



УДК 543.544

Особенности кинетики сорбции этилванилина высокоосновными гранульным и волокнистым анионообменниками

Воронюк И.В.¹, Родионова Д.О.¹, Елисеева Т.В.¹,
Поликарпов А.П.², Шункевич А.А.²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 09.09.2015 г.

Изучена кинетика сорбции представителя замещенных ароматических альдегидов (этилванилина) в статических условиях волокнистым и гранульным анионообменником. Дана оценка влияния концентрации сорбата на скорость процесса его поглощения. Проведено сравнение времени достижения равновесия и емкостных характеристик сорбентов различной формы (гранула, волокно). На основе анализа кинетических кривых сорбции гидроксибензальдегида в координатах уравнения Бойда-Адамсона установлен смешаннодиффузионный механизм кинетики сорбции данного класса веществ как на волокнистом, так и на гранульном сорбенте.

Ключевые слова: гранульный ионообменник, ионообменное волокно, гидроксибензальдегид, этилванилин, кинетика сорбции

The kinetic features of ethylvanillin sorption by strong basic granular and fiber anion-exchange resins

Voronyuk I.V.¹, Rodionova D.O.¹, Eliseeva T.V.¹,
Polikarpov A.P.², Shunkevich A.A.²

¹Voronezh State University, Voronezh

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

The kinetics of a substituted aromatic aldehyde (ethylvanillin) sorption by fiber and granular anion-exchange resins in static conditions is studied. The influence of sorbate concentration on its uptake rate has been estimated. The comparison of equilibrium time and capacity values for sorbents in different forms (granule, fiber) has been made. The hybrid kinetic mechanism of this type of organic substances sorption for fiber as well as for granular sorbents has been revealed based on the kinetic curves of hydroxybenzaldehyde sorption plotted in the coordinates of Boyd-Adamson equations.

Keywords: granular ion-exchange resin, ion-exchange fiber, hydroxybenzaldehyde, ethylvanillin, kinetic of sorption

Введение

Разработка сорбционных технологий для выделения, разделения и концентрирования органических веществ является актуальной задачей для многих

производств [1-2]. При оценке эффективности применения ионообменных материалов в качестве сорбентов определяющими факторами их селективности являются не только свойства самого сорбента, но и природа извлекаемого вещества, его способность к существованию в растворе в ионизированном виде. Органические катионы или анионы способны, как и большинство неорганических ионов, участвовать в реакции ионного обмена с полимерным материалом, имеющим в своей структуре ионогенные группы. Однако также отмечается факт селективности ионообменников к определенным неионизированным или слабоионизированным органическим веществам. Ранее отмечено, что некоторые анионообменники способны поглощать алифатические и ароматические альдегиды, которые в растворе практически не диссоциируют [3-4]. Основным механизмом их сорбции является взаимодействие первичных функциональных аминогрупп сорбента с карбонильной группой сорбата с образованием соединений типа оснований Шиффа [5]. Таким образом, сорбенты с NH_2 -группами проявляют избирательность как к алифатическим, так и к ароматическим альдегидам. Однако некоторые из этих органических веществ имеют сложное строение и характеризуются наличием в них нескольких реакционных центров, каждый из которых может участвовать во взаимодействии с анионообменником. Например, ранее отмечено, что простейшие алифатические альдегиды (метаналь, этаналь) практически не сорбируются средне- и высокоосновными сорбентами [6], в то время как в работах [4, 7] указывается на возможность поглощения представителей замещенных ароматических альдегидов (ванилина и этилванилина) на сорбентах, содержащих как низкоосновные аминогруппы, так и четвертичные аммониевые основания. Такое поведение основано на реализации в системе раствор сорбата - сорбент наряду с хемосорбционным механизмом вклада физической адсорбции, а также ионообменного механизма.

На сорбцию органических веществ может оказывать влияние не только химическая природа сорбента и сорбата, но и геометрическая форма сорбента и количество в нем реакционноспособных групп. Ранее было исследовано влияние формы сорбента (мембрана и гранульный анионообменник) на скорость сорбционного процесса при извлечении ванилина [7]. Целью настоящей работы являлось установление особенностей кинетики сорбции представителя замещенных ароматических альдегидов (этилванилина) на сильноосновных анионообменных материалах в виде гранул и волокон.

Эксперимент

Этилванилин (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) представляет собой очень слабую кислоту за счет присутствия в его структуре гидроксильной группы. Константа ионизации сорбата, составляющая $K_a=1.26 \cdot 10^{-8}$, свидетельствует о том, что в диапазоне рН до 6 в растворе отсутствуют этилванилат-анионы, что позволяет пренебречь протеканием ионного обмена при контакте с анионообменником.

В качестве высокоосновных сорбентов исследованы гранульный анионообменник Dowex 550А и волокнистый анионообменник ФИБАН А-1, основные характеристики которых представлены в табл. 1.

Исследование кинетики сорбции этилванилина анионообменниками различной формы проводили с использованием метода ограниченного объема. Отношение массы образца к объему раствора составляло 1:400. Контроль концентрации гидроксibenзальдегида в растворе осуществляли до установления

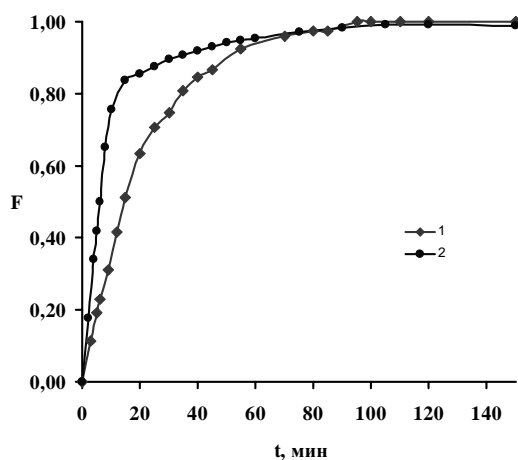
равновесия в исследуемой системе. Концентрацию этилванилина в растворе определяли спектрофотометрически при длине волны 278 нм на спектрофотометре «СФ-2000».

Таблица 1. Физико-химические характеристики анионообменных материалов

Анионообменник	Матрица	Функциональные группы	Полная обменная емкость, не менее, ммоль/г
Dowex 550A	Стирол-дивинилбензол	Четвертичное аммониевое основание	2.4
ФИБАН А-1	Полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола	Четвертичное аммониевое основание	2.7

Обсуждение результатов

Одним из важных кинетических параметров сорбции является время установления равновесия, которое характеризует скорость исследуемого процесса. На рис. 1-2. представлены кинетические кривые сорбции этилванилина гранульным и волокнистым анионообменниками.



1 - $C_0=1.5$ ммоль/дм³; 2 - $C_0=6$ ммоль/дм³

Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции этилванилина Dowex 550A

Полученные зависимости сорбции альдегида от времени при использовании гранульного анионообменника свидетельствуют о том, что время достижения равновесия составляет при концентрации раствора 1.5 ммоль/дм³ 95 минут, при более высокой концентрации – 105 минут.

Сорбция этилванилина волокнистым сорбентом идет гораздо быстрее, чем для гранульного аналога, время достижения равновесия в исследуемой системе составляет 30 минут. Однако сравнение емкостей использованных ионообменных материалов по гидроксibenзальдегиду при его концентрации 6 ммоль/дм³ ФИБАН А-1 и Dowex 550A 1.61 и 2.16 ммоль/г, соответственно, свидетельствует о том, что

гранульный сорбент обладает большей сорбционной способностью к извлечению сорбата из водных растворов. При этом анионообменник в виде гранул реализует ~90% емкости функциональных групп при сорбции альдегида, а сорбент в виде волокон – ~70%.

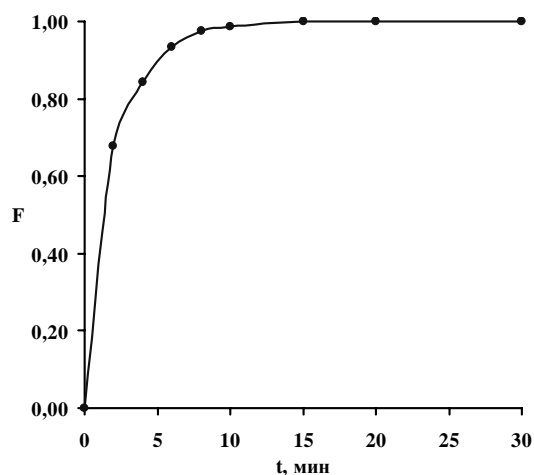


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции этилванилина ФИБАН А-1 ($C_0=6$ ммоль/дм³)

Для распознавания стадии, лимитирующей исследуемые сорбционные процессы, в работе исходили из предположения, что на скорость поглощения сорбата могут оказывать влияние диффузионные процессы, скорость реакции непосредственного взаимодействия сорбата с сорбентом принималась максимальной. В этом случае задача сводится к выявлению вклада внешней и внутренней диффузии в скорость сорбционного процесса.

Существование внешедиффузионных ограничений при поглощении гидроксibenзальдегида гранульным анионообменником подтверждается достаточно резким подъемом кинетической кривой сорбции, при этом угол наклона полученных зависимостей существенно увеличивается с ростом концентрации. Действительно, при низких концентрациях сорбата, в том числе органических веществ, стадия его диффузии в перемешиваемом гидродинамическом слое вокруг зерна сорбента может быть достаточно медленной и лимитирующей скорость сорбционного процесса [8]. Как отмечено в работе [9], при концентрации сорбата выше 0.003 М диффузионный поток в «пленке» сорбента увеличивается, что приводит к совместному влиянию на скорость процесса как стадии внешней, так и внутренней диффузии.

Для оценки вклада диффузии альдегида через «пленку» и внутри матрицы сорбента полученные в работе кинетические зависимости представляли в координатах уравнений Бойда-Адамсона для случая внутренней и внешней диффузии [10]. Известно, что для шарообразных частиц ионообменника при предположении, что концентрация сорбируемого вещества в растворе постоянна, для внутренней диффузии справедливо следующее выражение:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\overline{D}\pi^2 n^2 t}{r_o^2}\right), \quad (1)$$

где n – целые числа натурального ряда, начиная с 1; \overline{D} – коэффициент внутренней диффузии; r_o – радиус шара (гранулы ионообменника). Выражение $\frac{\overline{D}\pi^2}{r_o^2}$

обозначается как B и является константой скорости внутренней диффузии, тогда выражение (1) преобразуется в (2):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2). \quad (2)$$

Для ионообменников в виде цилиндров бесконечной высоты справедливо выражение (3):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \frac{\bar{D}t}{r^2}), \quad (3)$$

где μ_n – корни некоторого характеристического уравнения; r – радиус цилиндра (волокна ионообменника).

Проверка применимости данного уравнения к кинетическим зависимостям традиционно проводится двумя способом. Первый из них основан на представлении зависимостей в координатах $F=f(t^{0.5})$. Линейность графика в данных координатах при малых степенях заполнения свидетельствует о вкладе внутренней диффузии, вследствие справедливости в данных условиях следующего выражения:

$$F = 1.08\sqrt{Bt}. \quad (4)$$

В монографии [8] отмечено, что для ионообменника в форме шара линейность должна соблюдаться с практической точностью при $F \sim 0.4$, в форме цилиндра $F \sim 0.5$.

Второй способ оценки применимости уравнений (1) и (3) заключается в представлении кинетических кривых в координатах $Bt=f(t)$ во всем диапазоне F . Функция Bt зависит от F и рассчитывается путем решения уравнений (1) и (2). Для формы сорбента в виде шара зависимость $Bt-F$ табулирована и приводится в статье Бойда-Адамсона [10].

В виду того, что на начальном участке сорбция этилванилина выбранными сорбентами идет довольно быстро, что не позволяет получить удовлетворительное количество точек на начальном участке, в работе был выбран второй подход. На рис. 3 приведены кинетические кривые в координатах $Bt=f(t)$.

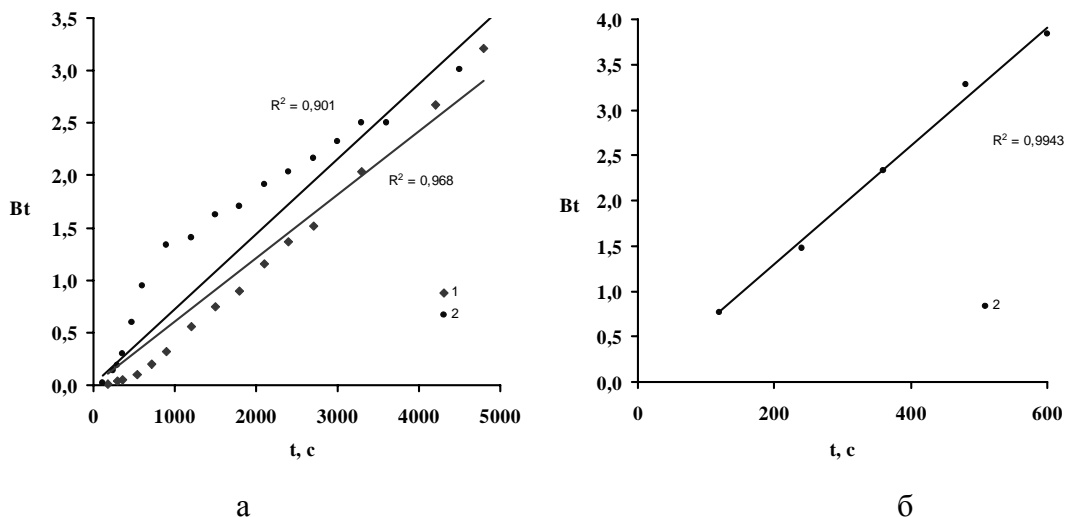


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции этилванилина Dowex 550A (а) и ФИБАН А-1 (б) в координатах уравнения Бойда-Адамсона для случая внутренней диффузии

Отмечено, что для гранульного анионообменника коэффициент корреляции линейных зависимостей мал, что не позволяет говорить о преимущественном влиянии внутренней диффузии на сорбцию этилванилина при различных концентрациях. В тоже время для волокна кинетическая кривая в координатах $Vt-t$ практически линейна во всем диапазоне F .

Для оценки влияния внешней диффузии принято рассматривать кинетические кривые сорбции в координатах $-\ln(1-F)=f(t)$ при разных степенях заполнения сорбента, в соответствии с уравнением (5) для случая внешней диффузии при сорбции на ионообменниках.

$$-\ln(1-F) = \frac{3D}{r\delta K} t, \quad (5)$$

где D – коэффициент внешней диффузии, δ – толщина «пленки», K – коэффициент распределения сорбата в системе раствор – сорбент. Кинетические кривые в координатах уравнения (5) представлены на рис. 4.

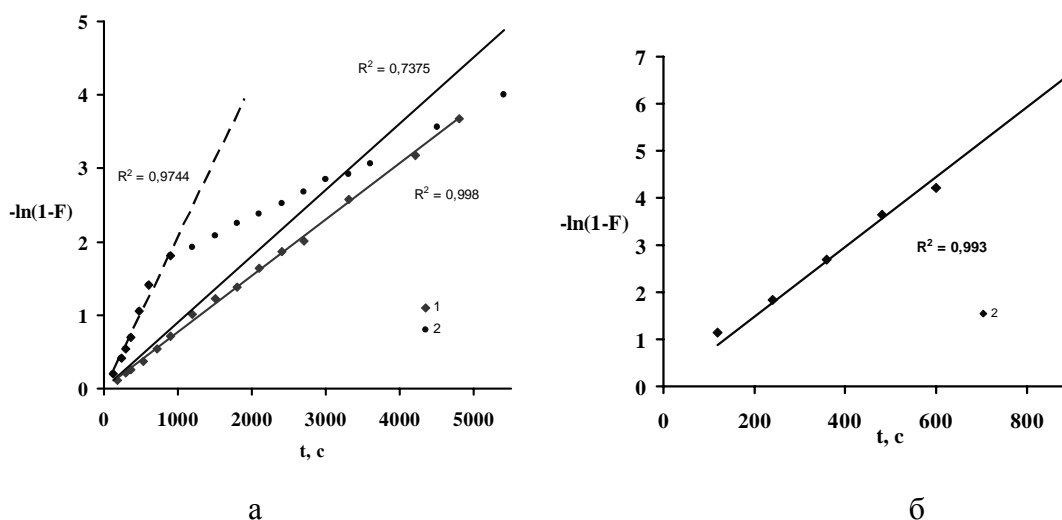


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции этилванилина Dowex 550A (а) и ФИБАН А-1 (б) в координатах уравнения Бойда-Адамсона для случая внешней диффузии

Установлено, что для гранульного анионообменника в области низких концентраций стадией, лимитирующей скорость сорбции, является внешняя диффузия сорбата через приповерхностный гидродинамический слой сорбента. При этом с ростом концентрации линейность во всем диапазоне F нарушается и наблюдается только на начальном участке (рис. 4а пунктирная линия). Такое поведение связано с существенным вкладом внутренней диффузии сорбата в скорость сорбционного процесса, что определяется возникновением стерических затруднений по мере заполнения гранулы сорбента. Этот факт, как видно из рис. 1, отражается на форме кинетической кривой, которая имеет 2 участка: участок с «быстрой кинетикой» и участок, где степень заполнения сорбента меняется во времени незначительно. Данное явление обуславливает также большее время достижения равновесия в системе гранульный анионообменник – раствор этилванилина.

При рассмотрении кинетической кривой для волокнистого сорбента линейность наблюдается как для случая внешней, так и внутренней диффузии. Это

обусловлено, прежде всего, тем, что скорость сорбции довольно велика и различить вклад внешне- и внутридиффузионных ограничений становится сложно. Вероятно, что, подобно гранульным сорбентам, при поглощении гидроксibenзальдегида волокнами скорость процесса в статических условиях лимитируется вкладом как внешне-, так и внутридиффузионной стадии. Можно предположить, что более высокая скорость сорбции на волокне обусловлена значительно меньшим диффузионным путем сорбата вследствие значительно меньшего диаметра волокна по сравнению с диаметром гранул анионообменника.

Заключение

Оценка кинетических характеристик сорбции гидроксibenзальдегида на примере этилванилина высокоосновными анионообменными материалами различной формы позволяет говорить о некоторых выявленных особенностях при сравнении с уже имеющейся в литературе информацией о сорбции данного класса веществ. Отмечено, что поглощение замещенного ароматического альдегида на анионообменниках с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных групп характеризуется большей скоростью, чем на низкоосновных анионообменниках[11]. Это может быть обусловлено спецификой взаимодействий в системе сорбент – раствор сорбата. Для высокоосновных анионообменных материалов возможна преимущественно физическая адсорбция, в то время как сорбционные материалы с первичными и вторичными аминогруппами связывают сорбат по хемосорбционному механизму.

Кинетические характеристики сорбции этилванилина анионообменниками в различных геометрических формах указывают на существенное влияние, помимо стадии внутренней диффузии, внешнедиффузионных ограничений на скорость сорбционного процесса при концентрации альдегида выше 6 ммоль/дм³. Кинетический механизм можно определить как смешаннодиффузионный. При этом на волокнистом материале скорость установления равновесия в системе гидроксibenзальдегид – анионообменник почти в три раза выше, чем на гранульном.

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

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. – Л.: Наука, 1969. 336 с.
2. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та. 2008. 154 с.
3. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // *Журн. физической химии*. 2010. Т. 84. № 8. С. 1555-1560.
4. Воронюк И.В., Лобова Н.А., Черникова И.Ю., Елисеева Т.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. вып. 6. С. 966-972.
5. Воронюк И.В., Елисеева Т.В. // *Высокомолекулярные соединения*. 2014. Т. 57, № 1. С. 55-61.
6. Безруков Н.Е. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2003. Т. 3. вып. 3. С. 299-302.
7. Майгурова Н.И. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. вып. 4. С. 514-522.
8. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.

9. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 207 с.

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

11. Лобова Н.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. вып. 4. С. 678-683.

References

1. Samsonov G.V., Trostyanskaya E.B., El'kin G.Je., Ionnyi obmen. Sorbciya organicheskikh veshhestv, L.: Nauka, 1969, 336 p.

2. Demin A.A., Chernova I.A., Shataeva L.K., Ionoobmennaya sorbciya biologicheskii aktivnykh veshhestv, SPb.: Izd-vo S.-Peterb. un-ta, 2008, 154 p.

3. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., *Zhurn. fizicheskoi himii*, 2010, Vol. 84, No 8, pp. 1555-1560.

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

5. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2015, Vol. 57, No 1, pp. 55-61.

6. Bezrukov N.E. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2003, Vol. 3, No 3, pp. 299-302.

7. Majurova N.I. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 4, pp. 514-522.

8. Kokotov Ju.A., Pasechnik V.A., Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena, L.: Khimiya, 1970, 336 p.

9. Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaja N.L., *Metody issledovaniya ionitov*, M.: Khimiya, 1976, 207 p.

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

11. Lobova N.A., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 678-683.

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

Родионова Дарья Олеговна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Поликарпов Александр Петрович – к.х.н., зав. лабораторией синтеза и исследования свойств ионообменных волокон, Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» (ИФОХ НАН Беларуси), тел. +375 17 284 20 57

Шункевич Александр Акимович – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования свойств ионообменных волокон, Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» (ИФОХ НАН Беларуси)

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

Rodionova Darya O. - student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

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

Polikarpov Alexander P. - Cand. Chem. Sci, Head of the Laboratory of ion exchange fibers synthesis and properties study, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

Shunkevich Alexander A. - Cand. Chem. Sci, Leading Researcher of the Laboratory of ion exchange fibers synthesis and properties study, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, e-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by