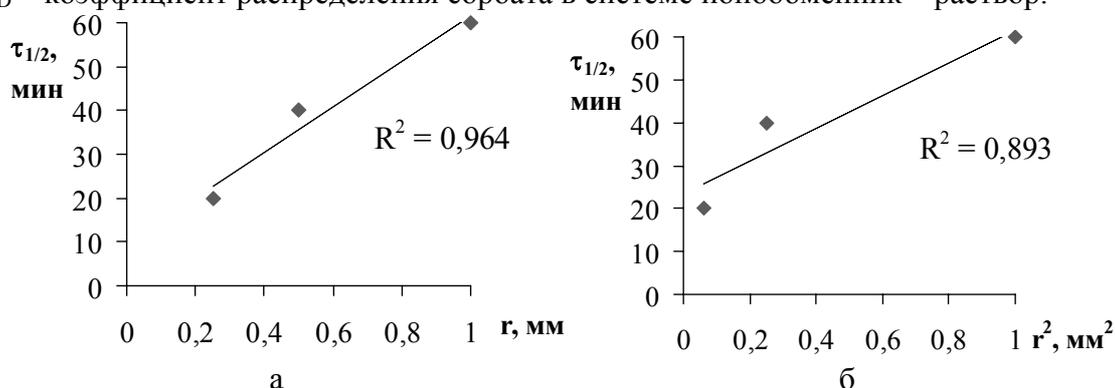


Рис. 4. Зависимость времени полупревращения от радиуса (а) и квадрата радиуса (б) гранул анионообменника ($C_{исх} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Выявлено, что линейная зависимость наблюдается в координатах $\tau_{1/2}$ от r , что характерно для случая пленочной кинетики.

Подтверждением существования внешнедиффузионных ограничений при сорбции ванилина является результат проведения опыта с «прерыванием» контакта ионообменника с раствором ванилина (рис. 5).

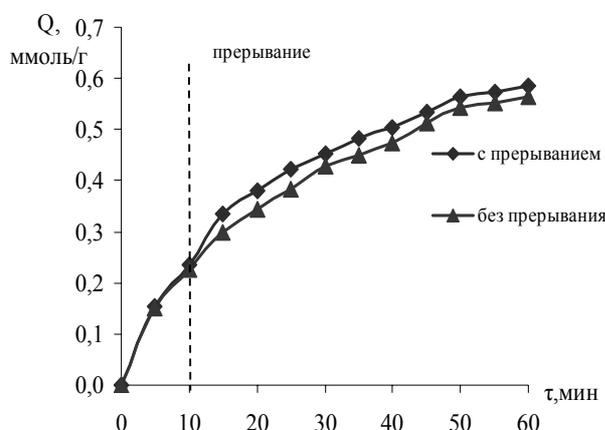


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции ванилина низкоосновным анионообменником А 830 с прерыванием и без прерывания контакта сорбента с раствором ($C_{исх}=1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Как видно из рисунка, при возобновлении контакта сорбента с раствором гидроксibenзальдегида не наблюдается резкого изменения скорости сорбции, что говорит об отсутствии градиента концентрации внутри гранул полимера, то есть в исследуемой системе преимущественное влияние на скорость сорбционного процесса оказывает стадия внешней диффузии альдегида к грануле ионообменника [13-14].

Для расчета коэффициента диффузии ароматического альдегида использовали уравнение (3) для случая пленочной кинетики. Рассчитанный коэффициент диффузии составил $7 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Заключение

Исследование сорбции ванилина при его различном содержании в растворе позволило выявить концентрационные диапазоны, характеризующиеся различным кинетическим механизмом поглощения, и приводящим к изменению времени установления равновесия в системе раствор сорбата – сорбент.

Детальное рассмотрение кинетических характеристик поглощения гидроксibenзальдегида в области разбавленных растворов в различных условиях позволило выявить влияние стадии внешней диффузии на скорость всего процесса. Для снижения внешнедиффузионных ограничений необходимо выбирать условия, увеличивающие скорость диффузии сорбата через приповерхностный слой («пленку»), – высокую интенсивность перемешивания, малый размер гранул сорбента и высокое содержание альдегида в растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
грант 13-08-97565 р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а,
Программы стратегического развития ВГУ ПСР-МГ/12-13*

Список литературы

1. Раков Э.М. Сорбция формальдегида низкоосновными анионитами // Журн. прикл. химии. 1973. Т.46. № 11. С. 2449-2452.
2. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В., Знаменский Ю.П. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // Теория и практика сорбционных процессов. 1968. Вып. 2. С. 171-174.
3. Воронюк И.В., Елисеева Т.В. Особенности сорбции этанала полифункциональным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 275-280
4. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция метанала низкоосновным анионообменником // Журн. физической химии. 2010. Т. 84, № 8. С. 1555-1560.
5. Воронюк И.В., Лобова Н.А., Черникова И.Ю., Елисеева Т.В. Равновесные характеристики сорбции ванилина полифункциональным низкоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 966-972.
6. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др. Сорбционное выделение ванилина с применением анионита МВП-3 // Химико-фарм. ж. 1972. Т. 6. № 7. С. 44-47.
7. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. Термодинамические функции процесса сорбции ванилина анионитом МВП-3 // Химико-фарм. ж. 1974. Т. 8. № 8. С. 32-34.
8. Babic K., Nam L.G.J., Naan A.B. Recovery of benzaldehyde from aqueous streams using extractant impregnated resins // Reactive & Functional Polymers. 2006. Vol. 66. P. 1494-1505.
9. Babic K., Nam A.G.J., Naan A.B. Reactive extraction of aldehydes from aqueous solutions with Primene JM-T // Separation and Purification Technology. 2009. Vol. 66. P. 525-531.
10. Родионова Д.О., Лобова Н.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. Закономерности сорбции этилванилина и ванилина низкоосновным полифункциональным сорбентом в равновесных условиях // Сорбционные и хроматографические процессы. Т. 14. Вып. 3. С. 511-518.
11. Нейланд О.Я. Органическая химия. Москва : Высш. шк. 1990. 751 с.
12. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М. : Изд-во иностранной литературы. 1962. 491 с.
13. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 152 с.
14. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических соединений. Л.: Наука. 1969. 336 с.

Лобова Надежда Алексеевна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

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

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

Lobova Nadezhda A. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Voronyuk Iraida V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Eliseeva Tatiana V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh