



УДК 543.544

Сорбция ванилина сверхсшитым полистирольным сорбентом MN-202

Шолохова А.Ю.¹, Патрушев Ю.В.², Елисеева Т.В.¹¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж²Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Поступила в редакцию 26.03.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/500>

Установлено, что изотерма сорбции ванилина сверхсшитым полистирольным сорбентом MN-202 относится к типу Ленгмюра. На основании изучения поглощения данного гидроксibenзальдегида неионогенным полимером в статических условиях при различных температурах определено время достижения равновесия в системе и влияние температуры на емкость сорбента. С использованием метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота сравниваются поверхностные и объемные структурные характеристики MN-202 до и после поглощения ванилина.

Ключевые слова: ванилин, сверхсшитый неионогенный сорбент, изотерма сорбции, кинетическая кривая, влияние температуры, структура пор.

Vanillin sorption by hypercrosslinked polystyrene sorbent MN-202

Sholokhova A.Yu.¹, Patrushev Yu.V.², Eliseeva T.V.¹¹Voronezh State University, Voronezh²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

During the synthesis of 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin) several byproducts are formed in the reaction mixture, so the development of a method for the end product selective extraction from process solutions is an important stage of the used technology. This task can be solved by non-ionogenic sorbents application. The equilibrium and kinetic characteristics of vanillin uptake by hypercrosslinked non-ionogenic polymer material MN-202 (Purolite International Ltd) are studied. Applying the procedure of variable concentration, hydroxybenzaldehyde sorption isotherm for the studied sorbent has been obtained. It is well described by Langmuir equation with high value of correlation coefficient. In the system of aromatic aldehyde and non-ionogenic sorbent the stacking interactions between benzene ring of hydroxybenzaldehyde and styrene-divinylbenzene matrix have the main impact.

Based on vanillin uptake kinetic curves at various temperatures and initial aldehyde concentration 6 mmol/dm³ the time of equilibrium attainment in the studied system has been determined. It is shown that sorption equilibrium is reached faster with temperature increase but the total capacity regarding vanillin is not changed in the considered temperature range.

The nitrogen adsorption/desorption isotherms for MN-202 polymer have been measured before and after vanillin uptake. The changes in specific surface area and pores volume of the studied hypercrosslinked sorbent after vanillin sorption have been revealed. Pores distribution of non-ionogenic sorbent according to the sizes before vanillin uptake and after its sorption has been evaluated using the method of Barrett-Joyner-Halenda (BJH). MN-202 specific surface area has been calculated using the experimental data by the equation of Brunauer-Emmet-Teller. The represented low temperature (77 K) nitrogen adsorption/desorption isotherms for the sorbent samples before and after vanillin uptake belong to the IV type according to IUPAC

classification, common for mesoporous materials. The specific surface area and pores volume of polystyrene polymer decrease significantly after vanillin sorption. At the same time the average size of pores in the structure increases that deals with the filling of considerable part of sorbent micro pores with sorbate molecules.

Keywords: vanillin, hypercrosslinked non-ionogenic sorbent, sorption isotherm, kinetic curve, the influence of temperature, pores structure

Введение

Сверхсшитые сорбенты на основе полистирола, разработанные в начале 1970-х годов группой сотрудников лаборатории ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова под руководством проф. Даванкова В.А. и д.х.н. Цюрупы М.П. [1-2] нашли широкое применение в хроматографии [3-6] и сорбционных процессах [7-8]. Их преимущество заключается в способности набухать в любых средах, что обусловлено жесткой ажурной структурой сверхсшитых сеток [2]. Сверхсшитые полистирольные сорбенты удерживают органические соединения, в основном, за счет дисперсионных взаимодействий [1]. При адсорбции на таком сорбенте осуществляются два основных механизма закрепления соединений – «обращенно-фазовый» и механизм, включающий π - π взаимодействия между ароматическими структурами полимера и ненасыщенной системой сорбата [4].

Сверхсшитые полистирольные сорбенты могут применяться для извлечения и разделения ароматических альдегидов [8-10]. Для извлечения ванилина авторами [9-10] был синтезирован сверхсшитый полистирол, модифицированный анизолом, который проявляет повышенную способность к сорбции гидроксibenзальдегида за счет взаимодействия его гидроксильной группы с анизолом.

Целью данной работы является установление особенностей сорбции ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) неионогенным сверхсшитым полимером MN-202 в статических условиях.

Эксперимент

В качестве сорбента использован сверхсшитый полимер нейтрального типа MN-202 (Purolite International Ltd). Изотерма сорбции ванилина получена методом переменных концентраций при температуре 298 ± 2 К [11]. Исследование кинетики сорбции при различной температуре проведено в статических условиях в термостатируемом шейкере со скоростью перемешивания 250 об/мин, используя метод ограниченного объема [11]. Концентрацию ванилина определяли спектрофотометрически (спектрофотометр «СФ-2000») при длине волны 278 нм. По данным экспериментов строились зависимости F - t , где $F=Q_t/Q_{\max}$ – степень завершенности процесса; Q_t – емкость сорбента в момент времени t , ммоль/г; Q_{\max} – емкость сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г; t – время эксперимента, мин.

Изучение поверхностных и объемных свойств сорбента проводили методом низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота и относительном давлении паров в диапазоне p/p_0 $1 \cdot 10^{-5}$ -0.99 на приборе ASAP 2400 (Micromeritics, Швейцария-США). Непосредственно перед осуществлением измерений образцы сорбента тренировали в вакууме при 150°C в течение 20 часов.

Обсуждение результатов

Изотерма сорбции изучаемого гидроксibenзальдегида неионогенным сверхсшитым полистирольным полимером MN-202 имеет вид кривой с насыщением, представленной на рис. 1.

Для описания полученной изотермы использован формальный подход, основанный на применении известных уравнений сорбции типа Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина [12-13]. В табл. 1 представлены эти уравнения и соответствующие им коэффициенты корреляции.

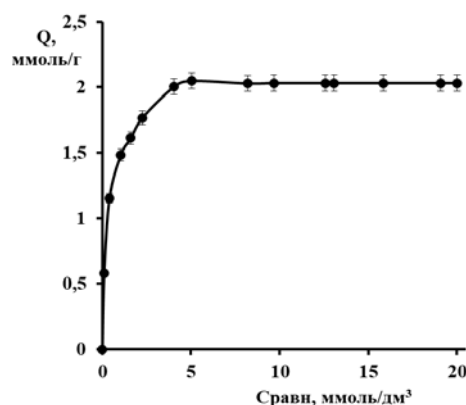


Рис. 1. Изотерма сорбции ванилина сверхсшитым полимером MN-202

Таблица 1. Модели сорбции, использованные в работе

Модели сорбции	Уравнения сорбции	R ²
Ленгмюра	$Q = Q_{\max} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC}$	0.9998
Темкина	$F = \frac{1}{\alpha} \ln KC_{\text{равн}}$	0.9219
Фрейндлиха	$Q = \beta C_{\text{равн}}^{1/n}$	0.8357

где $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм³; Q – емкость сорбента, соответствующая равновесной концентрации сорбата, моль/г; Q_{\max} – емкость сорбента на плато, моль/г; K – константа сорбционного равновесия; α – константа, характеризующая линейное распределение адсорбционных центров по энергии; β и n – константы сорбции.

Построение изотермы сорбции ванилина в координатах уравнений типа Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха дает наиболее высокий коэффициент корреляции для уравнения Ленгмюра ($R^2=0.9998$). Отсутствие значимого количества функциональных групп в структуре сорбента приводит к тому, что в системе ароматический альдегид – сорбент основное значение имеют стэкинг-взаимодействия между бензольным кольцом гидроксibenзальдегида и стирол-дивинилбензольной матрицей.

Одной из задач работы являлось изучение кинетических характеристик сорбции ванилина. Нами получены кинетические кривые сорбции ванилина неионогенным сорбентом MN-202 при температурах 298 и 323 ±2К для исходной концентрации раствора 6.0 ммоль/ дм³ и исходных значениях pH растворов от 5.0 до 5.5, при которых ванилин находится исключительно в молекулярной форме (рис. 2). Угол наклона кинетических кривых на начальном участке поглощения гидроксibenзальдегида увеличивается при более высокой температуре, при этом время достижения равновесия уменьшается. При 323К равновесие достигается за 60 минут, а при 298 К – за 120 минут. Установлено, что при изменении температуры от 298 до 323К полная емкость MN-202 по ванилину практически не изменяется и составляет 1.80 ммоль/г.

Для оценки изменения структурных характеристик сорбента MN-202 после сорбции ванилина использован метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. На рис. 3 представлено распределение пор по размерам в неионогенном сор-

бенте до сорбции ванилина и после его поглощения, определенное по методу Барретта-Джойнера-Халенда (ВЖ) [14]. Удельную площадь поверхности MN-202 рассчитывали по экспериментальным данным с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [15]. Некоторые параметры структуры исследуемого свершшитого неионогенного сорбента представлены в таблице 2.

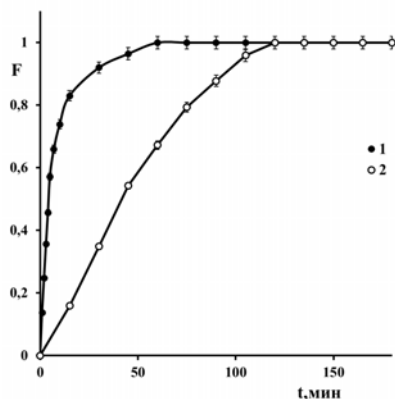


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ванилина сорбентом MN-202 при разных температурах: 1 – 323 К, 2 – 298 К ($C_{исх}=6$ ммоль/дм³)

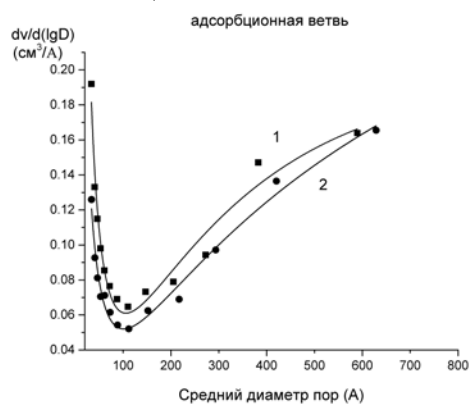


Рис. 3. Кривые распределения пор по размерам: 1 – до сорбции ванилина; 2 – после сорбции ванилина

Таблица 2. Поверхностные и объемные свойства сорбента MN-202, определенные методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Образец	Удельная площадь поверхности (БЕТ) Суд, м ² /г	Объем пор V_p , см ³ /г	Объем микропор V_p , см ³ /г	Средний диаметр пор (ВЖ) d_p , Å
MN 202-1	796.9	0.526	0.211	131
MN-202-2	314.9	0.324	0.059	161

После сорбции ванилина уменьшается удельная площадь поверхности и объем пор, происходит увеличение среднего размера пор, что связано с заполнением молекулами сорбата значительной части микропор сорбента.

Представлены изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота для двух анализируемых образцов (рис. 4). Полученные экспериментальные кривые относятся к IV-ому типу по классификации IUPAC [16], типичному для мезопористых материалов.

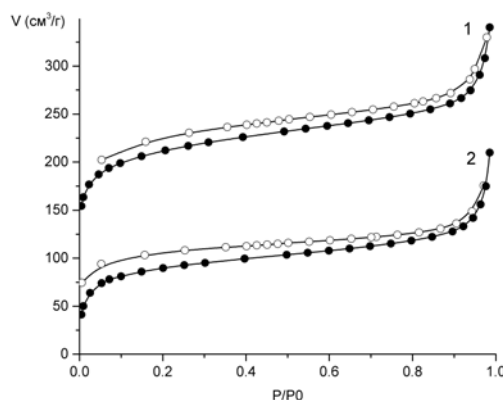


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для MN-202: 1 - до сорбции ванилина; 2 – после сорбции ванилина

Вертикальный загиб изотермы вблизи относительного давления $P/P_0=1$ указывает на наличие макропор в образце MN-202 [17].

Заключение

В работе установлено, что сорбция ванилина сверхсшитым неионогенным сорбентом MN-202 имеет мономолекулярный характер, изотерма описывается уравнением типа Ленгмюра. В исследуемой системе ароматический альдегид - неионогенный полимер основной вклад в механизм поглощения вносят стэкинг-взаимодействия между бензольными кольцами сорбата и сорбента.

Показано, что увеличение температуры не оказывает влияния на полную емкость сорбента по ванилину в статических условиях, но время достижения сорбционного равновесия сокращается с ростом температуры.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота выявлены изменения структурных характеристик неионогенного сорбента при поглощении ванилина.

Список литературы

1. Даванков В.А., Цюрупа М.П. // *Palmarium Academic Publishing*. 2012. p. 76.
2. Tsuyrupa M.P., Davankov V.A. // *Reactive and Functional Polymers*. 2002. Vol. 53. pp. 193-203.
3. Sychov C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A., Sochilina K.O. // *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1030. pp. 17-24.
4. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. // *Journal of Chromatography A*. 2003. Vol. 987. pp. 67-75.
5. Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Обьедкова Е.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 1. С. 5-14.
6. Руденко А.О., Карцова Л.А., Даванков В.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. № 6. С. 766-773.
7. Zabkova M., Otero M., Minceva M., Zabka M. et al. // *Chemical Engineering and Processing*. 2006. Vol. 45. pp. 598-607. DOI: 10.1016/j.cep.2006.01.005
8. Wang Z., Chen K., Li J., Wang Q., Guo J. // *Clean – Soil, Air, Water*. 2010. Vol. 38. No 11. pp. 1074-1079.
9. Jin X., Huang J. // *Advances in polymer technology*. 2013. Vol. 32. pp. 221-230.
10. Samahi R.A., Zainol N., Yee P.L., Pawing C.M. et al. // *Adsorption Science & Technology*. 2013. Vol. 31. No 7. pp. 599-610.
11. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та. 2004. 160 с.
12. Титорский И.А. Введение в коллоидную химию. Поверхностные явления и адсорбция газа на твердой поверхности. М. МИХТ им. М.В. Ломоносова. 2007. 87 с.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. Химия. 1988. 464 с.
14. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // *Journal of the American Chemical Society*. 1951. Vol. 73. pp. 373-380. 208.
15. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. // *Journal of the American Chemical Society*. 1938. Vol. 60. pp. 309-319.
16. Thommes M., Kaneko K.A., Neimark V., Olivier J.P. et al. // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87. pp. 1051-1069. DOI:10.1515/pac-2014-1117.
17. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова. М. 2006. 55 с.

References

1. Davankov V.A., Tsurupa M.P., *Palmarium Academic Publishing*, 2012, 76 p.
2. Tsuyrupa M.P., Davankov V.A., *Reactive and Functional Polymers*, 2002, Vol. 53, pp. 193-203.

3. Sychov C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A., Sochilina K.O., *Journal of Chromatography A*, 2004, Vol. 1030, pp. 17-24.
4. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O., *Journal of Chromatography A*, 2003, Vol. 987, pp. 67-75.
5. Kartsova L.A., Bessonova E.A., Ob'edkova E.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 1, pp. 5-14.
6. Rudenko A.O., Kartsova L.A., Davankov V.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 6, pp. 766-773.
7. Zabkova M., Otero M., Minceva M., Zabka M. et al., *Chemical Engineering and Processing*, 2006, Vol. 45, pp. 598-607. DOI: 10.1016/j.cep.2006.01.005
8. Wang Z., Chen K., Li J., Wang Q., Guo J., *Clean – Soil, Air, Water*, 2010, Vol. 38, No 11, pp. 1074-1079.
9. Jin X., Huang J., *Advances in polymer technology*, 2013, Vol. 32, pp. 221-230.
10. Samahi R.A., Zainol N., Yee P. L., Pawing C.M. et al., *Adsorption Science & Technology*, 2013, Vol. 31, No 7, pp. 599-610.
11. Selemenev V.F., Slavinskaya G.V., Khohlov V.Ju. i dr. *Praktikum po ionnomu obmenu*. Voronezh, Izd-vo Voronezh. un-ta, 2004, 160 p.
12. Tutorskiy I.A. *Vvedenie v kolloidnuyu khimiyu. Poverkhnostnye yavleniya i adsorbtsiya gaza a tverdog poverkhnosti*, M., MIKhT im. M.V. Lomonosova, 2007, 87 p.
13. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy*, M., Khimiya, 1988, 464 p.
14. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., *Journal of the American Chemical Society*, 1951, Vol. 73, pp. 373-380.
15. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., *Journal of the American Chemical Society*, 1938, Vol. 60, pp. 309-319.
16. Thommes M., Kaneko K., Neimark V., Olivier J.P. et al., *Pure and Apply Chemistry*, 2015, Vol. 87, pp. 1051-1069. DOI:10.1515/pac-2014-1117.
17. Vyacheslavov A.S., Pomerantseva E.A. *Izmerenie ploshahadi poverkhnosti i poristosti metodom kapillyarnoj kondensatsii azota*. Moskovskiy Gosudarstvenniy Universitet im. M.V. Lomonosova. metod. razrab, M., 2006, 55 p.

Шолохова Анастасия Юрьевна – аспирант кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, тел. (473)220-89-32 (рабоч.)

Патрушев Юрий Валерьевич – к.х.н, научный сотрудник, Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск, (383)-326-97-09 (рабоч.)

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, (4732) 20-89-32 (рабоч.)

Sholokhova Anastasiya Yu. – postgraduate student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: shonastya@yandex.ru

Patrushev Yuri V. - researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. 630090, Novosibirsk, e-mail: patrush@catalysis.ru

Eliseeva Tatiana V. - lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru