



УДК 543.544

Равновесные и кинетические характеристики сорбции 4-гидроксибензальдегида полифункциональным низкоосновным анионообменником

Решетникова О.В., Яцев А.М., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 15.06.2015 г.

Исследованы особенности сорбции 4-гидроксибензальдегида низкоосновным анионообменником Purolite A 830 в статических условиях. Дана оценка кинетической кривой сорбции альдегида с использованием формального подхода, который позволил установить существенное влияние стадии внутренней диффузии сорбата на скорость процесса. Рассчитан коэффициент диффузии. Проведено изучение сорбции 4-гидроксибензальдегида в равновесных условиях при температурах 298 и 328 К. Рассчитана энергия сорбционного процесса извлечения альдегида из водных растворов, а также энтальпия и энтропия процесса.

Ключевые слова: анионообменник, 4-гидроксибензальдегид, гидроксибензальдегиды, равновесие сорбции, кинетика сорбции, хемосорбция.

Equilibrium and kinetic parameters of 4-hydroxybenzaldehyde sorption by polyfunctional weak-basic anion-exchanger

Reshetnikova O.V., Yatsev A.M., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V.

Voronezh State University, Voronezh

The features of 4-hydroxybenzaldehyde sorption by weak-basic anion exchanger Purolite A 830 in the static conditions have been studied. The estimation of the kinetic curve for aldehyde sorption using a formal approach has been made, which shows a significant influence of internal diffusion stage on the rate of sorption. The diffusion coefficients have been calculated. The study of 4-hydroxybenzaldehyde sorption under equilibrium conditions at temperatures of 298 and 328 K has been carried out. The energy of aldehyde sorption from aqueous solutions, as well as the enthalpy and entropy of the process have been calculated.

Keywords: anion-exchange resin, 4-hydroxybenzaldehyde, hydroxybenzaldehydes, equilibrium of sorption, kinetics of sorption, chemisorption.

Введение

В настоящее время в литературе представлено большое число исследований, посвященных изучению возможности применения анионообменников для извлечения соединений с карбонильной группой [1-8]. Интерес к подобным работам связан с тем, что механизм сорбции таких веществ обычно характеризуется отсутствием ионного обмена в системе сорбент – раствор сорбата из-за слабой

ионизации последнего. Зачастую поглощение происходит за счет хемосорбции [2-4,6-7]. Способность функциональных групп анионообменников вступать в реакцию с альдегидами определяет их избирательность по отношению к таким соединениям. Помимо реакции образования иминогрупп в результате взаимодействия первичных аминогрупп с С=О группой сорбата, возможно большое число других механизмов за счет участия вторичных, третичных аминогрупп и четвертичных аммониевых оснований. Также следует учитывать тот факт, что при наличии в строении карбонильного соединения заместителей спектр возможных реакций в системе сорбент – раствор сорбата расширяется. Установление влияния природы заместителей в структуре сорбата является актуальной задачей для понимания процессов закрепления альдегидов в фазе анионообменников. Ранее в работах [7-8] проводилось исследование сорбции таких ароматических альдегидов как ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и этилванилин (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид), отличающихся длиной углеводородного радикала в эфирной группе. Установлено, что равновесные и кинетические параметры сорбции данных соединений близки. Целью настоящей работы являлось исследование особенностей поглощения представителя ароматических альдегидов, имеющего один заместитель в пара-положении относительно карбонильной группы, - 4-гидроксибензальдегида.

Эксперимент

Объектом исследования выбран 4-гидроксибензальдегид (4-ГБА) (Sigma-Aldrich, 98%), проявляющий слабокислотные свойства ($pK_a=7.61$ [9]) вследствие наличия в пара-положении относительно карбонильной группы гидроксигруппы. Для исключения возможности протекания ионного обмена в системе сорбент – раствор сорбата pH исследуемых растворов не превышал значения 5.20, что, согласно диаграмме распределения ионной и молекулярной форм 4-ГБА (рис. 1), обеспечивает присутствие исследуемого альдегида в недиссоциированной форме.

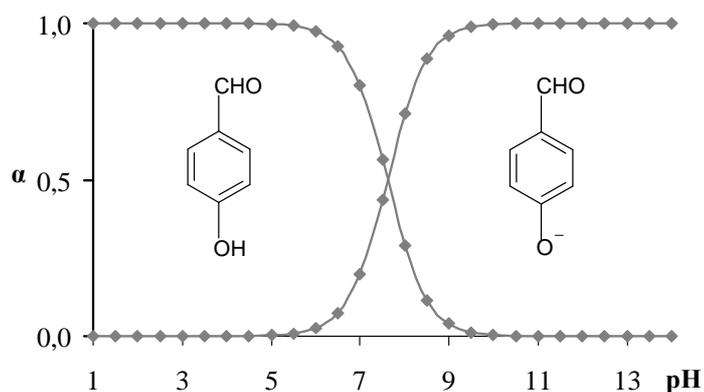


Рис. 1. Диаграмма распределения ионной и молекулярной форм 4-гидроксибензальдегида (298 К)

В качестве сорбента в исследованиях использован низкоосновный анионообменник Purolite A 830, имеющий в своей структуре низкоосновные функциональные группы (первичные, вторичные и третичные аминогруппы). Выбор сорбционного материала обусловлен тем, что ранее установлена его селективность как к алифатическим [6], так и ароматическим альдегидам [7-8] за счет участия

первичных аминогрупп в реакции взаимодействия с карбонильной группой сорбата с образованием иминов.

Особенности поглощения 4-ГБА исследовались в статических условиях на основе анализа равновесных и кинетических характеристик сорбции данного альдегида. Сорбция проводилась при постоянном перемешивании (200 об/мин), соотношение массы сорбента к массе раствора 1:400. Количество поглощенного альдегида рассчитывалось по убыли его концентрации в растворе, определяемой спектрофотометрически на приборе СФ-2000 при длине волны 278 нм. Равновесие в системе раствор 4-ГБА – анионообменник изучалось путем анализа изотерм сорбции, полученных методом переменных концентраций.

Обсуждение результатов

Кинетическая кривая сорбции 4-ГБА из раствора с концентрацией 6 ммоль/дм³ анионообменником А 830 представлена на рис. 2. Полученная зависимость указывает на одностадийный характер поглощения альдегида, что следует из отсутствия на графике перегибов. Установлено, что время установления равновесия в системе анионообменник – раствор альдегида составляет 270 минут. Отметим, что при поглощении гидроксibenзальдегидов, имеющих в своей структуре в мета-положении относительно карбонильной группы эфирные группы (ванилин и этилванилин), для достижения равновесного состояния требуется 20 часов (1200 минут), при этом емкость сорбента по альдегидам остается одинаковой. Данное явление, очевидно, связано с тем, что на кинетику поглощения органических соединений большое влияние оказывает пространственный фактор. Строение 4-ГБА обуславливает снижение стерических затруднений при диффузии в поры сорбента. Емкость сорбента по трем альдегидам близка вследствие общих особенностей механизма их поглощения, а именно протекания хемосорбции. При этом количество поглощенного сорбата определяется содержанием реакционноспособных первичных аминогрупп в структуре сорбента.

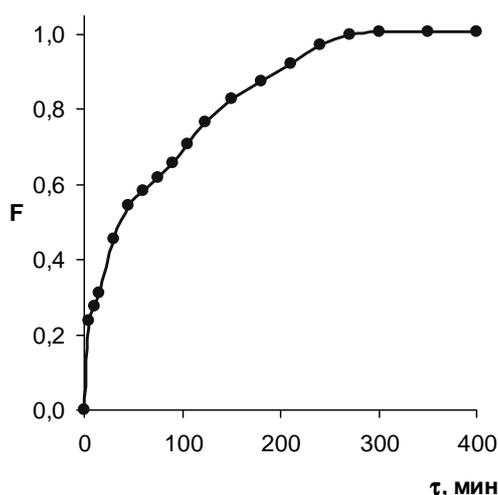


Рис. 2. Интегральная кинетическая кривая сорбции 4-гидроксibenзальдегида анионообменником А 830 (298 К)

Вид полученной кинетической зависимости позволяет сделать предварительную оценку влияния внешней или внутренней диффузии сорбата на скорость исследуемого процесса. Для распознавания лимитирующей стадии при

поглощении 4-ГБА в работе использован формальный подход, основанный на представлении кинетических кривых в координатах уравнений Бойда-Адамсона [10-11] (1-2):

$$-\ln(1-F) = R \cdot \tau, \quad (1)$$

$$F = 1.08\sqrt{B\tau} \quad (\text{при } F < 0.5), \quad (2)$$

где F – степень заполнения сорбента, R – константа скорости внешней диффузии, $B = D_i \pi^2 / r_0^2$ – константа скорости внутренней диффузии, D_i – коэффициент внутренней диффузии.

Кинетическая кривая поглощения гидроксibenзальдегида при заполнении сорбента менее 50% в координатах уравнений (1-2) представлена на рис. 3.

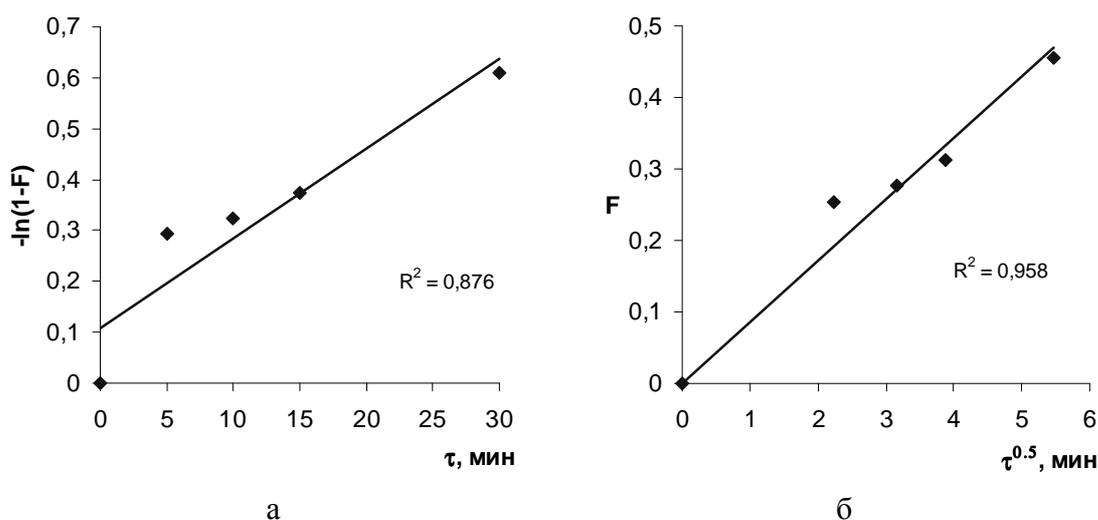


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции 4-гидроксibenзальдегида в координатах уравнений Бойда-Адамсона для случая внешней (а) и внутренней диффузии (б)

Графический анализ кинетической кривой указывает на существенное влияние стадии внутренней диффузии на скорость сорбционного процесса, что подтверждается наибольшим коэффициентом корреляции при линейаризации кривой в координатах уравнения (2). Коэффициент внутренней диффузии 4-ГБА в фазу сорбента, рассчитанный путем решения уравнения (2) графическим путем, составил $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{мин}$.

Помимо кинетических характеристик в работе проведено исследование равновесия при сорбции гидроксibenзальдегида в диапазоне концентраций 0.2-6.0 ммоль/дм³ при температурах 298 и 328 К. Изотермы сорбции при содержании альдегида в растворе менее 6 ммоль/дм³ свидетельствуют о его мономолекулярном закреплении в фазе сорбента (рис. 4). Отмечено, что с ростом температуры емкость сорбента по альдегиду снижается, что характеризует экзотермическую сорбцию.

Для расчета равновесных характеристик поглощения 4-ГБА анионообменником А 830 в работе проведена линейаризация полученных зависимостей в координатах уравнения типа Ленгмюра (3):

$$\frac{C'_{\text{равн}}}{Q} = \frac{C'_{\text{равн}}}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{K \cdot Q_{\text{max}}}, \quad (3)$$

где $C'_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сорбата в растворе, нормированная относительно стандартного состояния, когда $a_{\text{равн}}^o = 1$ моль/дм³; Q – емкость сорбента, соответствующая равновесной концентрации сорбата, ммоль/г; K – константа сорбционного равновесия; Q_{max} – емкость монослоя, ммоль/г.

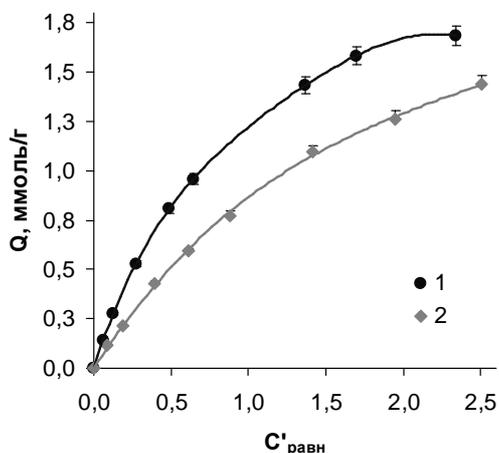


Рис. 4. Изотермы сорбции 4-гидроксibenзальдегида анионообменником А 830 при температуре 298 (1) и 328 К (2)

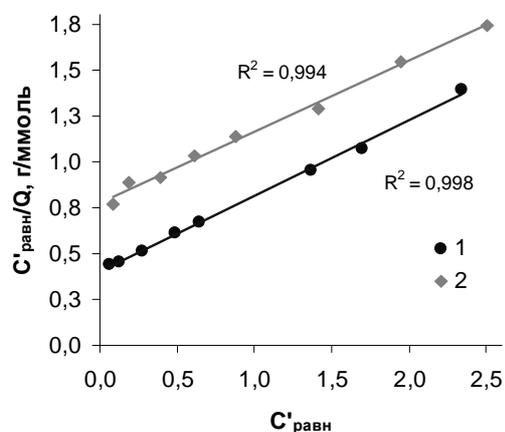


Рис. 5. Линеаризованные изотермы сорбции 4-гидроксibenзальдегида анионообменником А 830 при температуре 298 (1) и 328 К (2) в координатах уравнения Ленгмюра

Высокие коэффициенты корреляции кривых в координатах уравнения (3) говорят о возможности его применения для оценки равновесных параметров. Путем решения уравнений линейных зависимостей, представленных на рис. 5, в работе рассчитаны константы сорбционного равновесия, что позволило оценить энергию сорбции, ее энтропию и энтальпию с использованием уравнений (4-6):

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (4)$$

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right), \quad (5)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

где K_{T_i} – константа сорбционного равновесия при температуре системы T_i , К; $R=8.31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Энергия исследуемого процесса составляет -17 кДж/моль, что характеризует его как энергетически выгодный. При оценке вклада величин энтальпии и энтропии в энергию поглощения 4-ГБА установлено, что энтальпийная составляющая ($\Delta H = -23$ Дж/моль) является преобладающей по сравнению с энтропийной ($T\Delta S = -6$ кДж/моль). Полученные значения ΔH также подтверждают экзотермический эффект при поглощении 4-ГБА низкоосновным анионообменником.

Заключение

Изучение равновесия и кинетики сорбции 4-гидроксibenзальдегида с применением в качестве сорбента низкоосновного анионообменника Purolite A 830 позволило выявить ряд особенностей данного процесса. Отмечено, что в отличие от ванилина и этилванилина 4-ГБА сорбируется в 4 раза быстрее, что обусловлено отсутствием в его структуре заместителя в мета-положении. Емкость низкоосновного анионообменника по ароматическим альдегидам в условиях, когда ионным обменом можно пренебречь, обуславливается количеством реакционноспособных первичных аминогрупп.

Оценка кинетической кривой сорбции с применением формального подхода позволила выявить лимитирующую стадию сорбционного процесса – стадию внутренней диффузии сорбата в фазу сорбента – и рассчитать коэффициент внутренней диффузии.

Изотермы сорбции 4-гидроксibenзальдегида указывают на мономолекулярный характер поглощения альдегида в исследованном диапазоне концентраций альдегида. Рассчитанные параметры поглощения альдегида (энергия сорбции, энтальпия и энтропия) указывают на самопроизвольность сорбционного процесса извлечения 4-ГБА из водных процессов и на существенное влияние энтальпийного фактора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
грант 13-08-97565 р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а*

Список литературы

1. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. 1968. Вып. 2. С. 171-174.
2. Jandera P., Churacek Ya. // Journal of Chromatographie. 1974. Vol. 98. pp. 55-104.
3. Gabrielson G., Samuelson O. // Acta Chemica Scandinavica. 1952. Vol. 6. pp. 729-737.
4. Christofferson C. // Anal. Chim. Acta. 1965. Vol. 33. pp. 303-310.
5. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др. // Химико-фарм. ж. 1972. Т. 6. № 7. С. 44-47.
6. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Журн. физической химии. 2010. Т. 84, № 8. С. 1555-1560
7. Воронюк И.В., Лобова Н.А., Черникова И.Ю., Елисеева Т.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 966-972.
8. Родионова Д.О., Лобова Н.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 511-518.
9. Serjeant E.P., Dempsey, B. Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. Pergamon. Oxford. 1979.
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. М.: Химия, 1976. 207 с.

References

1. Tulupov P.E., Kasperovich A.I., Bychkov N.V. et al., *Teorija i praktika sorbcionnyh processov*, 1968, No 2, pp. 171-174.
2. Jandera P., Churacek Ya., *Journal of Chromatographie*, 1974, Vol. 98, pp. 55-104.
3. Gabrielson G., Samuelson O., *Acta Chemica Scandinavica*, 1952, Vol. 6, pp. 729-737.
4. Christofferson C., *Anal. Chim. Acta*, 1965, Vol. 33, pp. 303-310.

5. Andreeva L.G., Romanchuk M.A., Zubakova L.B. et al., *Himiko-farm. zh.*, 1972, Vol. 6, No 7, pp. 44-47.
6. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., *Zhurn. fizicheskoy himii*, 2010, Vol. 84, No 8, pp. 1555-1560.
7. Voronjuk I.V., Lobova N.A., Chernikova I.Ju., Eliseeva T.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 6, pp. 966-972.
8. Rodionova D.O., Lobova N.A., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 511-518.
9. Serjeant E.P., Dempsey B., *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*. Pergamon, Oxford, 1979.
10. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, Vol. 69, No 11, pp. 2836-2848.
11. Poljanskij N.G., Gorbunov G.V., Poljanskaja N.L., *Metody issledovanija ionitov*, M.: Himija, 1976, 207 p.

Решетникова Ольга Вениаминовна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Яцев Андрей Михайлович – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Воронок 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

Reshetnikova Olga V. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Yatsev Andrey M. – 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