

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



Шолохова Анастасия Юрьевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ВАНИЛИНА  
ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
доцент Елисеева Т.В.

Воронеж – 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.....	11
1.1 Способы извлечения ароматических альдегидов из растворов.....	11
1.2 Равновесные и кинетические характеристики поглощения ванилина и других ароматических альдегидов полимерными сорбентами .....	24
1.3 Механизмы взаимодействий в системе анионообменный материал – раствор органического вещества.....	38
1.4 Заключение к Обзору литературы .....	54
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	56
2.1 Свойства гидроксibenзальдегидов и других соединений с фенольной группой, используемых в работе.....	56
2.2 Характеристики гранульных сорбентов, применяемых в исследованиях .	58
2.3 Спектральные методы, используемые в работе.....	59
2.3.1 Метод спектрофотометрии .....	60
2.3.2 ИК-спектроскопия как метод структурно-группового анализа образцов сорбентов .....	62
2.3.3 Метод масс-спектрометрии с ионизацией в электроспрее .....	63
2.4 Метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.....	63
2.6 Изучение равновесных характеристик сорбционного процесса в статических условиях .....	65
2.7 Изучение кинетических характеристик сорбционного процесса в статических условиях .....	66

2.8 Методика получения выходных кривых сорбции и десорбции соединений с фенольной группой .....	66
2.10 Математическая обработка результатов.....	67
<b>ГЛАВА 3. РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ .....</b>	<b>69</b>
3.1 Изотермы сорбции гидроксibenзальдегидов различными полимерными сорбентами.....	69
3.2 Влияние температуры на сорбцию ванилина полимерными сорбентами .	81
3.3 Особенности поглощения ряда соединений с фенольной группой высокоосновным макропористым анионообменником АВ-17-2П.....	84
3.4 Заключение к главе 3 .....	93
<b>ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ .....</b>	<b>94</b>
4.1 Влияние типа сорбента на кинетику сорбции ванилина.....	94
4.2 Оценка лимитирующей стадии процесса поглощения ванилина высокоосновным макропористым анионообменником АВ-17-2П.....	96
4.3 Особенности кинетических кривых сорбции ванилина и других соединений с фенольной группой анионообменником АВ-17-2П .....	102
4.4 Заключение к главе 4 .....	104
<b>ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ .....</b>	<b>105</b>
5.1 Применение различных сорбционных материалов для извлечения ванилина.....	105
5.2 Сорбция ванилина анионообменником АВ-17-2П в динамических условиях .....	106
5.3 Возможности регенерации и повторного использования АВ-17-2П .....	111

5.4	Динамика сорбции различных соединений с фенольной группой – структурных фрагментов ванилина .....	116
5.5	Концентрирование ванилина с использованием ионогенного и неионогенного сорбентов.....	117
5.6	Заключение к главе 5 .....	121
	ВЫВОДЫ.....	122
	СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУРЫ.....	124
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время существует ряд способов извлечения гидроксibenзальдегидов, в частности ванилина, из растворов, полученных в ходе синтеза [1-4]. Подавляющее большинство промышленных технологий основано на применении экстракционных методов с последующей кристаллизацией извлекаемого соединения. Эти методы подразумевают использование токсичных растворителей-экстрагентов и не представляются экологически целесообразными.

Альтернативой экстракции могут быть сорбционные технологии с применением ионообменных материалов, которые широко внедрены для извлечения ионизированных соединений органической и неорганической природы из природных и сточных вод, а также других жидких сред. Разработка процессов сорбции неионизированных соединений ионообменниками – нетривиальная задача, так как их необменное поглощение за счет слабых физических взаимодействий обычно не обеспечивает достаточно высокой емкости сорбирующих материалов. Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) находится в водном растворе в неионизированной форме, однако существуют специфические возможности его поглощения анионообменными материалами. Описан механизм извлечения ванилина из водных сред низкоосновными анионообменниками с первичными и вторичными аминогруппами, основанный на хемосорбционном поглощении за счет реакции этих групп с карбонильной группой гидроксibenзальдегида [5].

Наличие в структуре ванилина слабокислотной фенольной группы позволяет использовать возможность ее протолиза при контакте с гидроксильными противоионами высокоосновного анионообменника и реализовать сорбцию молекул гидроксibenзальдегида за счет их перехода в анионную форму в фазе сорбента наряду с необменным поглощением, обусловленным слабыми взаимодействиями физической природы. Представляется актуальным исследование механизма процесса сорбции

гидроксibenзальдегидов, изучение кинетических и равновесных характеристик данного процесса, сложный характер которого обусловлен наличием бензольного кольца и различных функциональных групп-заместителей в его структуре. Установление физико-химических закономерностей извлечения ванилина и других близких по структуре соединений с фенольной группой из водных сред с использованием высокоосновных анионообменников необходимо для развития теории и практики сорбции органических веществ, способных к ионизации в фазе сорбента. Особое направление исследований – выявление изменений в структуре сорбентов при их контакте с растворами ванилина и доказательство их обратимости.

Актуальность темы данной работы подтверждается поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №13-08-97565р\_центр\_а и №14-08-31731мол\_а).

**Степень разработанности темы.** Ионообменные смолы производятся в промышленных масштабах уже более 80 лет и широко используются в различных отраслях [6]. Несмотря на это процессы извлечения и разделения неионизированных органических соединений с применением анионообменных материалов являются наименее разработанной областью в научных исследованиях. Сложная структура таких веществ, наличие различных функциональных групп приводит к специфическим особенностям их взаимодействия с матрицей и ионогенными группами анионообменников. В литературе представлены немногочисленные данные о закономерностях сорбции гидроксibenзальдегидов активированным углем [7], низкоосновными анионообменниками [5,8] и неионогенными сорбентами [9-10], однако механизмы сорбции этих органических веществ высокоосновными анионообменниками практически не изучены. Не исследованы равновесные и кинетические характеристики процесса поглощения ванилина и близких по структуре соединений с фенольной группой, не выявлены особенности динамики сорбции таких веществ, не оценены количественные параметры регенерации сорбента.

**Цель работы** - установление физико-химических закономерностей сорбции ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) высокоосновными анионообменниками в статических и динамических условиях.

Для достижения данной цели поставлены следующие **задачи**:

1. Определение сорбционной способности высокоосновных анионообменников по отношению к ванилину в статических и динамических условиях; выбор оптимального сорбента для извлечения ванилина.

2. Исследование равновесных характеристик процесса поглощения ванилина высокоосновными анионообменниками.

3. Изучение изменения структуры макропористых анионообменников после сорбции гидроксibenзальдегида. Анализ влияния фенольной и других функциональных групп ванилина на его извлечение из растворов высокоосновными анионообменниками.

4. Выявление кинетических особенностей процесса поглощения ванилина в статических условиях, оценка лимитирующей стадии сорбционного процесса.

5. Установление возможности восстановления структуры и свойств сорбентов при их многократном применении с подбором условий десорбции.

#### **Научная новизна.**

- Установлены физико-химические закономерности процесса сорбции в системе раствор гидроксibenзальдегида – высокоосновный анионообменник при разных концентрациях исходного раствора, при изменении температуры. На основе полученных изотерм сорбции ряда органических соединений с фенольной группой выявлена их разная способность к поглощению, обусловленная специфическим влиянием заместителей в бензольном кольце при взаимодействии сорбата с сорбентом. Показана роль фенольной группы при сорбции гидроксibenзальдегидов высокоосновными анионообменниками.

- Установлено, что изотермы сорбции ванилина описываются уравнением типа БЭТ для сорбента в исходной ОН-форме, уравнением Фрейндлиха для сорбента в СI-форме. Выявлено влияние температуры, рост которой снижает поглощение гидроксibenзальдегида.

- На основе кинетических кривых сорбции ванилина в статических условиях установлено, что лимитирующей стадией сорбционного процесса в области разбавленных растворов является стадия внешней диффузии.

- Обоснован механизм поглощения ванилина высокоосновными анионообменниками в гидроксильной форме, сочетающий сорбцию молекулярной формы в ходе ее протолитической реакции с противоионами  $\text{OH}^-$  с образованием ванилатной формы сорбента, анионный обмен за счет перехода молекулярной формы ванилина в анионную в щелочной среде внутреннего раствора сорбента, а также необменную сорбцию, обусловленную преимущественно стекинг-взаимодействиями.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость данного исследования для физической химии сорбционных процессов состоит в описании равновесия и кинетики сорбции гидроксibenзальдегидов высокоосновными анионообменниками, а также в доказательстве сложного механизма поглощения ванилина, обусловленного вкладом: протолитической реакции молекул сорбата с гидроксильными противоионами сорбента; обмена ванилат-ионов, образующихся в щелочной среде внутреннего раствора анионообменника; слабыми межмолекулярными взаимодействиями с участием молекул гидроксibenзальдегида, а также ароматической матрицы сорбента.

Установлена целесообразность и показана возможность применения высокоосновных макропористых анионообменников с высоким влагосодержанием для извлечения гидроксibenзальдегидов из жидких сред. Осуществлен подбор эффективных регенерационных растворов для сорбента после поглощения ванилина и показана возможность многократного применения анионообменника при извлечении ванилина с полной регенерацией сорбента. Полученные данные необходимы для разработки способов извлечения ванилина из технологических растворов при его химическом или микробиологическом синтезе, а также могут быть использованы при очистке сточных вод от остатков гидроксibenзальдегидов.



**Методы исследования.** В работе применяли равновесные и кинетические методы исследования сорбционных процессов. При анализе фазы раствора использованы методы потенциометрии, спектрофотометрии, метод масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем (ESI-MS). Для установления изменений в структуре сорбентов при поглощении фенольных соединений применяли метод ИК-спектроскопии. Структуру и распределение пор по размерам для неионогенного сорбента оценивали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Выбор макропористого высокоосновного анионообменника с высоким влагосодержанием для извлечения 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида обусловлен большей емкостью сорбента данного типа, а также меньшим временем достижения равновесия в сорбционном процессе по сравнению с гелевым анионообменником и неионогенным полимером.

2. Основным механизмом сорбции ванилина высокоосновным анионообменником является поглощение за счет превращения его молекулярной формы в анионную при контакте с гидроксильными противоионами. Дополнительные вклады в сорбцию обусловлены анионным обменом ванилат-иона, образующегося в результате протолиза фенольной группы в щелочной среде внутреннего раствора анионообменника, а также слабыми физическими взаимодействиями между молекулами ванилина и ароматическими фрагментами матрицы.

3. Структурные изменения макропористого высокоосновного анионообменника при сорбции ванилина являются обратимыми, что подтверждено методом ИК- спектроскопии и проведением последовательных циклов сорбции без снижения емкости сорбента.

**Личный вклад автора.** Представленные в диссертации экспериментальные данные получены автором лично и при его участии. Постановка задач, обработка данных, их анализ и интерпретация осуществлялись совместно с научным руководителем.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Степень достоверности приведенных в диссертации результатов подтверждается сравнением с экспериментальными данными, полученными разными методами, использованием статистической обработки, применением современных методов анализа и сопоставлением с данными литературы. Результаты исследований представлены на Всероссийских и Международных конференциях: конференции с международным участием «Теория и практика хроматографии» (г. Самара – 2015), X Всероссийской научной конференции с международным участием Аналитика Сибири и Дальнего Востока (г. Барнаул – 2016 г.), 5-ой Международной школе–конференции по химической технологии : сателлитной конференция 20-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Волгоград – 2016), 3-ей Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Туапсе – 2016), IV–VI симпозиумах с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (г. Сочи – 2015-2017), XV Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов – ИОНИТЫ 2017» (г. Воронеж, 2017).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей из перечня, рекомендуемого ВАК, и 10 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы (161 источник). Она изложена на 143 страницах, включает 25 таблиц и 46 рисунков.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

## 1.1 Способы извлечения ароматических альдегидов из растворов

Ароматические альдегиды востребованы в качестве сырья в химической и фармацевтической индустрии, они являются ценными продуктами для пищевой и парфюмерной отраслей [11-13]. Так, например, ванилин и сиреневый альдегид важны не только как ароматизаторы в пищевой промышленности, но и как прекурсоры для синтеза других соединений за счет наличия в их структуре реакционноспособных групп [14-16]. Ванилин является необходимым компонентом для производства папаверина, фтивазида и L-ДОФА, а сиреневый альдегид применяется при синтезе триметоксибензальдегида, бактрима, бисептола и других препаратов [17-18]. Пара-гидроксибензальдегид используют в производстве полимеров [11].

При синтезе (химическом или микробиологическом) ароматического альдегида как целевого компонента необходимо осуществить его выделение или очистку от побочных соединений, содержание которых в рабочем растворе может превышать содержание конечного продукта. Так, при получении ванилина и пара-гидроксибензальдегида окислением лигнина помимо данных продуктов образуется значительное количество неорганических соединений, включая сульфат, карбонат натрия, оксалат кальция и оксиды меди, а также фенольные соединения и органические кислоты [16]. В связи с этим, необходимо выделение ароматических альдегидов из технологического раствора и их дальнейшее разделение.

Одним из возможных способов выделения ароматических альдегидов из жидких сред и очистки их от побочных продуктов является экстракция [2, 11, 19-37], преследующая одновременно цели как концентрирования, так и разделения. Экстракция – это физико-химический процесс распределения

вещества между двумя фазами (чаще всего, между водой и органическим растворителем), основанный на законе распределения Нернста. При постоянных значения температуры и давления отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества в двух фазах является постоянной величиной ( $K_D^0$  – константа распределения). Так как коэффициенты активности извлекаемых компонентов в органической фазе часто неизвестны, на практике обычно пользуются коэффициентом распределения  $D$ , который представляет собой отношение аналитических концентраций данного компонента в органической и водной фазах [38-39].

При окислении растительного сырья (отходов целлюлозно-бумажной промышленности), которое является основным способом производства ванилина, образуется смесь ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) и сиреневого альдегида (4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегида). Наличие близких по структуре компонентов аналогов затрудняет процесс выделения индивидуальных соединений из реакционной смеси.

Ранее основными экстрагентами для выделения гидроксибензальдегидов из кислых растворов являлись бензол или толуол в смеси с низшими алифатическими спиртами. Однако использование данных растворителей имеет такие недостатки как их токсичность, низкий коэффициент распределения, а также растворимость экстрагентов в воде. В работах Тарабанько В.Е. с соавт. предлагается использовать в качестве экстрагента концентрированный раствор гидросульфита натрия [21, 24] и алифатические спирты [22]. Для первичной очистки гидроксибензальдегида в работе [21] использовали его реэкстракцию из органической фазы в раствор гидросульфита натрия. Водный раствор гидросульфита натрия добавляли к раствору ванилина в октанолу и при этом доля ванилина, выпадающего в осадок достигала 80-90 %. Отмечается, что при увеличении концентрации  $\text{NaHSO}_3$  в интервале от 0.5 до 1.0 М коэффициент распределения ванилина повышается в два раза, а при использовании насыщенных растворов гидросульфита натрия (6.1М) коэффициент распределения увеличивается в 10 раз, однако, при снижении концентрации

гидросульфита натрия до 5.1М коэффициент распределения уменьшается, что связано ослаблением высаливающего эффекта и увеличением растворимости ванилин-гидросульфитного производного.

Целью работы [22] являлось изучение возможности экстракции ванилинов с использованием алифатических спиртов  $C_6-C_8$ , так как ранее было показано [40], что использование бутанола для экстракции неэффективно (коэффициент распределения ванилата натрия в системе бутанол-вода составляет 0.7-0.8). Алифатические спирты  $C_6-C_8$  могут использоваться для извлечения ванилина из слабощелочных сред, то есть из промышленных реакционных растворов окисления лигнина, без подкисления. По сравнению с бутанолом данные спирты практически нерастворимы в воде, что позволяет эффективно экстрагировать ванилин из спиртовых растворов в водные.

В связи с тем, что ванилины имеют полярные заместители (наличие гидрокси-, этокси-, метоксигрупп), предполагается высокая экстрагирующая способность полярных растворителей по отношению к ним [25, 26]. Эффективность извлечения ванилинов в системе гидрофобный растворитель – насыщенный солевой раствор определяется способностью экстрагентов образовывать комплексы (сольваты, или гидросольваты) с извлекаемым соединением. В работе [25] изучена экстрагирующая способность ацетона, этилацетата, 1,4-диоксана по отношению к ароматическим альдегидам. Коэффициенты экстракции ванилинов из водных растворов выше при использовании этилацетата по сравнению с диоксаном, что авторы связывают с образованием водородной связи между ОН-группой ванилина и атомом кислорода эфира. Степень извлечения для ванилина при использовании в качестве экстрагента 1,4-диоксана не превышает 79.4%, этилацетата – 86.1%; для этилванилина – 88.6 и 91.3%, соответственно, степень извлечения орто-ванилина составляет 94% при использовании ацетона.

Для того чтобы избежать применения неэкологичных органических растворителей в качестве экстрагентов предложены варианты экстракции, основанные на использовании двухфазных систем [35, 41-43]. Такие

двухфазные системы обычно состоят из двух богатых водой фаз, например, комбинации полимер/полимер, полимер/ионная жидкость, ионная жидкость/ионная жидкость. В работе [35] для экстракции ванилина использованы ионные жидкости (ИЖ) на основе имидазолиевого катиона с различными анионами. Ионные жидкости широко используются для извлечения органических веществ не только в экстракции, но и в хроматографии [44-46].

Экстракцию ванилина исследовали путем изучения коэффициента распределения в системах с ИЖ различного химического состава. Оказалось, что для всех изученных систем ванилин предпочтительно мигрирует в фазу, богатую ИЖ ( $D_{van} > 1$ ). Было установлено, что коэффициент распределения зависит от длины алкильной цепи, входящей в структуру ИЖ, и максимум извлечения ванилина достигается тогда, когда число атомов углерода в цепи равно шести.

Вариантом двухфазных систем может служить система ацетонитрила с различными углеводами в воде [43, 47]. Во всех экстракционных смесях ванилин мигрирует в фазу богатую ацетонитрилом, степень извлечения зависит от гидратации каждого углевода и составляет от 75 до 91% за один цикл экстракции.

Способом, позволяющим извлечь дорогостоящие компоненты из биотоплива и отвечающим понятию «зеленая» химия, является жидкостная экстракция с вводом газов (чаще всего  $CO_2$ ) под давлением [48]. Изучена экстракция ванилина, сиреневого альдегида и других низкомолекулярных соединений с использованием данного метода. При добавлении к лигнину, растворенному в метаноле, углекислый газ действует как осадитель, его эффект проявляется в уменьшении растворимости лигнина в метаноле, что вызывает его осаждение. Предложенным способом удалось извлечь 99.95% лигнина из жидкой фазы, расширенной углекислым газом при давлении 38 бар.

Используя давление углекислого газа близкое к критическому, T. Adrian с соавторами [49] разработал метод извлечения чувствительных к повышению

температуры высокоценных органических соединений (ванилина и кофеина) с использованием системы двух жидкостей, например, воды и гидрофильных органических растворителей, таких как спирт или карбоновая кислота. Особенностью процесса является применение углекислого газа в состоянии, близком к критическому, в водной фазе. При этом бинарная смесь воды и водорастворимого органического растворителя может быть сжата для осуществления их расслоения на две отдельные жидкие фазы. Ванилин предпочтительно переходит в органическую фазу ( $D > 1$ ). С ростом давления углекислого газа зависимость коэффициента распределения ванилина проходит через максимум; температура оказывает слабое влияние на величину  $D$  ( $D_{\max} \approx 2.5$  при 313 К,  $D_{\max} \approx 2.35$  при 333 К). Преимуществом метода представляется осуществление процесса экстракции гидроксибензальдегида без использования неводных растворителей, в которых биологически активные вещества могут терять биохимическую активность.

Особым видом экстракции является сверхкритическая флюидная экстракция (SFE, СФЭ). В этом случае экстрагент находится при температуре и давлении выше критических. Следует отметить, что в зависимости от фазового состояния (давления и температуры) сверхкритический экстрагент проявляет различные свойства по извлечению из матрицы экстрагируемых веществ, что дает возможность регулировать его селективность. СФЭ с использованием сверхкритического диоксида углерода обладает одним неоспоримым преимуществом среди других типов экстракции. После проведения процесса экстракции в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , содержащем целевые вещества, снижают давление, и флюид переходит в газовую фазу, а экстрагируемые соединения остаются в чистом виде без каких-либо следов растворителя. Именно такой тип экстракции был реализован для извлечения ароматизаторов и ароматических соединений из растительного сырья [34, 50].

Сверхкритическая флюидная экстракция является довольно дорогой технологией из-за того, что для образования флюида необходимо создать высокие давление и температуру в замкнутом объеме. Именно это

обстоятельство мешает промышленному применению данной технологии при выделении ароматических альдегидов. Такой способ выделения бензальдегидов был бы приемлем при высокой себестоимости целевого продукта, как это наблюдается в случае получения фармацевтических препаратов [34]. Однако при крупнотоннажном производстве и относительно невысокой цене синтетического ванилина трудно предположить возможность широкого использования СФЭ при его очистке.

Новой тенденцией для выборочного извлечения целевых веществ является применение молекулярно-импринтированных полимеров (MIP). Преимуществом MIP является стабильность, возможность распознавания веществ, легкая подготовка и адаптируемость к широкому диапазону объектов. Так, в работах [30, 32, 51] описана селективная экстракция ванилина и метилванилина с использованием полимеров, приготовленных на основе MIP технологии. Данные материалы позволили извлечь 98% целевого компонента за 180 минут при максимальной емкости 5.64 мг/г. Разработанные гибридные MIP-оболочки позволяют осуществить быстрое и эффективное селективное извлечение ванилина и готовы к применению в пищевой промышленности для предварительного концентрирования вещества и его последующего обнаружения [30].

После экстракции ароматических альдегидов из рабочего раствора возникает вопрос их очистки и выделения. В качестве конечной стадии очистки и/или выделения наиболее часто используют кристаллизацию [1]. Процессы очистки ванилина, использующие кристаллизацию, позволяют достичь чистоты ванилина от 96 до 99.6%. Чаще всего для очистки ванилина и других ароматических альдегидов в качестве растворителей используют воду, метанол и ацетон [1, 52-53].

Однако выделение альдегидов кристаллизацией требует проведения нескольких последовательных циклов. Хорошие результаты получаются путем одностадийного осаждения с этанолом, но для повышения выхода целевого продукта обычно требуется еще экстракция эфиром или добавление



аммиака [1]. Основываясь на этих принципах, Тарабанько В.Е. [23] после жидкостной экстракции использовал аммиачный раствор для осаждения сиреневого альдегида, отфильтрованные кристаллы альдегида смешивали с водой, промывали и сушили, получая выход 98.5-99.0%.

Преимущества мембранных процессов в промышленных масштабах позволяют им конкурировать с такими способами извлечения, как выпаривание или экстракция [54-55]. В настоящее время мембранные процессы, осуществляемые под действием градиента давления (баромембранные процессы) или под действием градиента химического потенциала (первапорация с использованием непористых мембран) применяют для очистки природных и сточных вод, концентрирования растворов, разделения органических соединений [56-59]. Преимуществом таких процессов разделения является их хорошая способность к фракционированию без использования растворителя, как в случае жидкостной экстракции, и низкие энергозатраты по сравнению с другими методами разделения [1]. Размер частиц, а также химические свойства растворенного вещества определяют тип мембраны для конкретного процесса. В частности, в ультрафильтрации используют мембраны с размером пор от 0.01 до 0.1 мкм, в нанофильтрации – с размером пор от 0.001 до 0.002 мкм. [56]. В процессе разделения и очистки окисленного лигнина (источника ароматических альдегидов) была исследована ультрафильтрация [60-61], нанофильтрация [4, 62], первапорация [3, 63-65] и мембранные контакторы [66].

Возможность применения ультрафильтрации для выделения ванилина из смеси продуктов окисления лигнина была изучена в работе [60]. Влияние концентрации лигнина и рН смеси исследовали в периодическом режиме с использованием керамических трубчатых мембран с различными значениями порога отсека. Для всех тестируемых мембран лигнин более чем на 85% оставался в ретентате, а ванилин переносился в пермеат. Установлено, что мембрана со значением порога отсека 1 кДа наилучшим образом извлекала ванилин из смеси. Однако увеличение значения порога отсека (5 и 15 кДа)

приводило к снижению селективности, что уменьшает эффективность целевого разделения. В щелочных растворах эффективность увеличивается и не наблюдается необратимого отравления мембраны.

Использование нанофильтрации открывает новые возможности для фракционной очистки полидисперсных систем. В работе [4] показана принципиальная возможность очистки ванилина и метилванилина от высокомолекулярных соединений, полученных в результате окисления лигнина с использованием мембран различной химической природы. Отмечено, что наилучшие результаты наблюдались для тонкопленочной композитной мембраны на основе кремния, покрытого полиимидом. Однако полное разделение мономеров из многокомпонентных систем не осуществляется в одну стадию, поэтому процесс нанофильтрации может быть применен для первоначальной очистки смеси от высокомолекулярных соединений.

Еще одним способом извлечения гидроксibenзальдегидов является процесс первапорации, в котором плотная непористая мембрана действует как селективный барьер между жидкой и газовой фазой, через которую непрерывно переносится целевой компонент в виде пара и удаляется с помощью потока газа-носителя [3, 63-64]. Данный процесс для очистки ванилина был реализован с мембранами на основе эластомерного полиэфирно-полиамидного блок-сополимера [63]. Пervaпoрация как способ извлечения ванилина из водного раствора основана на том, что такие мембраны обладают чрезвычайно высокой проницаемостью к ароматическим соединениям. Авторами представлены результаты исследования процесса извлечения ванилина из бинарных водных растворов и из ферментационного бульона. Изучена зависимость исходной концентрации раствора и его температуры, а также толщины мембран на потоки ванилина и воды через мембраны. Показано, что высокотемпературная первапoрация может служить альтернативой многократной перекристаллизации из водного раствора при очистке ванилина, полученного биоконверсией из подходящих прекурсоров, в частности, эвгенола и изоэвгенола. С помощью данного способа удается получить ванилин чистотой более 99%. Выделение

ванилина *in situ* на основе способа первапорации описано в работе [3]. В процессе отделения ванилина от сопутствующих продуктов ферментативного синтеза (ванилиновая и феруловая кислоты) эти кислоты, в отличие от ванилина, при  $pH=7.2$  ионизированы, что используется для разделения.

В настоящее время появляются новые способы использования мембранных систем, таких как мембранные контакторы (МК), основанные на массопереносе компонентов между двумя фазами, разделенными мембраной. В МК обычно используются неселективные микропористые мембраны. Они могут быть как листовые, так и полволоконные (или капиллярные). Полволоконные мембраны обычно изготавливаются из гидрофобных материалов, таких как полипропилен, полиэтилен, политетрафторэтилен и некоторых других. Мембрана в контакторе действует как пассивный барьер и как средство приведения в контакт двух фаз, таких как, газ и жидкость или две жидкие фазы – водная и органическая [1, 66-68].

В работе [66] МК с полыми волокнами использовали для разделения ванилина и феруловой кислоты, полученных ферментационным синтезом. Использование МК для извлечения продукта *in-situ*, по утверждению авторов, может повысить выход продукта и предотвратить его превращения в побочные продукты. Однако пограничный слой водной фазы представляет собой основное сопротивление массопереносу при экстракции, тогда как при десорбции процесс осложняет диффузия через поры мембраны, заполненные растворителем.

Наряду с экстракционными и мембранными способами извлечения целевых компонентов из технологических растворов различного происхождения существует важный класс технологий разделения, основанных на использовании сорбентов. Применяемые сорбенты имеют различную химическую природу. Рассмотрим спектр сорбентов, описанных в литературе для извлечения ароматических альдегидов из растворов различного состава.

Для селективной адсорбции ванилина используют неионогенные материалы (активированные угли или синтетические сшитые полимерные

адсорбенты гидрофобной природы). Активированные углеродные сорбенты представляют собой структуры, состоящие из гидрофобных слоев с неупорядоченной поверхностью, содержащих гидрофильные функциональные группы. Такие сорбенты обладают чрезвычайно высокой адсорбционной способностью, главным образом, из-за их высокой площади поверхности и структуры пор, обеспечивающих свободный доступ к поверхности. Эта поверхность неоднородна и может содержать разнообразные комбинации поверхностных зарядов и функциональных групп, что делает их активным универсальным адсорбентом [69]. Данный тип сорбентов широко используется для очистки сточных вод от фенольных соединений. Однако эти адсорбенты, в силу своей высокой сорбционной активности, не являются селективными для извлечения каких-либо определенных классов химических соединений, в том числе и ароматических альдегидов [7, 70].

Что касается органических сорбентов, то их сорбционные свойства определяются химической структурой полимера и могут быть предусмотрены заранее, а их поровая структура может быть задана либо на стадии синтеза сорбента, либо получается путем дополнительных химических процедур с готовым материалом. В любом случае органический сорбент может быть приготовлен таким образом, чтобы обеспечить его наилучшие качества при решении задачи выделения конкретного вещества. Именно по этой причине синтетические полимерные сорбенты являются широко востребованными в пищевой и фармацевтической промышленности для извлечения органических соединений из технологических растворов [71].

Так, для извлечения ароматических альдегидов из ферментационных растворов были использованы синтетические полимерные адсорбенты различных химических классов [72-73]. Как показано в работе [74], неионогенные сорбенты могут успешно использоваться для разделения ароматических альдегидов.

Для извлечения ванилина авторами [75] был синтезирован модифицированный анизолом сверхсшитый полистирол (HJ-J08), который

проявляет повышенную способность к адсорбции ванилина за счет связывания кислорода гидроксильной группы бензальдегида с анизолом. Установлено, что при использовании синтезированного сорбента НJ-J08 в динамических условиях объем очищенного раствора составляет 75 ОЗ (ОЗ – объем загрузки сорбента) (ОЗ=10мл, V= 6 ОЗ/час). Это показывает, что эффективность данного сорбента выше по сравнению с сорбентом Н 103, так же представляющим собой сверхсшитый полистирол без химической модификации, изученный в работе [71]. Максимальная емкость по ванилину для сорбента Н 103 составила 416 мг/г смолы.

В этой же работе показано, что адсорбция на другом синтезированном авторами сорбенте Н 103 обратима и 96% ванилина удаляется этанолом, причем элюированный раствор имеет концентрацию ванилина в 25 раз больше, чем исходный. Смола может быть использована несколько раз без изменения сорбционной емкости при регенерации спиртом. Однако, противоположные результаты при использовании данной смолы были получены в работах [10, 76]. Показано, что максимальная емкость по ванилину на смоле Н 103 оказалась в 6 раз ниже, чем в работе [71], где авторы использовали ту же смолу. В статье [10] указывается на практическое отсутствие влияния температуры на сорбционные возможности смолы Н 103, но в работе [71] с увеличением температуры наблюдали увеличение адсорбционной емкости по ванилину для данной смолы.

Что касается влияния температуры на сорбцию ароматических альдегидов неионогенными сорбентами, в работе [9] при исследовании сорбции ванилина из водных растворов полимерным неионогенным сорбентом с дивинилбензол-стирольной основой Sephabeads SP206 показано, что процесс сорбции ванилина является экзотермическим. Аналогичная закономерность описана в работе [13] при исследовании сорбции ванилина и сиреневого альдегида полимерным сорбентом на основе дивинилбензол-стирольного полимера Sepabeads SP700.

На стадии извлечения ванилина возникает проблема нейтрализации щелочного раствора. Данная проблема решается пропусканием ванилата натрия через слой катионита в Н-форме [77]. При использовании макропористой сильнокислотной смолы Dowex® 50W-X2 степень извлечения ванилина составила 73.2-95.4%, в то время как для Dowex® 50W-X8 порядка 95%. С использованием указанных катионообменников удается сконцентрировать ароматический альдегид (от 4.3% до 21.3%). Данные смолы являются полимерами на основе стирола и дивинилбензола, но отличаются степенью сшивки, что, по-видимому, приводит к различию в их пористой структуре и, возможно, это и является причиной разницы в их сорбционных свойствах по отношению к ванилину.

С использованием катионообменников возможно извлекать ванилин из технологических растворов с одновременной нейтрализацией щелочной среды, поддерживаемой при окислении лигнина [78]. При пропускании раствора ванилата через колонку, заполненную ионообменником в Н-форме (например, Amberlite IR120H), ванилат превращается в ванилин за счет реакции нейтрализации в присутствии буферного раствора (ванилат / ванилин). В этой же работе изучено влияние рН на процесс ионного обмена, от которого зависит объем очищенного раствора (объем очищенного раствора меньше, когда рН выше). Значение рН в процессе ионного обмена изменяется в зависимости от соотношения ванилин/ванилат.

Поскольку при увеличении рН среды молекула ванилина может превращаться в анион, его извлечение из растворов возможно не только с помощью катионообменных смол, но и с использованием анионообменников. В работах [79-80] была впервые показана высокая селективность анионообменных материалов к ароматическим альдегидам (на примере ванилина). Исследованы особенности сорбции ванилина отечественными анионообменниками различной основности: высокоосновными анионообменниками типа АВ-17 с различным содержанием дивинилбензола, АВ-22 с диметилэтаноламиновыми группами, низкоосновными

анионообменниками АН-25 и АН-251 (на основе 2,5-метилвинилпиридина), АН-401 (на основе 4-винилпиридина), АН-45 (на основе 2-( $\beta$ -этилдиметиламин)-5-винилпиридина) и АНО-25 (на основе 2,5-метилвинилпиридина с пиридиноксидными группами), МВП-3 (на основе 2,5-метилвинилпиридина). При сравнении сорбционных характеристик низкоосновных анионообменников установлено, что наибольшей ёмкостью по ванилину обладают сорбенты на основе винилпиридинов, находящиеся в форме свободного основания. Однако в данных работах указывается на трудности, связанные с регенерацией сорбента. Отмечается, что поглощение замещенного бензальдегида анионообменником МВП-3 происходит за счет образования водородных связей между ОН-группой сорбата (фенольным гидроксилем) и азотом сорбента.

В настоящее время проводятся исследования сорбции ароматических альдегидов на современных промышленных анионообменных материалах. В работах, выполненных на кафедре аналитической химии ВГУ, установлена возможность применения низкоосновного анионообменника Purolite A830 с функциональными первичными, вторичными и третичными аминогруппами для извлечения ванилина, этилванилина из водных растворов [5, 8, 81]. Авторы отмечают, что взаимодействие замещенного бензальдегида с исследованными анионообменниками обусловлено двумя механизмами (физической адсорбцией и хемосорбцией).

Так как в производственных растворах помимо целевых компонентов находится большое количество побочных продуктов, выделение целевого компонента в одну стадию, как правило, невозможно. При выделении целевого компонента из реакционной смеси существует набор методов, которые в той или иной мере могут быть использованы при решении данной задачи, но часто имеют определенные недостатки. Например, попытка выделения ванилина и сиреневого альдегида испарением рабочего раствора приведет к тому, что содержащиеся в растворе нелетучие вещества будут сконцентрированы в той же мере, что и целевые компоненты. Экстракция требует большого количества

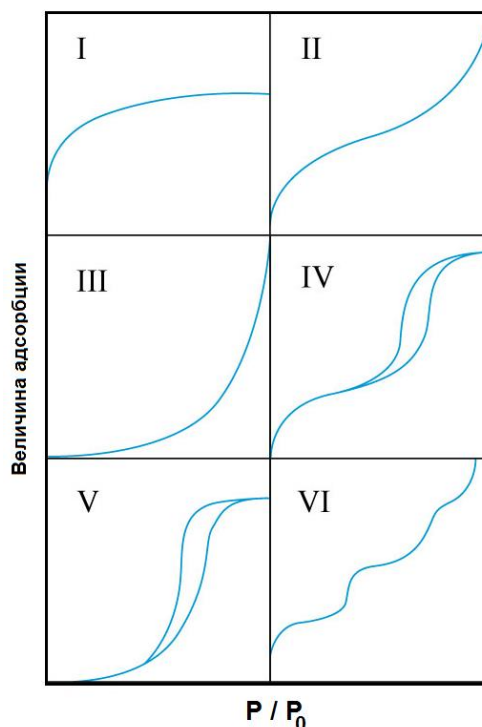
органических растворителей, что ставит задачу регенерации значительных объемов экстрагента. Мембранное разделение может быть успешно использовано в качестве первого этапа отделения низкомолекулярных соединений от высокомолекулярных, однако этот метод предполагает прохождение низких объемных потоков через мембрану и необходимость постоянной очистки (промывки) последней. Адсорбция представляет собой оптимальную последующую стадию после мембранного разделения. Применение подходящей комбинации последовательных процессов разделения, основанных на различных принципах, является ключевым фактором для успешного выделения из сложных технологических смесей как ароматических альдегидов, так и соединений других химических классов.

## **1.2 Равновесные и кинетические характеристики поглощения ванилина и других ароматических альдегидов полимерными сорбентами**

Сорбция – один из эффективных методов извлечения ароматических соединений, в том числе альдегидов, из растворов. С целью разработки соответствующих методик разделения и концентрирования необходимо предварительное изучение равновесных и кинетических характеристик сорбционных процессов. Основным способом исследования закономерностей сорбции веществ в равновесных условиях является получение и интерпретация изотерм сорбции. Под изотермой сорбции понимают зависимость количества сорбированного вещества от парциального давления этого вещества в газовой фазе (или от концентрации раствора) при постоянной температуре [82]. Давление при получении изотермы обычно задается в нормированном виде как  $P/P_0$ , где  $P_0$  в случае адсорбции из газовой фазы является давлением насыщенных паров сорбата при данной температуре.

Существует классификация IUPAC [83], описывающая шесть различных типов изотерм (рисунок 1.1).





**Рисунок 1.1** – Основные типы изотерм адсорбции газов и паров по классификации IUPAC [83]

В области малых давлений все изотермы имеют участок, который описывается уравнением Генри. Этот наклон определяется только взаимодействием адсорбат-адсорбент.

Изотермы типа I характерны для адсорбции на сорбентах, содержащих преимущественно микропоры и незначительное количество мезопор, а также для хемосорбции и могут быть описаны уравнением Ленгмюра. Изотермы типа II наблюдаются для адсорбентов либо непористых, либо макропористых, которые характеризуются сильным взаимодействием между адсорбатом и адсорбентом. Свидетельством сильного взаимодействия является выпуклый участок в начале изотермы. Ослабление этого взаимодействия приводит к появлению изотермы типа III. Изотермы типов IV и V имеют по сравнению с I – III петли гистерезиса, что свидетельствует о наличии мезопор с характерной размерностью 2-100 нм. Эти мезопоры при получении изотерм заполняются адсорбатом по механизму капиллярной конденсации. Изотермы типа VI описывают адсорбцию инертных газов при 77 К на однородной поверхности графитированных саж или монокристаллов [84].

Для количественного описания изотерм сорбции существует ряд теоретических моделей, основанных на различных приближениях. Так, простейшее уравнение изотермы адсорбции, называемое изотермой или законом Генри, применимо при минимальных заполнениях поверхности и малых давлениях (в случае равновесий газ-твердое тело). Данное уравнение может быть использовано и для описания равновесий и в жидкости:

$$Q = aC \quad (1.1)$$

где  $Q$  – количество сорбированного вещества, моль/г;  $C$  – концентрация сорбата в жидкой фазе, моль/дм<sup>3</sup>;  $a$  – характерная для вещества постоянная.

Когда коэффициент распределения начинает зависеть от концентрации сорбата, то в этом случае используется модель Ленгмюра [85]:

$$Q = Q_{\max} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC} \quad (1.2)$$

где  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q$  – емкость сорбента, соответствующая равновесной концентрации сорбата, моль/г;  $Q_{\max}$  – емкость сорбента на первом перегибе изотермы сорбции, моль/г;  $K$  – константа сорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра и его варианты описывают мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности при условии, что эта адсорбция не осложнена взаимодействиями адсорбированных компонентов между собой. При наличии такого типа взаимодействий используют приближение Фаулера – Гугенгейма или модели, предложенные А. В. Киселевым [86-87].

Уравнение Ленгмюра или его модификации возможно применять, если поверхность сорбента однородна, адсорбционный слой является мономолекулярным. Однако, часто необходимо учитывать возможность распределения сорбционных центров на поверхности сорбента по энергиям. Учитывая линейное распределение сорбционных центров по энергиям М. И. Темкин, получил следующее уравнение [88]:

$$F = \frac{1}{\alpha} \ln KC_{равн} \quad (1.3)$$

где  $C_{равн}$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $F=Q/Q_{max}$  – степень завершенности процесса;  $K$  – константа сорбционного равновесия;  $\alpha$  – константа сорбции.

В случае экспоненциального распределения неоднородностей поверхности применяют уравнение изотермы Фрейндлиха [89]:

$$Q = \beta C_{равн}^{1/n} \quad (1.4)$$

где  $C_{равн}$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q$  – емкость сорбента, соответствующая равновесной концентрации сорбата, моль/г;  $\beta$  и  $n$  – константы сорбции.

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью поверхностную энергию сорбента, и поверхностные силы распространяются на второй, третий и последующие адсорбционные слои. В случае, когда адсорбционный слой не компенсирует полностью поверхностную энергию сорбента, имеет место полимолекулярная сорбция, для описания которой используют теорию БЭТ (теорию Брунауэра, Эммета и Теллера) [90]:

$$Q = \frac{Q_{max} Kp / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (K - 1)p / p_s]} \quad (1.5)$$

где  $Q$  – емкость сорбента, соответствующая равновесной концентрации сорбата, моль/г;  $Q_{max}$  – емкость сорбента на первом перегибе изотермы сорбции, моль/г;  $K$  – константа сорбционного равновесия;  $p$  – давление пара при данной температуре, Па;  $p_s$  – давление насыщенного пара при данной температуре, Па.

Следует отметить, что модели, используемые для описания процессов сорбции, изначально были разработаны для газовой фазы. Адсорбция из жидкой фазы гораздо сложнее и требует рассмотрения большего количества параметров, которые в ряде случаев учесть затруднительно. В жидкости с

адсорбентом контактируют по крайней мере два компонента: растворитель и растворенное вещество, которые конкурируют за активные сорбционные места на поверхности. Ввиду того что жидкости обладают ничтожно малыми значениями сжимаемости, адсорбция одного компонента сопровождается вытеснением другого из пор адсорбента. В результате возможна как адсорбция, так и десорбция молекул, адсорбция с комплексообразованием, когда поверхностные группы выступают в качестве лигандов. При адсорбции из растворов возможно изменение ориентации сорбированных молекул, изменение заряда поверхности при адсорбции ионов, а также явления, связанные с расслаиванием жидкости в порах адсорбента [84]. Вряд ли возможен точный учет всех перечисленных эффектов, поэтому для характеристики сорбции в жидкости используют полуэмпирические приближения. Так, для описания сорбционного равновесия в жидкой фазе может быть использовано модифицированное уравнение БЭТ, описанное в [91]:

$$Q = Q_{\max} \frac{K_s C_{\text{равн}}}{(1 - K_L C_{\text{равн}})(1 - K_L C_{\text{равн}} + K_s C_{\text{равн}})} \quad (1.6)$$

где  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $K_s$  – константа сорбционного равновесия первого адсорбционного слоя, дм<sup>3</sup>/ммоль;  $K_L$  – константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя, дм<sup>3</sup>/ммоль.

Выбор наиболее эффективных ионообменных материалов для извлечения веществ из водных растворов возможен лишь при детальном учете как равновесных, так и кинетических особенностей сорбции.

Процесс сорбции на ионообменниках проходит несколько стадий массопереноса, массопередачи и химическую стадию [92]. Так как сложно рассмотреть все стадии одновременно используют кинетический принцип лимитирующей стадии, заключающийся в предположении, что скорость сорбционного процесса определяется скоростью наиболее медленной из них [93].

Если процесс контролируется стадией внешней диффузии, то справедливо следующее уравнение [94]:

$$-\ln(1 - F) = B + kt \quad (1.7)$$

где  $k$  – кажущаяся константа скорости процесса сорбции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $B$  – свободный член уравнения, соответствующий участку, отсекаемому на оси ординат,  $F=Q/Q_{\max}$  – степень завершенности процесса сорбции.

Если процесс лимитируется гелевой диффузией, то справедливо выражение (для сферических частиц ионообменника):

$$F = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-D_i \pi^2 t / r_0^2). \quad (1.8)$$

Для частиц ионообменника в форме цилиндра или пластинки уравнение имеет вид:

$$F = 1 - (8/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} [1/(2n-1)^2] \cdot \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 D_i t / 4x_0^2]. \quad (1.9)$$

где  $n$  – целые числа натурального ряда, начиная с 1;  $D_i$  – коэффициент диффузии ионов в фазе ионообменника;  $x_0$  – половина толщины пленки.

Проверка применимости уравнений к кинетическим зависимостям проводится двумя способам:

1. Полученные зависимости представляются в координатах  $F=f(t^{0.5})$ . Линейность графика в данных координатах при малых степенях заполнения свидетельствует о лимитировании внутренней диффузии.

2. Полученные зависимости представляются в координатах  $Vt = f(t)$  во всем диапазоне  $F$ . Для формы сорбента в виде шара зависимость  $Vt$ - $F$  табулирована [94].

Если контролирующими стадиями являются как внутренняя, так и внешняя диффузия, то реализуется смешаннодиффузионный механизм кинетики сорбции.

Для определения лимитирующей стадии сорбции необходимо изучить зависимость скорости процесса извлечения от различных параметров:

концентрации раствора сорбата, размера зерен ионообменника, скорости перемешивания раствора, температуры [95]. Радиус зерна ионообменника влияет на скорость сорбции, если лимитирующей стадией является внутренняя диффузия [96]. Скорость перемешивания будет влиять на процесс сорбции, если лимитирующей стадией является внешняя диффузия [92]. Способом проверки кинетического механизма сорбции является «метод прерывания»: если до того, как система достигнет равновесия, прервать контакт между ионообменником и раствором сорбата, а по истечении некоторого времени вновь соединить фазы, то скорость после соединения фаз останется неизменной при внешнедиффузионной и возрастет при внутридиффузионной кинетике [92].

Однако, только совокупность всех способов может позволить надежно установить кинетический механизм сорбционного процесса.

Для описания процесса сорбции могут также использоваться модели кинетических уравнений псевдо-первого (1.10), псевдо-второго порядков (1.11) [97]:

$$\log(Q_o - Q_t) = \log(Q_o) - \frac{k_{p1}}{2,303} t; \quad (1.10)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{p2} \cdot Q_o^2} + \frac{1}{Q_o} t; \quad (1.11)$$

где  $Q_o$ ,  $Q_t$  – емкость сорбента в состоянии равновесия и в момент времени  $t$ , соответственно, ммоль/г;  $k_{p1}$  – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка,  $c^{-1}$ ;  $k_{p2}$  – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка,  $г \cdot (ммоль \cdot c)^{-1}$ .

Теоретическая обработка экспериментально полученных кинетических и равновесных данных сорбционного процесса дает возможность сделать выводы о механизме протекания процесса поглощения вещества, выявить лимитирующую стадию сорбции, оценить ее энергетические характеристики, что может быть использовано для оптимизации процессов с использованием ионообменных материалов.

Изучению равновесных характеристик сорбции представителя ароматических альдегидов – ванилина посвящены работы Андреевой Л. Г. [79-80, 98], в которых исследованы особенности сорбции ванилина анионообменниками различной основности: высокоосновными анионообменниками типа АВ-17 разной степени сшивки, АВ-22 с диметилэтаноламиновыми группами, низкоосновными анионообменниками АН-25 и АН-251 (на основе 2,5-метилвинилпиридина), АН-401 (на основе 4-винилпиридина), АН-45 (на основе 2-(β-этилдиметиламин)-5-винилпиридина) и АНО-25 (на основе 2,5-метилвинилпиридина с пиридиноксидными группами).

По равновесным характеристикам сорбции ванилина установлено, что высокоосновные аниониты более селективны к извлечению ароматического альдегида. Их сорбционная емкость по отношению к данному альдегиду возрастает с уменьшением степени сшивки сорбентов, что объясняется авторами уменьшением стерических препятствий. При сравнении сорбционных характеристик низкоосновных анионообменников установлено, что наибольшей ёмкостью по ванилину обладают сорбенты на основе винилпиридинов, находящиеся в форме свободного основания.

В статье [79] представлены изотермы сорбции ванилина низкоосновным анионообменником МВП-3 (сополимер 2-метил-5-винилпиридина с триэтиленгликольдиметакрилатом) в интервале температур от 28 до 55°C. Полученные изотермы адсорбции описываются уравнением Ленгмюра. Изучение влияния температуры на адсорбцию ванилина позволило установить, что процесс поглощения альдегида на низкоосновных анионообменниках является эндотермическим (адсорбция ванилина увеличивается с ростом температуры). Выявлено, что существенное влияние на изменение свободной энергии оказывает энтропийный фактор. С увеличением температуры энтальпийная составляющая не изменяется, что свидетельствует о прочности связей в исследуемой системе.

Исследованию равновесных характеристик сорбции ванилина низкоосновным анионообменником Purolite A830 (матрица полиакриловая с

привитыми первичными, вторичными и третичными аминогруппами) посвящены работы [5, 81]. Изотерма поглощения замещенного бензальдегида из разбавленных растворов (с исходной концентраций до 9 ммоль/дм<sup>3</sup>) позволила установить высокую сорбционную способность сорбента к сорбату [81], однако, для практического использования анионообменников требуется извлечение ванилина из более концентрированных растворов [81]. Изотерма сорбции ванилина в диапазоне концентраций 0.5-20 ммоль/дм<sup>3</sup> имеет полимолекулярный характер с перегибом в области 8 ммоль/дм<sup>3</sup>, свидетельствующий о дополнительном взаимодействии в системе сорбент-сорбат. На основе изотермы сорбции замещенного бензальдегида анионообменником Purolite A830 был рассчитан коэффициент распределения, который снижается с увеличением концентрации раствора ванилина. Данный факт авторами объясняется возникновением стерических препятствий, связанных с поглощением ванилина из растворов с большей концентрацией [81]. Начальные участки изотермы сорбции ванилина, снятые при разных температурах, позволяют рассчитать величину энтальпийного, энтропийного фактора в энергию сорбции [5]. Рассчитанная кажущаяся энергия сорбции составила -17 кДж/моль, что говорит о выигрыше в энергии при протекании данного процесса. Кроме того, в работе [5] установлено время достижения равновесия в системе сорбент-сорбат, которое составило 72 часа, что позволяет авторам сделать вывод о низкой скорости поглощения гидроксибензальдегида низкоосновным анионообменником. Например, при сорбции аналога ванилина, отличающегося отсутствием эфирной группы, 4-гидроксибензальдегида (ПГБА, 4-ГБА) сорбция идет быстрее и время достижения равновесия в системе ПГБА-анионообменник Purolite A830 составляет 270 минут [99], емкость при этом для ванилина и ПГБА одинаковая. Авторы данный факт связывают с пространственными препятствиями, возникающими при сорбции. Отсутствие эфирной группы облегчает диффузию ПГБА в поры сорбента. Анализ кинетических зависимостей с использованием уравнений Бойда-Адамсона



показал, что лимитирующей стадией процесса сорбции является стадия внутренней диффузии.

В связи с низкой скоростью поглощения ароматических альдегидов низкоосновными анионообменниками авторы [100] исследовали процесс поглощения ванилина высокоосновными анионообменниками и мембранами на их основе, было установлено, что поглощение ванилина идет быстрее, чем на низкоосновном сорбенте [5]. В качестве объектов исследования выбраны мембраны МА-40, МА-41 (анионообменные гетерогенные мембраны, полученные на основе анионообменников ЭДЭ-10П, представляющего собой анионообменник промежуточной основности с привитыми вторичными, третичными, четвертичными аминогруппами, и АВ-17 – высокоосновный анионит с функциональными группами четвертичного аммониевого основания) и их гранульные аналоги ЭДЭ-10П и АВ-17. Получено, что время установления равновесия при сорбции ванилина для мембраны МА-40 – 10 часов, МА-41 – 8 часов, на гранульных анионитах время достижения равновесия составило 6 часов для АВ-17-2П и 8 часов для ЭДЭ-10П. Авторы объясняют это тем, что в мембранах присутствует 20% полиэтилена, который может увеличивать пространственные затруднения при сорбции ванилина. В данной работе для анализа кинетических кривых сорбции бензальдегида использовали уравнения Бойда-Адамсона для случая внешней и внутренней диффузии. Наибольшая корреляция для анионообменников получена в координатах  $-\ln(1-F)-\tau$ , что позволяет сделать предположение о лимитировании стадии внешней диффузии. Также в работе при анализе емкости исследуемых материалов по отношению к гидроксibenзальдегиду говорится о большей селективности высокоосновных материалов, чем материалов со вторичными и третичными аминогруппами.

Исследованию кинетики поглощения другого замещенного бензальдегида (этилванилина) сильноосновными анионообменниками (гранульными и волокнистыми) посвящена работа [101]. В качестве сорбентов использованы: гранульный Dowex 550А (стиролдивинилбензольная матрица с функциональными группами четвертичного аммониевого основания) и

волокнистый ФИБАН А-1 (полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола с функциональными группами четвертичного аммониевого основания). Время достижения равновесия в системе этилванилин-гранульный сорбент составило при концентрации внешнего раствора 1.5 ммоль/дм<sup>3</sup> – 95 минут, 6.0 ммоль/дм<sup>3</sup> – 105 минут, но при использовании волокна ФИБАН А-1 поглощение ванилина быстрее, время установления равновесия составило 30 минут при концентрации внешнего раствора 6.0 ммоль/дм<sup>3</sup>. Однако, авторами проведено сравнение емкостей исследованных материалов по отношению к этилванилину, из которых следует, что гранульный сорбент более селективен к извлечению этилванилина из водного раствора. Анализ кинетических кривых сорбции этилванилина анионообменниками разной геометрической формы был проведен с использованием уравнений Бойда-Адамсона для случая внутренней и внешней диффузии. Для анионообменника Dowex 550А в случае концентрации раствора 1.5 ммоль/дм<sup>3</sup> внешняя диффузия является лимитирующей стадией сорбата к гранулам сорбента. Для концентрации внешнего раствора этилванилина 6.0 ммоль/дм<sup>3</sup> линейность в координатах  $-\ln(1-F)-\tau$  нарушается, что авторы связывают со вкладом стадии внутренней диффузии в скорость процесса поглощения. Для анионообменного волокна линейность наблюдается как в координатах  $-\ln(1-F)-\tau$ , так и в  $F-\tau^{1/2}$ , что авторы связывают с высокой скоростью сорбции и трудностью дифференциации вкладов внешней и внутренней диффузии. Таким образом, кинетический механизм поглощения гидроксibenзальдегида высокоосновными анионообменными материалами определяется как смешаннодиффузионный.

Основываясь на данных о высокой скорости поглощения этилванилина анионообменным материалам в виде волокна [101], авторами [102] изучена возможность извлечения ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и изованилина (3-гидрокси-4метоксибензальдегид) из водных растворов с использованием анионообменного волокна ФИБАН А-1. Время достижения равновесия при поглощении ванилина и изованилина исследуемым волокном

составило 30 минут, при этом степень насыщения сорбента ( $F$ ) на второй минуте процесса сорбции составило 0.7-0.8, что авторы объясняют геометрией волокна и доступностью функциональных групп для молекул сорбата. Положение радикала у ароматического кольца ванилина не влияет на время установления равновесия, однако сорбционная способность ФИБАН А-1 больше по отношению к ванилину ( $Q=1.93$  ммоль/г), чем к изованилину ( $Q=1.44$  ммоль/г). Отмечено, что анализ кинетических кривых сорбции в координатах Бойда-Адамсона ввиду быстроты процесса сорбции ванилина и изованилина малоинформативен, но авторы предполагают смешаннодиффузионный механизм поглощения, как и в случае этилванилина [101]. Теми же авторами изучены равновесные характеристики поглощения ванилина и изованилина анионообменным волокном на основе изотерм сорбции. Изотермы сорбции имеют полимолекулярный характер в изученном диапазоне концентраций внешнего раствора сорбатов от 0.5-20 ммоль/дм<sup>3</sup>. При сравнении рассчитанных коэффициентов распределения для ванилина и изованилина авторы говорят о большем сродстве ФИБАН А-1 к ванилину, что объясняют возникновением стерических препятствий при взаимодействии изованилина с функциональными группами сорбента. Начальные участки полученных изотерм с наибольшей достоверностью описываются уравнением Ленгмюра.

Изотермы сорбции ванилина на неионогенных сорбентах также описываются уравнением Ленгмюра в работах [9-10, 74]. В работе [9] сорбция ванилина на неионогенной смоле Sephabeads SP206 изучалась при температурах 293, 310 и 333 К. Установлено, что поглощение ванилина не зависит от температуры. Изучено влияние гидроксида натрия на сорбцию ванилина, показано, что наличие гидроксида натрия в исходном растворе приводит к значительному уменьшению количества сорбированного ванилина. Авторами [74] получены изотермы сорбции ванилина макропористым неионогенным сорбентом D101 со стиролдивинилбензольной матрицей при  $pH < 4.5$  (ванилин в таких условиях практически полностью не ионизирован) при

температуре 290 К. В исследуемой системе время установления равновесия составило 120 минут. При изучении влияния температуры получены данные, которые согласуются с работой [9], то есть емкость сорбента не зависит от температуры. Было также рассчитано стандартное значение энтальпии сорбции, определенное в интервале температур 290-330 К, установлено, что сорбция ванилина неионогенным сорбентом является экзотермическим процессом. В работе [10] было изучено пять различных сорбентов со стирол-дивинилбензольной матрицей и различной площадью поверхности для установления возможности сорбции ванилина из водных растворов: Amberlite XAD-16, Amberlite XAD-2, DIAION HP-20, DM11 и H103. Кроме того, в качестве объекта исследования был выбран бромированный стирол-дивинилбензольный сополимер Sepabeads SP207. Сорбенты с наименьшей площадью поверхности Amberlite XAD-2 и DM11 показали низкую емкость по ванилину и не рассматривались. Авторами отмечается, что основным фактором, влияющим на сорбцию ванилина, является именно площадь поверхности смолы, поэтому для дальнейших исследований были выбраны H103 (900-1100 м<sup>2</sup>/г) с наибольшей площадью поверхности и Sepabeads SP207 (650 м<sup>2</sup>/г) с модифицированной матрицей. Химическая модификация сополимера бромом Sepabeads SP207 изменяет силу взаимодействия между растворенными веществами и поверхностью, тем самым усиливая адсорбционную способность, несмотря на более низкую площадь поверхности. Из-за коммерческой доступности изучение кинетических и равновесных характеристик сорбции проводилось на сорбенте H103. Было отмечено, что сорбция ванилина является быстрой и время выхода кинетической кривой на плато составляет 15 минут. Аналогичная тенденция наблюдалась и при адсорбции ванилина на сорбенте D101, который имеет идентичные физические свойства с сорбентом H103 [74]. Быструю адсорбцию авторы связывают с высокой площадью поверхности смолы, которая сорбирует больше вещества в единицу времени. Кинетические кривые были линеаризованы в координатах моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Полученные данные с коэффициентом корреляции  $R^2=0.998$

описываются моделью псевдо-второго порядка. Полученные изотермы сорбции были представлены в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха с использованием методов линейной и нелинейной регрессии. Модель Ленгмюра с высоким коэффициентом корреляции описывает полученные изотермы. Смола H103, используемая в этом исследовании, показала лучшие результаты по сорбции ванилина (89.60 мг/г), по сравнению с D101 (3.13 мг/г) [74].

Сверхсшитые полимеры, модифицированные разным количеством анизола, были синтезированы для сорбции ванилина из водных растворов в работе [75]. В соответствии с обозначениями авторов HJ-J00, HJ-J04, HJ-J08, HJ-J10 и HJ-J12 они имели диаметр пор 2.486, 2.608, 2.620, 2.642 и 2.649, соответственно. Изотермы сорбции и кинетические зависимости были получены на смоле HJ-J08, так как она проявила большую сорбционную способность по отношению к ванилину. Авторами показано, что равновесие в системе сорбент–сорбат устанавливается за 300 минут, однако, быстрое поглощение основного количества ванилина происходит за 100 минут, далее процесс замедляется. Применение моделей к обработке кинетических зависимостей, показало, что с наибольшей достоверностью подходит модель псевдо-второго порядка, то есть на начальном этапе (первые 100 минут) сорбции процесс контролирует стадия внутренней диффузии, как и для сорбента без химической модификации в работе [74]. Изотермы сорбции, полученные при разных температурах (300, 310, 320 К) являются изотермами L-типа, сорбционная способность HJ-J08 по отношению к ванилину с ростом температуры уменьшается, что свидетельствует об экзотермичности процесса. Кроме того, равновесная емкость HJ-J08 по ванилину возрастает с увеличением равновесной концентрации и достигает 200 мг/г при равновесной концентрации раствора 215.7 мг/л. Чтобы исследовать соотношение между сорбционной емкостью и равновесной концентрацией авторы использовали модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Коэффициенты корреляции при линеаризации изотерм получились максимальными при использовании уравнения

Фрейндлиха ( $R^2 > 0.98$ ), что свидетельствует о неоднородности сорбционных центров при взаимодействиях между сорбатом и сорбентом.

### **1.3 Механизмы взаимодействий в системе анионообменный материал – раствор органического вещества**

Известно, что частицы сорбируемых веществ могут поглощаться по трем механизмам: физическая сорбция, химическая сорбция и ионный обмен [103], который иногда рассматривают как частный случай химической сорбции.

В случае физической адсорбции между поверхностью сорбента и адсорбированной молекулой возникает межмолекулярное взаимодействие, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Такие взаимодействия часто называют ван-дер-ваальсовыми. Молекула при этом сохраняет свою индивидуальность, но может быть деформирована из-за взаимодействия с поверхностью адсорбента [82].

В случае химической сорбции (хемосорбции) между сорбатом и сорбентом возникает прочная химическая связь, которая приводит к изменению структуры сорбированной молекулы (иона), и образуется новое химическое соединение. Такой механизм сорбции известен для природных и синтетических сорбентов с ионогенными и хелатообразующими группами [82]. В отличие от физической сорбции хемосорбция обычно обратима не полностью. В случае ионного обмена протекает обратимая химическая реакция за счет обмена ионами между ионообменником (твердым или жидким) и раствором сорбата.

Сорбция органических веществ ионообменными материалами может осуществляться за счёт различных типов взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Тем не менее, для ионизированных веществ наиболее вероятно и значимо взаимодействие между сорбатом и ионогенными группами сорбента по механизму ионного обмена. При этом сорбция органических электролитов осложняется их специфическими особенностями (большим размером молекул, наличием различных функциональных групп, иногда ограниченной

растворимостью, поверхностной активностью и др.), поэтому зачастую поглощение таких соединений сопровождается побочными процессами, обусловленными необменными взаимодействиями: образованием ассоциатов, мицелл и т.д. [96].

При оценке возможности применения ионообменных материалов в качестве сорбентов для извлечения органических веществ из раствора определяющими факторами для достижения высокой избирательности являются как свойства самого материала, но и природа поглощаемого вещества. Так, механизм сорбции ароматических альдегидов определяется особенностями их структуры: наличием бензольного кольца, карбонильной группы и других функциональных групп-заместителей.

Протекание ионного обмена в системе красящее вещество продукты щелочного распада инвертного сахара – анионообменник описано в работе [104]. На основании обнаруженного увеличения рН раствора цветного вещества по сравнению с исходным сделан вывод о механизме ионного обмена, так как при поглощении происходит выделение гидроксида натрия. Проведенные авторами расчеты показали, что между количеством поглощенного цветного вещества и выделившейся щелочи нет эквивалентности, что говорит о том, что часть вещества сорбируется по механизму молекулярной сорбции, а часть – по механизму ионного обмена. Протекание ионного обмена авторы подтверждают увеличением количества сорбированного цветного вещества анионитом АВ-16Г в ОН-форме с увеличением температуры, при молекулярном поглощении количество поглощаемых сорбентом органических веществ с повышением температуры уменьшается [104].

Наложение двух механизмов закрепления – ионного обмена и молекулярной сорбции рассмотрено в работе [105] при исследовании сорбции лимонной и аскорбиновой кислот на сильноосновном ионите Дауэкс-2 (полистирольная матрица). Изучено поглощение данных кислот ионитом в цитратной, иодидной, бромидной и хлоридной формах. Величина молекулярной сорбции различными формами сорбента изменяется в ряду:

иодидная < бромидная < хлоридная < цитратная. Авторы предполагают, что увеличение молекулярной сорбции изученных кислот цитратной формой ионита может быть обусловлено увеличением дисперсионного взаимодействия углеводородной цепочки кислоты с ионитом. С увеличением радиуса галогениона и ростом поляризуемости прочность связи фиксированного иона с противоионом увеличивается, что приводит к уменьшению молекулярной сорбции и ионообменного взаимодействия. Наряду с молекулярным поглощением лимонной и аскорбиновой кислот возможно протекание ионного обмена. Так как аскорбиновая кислота менее диссоциирована ( $K_1=1.48 \cdot 10^{-5}$ ), чем лимонная ( $K_1=8.4 \cdot 10^{-4}$ ), то она в меньшей степени поглощается анионитом Дауэкс-2. При этом ионообменная составляющая сорбции аскорбиновой кислоты на цитратной форме ионита незначительна. Для подтверждения сорбции лимонной кислоты по смешанному механизму и определения величины необменного взаимодействия в работе [106] использовали сильноосновный анионообменник АВ-17 в ОН-форме, так как в работе [107] установлено, что низкоосновные аниониты обладают меньшей сорбционной способностью к лимонной кислоте. Анионообменник АВ-17 насыщали раствором кислоты с концентрацией 0.01–20 %. С увеличением концентрации внешнего раствора происходит увеличение количества необменно сорбированной кислоты по сравнению с ионообменным поглощением. С уменьшением концентрации раствора лимонной кислоты степень ее диссоциации растет, что приводит к увеличению ионообменного взаимодействия по сравнению с необменным [106]. В фазе смолы образуются ассоциаты ионов и молекул лимонной кислоты за счет водородных связей как между необменно сорбированными, так и между ионообменно закрепленными противоионами и ассоциатами, которые находятся во внутреннем растворе фазы ионита [107]. Для дикарбоновых кислот доля молекулярной сорбции очень мала по сравнению с ионообменной [108] при их поглощении анионообменником АВ-17 в ОН-форме. При исследовании сорбции дикарбоновых кислот наблюдалось завышенное значение обменной емкости



анионообменника АВ-17 по сравнению с обменной емкостью по ионам хлора, что свидетельствует о сорбции дикарбоновых кислот не только в виде двух-, но и в виде однозарядных анионов.

Для извлечения ванилина в работах Андреевой Л.Г. предложено применение полимерных анионообменных материалов отечественных марок [79-80, 98]. В работе [79] установлена возможность применения анионообменника МВП-3 (синтезирован на основе 2,5-метилвинилпиридина) для выделения ванилина из производственных растворов. Авторы указывают, что ванилин, подобно фенолу, поглощается анионообменником МВП-3 вследствие молекулярной сорбции, обусловленной способностью пиридинового кольца образовывать комплекс с фенолами за счет водородных связей.

Однако ароматические альдегиды содержат несколько реакционных центров, способных вступать в специфические взаимодействия с функциональными группами сорбентов на основе органических полимеров. В работах [100-102] предложено извлечение ароматических альдегидов анионообменными материалами с функциональными группами четвертичного аммониевого основания. Авторами [100] изучено поглощение 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида анионообменными мембранами МА-40 и МА-41 и их гранульными аналогами ЭДЭ-10П и АВ-17, на основе которых синтезированы мембраны. ЭДЭ-10П – сорбент промежуточной основности, содержащий вторичные, третичные и четвертичные группы аммониевого основания. АВ-17 – высокоосновный сорбент, содержащий четвертичные аминогруппы в качестве функциональных. Методом ИК-спектроскопии авторами подтверждены возможные механизмы поглощения ванилина исследуемыми анионообменными материалами. Новые пики, которые наблюдаются, в основном, являются характеристичными для ванилина. В ИК спектре ЭДЭ-10П, сорбировавшего ванилин, не проявляется полоса, характерная для карбонильной группы ванилина, что подтверждает ее участие во взаимодействии с низкоосновными функциональными группами анионообменного материала. Образование

водородной связи между водородом фенольной группы замещенного бензальдегида и атомом функциональной группы сорбента, несущим отрицательный заряд, подтверждается смещением полосы  $1298 \rightarrow 1311 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, авторы предполагают, что ванилин может сорбироваться подобно фенолам за счет необменного взаимодействия с функциональными группами сорбента.

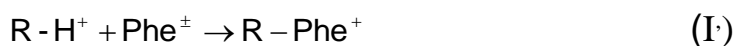
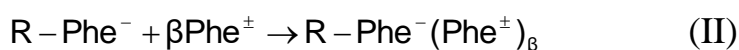
В работе [101] была исследована сорбция этилванилина гранульным сорбентом Dowex 550A (стиролдивинилбензольная матрица, функциональные группы – четвертичные аммониевые основания) и волокнистым анионообменником ФИБАН А-1 (матрица – полипропиленовое волокно с привитым стиролдивинилбензолом, функциональные группы – четвертичные аммониевые основания). Было показано, что преимущественным механизмом взаимодействия в данных системах является физическая сорбция. Однако в системе ароматический альдегид – высокоосновный сорбент возможно и ионообменное взаимодействие. Так при исследовании сорбции ванилина и изованилина сильноосновным волокном ФИБАН А-1 авторами [102] делается предположение, что возможна диссоциация молекулы сорбата и дальнейшее взаимодействие ванилат- и изованилат-иона по реакции анионного обмена с функциональными группами сорбента.

Однако возможны и другие пути взаимодействия молекул гидроксibenзальдегидов с образованием водородных связей.

Методом ИК-спектроскопии были проанализированы образцы анионообменника, насыщенные в растворах с разными концентрациями изованилина – 6 и 20 ммоль/дм<sup>3</sup> для подтверждения моно- и полимолекулярного характера поглощения. Подтверждением ионообменного механизма является снижение интенсивности полос поглощения в области 2619, 1651, 1633, 1374 и 974  $\text{см}^{-1}$ . Данные полосы соответствуют валентным и деформационным колебаниям гидроксигрупп, которые связаны с четвертичными аминогруппами. Полоса поглощения излучения в области 3409  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая за межмолекулярные взаимодействия ОН-групп, становится

интенсивнее при увеличении концентрации сорбата. Это связано с тем, что при повышении концентрации сорбата свыше 20 ммоль/дм<sup>3</sup>, помимо ионного обмена, происходит образование водородной связи между сорбированными молекулами этилванилина.

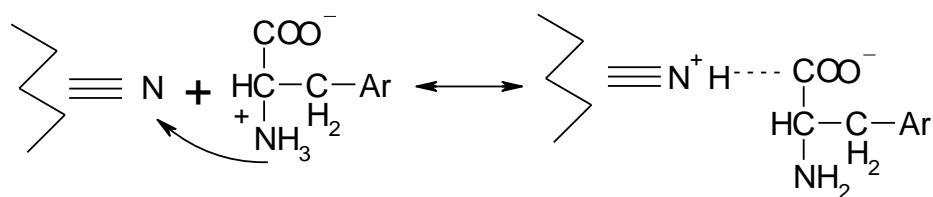
Для выяснения механизма поглощения ароматической аминокислоты в работе [109] рассмотрена ее сорбция высокоосновным анионообменником АВ-17-8 в OH<sup>-</sup> - форме и для сравнения сильнокислотным катионообменником КУ-2-8 в H<sup>+</sup>-форме. Сверхэквивалентное поглощение протекает по следующим схемам для анионообменника (I и II), для катионообменника (I' и II'):



Необменному поглощению в данном случае соответствуют уравнения II и II'. Из-за присутствия в фазе сорбента ионов OH<sup>-</sup> и H<sup>+</sup> возможна перезарядка цвиттер-иона фенилаланина в анион и катион, соответственно, и протекание реакции ионного обмена (I и I').

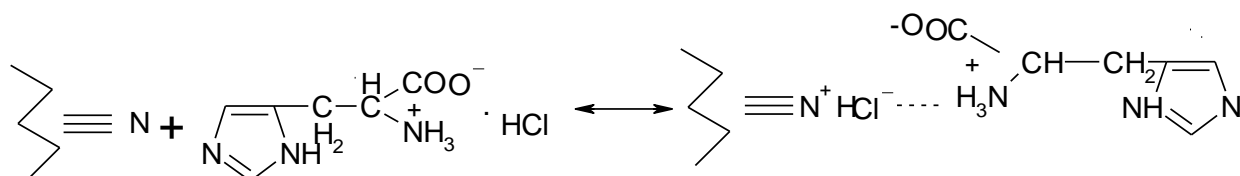
Необменная сорбция, которая протекает за счет различных специфических взаимодействий в системе сорбат – сорбент без вытеснения противоиона, может быть и единственным механизмом поглощения органических соединений анионообменным материалом, в том случае, когда ионный обмен невозможен и отсутствуют другие химические реакции с участием функциональных групп. Результаты изучения необменного поглощения аминокислот анионообменными материалами с разными функциональными группами представлены в работах [110-114]. В работе [110] изучена необменная сорбция ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновным макропористым анионообменником АН-31, содержащим вторичные и третичные аминогруппы в качестве функциональных. В исследуемых системах раствор фенилаланина, триптофана, тирозина и

гистидина – сорбент протекание ионного обмена невозможно, так как исследуемые аминокислоты в растворе находились в форме катиона и цвиттер-иона, поэтому рассматривали необменное поглощение сорбата с сорбентом. Сравнение изотерм сорбции данных аминокислот на анионообменнике АН-31 в Cl<sup>-</sup> форме и непротонированной показывает, что поглощение происходит эффективнее на непротонированной форме анионообменника. С одной стороны, анионообменник в непротонированной форме имеет меньшее влагосодержание, что должно приводить к меньшему поглощению сорбата, однако, существенную роль оказывают специфические взаимодействия. Поскольку матрица анионообменника не содержит ароматических фрагментов, то в системе сорбат – сорбент, вероятнее всего протекание следующих протолитических взаимодействий:



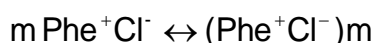
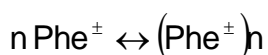
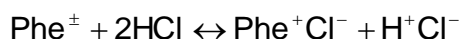
Когда сорбент находится в солевой форме, взаимодействия носят ион-дипольный характер между Cl<sup>-</sup> формой сорбента и положительно заряженной аминогруппой аминокислоты [110].

В случае сорбции гистидина гидрохлорида наблюдается другой характер поглощения сорбата анионообменником. Сорбция гистидина гидрохлорида на ионообменнике в непротонированной форме меньше, чем на Cl<sup>-</sup> форме, так как в данном случае гистидин гидрохлорид протонирует группы сорбента, и в системе протекают в большей степени ион-дипольные взаимодействия, чем на солевой форме:



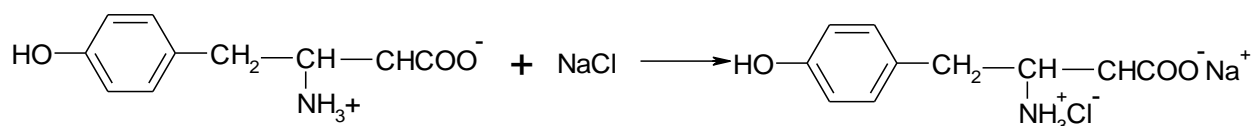
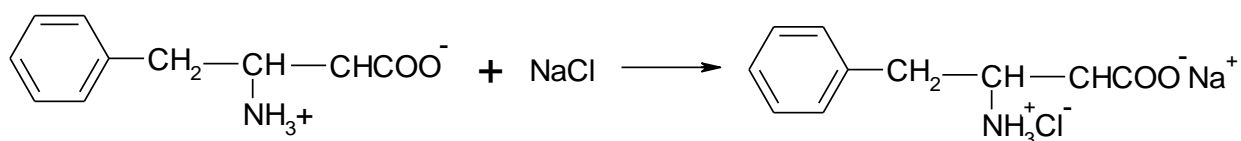
При исследовании сорбции аминокислот важным является установление влияния минеральной соли на процесс поглощения и механизм взаимодействия

в системе сорбат-сорбент. В работе [111] было изучено поглощение ароматической аминокислоты (фенилаланина) из солянокислых растворов низкоосновными анионообменниками в  $\text{Cl}^-$ - форме. При поглощении фенилаланина из солянокислых растворов возможно протекание следующих реакций:



Из данных реакций видно, что при сорбции фенилаланина из солянокислых растворов необходимо учитывать возможность протекания конкурирующих реакций, таких как ассоциация фенилаланина в растворе и поглощение  $\text{HCl}$ .

Влияние хлорида натрия на необменное поглощение фенилаланина и тирозина низкоосновным анионообменником АН-221 (стиролдивинилбензолная матрица с привитыми первичными и вторичными аминогруппами в качестве функциональных) рассмотрено в работе [112]. При соотношении фенилаланина и хлорида натрия в растворе 1:1 выявлено отсутствие поглощения аминокислоты анионообменником, что соответствует минимуму на изотерме сорбции, и авторы объясняют это образованием органоминеральной соли в растворе:



При меньшем содержании соли в растворе по сравнению с аминокислотой обнаружено уменьшение сорбции фенилаланина, а при увеличении содержания хлорида натрия – увеличение поглощения, что авторы связывают с «эффектом высаливания». Для тирозина наблюдается отсутствие

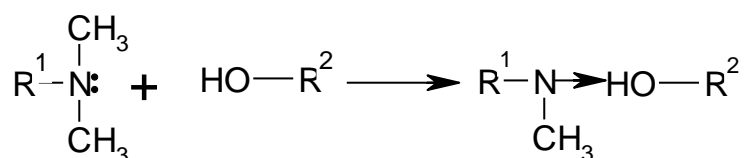
поглощения при любом содержании соли в растворе. Образование комплекса в виде органоминеральной соли задерживает тирозин в растворе.

Механизм сорбции гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) макропористыми анионитами ИА-1 (конденсационный) и АВ-171 (полимеризационный) исследовался в работе [115]. Взаимодействие данных веществ с анионитами ИА-1 и АВ-171 происходит по молекулярному механизму, что авторы подтверждают сорбцией исследуемых веществ анионитом в С1-форме из кислого раствора. Избыточное количество ионов водорода подавляет диссоциацию сорбируемого вещества, а диссоциацию активных групп сорбента подавляют С1-ионы. Из двух рассмотренных сорбентов в данной работе наибольшей сорбционной способностью обладает макропористый слабоосновный ИА-1, что авторы объясняют близостью строения ФК и ГК с матрицей сорбента, также сорбент ИА-1 обладает большей набухаемостью по сравнению с АВ-171.

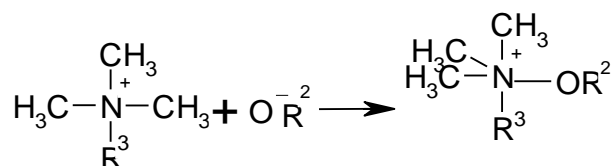
Исследование роли физической адсорбции в процесс поглощения ванилина возможно с использованием в качестве сорбента неионогенных смол, активно используемых для извлечения фенольных соединений (в том числе ванилина) [9-10, 71, 74-75]. Адсорбция фенольных соединений на неполярных полимерных смолах возможна из-за существования как гидрофобных, так и гидрофильных групп в молекуле сорбата. Такие сорбенты химически стабильны и инертны. Это дает возможность поддерживать постоянным рН в процессе извлечения, избегая осадкообразования; выделение фенольных соединений и регенерация смолы может выполняться одновременно в одну ступень. Адсорбция данных соединений на неполярных сорбентах обычно объясняется появлением слабых взаимодействий, в основном, типа ван-дер-ваальсовых сил [116]. Вклад физической адсорбции подтверждается расчетами энтальпии процесса поглощения, так, в работе [10] при исследовании сорбции ванилина неионогенным сорбентом Н103 (матрица стирол-дивинилбензольная) показано, что адсорбция ванилина на данном сорбенте является физической, так как полученная энтальпия находится в диапазоне 2.1-20.9 кДж/моль,

отрицательное значение энергии Гиббса между -9.726 и -8.897 кДж/моль свидетельствуют о том, что адсорбция ванилина - самопроизвольный процесс.

Вклад физической адсорбции в процесс поглощения фенольных соединений (фенола, резорцина и флороглюцина) из водных растворов удается проследить и при использовании сверхсшитых сорбентов на основе полистирол-диэтилена с разными функциональными группами: NJ-0 (хлорметильные), NJ-1 (третичные аминогруппы), NJ-2 (четвертичные аминогруппы) [117]. Из-за  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между матрицей сорбентов и бензольных колец сорбатов наибольшая адсорбционная способность была получена для фенольного соединения с наименьшей полярностью. Последовательность адсорбционной способности фенольных соединений представляет собой ряд: фенол > резорцин (1,3-дигидроксibenзол) > флороглюцин (1,3,5-тригидроксibenзол), то есть уменьшается с понижением кислотности данных соединений. Однако увеличение числа фенольных гидроксильных групп (в случае флороглюцина) соответственно увеличивает размер молекулы, что уменьшает возможность её проникновения в поры смолы. Как правило, адсорбционная способность органических соединений на неполярном и умеренно полярном полимерном адсорбенте в основном зависит от пористой структуры смолы, но для органических полимеров также играют важную роль функциональные группы, введенные в полимеры. Так, третичные аминогруппы в сорбентах и фенольные гидроксильные группы сорбатов могут образовывать слабые связи:



Электростатическое взаимодействие может происходить между четвертичными аминогруппами в адсорбенте и ионизированном фенольным гидроксильным группом:

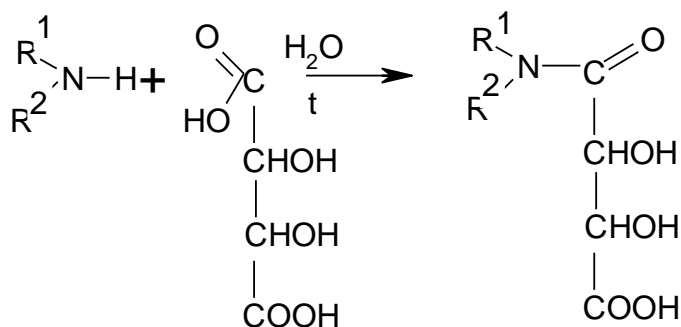


где  $\text{R}^1$  – полимерная матрица ионообменника,  $\text{R}^2$  – бензольное кольцо.

При поглощении фенола на этих сорбентах  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие играет более важную роль, чем водородная связь и электростатическое взаимодействие, следовательно, сорбция фенола на сорбенте NJ-1 больше, чем на сорбенте NJ-0. Хотя этот сорбент имеет наибольшую площадь поверхности, она не имеет обменной емкости. Самая низкая площадь поверхности у сорбента NJ-2, что приводит к самой низкой сорбционной способности по фенолу. По мере увеличения количества фенольных гидроксильных групп в молекулах сорбатов и полярности фенольных соединений взаимодействия, обусловленные водородными связями, и более слабые электростатические взаимодействия вносят все больший вклад в сорбцию. Для сорбции флороглюцина с наивысшей полярностью площадь поверхности и общая обменная способность смолы NJ-2 была ниже, чем для NJ-1, но сорбция флороглюцина на сорбенте NJ-2 была больше, чем для NJ-1, что объясняется вкладом сильного электростатического взаимодействия. В этой ситуации адсорбция обусловлена участием функциональных групп, а не является функцией исключительно площади поверхности [117].

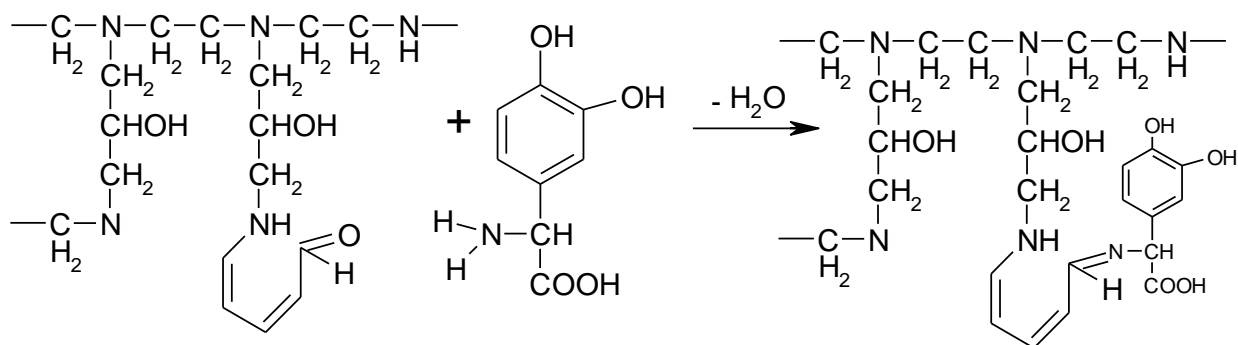
Помимо ионного обмена и молекулярной сорбции, при взаимодействии органических веществ с матрицей сорбата могут возникать прочные ковалентные взаимодействия, как это описано на примере винной кислоты в работе [118]. При исследовании сорбции винной кислоты анионитом АВ-16Г при повышенной температуре одним из возможных механизмов поглощения является образование ковалентной связи:



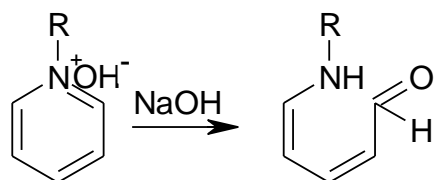


Подобное взаимодействие описано и при исследовании поглощения янтарной кислоты анионитом АВ-16Г [119]. Показано, что данные ковалентные взаимодействия приводят к накоплению в анионообменнике  $COOH$ -групп и сорбент начинает проявлять амфотерные свойства.

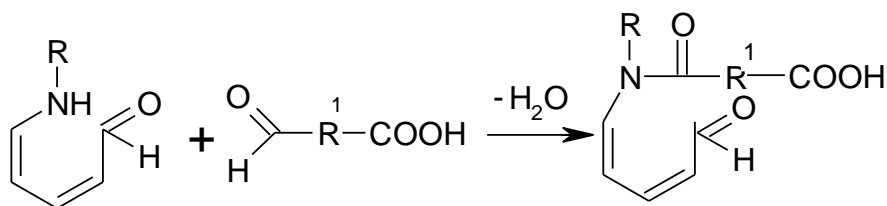
В состав красящих веществ сахарорафинадного производства входят соединения алифатического и ароматического рядов с различными функциональными группами, поэтому при их сорбции анионообменными материалами можно ожидать различные механизмы взаимодействия в системе сорбат-сорбент [120]. Возможно одновременное протекание молекулярной сорбции и ионного обмена [104], но также, как показано авторами [120], при взаимодействии функциональных групп анионита АВ-16Г и красящего вещества (сахарный сироп рафинадного производства, содержащий карбоксильные, карбонильные и аминогруппы, связанные с ароматическими ядрами и гетероциклами) образуются основания Шиффа:



Образование соединений такого рода является причиной плохой регенерации сорбента при работе в растворах красящих веществ. В процессе использования анионита АВ-16Г в сахарном производстве в щелочной среде происходит раскрытие пиридиновых колец матрицы сорбента [121]:



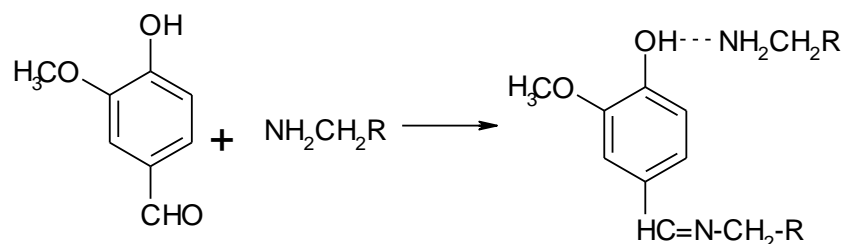
При этом в фазе сорбента образуются вторичные амины, которые вступают в реакцию конденсации с продуктами щелочного распада инвертного сахара, в состав которых входят слабые органические кислоты, содержащие алкильные и арильные радикалы и фурановые кольца:



В связи с этим анионит приобретает в процессе сорбции свойства карбоксильного катионита и становится амфотерным. Однако этот процесс протекает медленно, только после 700 часов работы анионит АВ-16Г начинает вести себя как амфолит. Данные изменения в структуре сорбента при контакте с продуктами сахарного производства подтверждаются ИК-спектрами анионообменника до сорбции и после взаимодействия с красящими веществами [121-122]. На спектре поглощения наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих возникновению связи С-N, а также появление полос, характеризующих колебания карбоксильных групп.

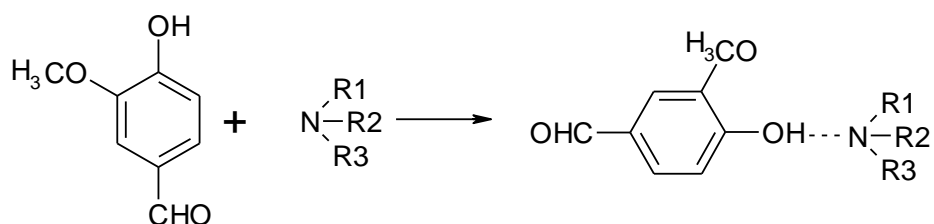
Извлечению ванилина из водных растворов низкоосновными анионообменниками с первичными, вторичными и третичными аминогруппами в качестве функциональных, основанном на процессах хемосорбции, посвящены работы Елисейевой Т.В., Воронюк И.В. [5, 81]. В качестве низкоосновного анионообменника в данных работах использовали сорбент Purolite А 830 (полиакриловая матрица), переведенный в форму свободного основания. Наличие в структуре ванилина гидроксильной и карбонильной групп приводит к различным механизмам закрепления сорбата в фазе сорбента. Авторы считают, что извлечение бензальдегида низкоосновным

анионообменником осуществляется за счет способности карбонильной группы образовывать продукты реакции с первичными аминами (основания Шиффа):



Данное предположение подтверждается ИК-спектрами сорбента в ОН-форме и форме, насыщенного ванилином. Появление полосы пропускания в спектре анионообменника, насыщенного ванилином, в области  $1590 \text{ см}^{-1}$  характеризует связь  $\text{C}=\text{N}$ .

В системе ароматический альдегид сорбент возможно также дополнительное взаимодействие по механизму молекулярной сорбции за счет образования водородной связи между фенольным гидроксильным и третичными аминогруппами сорбента:

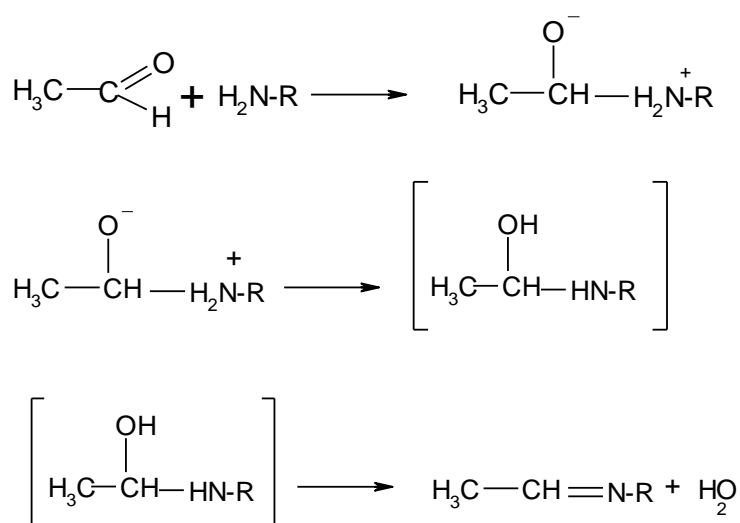


В работе [8] изучено влияние длины алкильного радикала в эфирной группе (на примере ванилина и этилванилина) на механизм поглощения ароматических альдегидов анионообменником Purolite A830. Полученные данные указывают на незначительное влияние длины бокового радикала на емкостные характеристики сорбента. Авторами также исследовано влияние показателя кислотности среды в исходном растворе на сорбцию ванилина и этилванилина низкоосновным анионообменником. Данные сорбаты являются слабыми кислотами, которые могут существовать в растворе как в протонированной, так и депротонированной формах, поэтому рН оказывает существенное влияние на величину емкости исследуемого сорбента по отношению к гидроксibenзальдегидам. Максимальная емкость анионообменника по ванилину и этилванилину наблюдается в области рН 4-6,

так как данные условия являются оптимальными для протекания реакции нуклеофильного присоединения карбонильной группы по первичным аминам.

Для установления влияния функциональных групп-заместителей на сорбционное извлечение ароматических альдегидов из растворов полимерным сорбентом Purolite A830 авторами [99] изучены равновесные характеристики сорбции пара-гидроксибензальдегида. Отмечено, что отсутствие эфирной группы в мета-положении снимает стерические затруднения при диффузии альдегида в поры сорбента, но емкость остается одинаковой по сравнению с ванилином и этилванилином [8], так как основным механизмом их поглощения является хемосорбционное закрепление сорбата в фазе сорбента.

Установлению особенностей взаимодействия карбонильной группы сорбатов с низкоосновными сорбентами посвящен ряд работ [123-127]. На примере сорбции алифатических альдегидов авторы показали, что при использовании низкоосновных анионообменников (Purolite A830, Гранион D 309, РА 511) протекают химические реакции между входящими в их состав первичными и вторичными аминогруппами и альдегидами, то есть осуществляется процесс хемосорбции. В статье [128] предложена схема взаимодействия ацетальдегида с анионообменником, содержащим первичные аминогруппы в качестве функциональных:



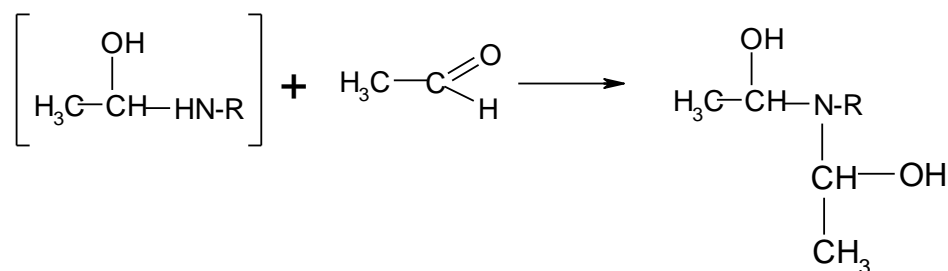
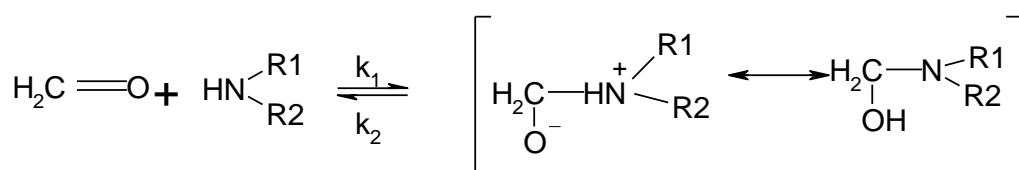


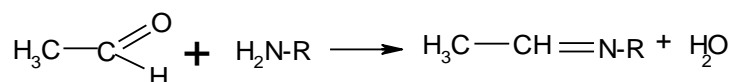
Схема взаимодействия метанала с анионообменником, содержащим вторичные аминогруппы в качестве функциональных представлена в работе [126]:



Данные механизмы подтверждаются методом ИК-спектроскопии изменениями в структуре сорбента после поглощения альдегидов. После сорбции метанала анионообменником Purolite A830 [126] отмечено появление новой полосы в области  $1456 \text{ см}^{-1}$ , подтверждающее образование в фазе смолы первичного спирта. Также появление полосы в области  $1174 \text{ см}^{-1}$  характеризует образование третичных аминов, интенсивность полосы сильно увеличивается, так как имины могут образовываться при взаимодействии карбонильной группы как с первичными аминами, так и со вторичными.

Для сорбента РА 511 (полиакриловая матрица с первичными, вторичными и третичными аминогруппами в качестве функциональных) была исследована сорбция этанала из водно-спиртового раствора [124], методом ИК-спектроскопии показано появление новой полосы поглощения в области  $1681 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям  $\text{C}=\text{N}$  иминогрупп. Кроме того, обнаружено исчезновение пика в области  $1350 \text{ см}^{-1}$  (колебание связей вторичных аминов), что подтверждает участие вторичных аминогрупп в образование химической связи между этаналем и сорбентом. При взаимодействии анионообменника Гранион D 309 (первичные амины в качестве функциональных групп) с этаналем на ИК-спектре сорбента после сорбции появляется новый пик  $3369$

см<sup>-1</sup>, характеризующий валентные колебания иминогрупп, что может быть объяснено протеканием реакции:



Таким образом, основным механизмом поглощения альдегидов как ароматических, так и алифатических низкоосновными анионообменниками является хемосорбция за счет реакции карбонильной группы с первичными или вторичными аминогруппами.

В случае высокоосновных анионообменников, рассматриваемых в настоящей работе, хемосорбция альдегидов не протекает, так как функциональными группами в них являются четвертичные аммониевые основания, не образующие ковалентных связей с карбонильной группой.

#### 1.4 Заключение к Обзору литературы

Анализ данных литературы показывает, что проблема сорбции органических соединений анионообменными материалами и другими сорбентами привлекает внимание исследователей, так как она является актуальной с точки зрения установления и описания сложных механизмов поглощения, разработки методик и технологий извлечения соединений с разными функциональными группами. Необходимы фундаментальные исследования равновесных и кинетических характеристик сорбционных процессов, а также создание способов выделения и разделения органических соединений с учетом особенностей их структуры, кислотно-основных и других свойств. Следует отметить, что при сорбции органических соединений анионообменными материалами важное значение имеют размерные эффекты, так как многие органические соединения имеют сложную структуру и большой объем молекул. В ряде работ рассматриваются пространственные затруднения при поглощении ароматических органических соединений, к которым относится ванилин и другие объекты исследования настоящей работы.

При сорбции ароматических органических соединений следует учитывать близость структуры сорбента и сорбата, а также значительное влияние структуры пор анионообменника.

На основании проведенного анализа данных литературы поставлена цель и сформулированы задачи диссертационной работы.

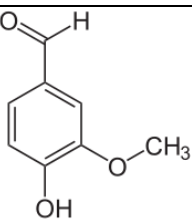
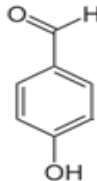
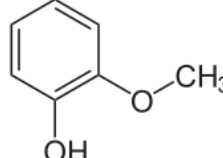
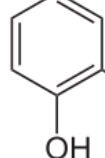
## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Свойства гидроксibenзальдегидов и других соединений с фенольной группой, используемых в работе

В качестве объектов исследования использованы следующие органические химические реактивы фирмы «Sigma-Aldrich» (Германия): 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин), 4-гидроксибензальдегид (ПГБА), 1-гидрокси-2-метоксибензол (гваякол) и гидроксibenзол (фенол).

В таблице 2.1 приведены их некоторые физико-химические характеристики.

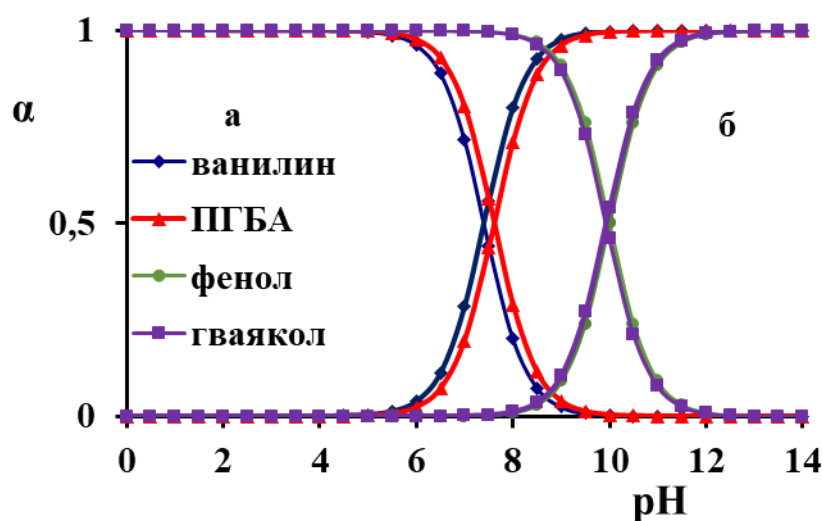
**Таблица 2.1** - Физико-химические характеристики основных объектов исследования [129-130]

Название	Структурная формула	Молярная масса, г/моль	pK <sub>a</sub>	Растворимость, г/100 мл
4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)		152.15	7.40	1.0
4-гидроксибензальдегид (ПГБА)		122.12	7.61	1.38
1-гидрокси-2-метоксибензол (метоксифенол, гваякол)		124.14	9.98	1.6
Гидроксibenзол (фенол)		94.11	9.98	6.5

Из диаграмм распределения молекулярной и ионной форм данных объектов (рис.2.1) видно, что в случае работы с водными растворами при pH < 6



для гидроксibenзальдегидов (ванилин, ПГБА) и  $pH < 10$  для фенолов можно практически исключить наличие анионов в растворе.



**Рисунок 2.1** - Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм для исследуемых соединений  
(*а* – молекулярная форма, *б* – анионная форма)

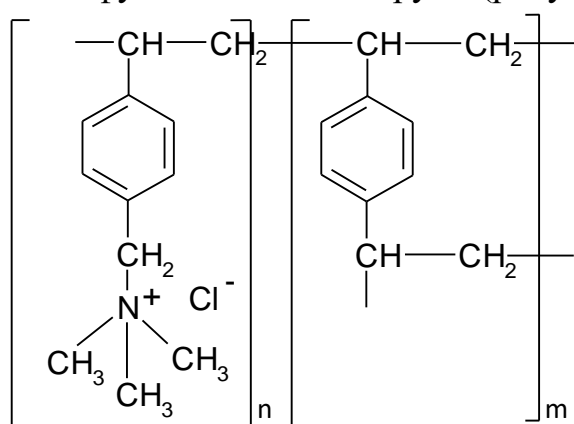
ОН-группа сообщает всем рассматриваемым соединениям слабокислотные свойства. Несмотря на то, что метоксильная группа обладает электронодонорными свойствами, кислотность группы ОН в гваяколе такая же, как у фенола. Это объясняется тем, что в гваяколе в наибольшей степени сказывается –I-эффект группы  $-OCH_3$ , находящейся в орто-положении, который полностью компенсирует влияние +M-эффекта [130]. Наличие карбонильной группы в ароматических альдегидах приводит к тому, что их константа кислотности более чем на два порядка выше, чем у фенола ( $pK_a=9.98$ ). Карбонильная группа повышает кислотность гидроксibenзальдегидов по сравнению с фенолом из-за ее электроноакцепторных свойств.

Гидроксibenзальдегиды и фенолы использовались в настоящей работе в качестве сорбатов.

## 2.2 Характеристики гранульных сорбентов, применяемых в исследованиях

В качестве сорбентов в работе использованы высокоосновные анионообменники АВ-17-8, АВ-17-2П [131], Marathon MSA [132] и неионогенный сорбент MN-202 [133-134].

Высокоосновные анионообменники являются стирол-дивинилбензолными сополимерами и содержат группы четвертичной аммониевой соли в качестве функциональных групп (рисунок 2.2):

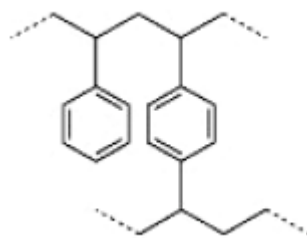


**Рисунок 2.2** - Схема составного повторяющегося звена высокоосновных анионообменников в солевой форме

Между собой рассматриваемые ионообменники, производимые различными фирмами, отличаются по степени полимеризации, степени сшивки, влагосодержанию, полной обменной емкости и ряду других свойств.

Неионогенный сорбент MN-202 представляет собой материал, полученный сшивкой линейных цепей полистирола с дивинилбензолом, которые вступают в реакцию с бензольными кольцами в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса [133-134].

На рисунке 2.3 показано составное повторяющееся звено неионогенного сорбента.



**Рисунок 2.3** - Схема составного повторяющегося звена неионогенного сорбента MN-202

В таблице 2.2 представлены некоторые физико-химические характеристики используемых в работе сорбентов.

**Таблица 2.2** – Физико-химические характеристики сорбентов, используемых в работе

Характеристика	AB-17-8	AB-17-2П	Marathon MSA	MN-202
Матрица	стирол-дивинилбензольная			
Функциональные группы	четвертичные группы аммониевого основания			-
Ионная форма	ОН-форма			-
Полная обменная емкость, ммоль/г не менее	2.10	3.0	2.30	-
Влагосодержание, % не более	49.5	75.0	59.0	60.2

### 2.3 Спектральные методы, используемые в работе

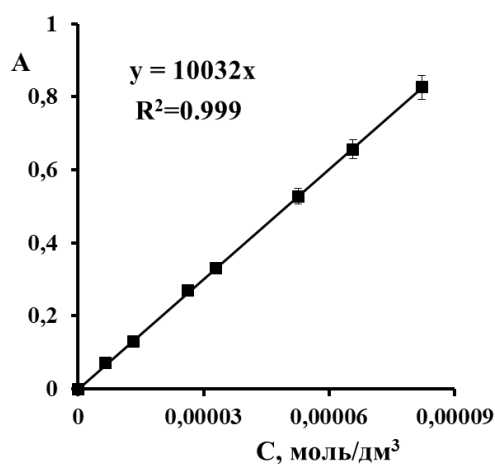
Для количественного определения органических ароматических веществ, являющихся объектами исследования, выбран метод спектрофотометрии.

При установлении структурных изменений, происходящих с сорбентами при взаимодействии с сорбатами, применяли метод ИК-спектроскопии.

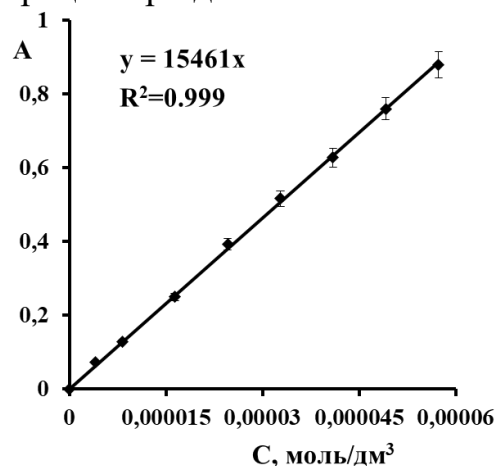
Образование ассоциатов гидроксibenзальдегидов в растворах контролировали методом ESI-MS.

### 2.3.1 Метод спектрофотометрии

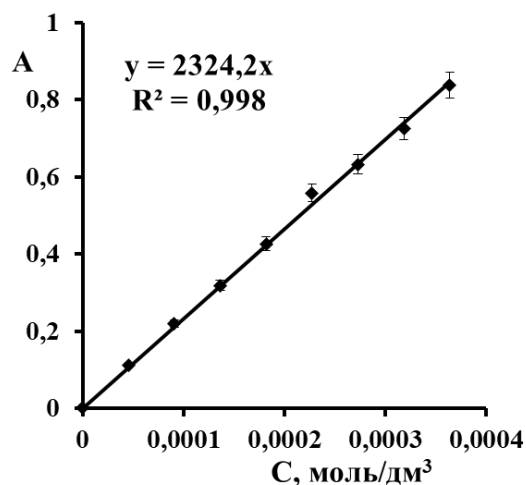
Анализ соединений с фенольной группой проводили на спектрофотометре «СФ-2000» (ОКБ «Спектр», Санкт-Петербург) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10.0 мм. Измерениям предшествовало получение градуировочных зависимостей для ванилина, ПГБА, гваякола и фенола. Абсорбционность измеряли при длинах волн, соответствующих максимуму поглощения излучения для растворов каждого из веществ. Зависимости абсорбционности растворов исследуемых соединений от их концентрации приведены на рисунках 2.4-2.7.



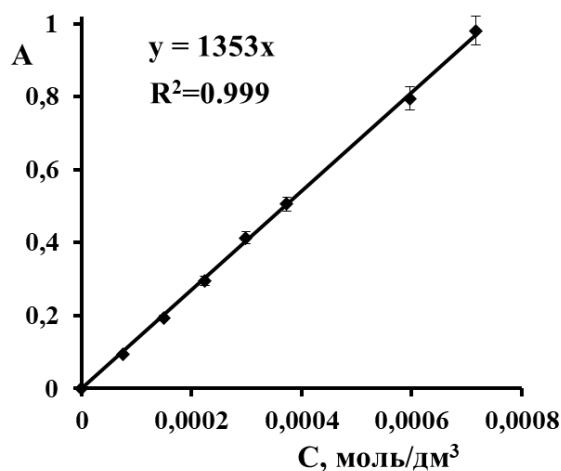
**Рисунок 2.4** – Зависимость абсорбционности раствора ванилина от его концентрации при длине волны 278 нм



**Рисунок 2.5** – Зависимость абсорбционности раствора ПГБА от его концентрации при длине волны 281 нм



**Рисунок 2.6** – Зависимость абсорбционности раствора гваякола от его концентрации при длине волны 273 нм



**Рисунок 2.7** – Зависимость абсорбционности раствора фенола от его концентрации при длине волны 268 нм

В области использованных концентраций градуировочные графики являются линейными с высокими значениями коэффициентов корреляции.

В таблице 2.3 приведены значения длин волн ( $\lambda$ , нм), при которых производили измерения, рассчитанные значения молярных коэффициентов светопоглощения для определяемых веществ ( $\epsilon$ , дм³/(моль×см)), а также предела обнаружения ( $C_{\min}$ , моль/дм³).

**Таблица 2.3** – Основные характеристики спектрофотометрического определения

Вещество	$\lambda$ , нм	$\epsilon$ , дм <sup>3</sup> /(моль×см)	$C_{\min}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$S_r$
Ванилин	278	10032	$1.0 \times 10^{-8}$	0.017
ПГБА	281	15461	$6.5 \times 10^{-7}$	0.023
Гваякол	273	2324	$4.3 \times 10^{-6}$	0.025
Фенол	268	1353	$7.4 \times 10^{-6}$	0.032

### 2.3.2 ИК-спектроскопия как метод структурно-группового анализа образцов сорбентов

ИК-спектры исследуемых сорбентов получены с использованием прибора Bruker VERTEX 70 в режиме пропускания. Диапазон волновых чисел - от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>. Идентификация структурных изменений проведена по характеристическим полосам поглощения излучения на основе данных литературы [135-137].

Перед снятием спектра воздушно-сухой образец сорбента растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и высушивали в сушильном шкафу при 50 °С. Монокристаллический бромид калия также растирали в специальной ступке до мелкодисперсного состояния и выдерживали при 150 °С до полного обезвоживания. Далее готовили смесь, используя соотношение массы сорбента к массе KBr 1:100 (1.5 мг ионообменника и 150 мг подготовленного KBr), перемешивали ингредиенты в ступке, после чего взвешивали 100 мг смеси и переносили в пресс-форму. Навеска прессовалась в течение 20 минут под давлением 1.5 МПа [138].

### 2.3.3 Метод масс-спектрометрии с ионизацией в электроспрее

Для получения спектров с ионизацией в электроспрее использовали времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения Bruker Micro TOF-Q работающий как с положительно, так и с отрицательно заряженными ионами. Диапазон сканирования одного спектра в диапазоне массовых чисел составлял 100 – 3000 а.е.м. Скорость сканирования в данном диапазоне масс составляла 1 с на спектр.

Для проведения измерений анализируемый раствор (1 мкл) добавляли в 1 мл метилового спирта, содержащего следы NaOH для усиления процесса ионообразования.

Полученный раствор прокачивали со скоростью 0.05 - 0.1 мл/мин через генератор аэрозоля (небулайзер). Разность потенциалов между капилляром небулайзера и скиммером масс-спектрометра составляла  $\pm 4000$  вольт в зависимости от заряда ионов. Поток осушающего газа (азота) задавался 4 л/мин. Спектр представляет собой результат усреднения 5-10 спектров, полученных при вводе пробы в масс-спектрометр.

### 2.4 Метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Определение текстурных свойств неионогенного сверхсшитого сорбента проводили в Институте катализа им. Н. Г. Борескова СО РАН на приборе ASAP 2400 (Micromeritics, Швейцария-США) методом низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота и относительном давлении паров в диапазоне  $p/p_0$   $1 \cdot 10^{-5} \div 0.99$ . Перед измерением образцы сорбента тренировали в вакууме при 150<sup>0</sup>С в течение 20 часов. Полученные данные, представленные в виде зависимости количества адсорбированного (десорбированного) азота от относительного давления, использовали для расчета удельной площади поверхности, объема и распределения пор по размерам. Удельную площадь поверхности сорбента рассчитывали по экспериментальным данным с использованием уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [139].

Распределение пор по размерам в сорбенте определяли по методу Барретта-Джойнера-Халенда (ВЖН) [140].

## 2.5 Методика определения емкости и влагосодержания анионообменных материалов

Для определения полной емкости анионообменника брали 1.5 г влажной смолы с точностью до 0.0002 г, заливали 200.0 см<sup>3</sup> раствора 0.1 М НСl в конической колбе на 250 см<sup>3</sup>. Сорбенты выдерживали 24 часа при постоянном перемешивании со скоростью 250 оборотов/минуту, а далее отбирали аликвоты по 10.00 см<sup>3</sup> и титровали раствором 0.1 М NaOH, используя в качестве индикатора метилоранж [141].

Полную статическую емкость анионообменников по минеральным ионам рассчитывали согласно формуле:

$$Q = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - 10 \cdot C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{m} \quad (2.1)$$

где  $C(\text{HCl})$  – концентрация раствора НСl, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{HCl})$  – объем раствора НСl, дм<sup>3</sup>;  $C(\text{NaOH})$  – концентрация раствора NaOH, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{NaOH})$  – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса анионообменника без учета влагосодержания, г.

При определении емкости сорбентов по исследуемым соединениям брали около 0.5 г влажного сорбента, взвешенного с точностью до 0.0002 г, помещали в колбу на 250 см<sup>3</sup> и заливали 200.0 см<sup>3</sup> раствора сорбата с концентрацией 6 ммоль/дм<sup>3</sup>. Далее колбу закрывали пробкой и выдерживали при перемешивании в течение 24 часов.



Емкость анионообменника определяли согласно формуле:

$$Q = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \cdot 0.2}{m \cdot M} \quad (2.2)$$

где  $C_{исх}$  – исходная концентрация сорбата, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{ост}$  – концентрация через 24 часа, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса анионообменника без учета влагосодержания, г;  $M$  – молярная масса соединения, г/моль.

Значение влагосодержания определяли следующим образом. Брали 1.5 г влажного анионообменника, предварительно удалив избыточную влагу фильтровальной бумагой, помещали его в высушенный и взвешенный бюкс, взвешивали и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре  $50 \pm 2$  °С. Влагосодержание анионообменника рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где  $m_1$  – масса бюкса с анионообменником до высушивания, г;  $m_2$  – масса бюкса с анионообменником после высушивания, г;  $m_0$  – масса пустого бюкса, г.

## **2.6 Изучение равновесных характеристик сорбционного процесса в статических условиях**

Для получения изотерм сорбции использовали метод переменных концентраций [141]. Навески влажного сорбента в ОН-форме массой  $0.5000 \pm 0.0002$  г заливали растворами сорбируемых соединений с концентрациями в диапазоне 0.5-24 ммоль/дм<sup>3</sup> объемом 200.0 см<sup>3</sup> и перемешивали в термостатируемом шейкере до установления равновесия в исследуемых системах. Равновесное состояние фиксировалось по отсутствию изменения концентрации внешнего раствора. После установления равновесного состояния в растворах над ионообменником определяли концентрацию исследуемого соединения.

Количество вещества в фазе сорбента рассчитывали по разнице между исходной концентрацией раствора и концентрацией в равновесном растворе.

Коэффициент распределения определяли как отношение концентрации исследуемого соединения в ионообменнике (моль/дм<sup>3</sup>) к равновесной концентрации в растворе (моль/дм<sup>3</sup>):

$$K_d = \frac{\bar{C}}{C} \quad (2.4)$$

где  $\bar{C}$  – равновесная концентрация альдегида в ионообменнике, моль/дм<sup>3</sup>, при ее расчете учитывали плотность ионообменника, определенную эквиденсиметрическим способом [142]. Таким образом, коэффициент распределения является безразмерной величиной.

## **2.7 Изучение кинетических характеристик сорбционного процесса в статических условиях**

В настоящей работе кинетические кривые сорбции получали в условиях ограниченного объема. Навески влажного анионообменника (предварительно осушенного фильтровальной бумагой) массой  $0.5 \pm 0.0002$  г помещали в конические колбы и заливали 200.0 см<sup>3</sup> исследуемого раствора. Далее определяли изменение концентрации сорбата в растворе до достижения равновесного состояния в исследуемой системе [93]. Все эксперименты проводились в термостатируемом шейкере.

## **2.8 Методика получения выходных кривых сорбции и десорбции соединений с фенольной группой**

Для исследования динамики сорбции набухший анионообменник, предварительно переведенный в ОН-форму, помещали в мерный цилиндр, слой уплотняли и доводили объем ионообменника до 10.0 см<sup>3</sup>. Затем его переносили струей воды в стеклянную колонку диаметром 1.0 см. Далее подавали сверху вниз через слой ионообменника раствор сорбата со скоростью 6 ОЗ/ч (ОЗ –

объем загрузки ионообменника). Скорость поддерживали объемным методом. Фильтрат собирали порциями по 50.0 см<sup>3</sup> и в каждой спектрофотометрически определяли содержание сорбата. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация вещества в фильтрате не становилась равной исходной. Выходные кривые сорбции строили в координатах  $C/C_0 - V/V_0$ , где  $C/C_0$  – степень завершенности процесса сорбции – отношение концентрации сорбата в фильтрате ( $C$ ) к его концентрации в исходном растворе ( $C_0$ ), а  $V/V_0$  – отношение объема пропущенного раствора ( $V$ ) к объему ионообменника, загруженного в колонку ( $V_0$ ) [93].

## 2.10 Математическая обработка результатов

Для обработки малых выборок ( $n < 20$ ) использовали распределение Стьюдента ( $t$ -распределение), связывающее три характеристики: доверительный интервал, доверительную вероятность и объем выборочной совокупности.

Перед обработкой данных методом математической статистики были выявлены грубые промахи.

Для определения промахов использовали метод с применением  $Q$ -критерия. Рассчитывают  $Q_{\text{эксп}}$ , равное разности наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности на размах варьирования. Полученное  $Q_{\text{эксп}}$  сравнивали с критическим значением  $Q_{\text{крит}}$  при доверительной вероятности 0.95. Если  $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$ , то результат является промахом и его не учитывают; если  $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$ , то результат принадлежит выборочной совокупности.

После выявления промахов определения из выборочной совокупности в  $n$  результатов рассчитывали среднее:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.5)$$

и дисперсию, характеризующую рассеяние результатов:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (2.6)$$

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности использовали стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.7)$$

и относительное стандартное отклонение

$$Sr = \frac{S}{x} \quad (2.8)$$

Для определения интервала, в котором при заданной вероятности лежит истинное значение, использовали выражение:

$$\bar{x} \pm \Delta x = \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (2.9)$$

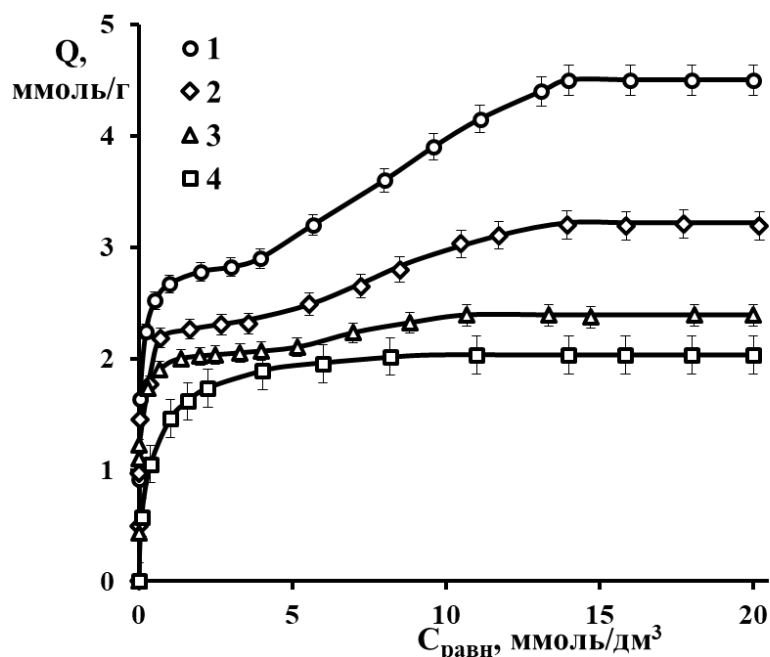
где  $s$  – стандартное отклонение выборочной совокупности из  $n$  обрабатываемых величин ( $f=n-1$ ),  $t_{p,f}$  – коэффициент Стьюдента [143].

### ГЛАВА 3. РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

Изучение особенностей сорбции в равновесных условиях является важным этапом установления закономерностей поглощения веществ сорбентами различной природы. Теоретическая обработка изотерм сорбции позволяет сделать заключение относительно взаимодействия в системе сорбат-сорбент, сорбат-сорбат, сорбат-растворитель, что может быть использовано для оптимизации процессов с использованием ионообменных материалов. Положение равновесия в системе сорбат-сорбент зависит от свойств сорбента и сорбата, от концентрации раствора и температуры, поэтому необходимо изучать и учитывать влияние данных факторов. Знание равновесных характеристик поглощения, таких как сорбционная емкость, коэффициент распределения, позволяют оптимизировать процесс динамического извлечения, разделения и концентрирования целевых компонентов.

#### **3.1 Изотермы сорбции гидроксibenзальдегидов различными полимерными сорбентами**

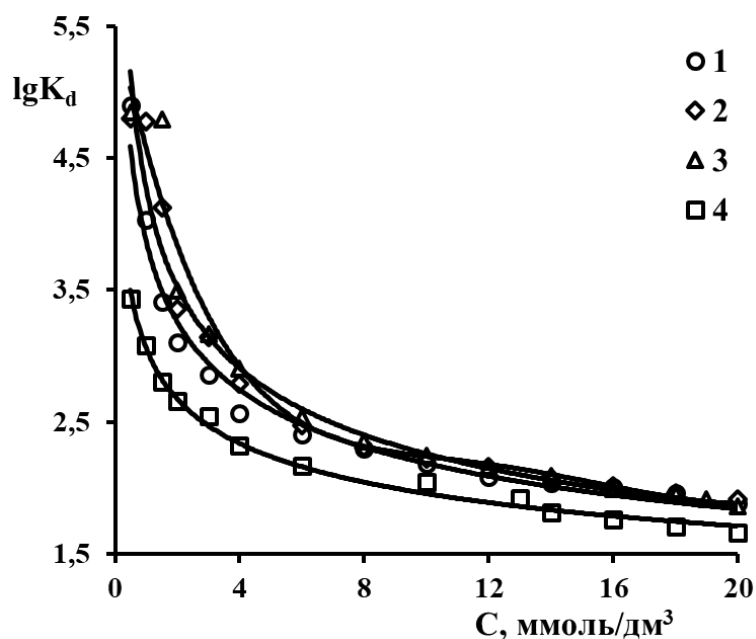
В работе получены изотермы сорбции ванилина исследуемыми анионообменниками АВ-17-2П, АВ-17-8 и Marathon MSA в исходной гидроксильной форме, а также неионогенным сорбентом MN-202 (рисунок 3.1).



**Рисунок 3.1** – Изотермы сорбции ванилина различными сорбентами при 298К: АВ-17-2П (1), Marathon MSA (2), АВ-17-8 (3), MN-202 (4)

На основании анализа изотерм сорбции ванилина на различных сорбентах при 298 К установлено, что максимальной емкостью по данному соединению с фенольной группой обладают макропористые высокоосновные анионообменники АВ-17-2П и Marathon MSA, представляющие собой полимеры со стирол-дивинилбензольной матрицей и функциональными группами четвертичного аммониевого основания. Сорбент АВ-17-8 имеет такую же структуру составного повторяющегося звена, однако является гелевым, что приводит к меньшей емкости данного анионообменника. Для сравнения возможности извлечения ванилина неионогенным сорбентом в работе рассмотрен сверхсшитый сополимер стирола с дивинилбензолом MN-202. Отсутствие функциональных групп в его структуре приводит к еще более низкой емкости по гидроксibenзальдегиду.

Для исследуемых сорбентов рассчитаны коэффициенты распределения в системе сорбент-сорбат, логарифмические зависимости которых от концентрации внешнего раствора ванилина представлены на рисунке 3.2.



**Рисунок 3.2** – Зависимость логарифма коэффициента распределения ванилина от концентрации внешнего раствора на сорбентах: АВ-17-2П (1), Marathon MSA (2), АВ-17-8 (3), MN-202 (4)

Рассчитанные коэффициенты распределения в системе анионообменник-сорбат показывают, что в разбавленных растворах при концентрации менее 10 ммоль/дм<sup>3</sup> для высокоосновных анионообменников коэффициент распределения значительно выше и достигает 63000-79000, для неионогенного сорбента  $K_d$  составляет порядка 3000. При концентрации раствора выше 10 ммоль/дм<sup>3</sup> коэффициенты распределения становятся близкими для всех ионообменников ( $K_d \approx 100$ ), среднее значение коэффициента распределения для неионогенного сорбента при высоких концентрациях составляет порядка 60.

Для описания полученных изотерм использован формальный подход, основанный на применении уравнений сорбции типа Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина [89, 144]. Построение начального участка изотерм сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками в  $\text{OH}^-$  - форме в координатах разных уравнений дает наиболее высокие коэффициенты корреляции для уравнения типа Ленгмюра в линейном виде (таблица 3.1).

**Таблица 3.1** – Модели сорбции, использованные в работе

Модели сорбции	Уравнения сорбции	R <sup>2</sup>		
		AB-17-2П	Marathon MSA	AB-17-8
Ленгмюра	$Q = Q_{\max} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC}$	0.997	0.999	0.999
Темкина	$F = \frac{1}{\alpha} \ln KC_{\text{равн}}$	0.986	0.976	0.888
Фрейндлиха	$Q = \beta C_{\text{равн}}^{1/n}$	0.987	0.889	0.692

где  $K$  – константа сорбционного равновесия;  $\alpha$  – константа, характеризующая линейное распределение адсорбционных центров по энергии;  $\beta$  и  $n$  – константы сорбции  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q$  – емкость сорбента, соответствующая равновесной концентрации сорбата, моль/г;  $Q_{\max}$  – емкость сорбента на первом перегибе изотермы сорбции, моль/г.

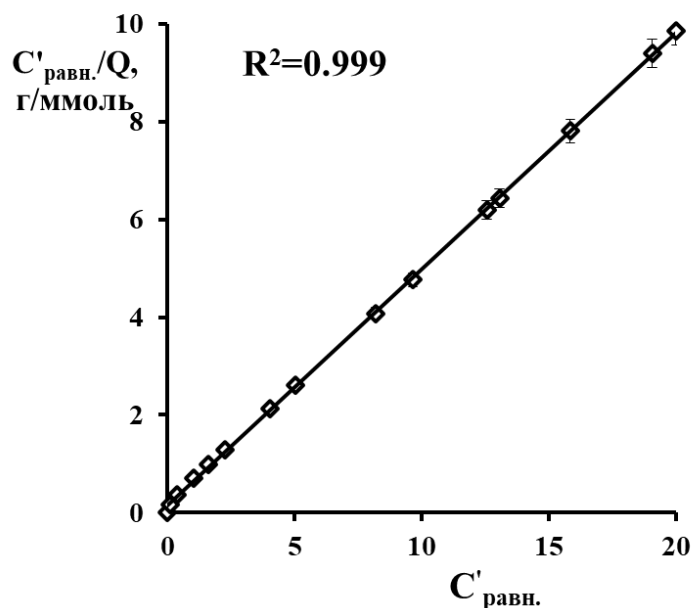
Для сверхсшитого сорбента изотерма имеет вид кривой с насыщением (рисунок 3.1) и описывается уравнением типа Ленгмюра. Данная изотерма может быть построена в линейных координатах во всем диапазоне концентраций (рисунок 3.3).

Для графического расчета константы сорбционного равновесия и емкости монослоя использовано уравнение Ленгмюра в линеаризованной форме (3.2)

$$\frac{C'_{\text{равн}}}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} C'_{\text{равн}} + \frac{1}{KQ_{\max}}, \quad (3.2)$$

где  $C'_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация, представляющая собой отношение равновесной концентрации к активности сорбата в стандартном состоянии раствора  $C'_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{равн}}}{a^0}$ , где  $a^0 = 1$  моль/дм<sup>3</sup>

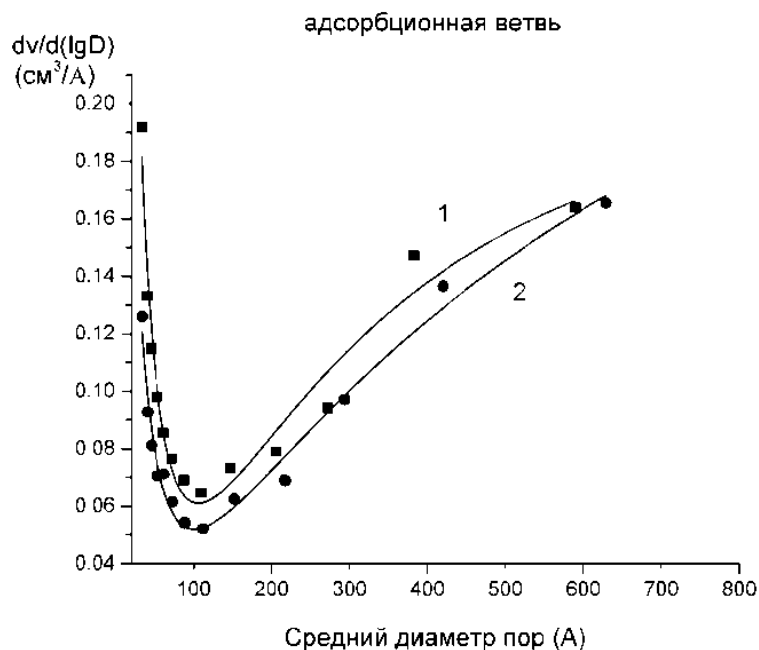




**Рисунок 3.3** – Изотерма сорбции ванилина неионогенным сорбентом MN-202 в линейных координатах Ленгмюра

Для оценки изменения структурных характеристик сорбента MN-202 после сорбции ванилина использован метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. На рисунке 3.4 представлено распределение пор по размерам в неионогенном сорбенте до сорбции ванилина и после его поглощения, определенное по методу Барретта-Джойнера-Халенда (ВЖН) [140]. Минимум зависимостей соответствует наиболее характерному для данного сорбента диаметру пор.

Удельную площадь поверхности MN-202 рассчитывали по экспериментальным данным с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [139].



**Рисунок 3.4** – Кривые распределения пор по размерам: 1 – до сорбции ванилина; 2 – после сорбции ванилина

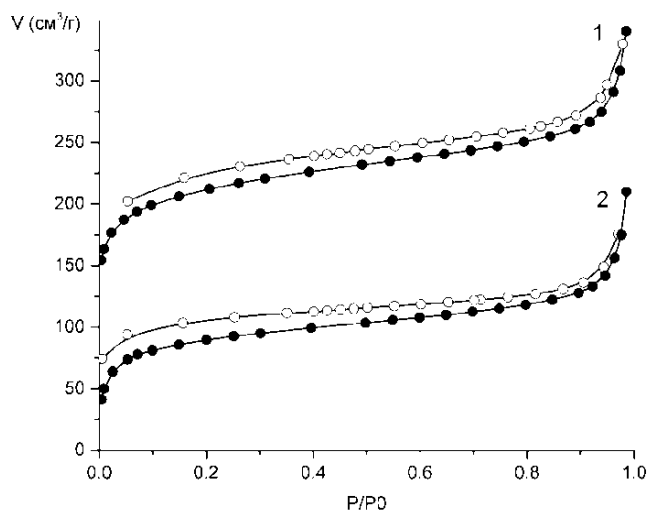
Некоторые параметры структуры исследуемого сверхсшитого неионогенного сорбента представлены в таблице 3.2.

**Таблица 3.2** – Поверхностные и объемные свойства сорбента MN-202, определенные методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Образец	Удельная площадь поверхности (ВЕТ) $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор $V_p$ , см <sup>3</sup> /г	Объем микропор $V_p$ , см <sup>3</sup> /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 (рисунок 3.5). Полученные экспериментальные кривые относятся ко II-ому типу по классификации IUPAC [145], типичному для мезопористых материалов.



**Рисунок 3.5** – 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 [146].

Для описания изотерм сорбции ванилина анионообменниками во всем диапазоне исследованных концентраций использовано уравнение полимолекулярной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), модифицированное для жидких сред [91]:

$$Q = Q_{\max} \frac{K_s C_{\text{равн}}}{(1 - K_L C_{\text{равн}})(1 - K_L C_{\text{равн}} + K_s C_{\text{равн}})} \quad (3.1)$$

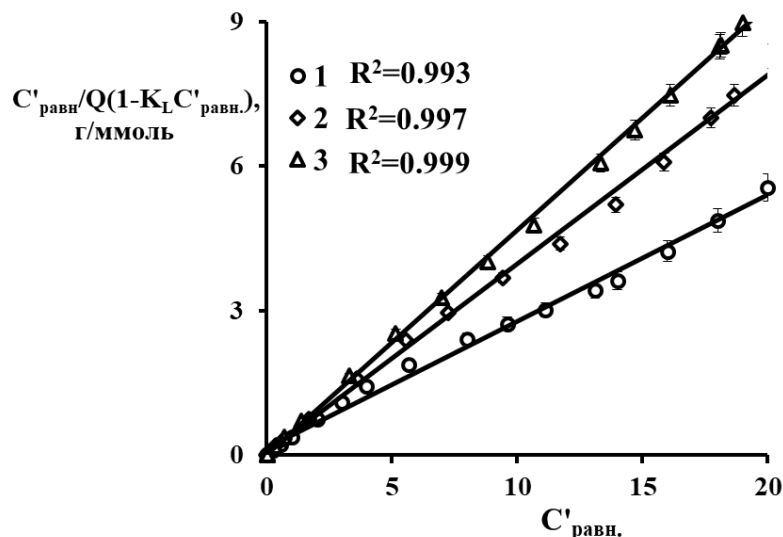
где  $K_s$  – коэффициент сорбционного равновесия первого адсорбционного слоя,  $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ ;  $K_L$  – коэффициент сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя,  $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ .

Согласно классификации IUPAC, основанной на классификации Брунауэра, полученные для высокоосновных анионообменников в ОН-форме изотермы сорбции ванилина относятся к IV типу.

В линеаризованной форме и с учетом нормировки на стандартное состояние ( $C'_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{равн}}}{a^0}$ , где  $a^0=1$  моль/ $\text{дм}^3$ ) уравнение БЭТ принимает следующий вид (3.2)

$$\frac{C'_{\text{равн}}}{Q_{\text{max}}(1 - K_S C'_{\text{равн}})} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C'_{\text{равн}}(K_L - K_S)}{Q_0 K_L}, \quad (3.2)$$

На рисунке 3.6 представлены линейризованные изотермы БЭТ для всех исследуемых анионообменников.



**Рисунок 3.6** – Изотермы сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками: АВ-17-2П (1), Marathon MSA (2), АВ-17-8 (3) в координатах линейной формы БЭТ

Описание сорбции ванилина уравнением БЭТ с высоким коэффициентом корреляции свидетельствует о сложном полимолекулярном механизме поглощения сорбата, основной вклад в который на первой ступени вносит превращение молекулы ванилина в анион при взаимодействии с гидроксильными противоионами с закреплением ванилат-иона в фазе сорбента, не приводящим к увеличению рН внешнего раствора. Наряду с этим, как доказано структурными методами, протекают и другие процессы, однако, ванилат-анионы, образовавшиеся во внутреннем щелочном растворе фазы сорбента, могут участвовать в реакции анионного обмена с ОН-группами сорбента. Незначительный вклад второго механизма подтверждается увеличением рН раствора после сорбции ванилина примерно на одну единицу, однако, количество вышедших в раствор ионов  $\text{OH}^-$  значительно ниже эквивалентного количеству функциональных групп образца анионообменника (до 6%). Таким образом, вклад этого процесса можно не учитывать при

описании изотермы. Однако, кроме того, при концентрации раствора выше 5-6 ммоль/дм<sup>3</sup> в системе сорбент – раствор ароматического альдегида возможны дополнительные взаимодействия физической природы, о чем свидетельствует появление второй ступени на изотерме сорбции. Дополнительному поглощению ванилина способствует стэкинг-эффект между бензольными кольцами гидроксibenзальдегида и ароматической матрицей сорбента, а также другие слабые взаимодействия, обусловленные водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса.

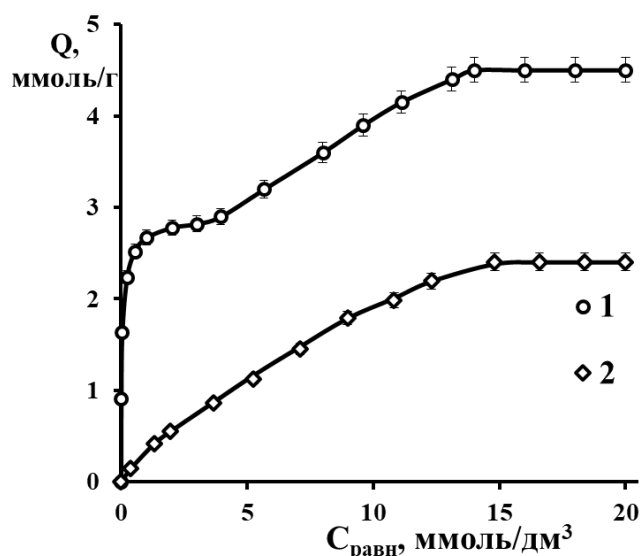
На основе проведенной линейаризации изотерм сорбции рассчитаны равновесные характеристики процесса поглощения ванилина, приведенные в таблице 3.3.

**Таблица 3.3** – Равновесные характеристики сорбции ванилина различными сорбентами, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и БЭТ

Сорбент	Расчет по уравнению Ленгмюра		Расчет по уравнению БЭТ		
	Q <sub>max</sub> , ммоль/г	K	Q <sub>моно</sub> , ммоль/г	K <sub>s</sub>	K <sub>L</sub>
AB-17-2П	2.85±0.03	22.2±0.1	2.79±0.03	22.9±0.1	0.012±0.002
Marathon MSA	2.37±0.02	22.7±0.1	2.00±0.02	29.4±0.1	0.010±0.002
AB-17-8	2.05±0.02	34.5±0.1	2.02±0.02	32.5±0.1	0.006±0.001
MN-202	2.07±0.02	2.73±0.03	-	-	-

Сравнение полученных данных по монослою показывает хорошую корреляцию при описании изотерм уравнениями Ленгмюра и БЭТ. Максимальной константой равновесия образования монослоя обладают высокоосновные анионообменники, что свидетельствует об их большем сродстве к ванилину, по сравнению с неионогенным сорбентом MN-202. Кроме того, величина K<sub>L</sub> значительно меньше K<sub>s</sub>, что показывает большую роль взаимодействия ванилина с реакционными центрами сорбента, по сравнению со взаимодействиями сорбат-сорбат.

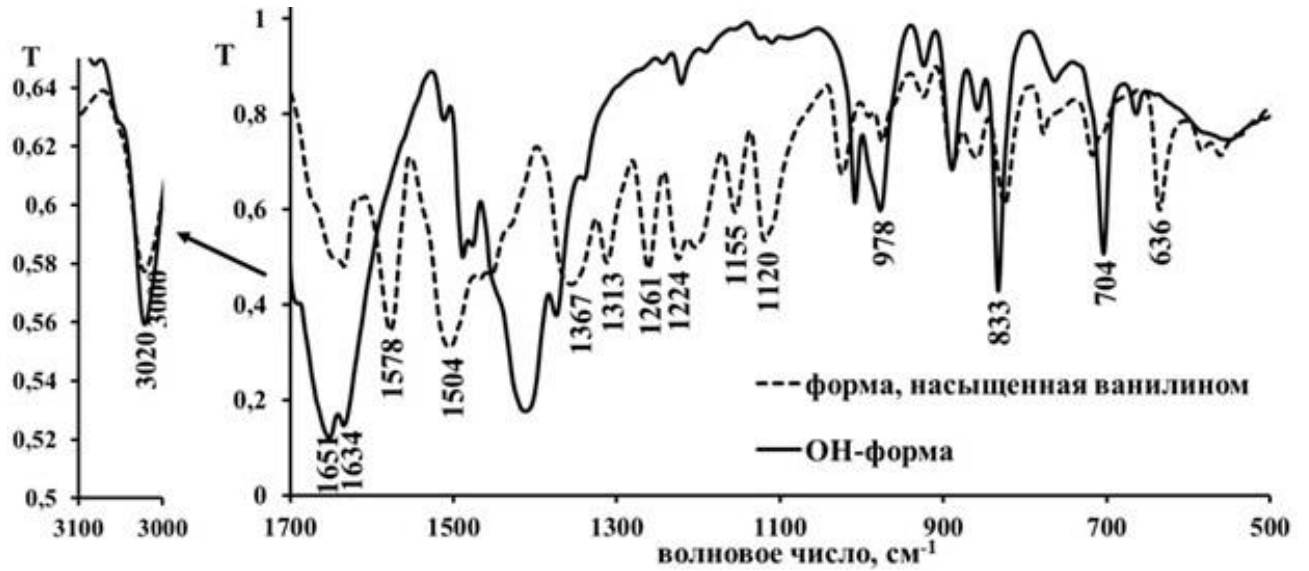
В работе также получена изотерма сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П в Cl<sup>-</sup>-форме, которая представлена на рисунке 3.7 совместно с изотермой для OH-формы.



**Рисунок 3.7** – Изотерма сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П в различных ионных формах: OH-форма (1), Cl-форма (2)

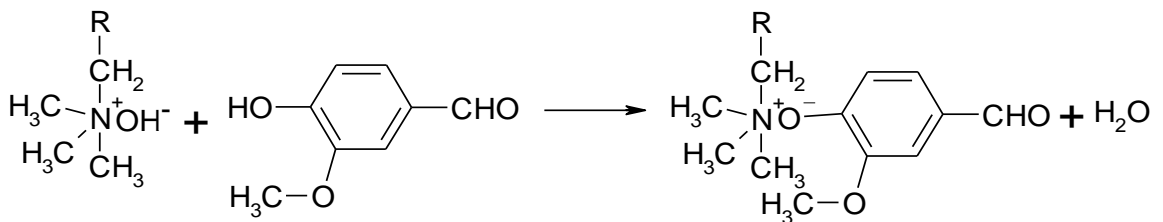
Сорбция ванилина анионообменником АВ-17-2П в Cl-форме имеет мономолекулярный характер. Поглощение в исследуемой системе возможно только за счет физической сорбции гидроксibenзальдегида. Однако различный характер возможных физических взаимодействий с участием функциональных групп гидроксibenзальдегида и фрагментов матрицы анионообменника при отсутствии ионного обмена в системе для хлоридной формы приводит к тому, что при использовании формального подхода изотерма сорбции с наибольшим коэффициентом корреляции описывается уравнением Фрейндлиха, применение которого основано на существовании в сорбенте неоднородных центров взаимодействий [147-148].

Подтверждением предполагаемых механизмов сорбции ванилина высокоосновным анионообменником в OH-форме являются установленные методом ИК-спектроскопии изменения в структуре сорбента при анализе спектров поглощения анионообменника до сорбции, а также после поглощения гидроксibenзальдегида из раствора с pH=5.45, при котором ванилин существует только в молекулярной форме (рисунок 3.8).

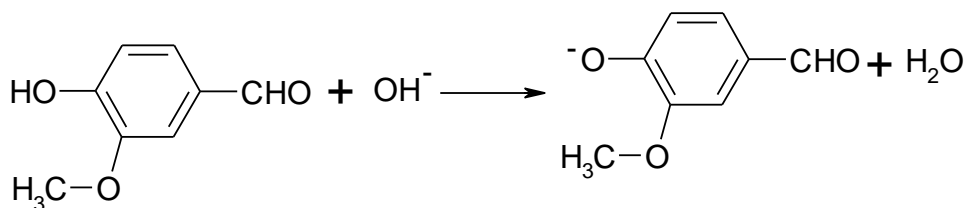


**Рисунок 3.8** – ИК-спектры анионообменника АВ-17-2П в ОН-форме и форме, насыщенной ванилином

Участие четвертичных аммониевых оснований в процессе поглощения ванилина по механизму превращения молекулярной формы в анионную при взаимодействии с гидроксильными противоионами без изменения рН внешнего раствора (схема 1), а также по механизму ионного обмена ванилат-ионов, образовавшихся в щелочной среде внутреннего раствора анионообменника (схемы 2,3), подтверждается снижением интенсивности полос в области 1651, 1634 и 978  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих деформационным колебаниям ОН-групп, связанных с четвертичным азотом  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdots \text{OH}^-$  [138].



**схема 1**



**схема 2**

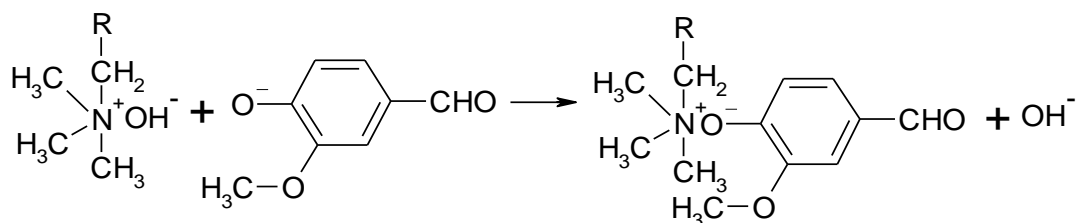


схема 3

Появление полос поглощения в области 1261, 1224  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующих эфирные группы в ароматических соединениях, подтверждает сорбцию ванилина анионообменником [149-150].

В исследуемой системе ароматический альдегид – сорбент возможно протекание побочного процесса окисления гидроксибензальдегида под действием функциональных групп четвертичного аммониевого основания при контакте с кислородом воздуха. На ИК-спектре появляются максимумы поглощения при 1578  $\text{cm}^{-1}$  (асимметричные валентные колебания карбоксилатного иона) и 1367  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные валентные колебания карбоксилатного иона), характеризующие наличие диссоциированной карбоксильной группы [138]. Это свидетельствует о том, что в фазе сорбента происходит реакция окисления, приводящая к образованию ванилиновой кислоты (схема 4), которая также может диссоциировать и принимать участие в реакции анионного обмена с функциональными группами сорбента (схема 5):

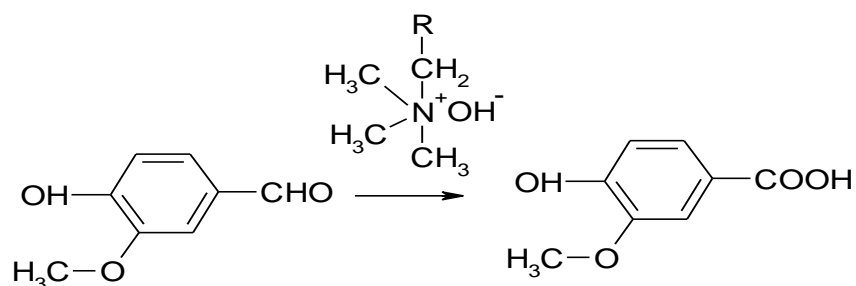


схема 4

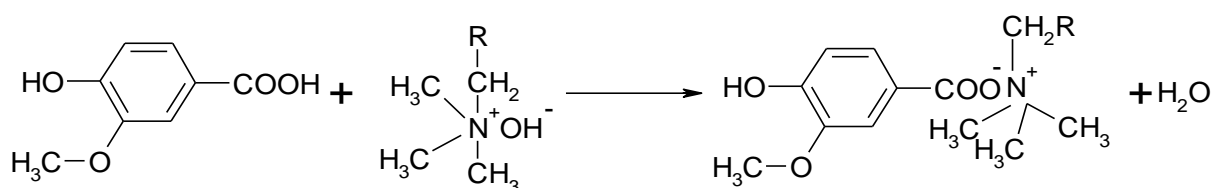
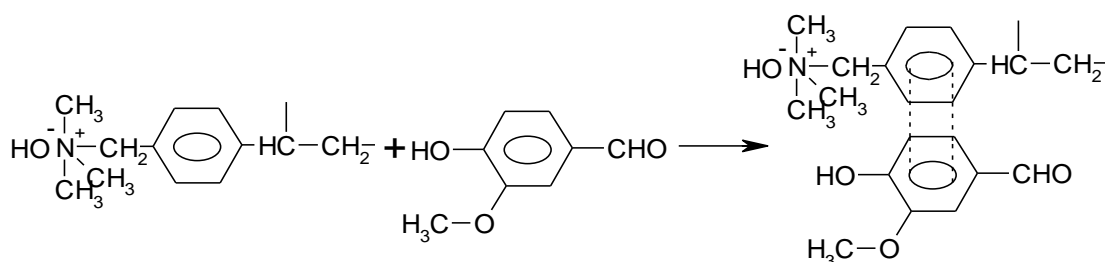


схема 5



Особый вклад в поглощение ванилина вносит взаимодействие его бензольного кольца с ароматической матрицей сорбента - стэкинг-эффект (схема 6) [151]:



**схема 6**

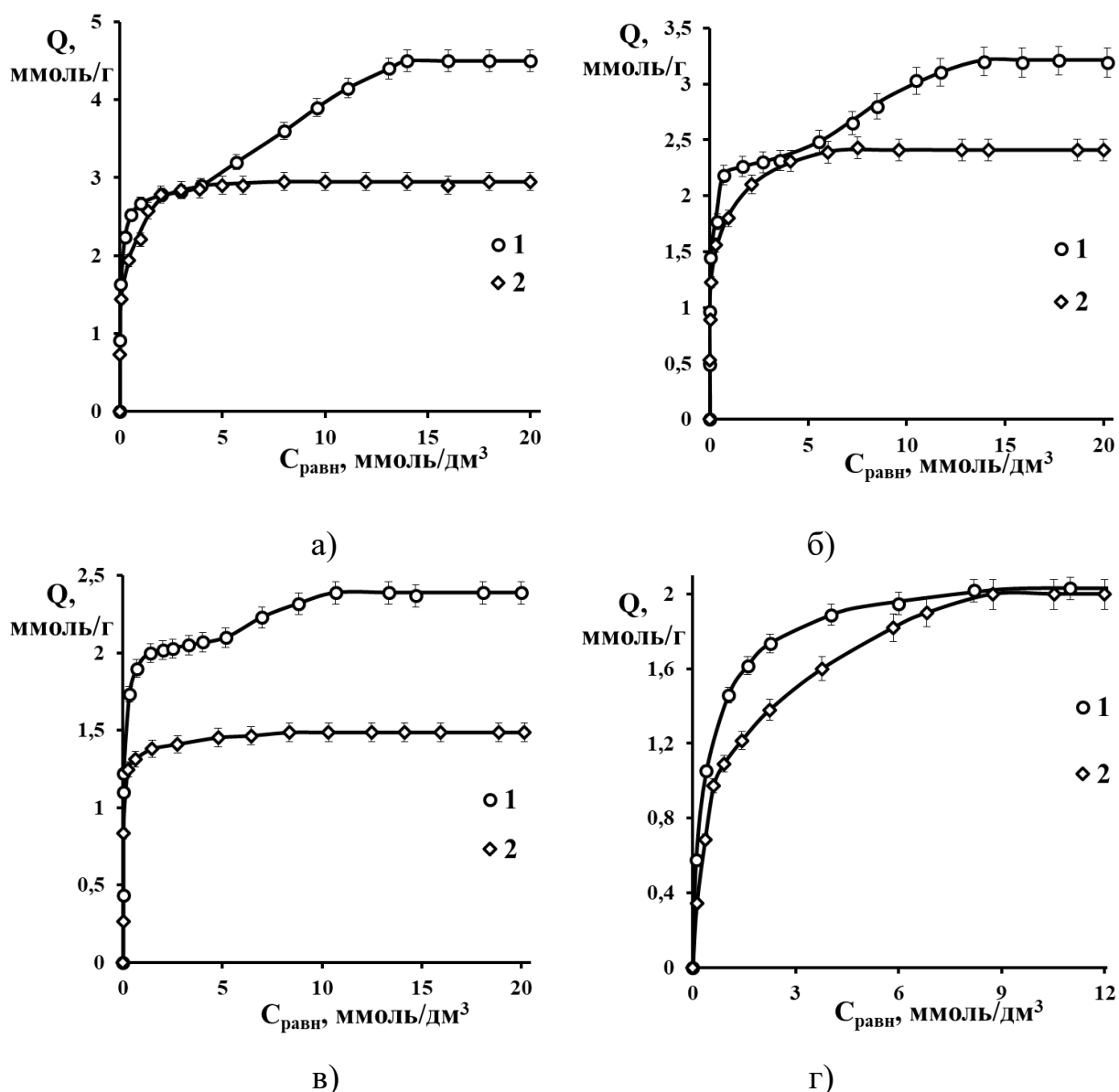
На ИК-спектре анионообменника в форме ванилина проявляется увеличение интенсивности полос в области  $1504\text{ см}^{-1}$ , соответствующих «пульсационным» колебаниям бензольного кольца. Кроме того, наблюдается смещение максимума поглощения  $3020\text{ см}^{-1}$ , характерного для колебаний бензольного кольца, к  $3000\text{ см}^{-1}$ , подтверждающее стэкинг-взаимодействие [152].

В исследуемой системе возможны также другие слабые взаимодействия, обусловленные водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса. В ИК-спектре анионообменника в ванилиновой форме максимум поглощения, соответствующий поглощению фенольной группы ванилина, смещен в сторону больших волновых чисел (с  $1298\text{ см}^{-1}$  к  $1313\text{ см}^{-1}$ ), что, вероятно, связано с ее участием в образовании водородной связи.

### **3.2 Влияние температуры на сорбцию ванилина полимерными сорбентами**

Важным фактором, который влияет на селективность поглощения сорбата сорбентом, является температура.

В данной работе изучено влияние температуры на поглощение гидроксibenзальдегида разными полимерными сорбентами. На рисунке 3.9 представлены соответствующие изотермы сорбции ванилина при температурах  $298\pm 2\text{ К}$  и  $323\pm 2\text{ К}$ .



**Рисунок 3.9** – Изотермы сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П (а) Marathon MSA (б), АВ-17-8 (в), MN-202 (г) при температурах: 1 – 298 К, 2 – 323 К

При температуре 323 К на всех изотермах отсутствует перегиб и снижается емкость, что связано с меньшим вкладом слабых взаимодействий с повышением температуры [153]. Увеличение температуры приводит к разрушению связей, основанных на стеклинг-эффекте. При повышении температуры энергия молекулы увеличивается, вероятность того, что тепловые колебания приведут к ослаблению межмолекулярных взаимодействий возрастает, разрушается структура воды («ближний порядок»), ослабляются гидрофобные взаимодействия.

Увеличение температуры при поглощении гидроксibenзальдегида различными сорбентами приводит к уменьшению угла наклона начального участка изотерм, что говорит об экзотермическом характере поглощения.

Для расчета теплового эффекта сорбции ароматических альдегидов проведена линеаризация изотерм сорбции при различных температурах по уравнению типа Ленгмюра. При этом для температуры 298 К расчет проводился только по начальному участку изотерм, соответствующему насыщению монослоя.

Полученные значения константы сорбционного равновесия ( $K$ ) при решении уравнения типа Ленгмюра графическим способом позволили рассчитать кажущуюся энтальпию сорбции ванилина ( $\Delta H^*$ ) сорбентами по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta H^* = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right) \quad (3.3)$$

где  $K_{T_i}$  – константа сорбционного равновесия при температуре системы  $T_i$ ;

$R = 8.31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Кажущуюся энергию сорбции ( $\Delta G^*$ ) ванилина при комнатной температуре рассчитывали по уравнению (3.4):

$$\Delta G^* = -RT \ln K \quad (3.4)$$

Величина энтропийного вклада ( $T\Delta S^*$ ) сорбции оценивалась по уравнению (3.5):

$$T\Delta S^* = \Delta H^* - \Delta G^* \quad (3.5)$$

Полученные термодинамические характеристики сорбции ванилина исследуемыми сорбентами представлены в таблице 3.4.

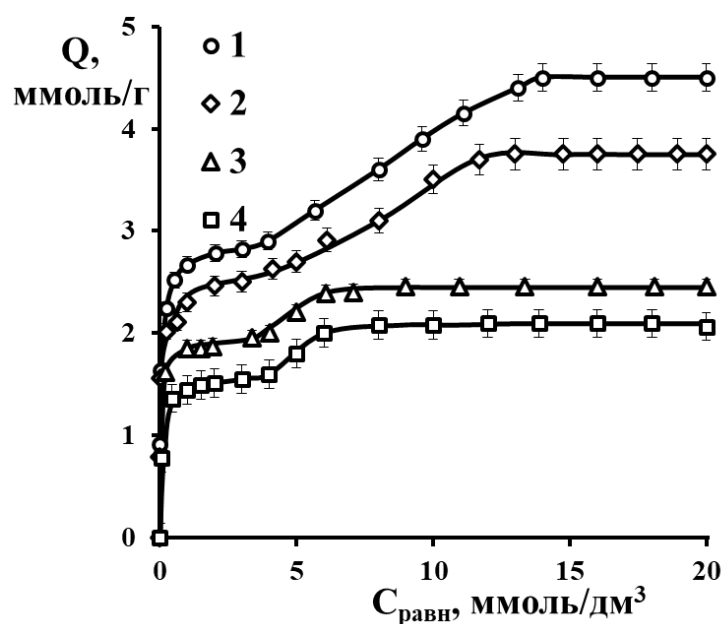
**Таблица 3.4** – Термодинамические характеристики сорбции в системе водный раствор ванилина – сорбент

Сорбент	$-\Delta G_{298}^*$ , кДж/моль	$-\Delta H^*$ , кДж/моль	$-T\Delta S_{298}^*$ , кДж/моль
AB-17-2П	24.8±0.1	36.5±0.2	11.7±0.3
Marathon MSA	24.8±0.1	37.8±0.2	13.0±0.3
AB-17-8	25.8±0.1	28.9±0.1	3.1±0.2
MN-202	19.6±0.1	27.2±0.1	7.6±0.2

Как видно из таблицы, большой вклад в энергию сорбции ванилина для всех сорбентов вносит энтальпийный фактор. Влияние энтропийного фактора оказывается наиболее значимым для макропористых анионообменников.

### **3.3 Особенности поглощения ряда соединений с фенольной группой высокоосновным макропористым анионообменником AB-17-2П**

Для оценки влияния функциональных групп в структуре ванилина на его поглощение высокоосновным анионообменником в качестве сорбатов рассмотрены различные фенольные соединения. Все используемые сорбаты могут поглощаться за счет превращения молекулярной формы в анионную при взаимодействии с гидроксильными противоионами, как и ванилин. Кроме того, возможны дополнительные взаимодействия при участии других функциональных групп сорбатов. На рисунке 3.10 представлены изотермы сорбции ванилина, ПГБА, гваякола и фенола макропористым анионообменником AB-17-2П в ОН-форме, который, как показано ранее, проявляет наилучшие сорбционные характеристики по отношению к ванилину.



**Рисунок 3.10** – Изотермы сорбции ванилина (1), ПГБА (2), гваякола (3), фенола (4) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме

Как видно из рисунка, для всех соединений с фенольной группой характерны изотермы IV типа согласно классификации IUPAC. Для соединений, имеющих в структуре карбонильную группу, отмечаются более высокие значения емкости, что связано с величиной рК фенольной группы. Наличие карбонильной группы в бензольном кольце приводит к увеличению константы кислотности ОН-группы и, соответственно, к увеличению вклада механизма сорбции за счет превращения ванилина в анионную форму в щелочной среде фазы сорбента. Из данных литературы известно, что карбонильная группа не взаимодействует с группой четвертичного аммониевого основания, а также с третичными аминами, которые могут присутствовать в высокоосновном анионообменнике в незначительных количествах.

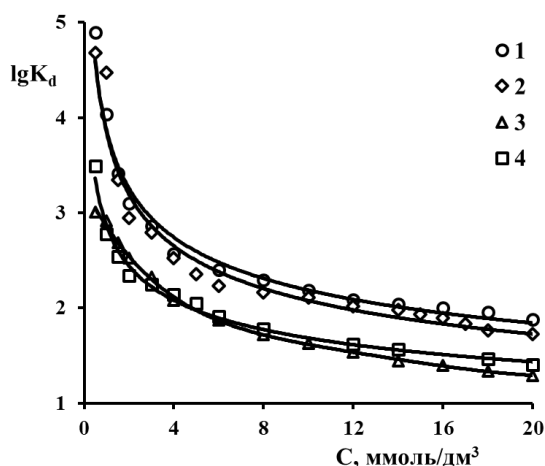
На основании линеаризованных уравнений Ленгмюра для начальных участков изотерм и БЭТ во всем диапазоне концентраций в работе рассчитаны равновесные характеристики поглощения исследуемых соединений, приведенные в таблице 3.5.

**Таблица 3.5** – Равновесные характеристики сорбции органических соединений с фенольной группой анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и БЭТ

Сорбат	Расчет по уравнению Ленгмюра		Расчет по уравнению БЭТ		
	$Q_{\max}$ , ммоль/г	K	$Q_{\text{моно}}$ , ммоль/г	$K_s$	$K_L$
ванилин	$2.85 \pm 0.03$	$22.2 \pm 0.1$	$2.79 \pm 0.03$	$22.9 \pm 0.1$	$0.012 \pm 0.002$
ПГБА	$2.62 \pm 0.03$	$18.4 \pm 0.1$	$2.51 \pm 0.03$	$15.5 \pm 0.1$	$0.010 \pm 0.002$
гваякол	$2.04 \pm 0.02$	$13.6 \pm 0.1$	$1.95 \pm 0.02$	$13.7 \pm 0.1$	$0.013 \pm 0.002$
фенол	$1.65 \pm 0.02$	$7.41 \pm 0.02$	$1.57 \pm 0.02$	$7.79 \pm 0.02$	$0.010 \pm 0.002$

При сравнении полученных данных по монослою наблюдается хорошая корреляция значений, полученных по уравнениям Ленгмюра (K) и БЭТ ( $K_s$ ). Максимальные значения константы равновесия образования монослоя характерны для гидроксibenзальдегидов. Кроме того, значения  $K_L$  значительно меньше  $K_s$ , что свидетельствует о значительной роли взаимодействия рассматриваемых соединений с реакционными центрами сорбента, по сравнению с взаимодействиями сорбат-сорбат.

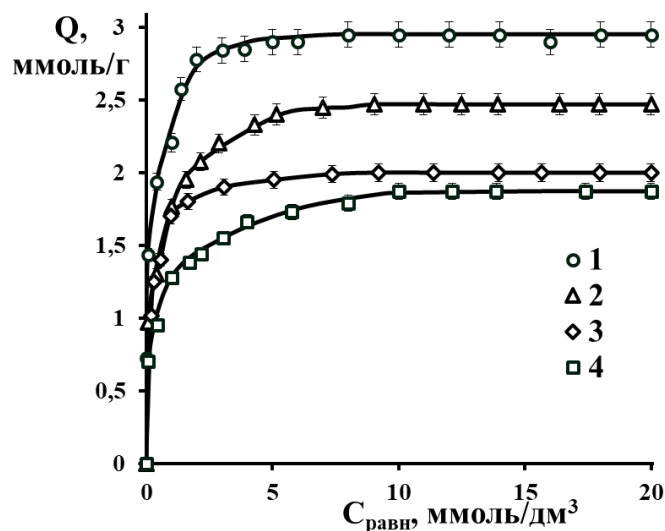
В работе рассчитаны коэффициенты распределения исследуемых соединений в системе сорбент – сорбат при различных концентрациях внешнего раствора. На рисунке 3.11 показаны зависимости логарифма коэффициента распределения для ванилина, ПГБА, гваякола и фенола от концентрации внешнего раствора.



**Рисунок 3.11** – Зависимости логарифма коэффициента распределения ванилина (1), ПГБА (2), гваякола (3), фенола (4) от концентрации внешнего раствора для сорбента АВ-17-2П в ОН-форме

Коэффициенты распределения резко снижаются с ростом концентрации внешнего раствора, что свидетельствует о стерических затруднениях при поглощении достаточно крупных молекул рассматриваемых соединений из более концентрированных растворов.

На рисунке 3.12 приведены изотермы сорбции объектов исследования анионообменником АВ-17-2П при температуре 323 К.



**Рисунок 3.12** – Изотермы сорбции: ванилина (1), ПГБА (2), гваякола (3), фенола (4) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме при 323 К

Для всех фенольных соединений при температуре 323 К на изотермах отсутствует перегиб и снижается емкость, что связано с меньшим вкладом в поглощение водородных связей и стэкинг-взаимодействий с увеличением температуры.

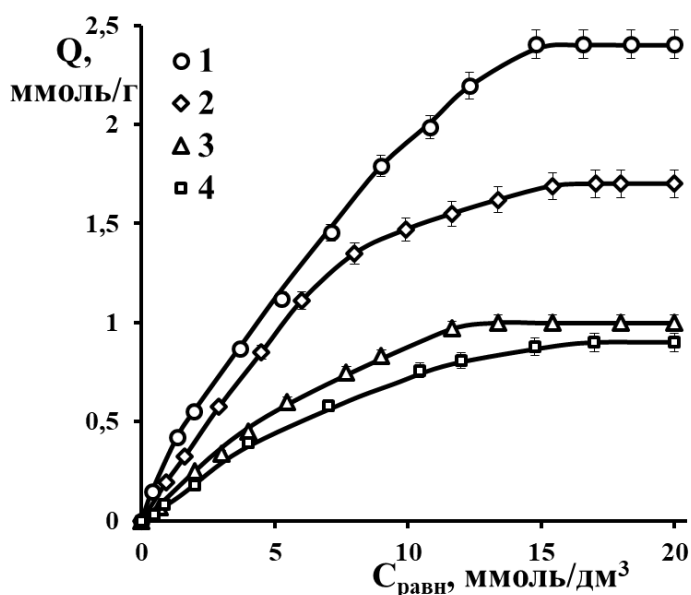
В таблице 3.6 приведены термодинамические характеристики сорбции исследуемых ароматических соединений макропористым анионообменником.

**Таблица 3.6** – Термодинамические характеристики сорбции в системе водный раствор сорбата – сорбент (анионообменник АВ-17-2П)

Ароматический альдегид	$-\Delta G_{298}^*$ , кДж/моль	$-\Delta H^*$ , кДж/моль	$-T\Delta S_{298}^*$ , кДж/моль
ванилин	$24.8 \pm 0.1$	$36.5 \pm 0.2$	$11.7 \pm 0.3$
ПГБА	$24.3 \pm 0.1$	$32.4 \pm 0.2$	$8.1 \pm 0.2$
гваякол	$23.4 \pm 0.1$	$31.9 \pm 0.2$	$8.5 \pm 0.2$
фенол	$22.0 \pm 0.1$	$31.6 \pm 0.2$	$9.6 \pm 0.2$

Отрицательные значения изменения свободной энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольности процесса сорбции всех соединений с фенольной группой. Более отрицательные значения  $\Delta G_{298}^*$  для гидроксибензальдегидов коррелируют с большими значениями емкости анионообменника по ванилину и ПГБА по сравнению с гваяколом и фенолом.

Для оценки вклада физической адсорбции в процесс поглощения органических соединений с фенольной группой высокоосновным анионообменником были получены изотермы их сорбции анионообменником в Cl-форме (рисунок 3.13).

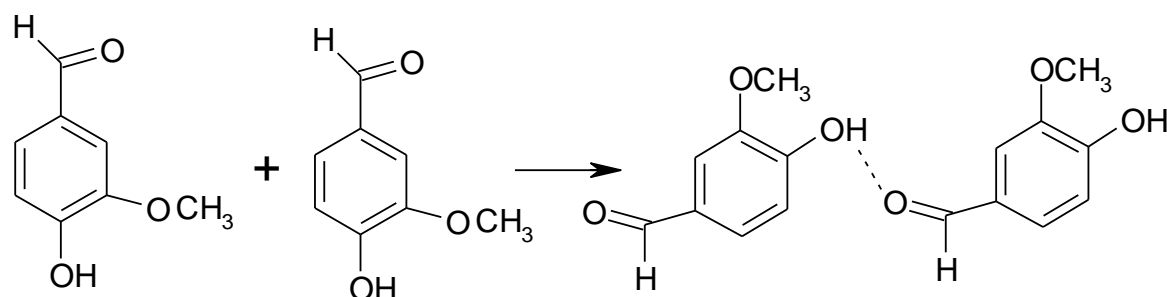


**Рисунок 3.13** – Изотермы сорбции: ванилина (1), ПГБА (2), гваякола (3), фенола (4) анионообменником АВ-17-2П в Cl-форме

В хлоридной форме анионообменника диссоциации фенольной группы не происходит, значения емкости по всем рассматриваемым соединениям значительно ниже по сравнению с гидроксильной формой. Различие в емкости для разных фенольных соединений связано с тем, что влияние заместителей в бензольном кольце сказывается на его способности к  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиям. Кроме того, различные функциональные группы отличаются их способностью к участию в образовании водородных связей, а также в образовании ассоциатов за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса.

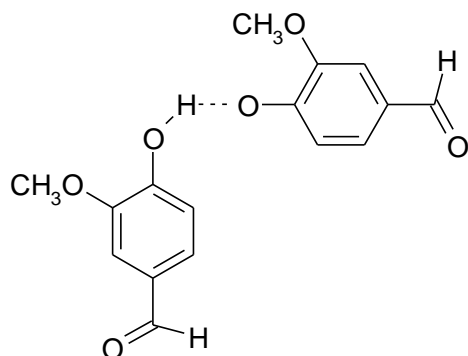


Исследуемые фенольные соединения можно охарактеризовать с точки зрения их гидрофобности параметром Ханша [154], в соответствии с величиной которого они располагаются в ряд: ванилин (0.79) < ПГБА (0.81) < гваякол (1.44) < фенол (1.46). Параметр Ханша является обобщенным показателем гидрофобности, используемым для процессов, основанных на распределении компонентов между двумя фазами, к которым относятся, в частности, экстракционные и сорбционные процессы. Сорбционная способность анионообменника по отношению к рассматриваемым фенольным соединениям увеличивается с уменьшением индекса Ханша. Следовательно, можно предположить, что более высокая емкость по гидроксibenзальдегидам связана со вкладом межмолекулярных водородных связей с участием карбонильной и гидроксильной групп. Молекулы гидроксibenзальдегидов могут образовывать димеры за счет водородной связи между фенольной группой одной молекулы и карбонильной группой другой [155]:

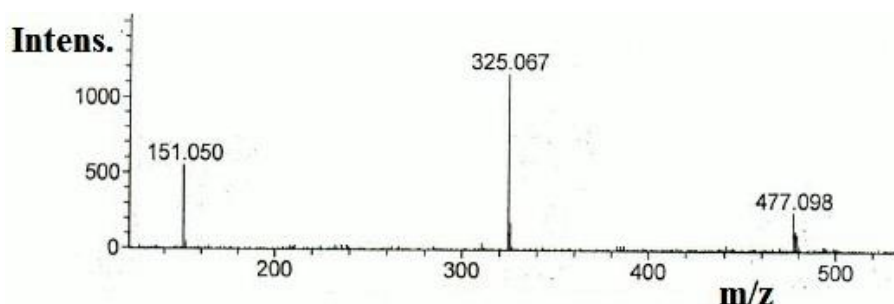


Наличие таких димеров подтверждается методом ИК-спектроскопии (полосы поглощения O–H и C=O групп в спектре ванилина, соответствующие волновым числам 3384 и 1692  $\text{cm}^{-1}$ ).

Димеры всех исследуемых фенольных соединений могут формироваться и за счет водородной связи между двумя фенольными группами [156]:

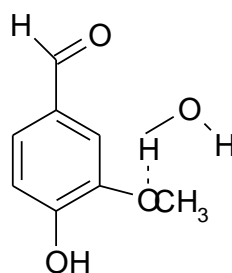


Наличие димеров, а также тримеров ванилина в растворе подтверждается в настоящей работе методом ESI-MS ( $m/z=325.068$ ). Спектр приведен на рисунке 3.14.

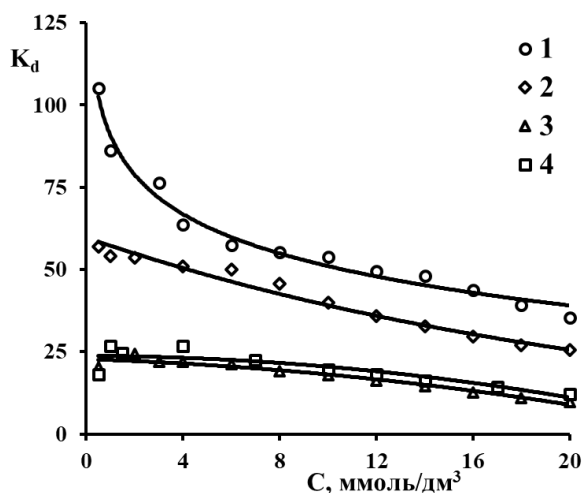


**Рисунок 3.14** – Участок ESI-MS-спектра исходного раствора

Наибольшая сорбционная способность анионообменника по отношению к ванилину может быть вызвана участием метоксильной группы в образовании водородных связей [154]:



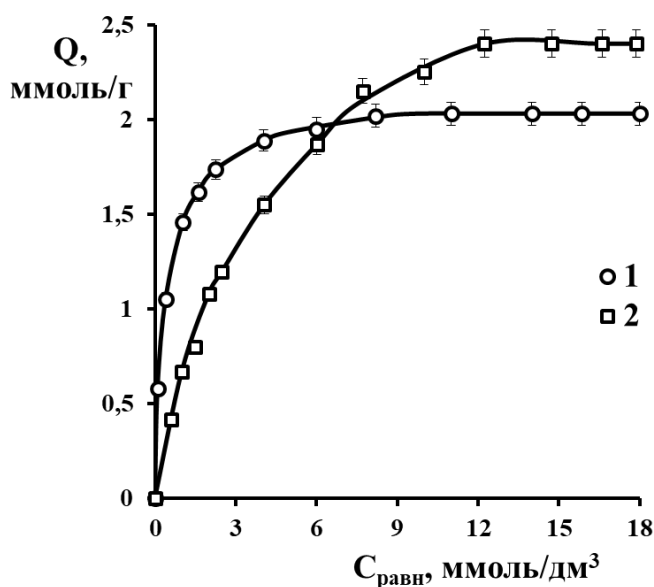
На основании полученных изотерм сорбции рассчитаны коэффициенты распределения для исследуемых систем во всем диапазоне концентраций (рисунок 3.15).



**Рисунок 3.15** – Зависимость коэффициента распределения от концентрации внешнего раствора: ванилина (1), ПГБА (2), гваякола (3), фенола (4) для сорбента АВ-17-2П в исходной С1-форме

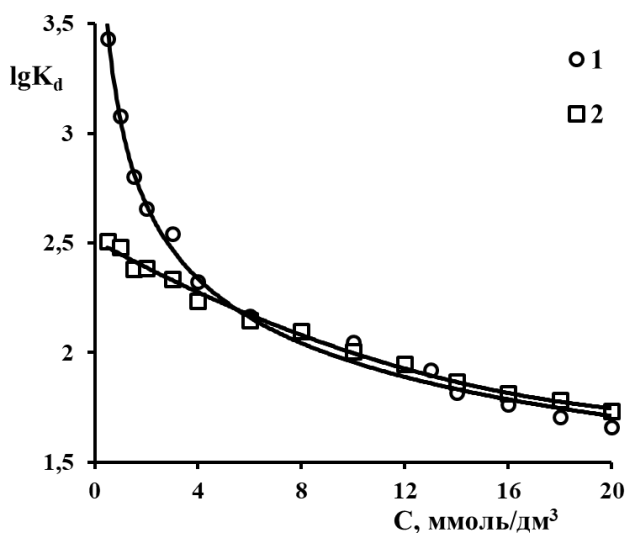
Значения коэффициентов распределения для анионообменника в хлоридной форме значительно ниже, чем в гидроксильной, что свидетельствует о более низкой селективности при сорбции на солевой форме, обусловленной отсутствием возможности диссоциации фенольной группы в фазе сорбента.

Для оценки вклада физической адсорбции в процесс поглощения ванилина и фенола был рассмотрен в качестве сорбента неионогенный сверхсшитый сорбент MN-202 (рисунок 3.16).



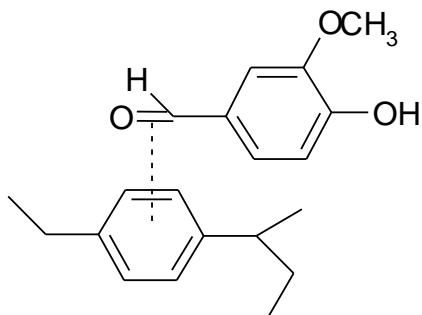
**Рисунок 3.16** – Изотермы сорбции ванилина (1), фенола (2) неионогенным сорбентом MN-202

Различие в полной емкости для рассматриваемых сорбатов может быть связано с разным размером молекул; емкость по фенолу, имеющему меньшую молекулярную массу, больше. Однако при малых концентрациях коэффициент распределения ванилина в системе неионогенный сорбент - раствор оказывается выше благодаря тому, что ванилин содержит дополнительные функциональные группы, в частности карбонильную. Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения от концентрации внешнего раствора представлено на рисунке 3.17.



**Рисунок 3.17** – Зависимость логарифма коэффициента распределения от концентрации внешнего раствора: ванилина (1), фенола (2) для сорбента MN-202

Значения коэффициентов распределения для ванилина выше, чем для фенола, что, вероятно, связано с тем, что функциональные группы в ароматическом кольце ванилина могут вступать в дополнительные взаимодействия с матрицей сорбента [157]:



Таким образом, различие в поглощении соединений с фенольной группой исследуемыми сорбентами обусловлено строением и реакционной способностью заместителей в бензольном кольце сорбата, влияющих как на способность к диссоциации фенольного гидроксила, так и на дополнительные межмолекулярные взаимодействия.

### 3.4 Заключение к главе 3

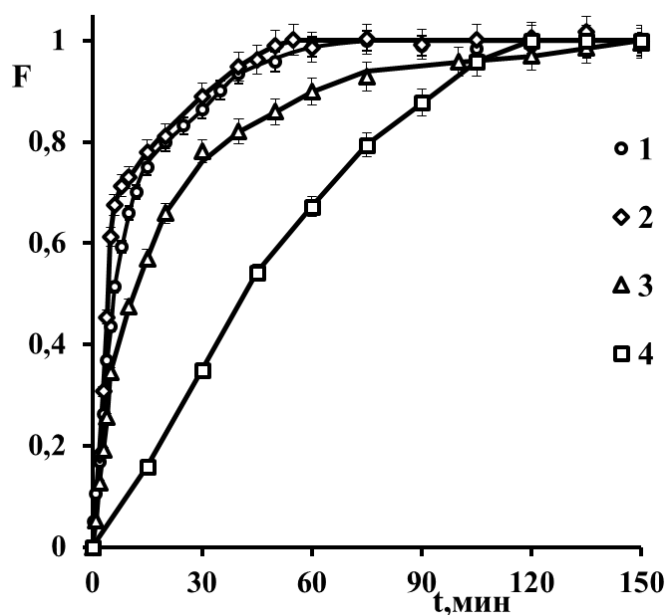
Полученные в настоящей главе результаты показывают высокую сорбционную способность макропористых высокоосновных анионообменников по отношению к ванилину и другим соединениям с фенольной группой, обусловленную способностью таких соединений к диссоциации по кислотному типу в щелочной среде фазы сорбента. Показано, что наряду с ионообменной составляющей поглощения вклад в полную емкость анионообменников вносит физическая сорбция, наличие которой приводит к тому, что поглощение фенольных соединений анионообменным материалом имеет полимолекулярный характер. Механизмы сорбции ванилина и его структурных аналогов подтверждены методом ИК-спектроскопии.

## ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

Для применения полимерных сорбентов в реальных технологических процессах важным требованием является не только высокая сорбционная емкость сорбента по отношению к сорбату, но и быстрое время достижения равновесия в системе. На основании кинетических характеристик сорбции возможно оценить лимитирующую стадию сорбционного процесса. В данной главе исследуемые сорбенты рассмотрены с точки зрения их кинетических характеристик по отношению к органическим соединениям с фенольной группой.

### **4.1 Влияние типа сорбента на кинетику сорбции ванилина**

Все использованные в работе сорбенты имеют стирол-дивинилбензольную матрицу, но отличаются структурными характеристиками. Анионообменники включают функциональные группы четвертичного аммониевого основания, но АВ-17-8чс является гелевым, а АВ-17-2П и Marathon MSA – макропористые. MN-202 – неионогенный сверхсшитый сополимер. Различная структура сорбентов оказывает влияние на их сорбционные свойства, в частности на кинетику процесса поглощения ванилина. На рисунке 4.1 представлены кинетические кривые сорбции ванилина исследуемыми сорбентами.



**Рисунок 4.1** – Кинетические кривые сорбции ванилина различными сорбентами из раствора с концентрацией  $6.0 \text{ ммоль/дм}^3$  при температуре  $298 \text{ К}$ : 1 – АВ-17-2П, 2 – Marathon MSA, 3 – АВ-17-8, 4 – MN-202

В таблице 4.1 приведены значения полной емкости по отношению к ванилину для всех рассматриваемых сорбентов, из которых видно, что сорбционная способность по отношению к данному гидроксibenзальдегиду выше для макропористого сорбента АВ-17-2П, характеризующегося наибольшим набуханием, что соответствует данным, полученным в равновесных условиях (Глава 3). Следует отметить, что при этом время достижения равновесия для макропористых анионообменников АВ-17-2П и Marathon MSA меньше, чем для гелевого и неионогенного сорбентов.

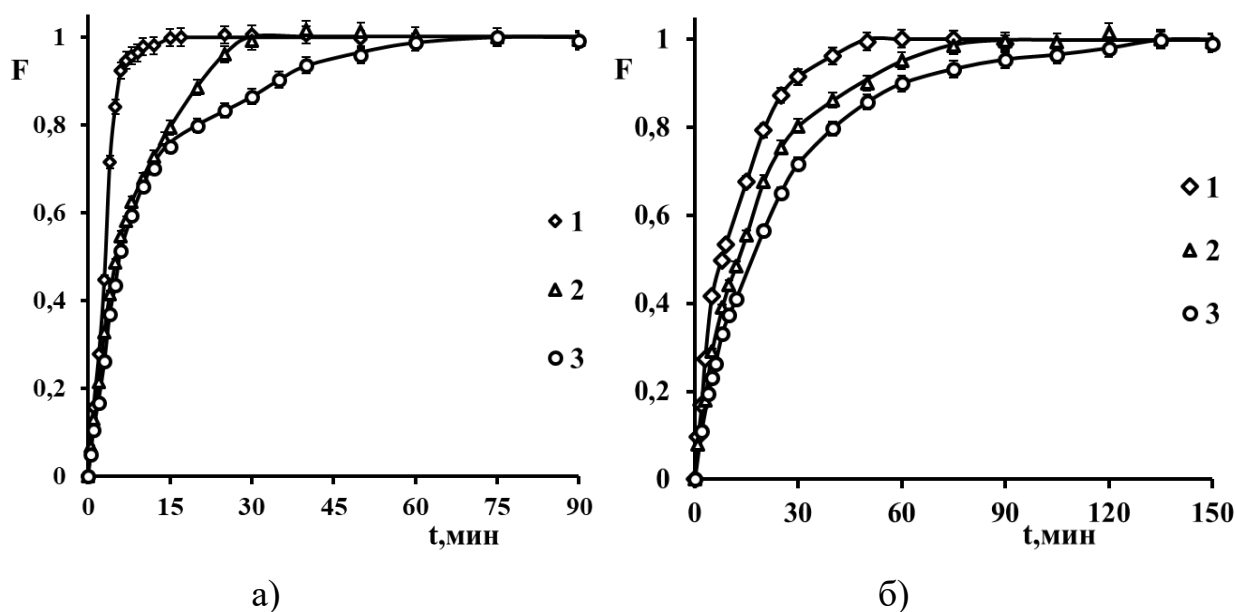
**Таблица 4.1** – Емкости сорбентов по ванилину и время достижения равновесия сорбционного процесса

Сорбент	Q, ммоль/г	t, мин
АВ-17-2П	$2.77 \pm 0.03$	75
АВ-17-8	$2.33 \pm 0.02$	150
Marathon MSA	$1.60 \pm 0.02$	60
MN-202	$1.80 \pm 0.02$	120

На основании установленных преимуществ по емкости и времени достижения равновесия для дальнейших кинетических исследований использован анионообменник АВ-17-2П.

#### 4.2 Оценка лимитирующей стадии процесса поглощения ванилина высокоосновным макропористым анионообменником АВ-17-2П

Важной задачей при исследовании закономерностей сорбции органических соединений, установления кинетического механизма их поглощения является определение наиболее медленной стадии сорбционного процесса, лимитирующей общую скорость, выявление влияния экспериментальных условий на ход сорбции. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П из растворов с исходными концентрациями  $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup> и  $C_0=1.7$  ммоль/дм<sup>3</sup>, полученные при различных температурах, представлены на рисунке 4.2.



**Рисунок 4.2** – Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при различных температурах: 1 – 323 К, 2 – 308 К, 3 – 298 К (а –  $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>, б –  $C_0=1.7$  ммоль/дм<sup>3</sup>)

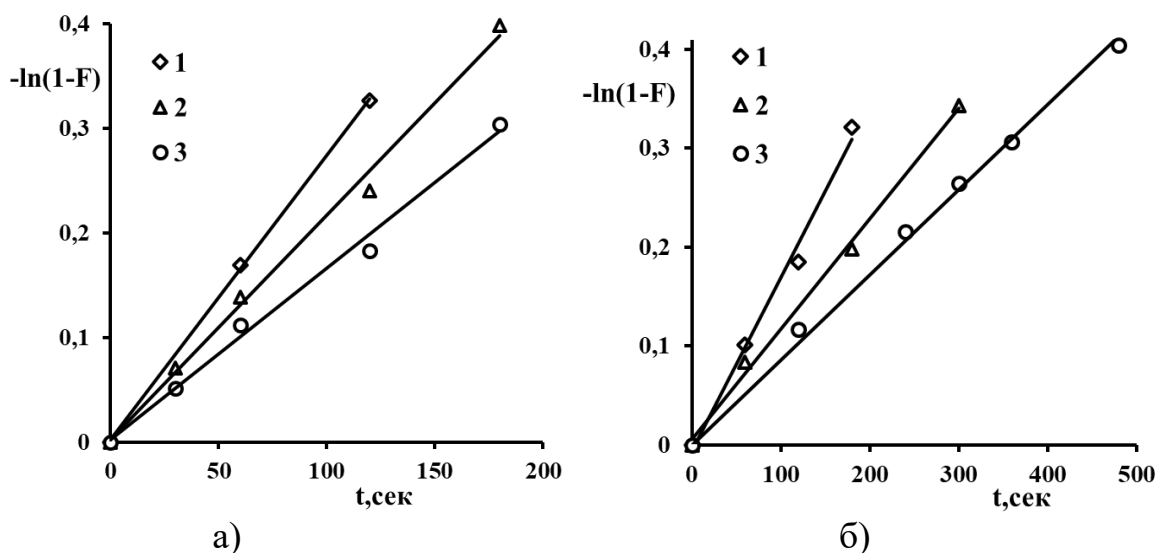
Установлено, что рост температуры приводит к некоторому снижению сорбционной способности высокоосновного сорбента к изучаемому сорбату (таблица 4.2).



**Таблица 4.2** – Емкости сорбентов по ванилину и время достижения равновесия сорбционного процесса при различных температурах

Т, К	6.0 ммоль/дм <sup>3</sup>		1.7 ммоль/дм <sup>3</sup>	
	Q, ммоль/г	t, мин	Q, ммоль/г	t, мин
298	2.77±0.03	75	2.46±0.03	150
308	2.60±0.02	30	2.18±0.02	90
323	2.50±0.02	25	2.12±0.02	50

Для определения лимитирующей стадии исследуемого сорбционного процесса полученные кинетические кривые сорбции представляли в координатах уравнения Бойда-Адамсона для случая внешней и внутренней диффузии. Линейность зависимостей, представленных в координатах уравнений, позволяет сделать предположение о возможном диффузионном механизме поглощения ванилина исследуемым сорбентом. Предполагали, что реакция ионного обмена протекает быстро и не лимитирует общую скорость процесса.



**Рисунок 4.3** – Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П из растворов с различной исходной концентрацией (а –  $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>, б –  $C_0=1.7$  ммоль/дм<sup>3</sup>), построенные в координатах уравнения Бойда-Адамсона при различных температурах: 1 – 323 К, 2 – 308 К, 3 – 298 К

Применение формального подхода для оценки кинетических кривых сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при различных температурах указывает на существенное влияние на скорость процесса стадии внешней

диффузии сорбата к поверхности сорбента.

На основе графических зависимостей, представленных на рисунке 4.3, рассчитаны коэффициенты внешней диффузии ванилина для анионообменника АВ-17-2П при разных температурах (таблица 4.3).

**Таблица 4.3** – Коэффициенты внешней диффузии ванилина для анионообменника АВ-17-2П при разных температурах

Т, К	$D_{\text{внеш}}, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$	
	6.0 ммоль/дм <sup>3</sup>	1.7 ммоль/дм <sup>3</sup>
298	1.13	1.26
308	2.75	2.14
323	3.61	5.47

С ростом температуры коэффициенты внешней диффузии увеличиваются, они имеют численные значения характерные для процессов, лимитируемых стадией внешней диффузии.

В таблице 4.4 представлены кажущиеся константы скорости процесса сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П и коэффициенты корреляции кинетических кривых на начальных участках, построенных в координатах уравнений Бойда-Адамсона для случая внешней диффузии.

**Таблица 4.4** – Кажущиеся константы скорости процесса сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П и коэффициенты корреляции для зависимостей  $-\ln(1-F) = B + kt$  при различной концентрации исходного раствора

Т, К	6.0 ммоль/дм <sup>3</sup>		1.7 ммоль/дм <sup>3</sup>	
	$k \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	$R^2$	$k \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	$R^2$
298	1.6	0.992	0.9	0.990
308	2.1	0.994	1.1	0.997
323	2.7	0.999	1.7	0.996

Кажущиеся константы скорости сорбции ванилина при различных температурах рассчитывали графически и определяли как тангенс угла наклона полученных зависимостей.

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

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.1)$$

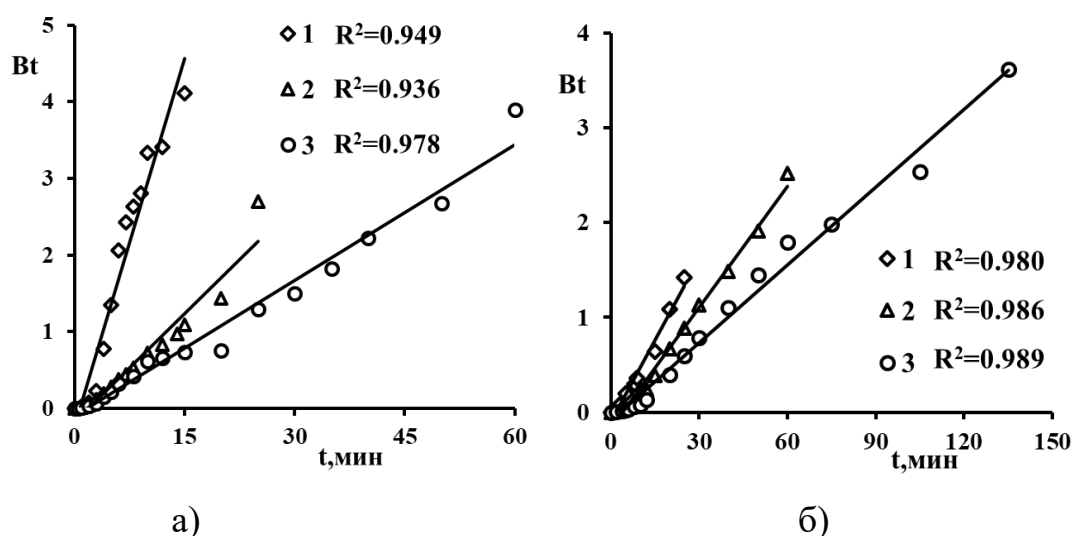
где  $A$  - стерический множитель;  $E_a$  - энергия активации процесса, кДж/моль.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

Тангенс угла наклона данной зависимости представляет собой энергию активации сорбции. Величина энергии активации процесса поглощения ванилина анионообменником АВ-17-2П составила 17 кДж/моль – 6.0 ммоль/дм<sup>3</sup> и 20 кДж/моль – 1.7 ммоль/дм<sup>3</sup>, что свидетельствует о преобладающем влиянии стадии внешней диффузии на скорость сорбционного процесса в разбавленных растворах.

Для установления влияния стадии внутренней диффузии на скорость сорбционного процесса полученные в работе кинетические кривые также представляли в виде функции  $Vt=f(t)$  во всем диапазоне  $F$  (рисунок 4.4). Для шарообразных гранул сорбента зависимость  $Vt-F$  табулирована и использована согласно статье [94].



**Рисунок 4.4** – Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П из растворов с различной концентрацией, построенные в координатах  $Vt-t$  для случая внутренней диффузии при различных температурах: 1 – 323 К, 2 – 308 К, 3 – 298 К (а –  $C_0 = 6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>, б –  $C_0 = 1.7$  ммоль/дм<sup>3</sup>)

Полученные зависимости в координатах  $Vt-t$  характеризуются более низкими коэффициентами корреляции, что предполагает незначительный вклад внутридиффузионных ограничений в общую скорость процесса сорбции гидроксибензальдегида в исследуемом диапазоне концентраций.

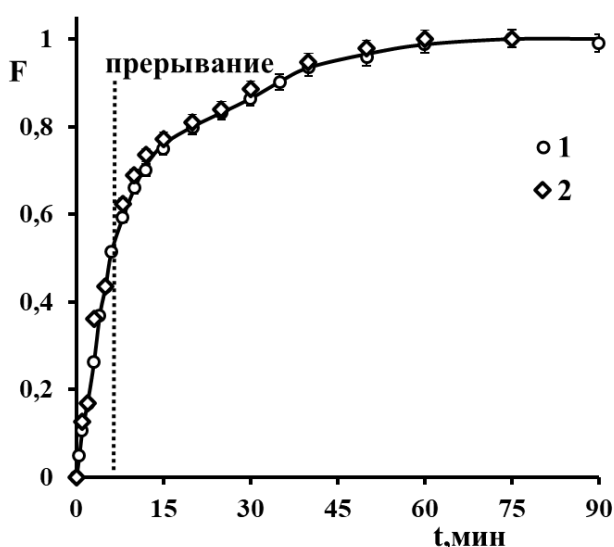
На основе графических зависимостей, представленных на рисунке 4.4, рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии ванилина для анионообменника АВ-17-2П при разных температурах (таблица 4.5).

**Таблица 4.5** – Коэффициенты внутренней диффузии ванилина для анионообменника АВ-17-2П при разных температурах

Т, К	$D_{\text{внут}}, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$	
	6.0 ммоль/дм <sup>3</sup>	1.7 ммоль/дм <sup>3</sup>
298	9.89	3.96
308	14.1	6.83
323	25.0	8.46

С ростом температуры и увеличением концентрации коэффициенты внутренней диффузии увеличиваются.

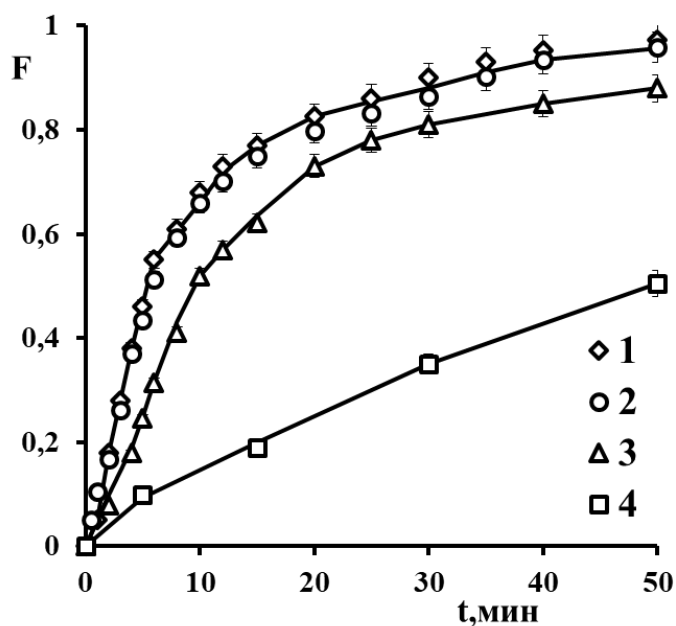
Для подтверждения существования внешнедиффузионных ограничений при сорбции ванилина из раствора с концентрацией  $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup> (основной модельный раствор, исследуемый в настоящей работе в статических и динамических условиях) проводили опыт «с прерыванием» (рисунок 4.5).



**Рисунок 4.5** – Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П ( $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>): 1 – без прерывания, 2 – с прерыванием контакта сорбента с раствором

Прерывание контакта сорбента с раствором проводили через 6 минут и возобновляли через 15 минут. Установлено, что после прерывания контакта раствора ванилина с анионообменником не наблюдалось увеличения скорости сорбции, что подтверждает преимущественное влияние стадии внешней диффузии гидроксibenзальдегида к гранулам ионообменника.

Изменение скорости перемешивания внешнего раствора влияет на скорость процесса поглощения ванилина. На рисунке 4.6 представлены начальные участки кинетических кривых, полученных при различных скоростях перемешивания, из которых видно, что скорость установления равновесия увеличивается по мере ускорения процесса перемешивания, что свидетельствует об определяющем влиянии стадии внешней диффузии ванилина на кинетику процесса.



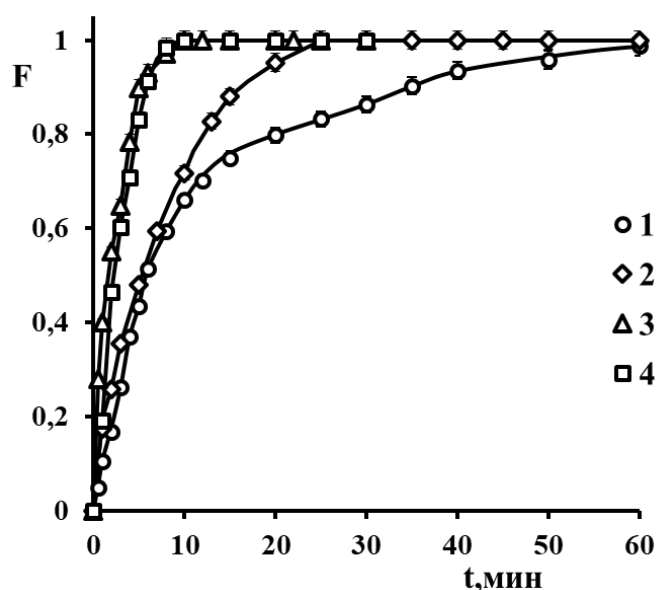
**Рисунок 4.6** – Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при различной скорости перемешивания внешнего раствора ( $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>): 350 об/мин (1), 250 об/мин (2), 150 об/мин (3), 50 об/мин (4)

Следует отметить, что при скорости перемешивания свыше 250 об/мин вид кинетической кривой практически не изменяется.

Таким образом, в исследуемом диапазоне концентраций скорость процесса сорбции ванилина определяется стадией его внешней диффузии к гранулам анионообменника.

### 4.3 Особенности кинетических кривых сорбции ванилина и других соединений с фенольной группой анионообменником АВ-17-2П

Одной из задач работы является сравнение кинетических кривых сорбции ванилина и других соединений с фенольной группой макропористым анионообменником АВ-17-2П. Данные зависимости представлены на рисунке 4.7.



**Рисунок 4.7** – Кинетические кривые сорбции ванилина (1), ПГБА (2), гваякола (3), фенола (4) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме ( $C_0=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>)

Показано, что время достижения равновесия зависит от типа заместителя в структуре бензольного кольца. Для гидроксibenзальдегидов равновесие устанавливается более медленно и на кинетических кривых наблюдаются перегибы, свидетельствующие о различных механизмах взаимодействий в ходе сорбции. В таблице 4.6 представлены величины полной емкости анионообменника АВ-17-2П по различным исследуемым сорбатам, а также время достижения равновесия в соответствующих растворах.

**Таблица 4.6** Емкости АВ-17-2П по различным сорбатам и время достижения равновесия сорбционного процесса

Сорбат	Q, ммоль/г	t, мин
ванилин	2.77±0.03	75
ПГБА	2.43±0.02	20
гваякол	1.70±0.02	10
фенол	1.72±0.02	10

Усложнение структуры сорбата, наличие дополнительных заместителей приводит к более медленному достижению равновесия в системе и увеличению полной емкости сорбента. Данное явление связано с участием функциональных групп гидроксibenзальдегидов (а именно, карбонильных и метокси-групп) в различных слабых межмолекулярных взаимодействиях в исследуемых системах, что описано в Главе 3.

В работе рассчитаны коэффициенты внешней и внутренней диффузии разных сорбатов для анионообменника АВ-17-2П (таблица 4.7).

**Таблица 4.7** – Коэффициенты внешней и внутренней диффузии разных сорбатов для анионообменника АВ-17-2П

Сорбат	ванилин	ПГБА	гваякол	фенол
$D_{\text{внеш}}, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$	1.20	2.86	15.9	6.98
$D_{\text{внут}}, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$	9.89	15.4	62.5	62.5

Коэффициенты внешней и внутренней диффузии альдегидов значительно ниже коэффициентов диффузии гваякола и фенола, что обусловлено размерным фактором. При этом для всех соединений с фенольной группой коэффициенты внутренней диффузии выше, чем внешней.

#### 4.4 Заключение к главе 4

В настоящей главе рассмотрено влияние типа сорбента и сорбата на время достижения равновесия в исследуемых системах. Показано, что для макропористого анионообменника с высоким влагосодержанием наблюдается наиболее высокая скорость процесса сорбции ванилина; применение формального подхода, а также оценка влияния экспериментальных факторов (температура, концентрация, скорость перемешивания, опыт «с прерыванием») на кинетические кривые поглощения ванилина анионообменником АВ-17-2П свидетельствуют о существенном влиянии на скорость процесса стадии внешней диффузии сорбата к поверхности сорбента.

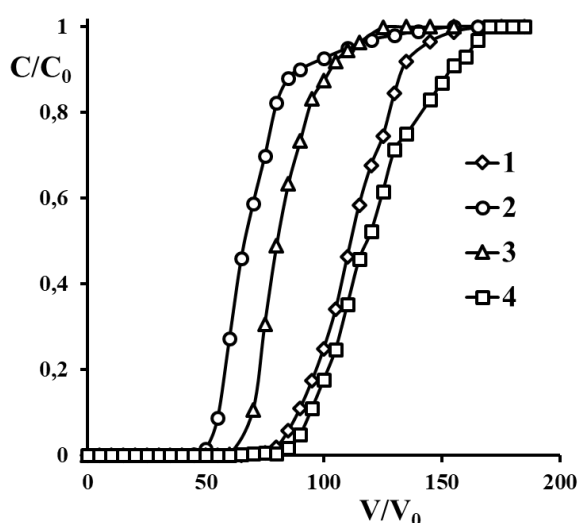


## ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ ВАНИЛИНА ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Сорбционные процессы широко используются в разнообразных технологических системах, при этом выделение и разделение целевых компонентов обычно реализуется в динамических условиях. Для оптимального сорбционного извлечения необходимо выбирать наиболее эффективный сорбент, учитывая основные параметры, которые влияют на поглощение сорбатов. Важным условием применения сорбентов в технологических процессах является возможность их многократного использования для извлечения, разделения и концентрирования, поэтому необходимо подбирать эффективные регенерационные растворы.

### 5.1 Применение различных сорбционных материалов для извлечения ванилина

Для выбора эффективного сорбента для извлечения ванилина в динамических условиях получены выходные кривые сорбции ванилина гелевым анионообменником АВ-17-8, а также макропористыми анионообменниками АВ-17-2П, Marathon MSA в гидроксильной форме, также сверхсшитым неионогенным сорбентом MN-202, показанные на рисунке 5.1.



**Рисунок 5.1** – Выходные кривые сорбции ванилина ( $C_{исх}=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>) при температуре 298К ( $v=6$  ОЗ/час) анионообменными материалами: АВ-17-8 (1), АВ-17-2П (2), Marathon MSA (3), MN-202 (4)

Динамические характеристики сорбции гидроксibenзальдегида, рассчитанные на основе выходных кривых, представлены в таблице 5.1.

**Таблица 5.1** – Динамические характеристики сорбции ванилина сорбентами различной природы

Сорбенты	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
AB-17-8чс	700±1	1.10±0.02	1.60±0.02
AB-17-2П	450±1	1.60±0.02	2.90±0.03
Marathon MSA	550±1	1.25±0.02	1.67±0.02
MN-202	650±1	1.20±0.02	2.20±0.02

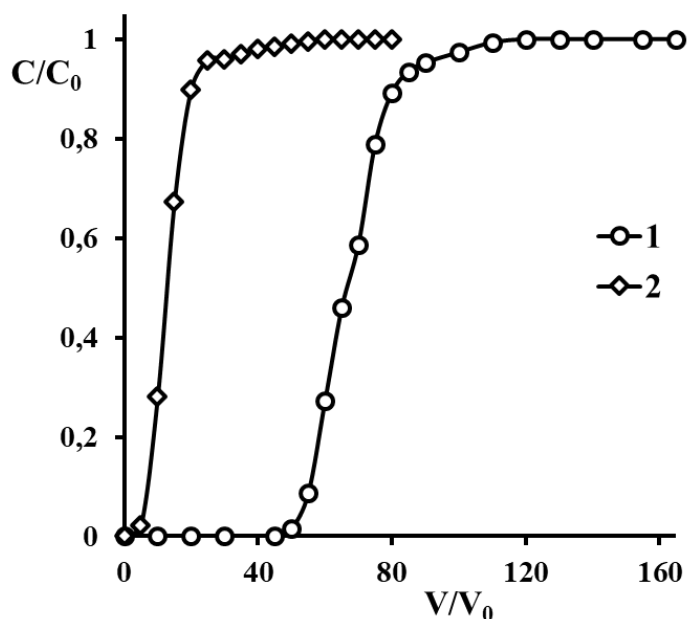
Из представленных данных видно, что наибольший объем очищенного раствора до выхода ванилина наблюдается для гелевого анионообменника. Однако емкость по данному гидроксibenзальдегиду, рассчитанная на грамм абсолютно сухой смолы, больше для макропористого анионообменника AB-17-2П. Значительное влагосодержание AB-17-2П является также причиной его большей сорбционной способности к ванилину, по сравнению с макропористым аналогом Marathon MSA.

## **5.2 Сорбция ванилина анионообменником AB-17-2П в динамических условиях**

В работе исследована возможность практического использования макропористого высокоосновного анионообменника для извлечения ванилина из модельных растворов. Изучено влияние исходной формы анионообменника, температуры и концентрации внешнего раствора, скорости его пропускания через колонку на выходные кривые сорбции данного гидроксibenзальдегида.

### **Влияние исходной формы анионообменника на выходные кривые сорбции ванилина**

В работе получены выходные кривые сорбции ванилина анионообменником AB-17-2П в OH-форме и Cl-форме (рисунок 5.2)



**Рисунок 5.2** – Выходные кривые сорбции ванилина ( $C_{исх}=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>) при температуре 298К ( $v=6$  ОЗ/час) анионообменником АВ-17-2П: 1– ОН-форма, 2 – Cl-форма

Рабочая емкость анионообменника в Cl-форме при пропускании ванилина равна нулю (таблица 5.2), полная емкость также очень мала. В данном случае поглощение происходит только за счет молекулярной сорбции ванилина, превращение в анион невозможно.

**Таблица 5.2** – Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П

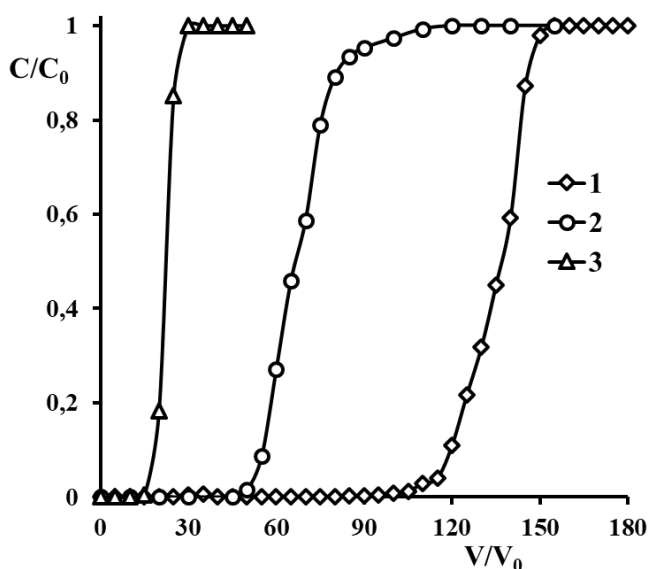
Форма анионообменника	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
ОН-форма	450±1	1.60±0.02	2.90±0.02
Cl-форма	0	0	0.52±0.02

Изменения pH раствора, вытекающего из колонки, при сорбции ванилина анионообменником в Cl-форме не происходит. Поглощение данного гидроксibenзальдегида сорбентом в ОН-форме приводит к небольшому защелачиванию раствора на выходе (pH в первых пробах изменяется на 1-2 единицы), что свидетельствует о наличии необменно сорбированного NaOH в фазе анионообменника. (Следует отметить, что непосредственно перед исследованиями высокоосновный анионообменник кондиционировали,

переводили в гидроксильную форму по общепринятой методике [158] и тщательно отмывали водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.) Для подтверждения вывода о необменном поглощении NaOH контролировали содержание ионов натрия на выходе из колонки методом пламенной фотометрии. Установлено наличие эквивалентного количества вытесненных ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Na}^+$  на выходе из колонки.

### Влияние экспериментальных факторов на выходные кривые сорбции

На основе анализа выходных кривых сорбции, полученных при пропускании через колонку с анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме раствора с концентрацией ванилина 1.7, 6.0 и 18 ммоль/дм<sup>3</sup> (рисунок 5.3), установлено, что при работе с растворами ванилина с концентрацией 1.7 ммоль/дм<sup>3</sup> полная рабочая емкость составляет 1.90 ммоль/г, при увеличении содержания гидроксибензальдегида в исходном растворе емкость сорбента возрастает практически в два раза.



**Рисунок 5.3** – Выходные кривые сорбции ванилина ( $v=6$  ОЗ/час) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме при разной концентрации: 1 –  $C_{исх}=1.7$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 2 –  $C_{исх}= 6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 3 –  $C_{исх}=18$  ммоль/дм<sup>3</sup>

С ростом концентрации пропускаемого раствора ( $C_{исх}=18$  ммоль/дм<sup>3</sup>) вклад внутренней диффузии увеличивается, что подтверждается изменением

начального участка выходной кривой, его некоторым размытием со снижением концентрации.

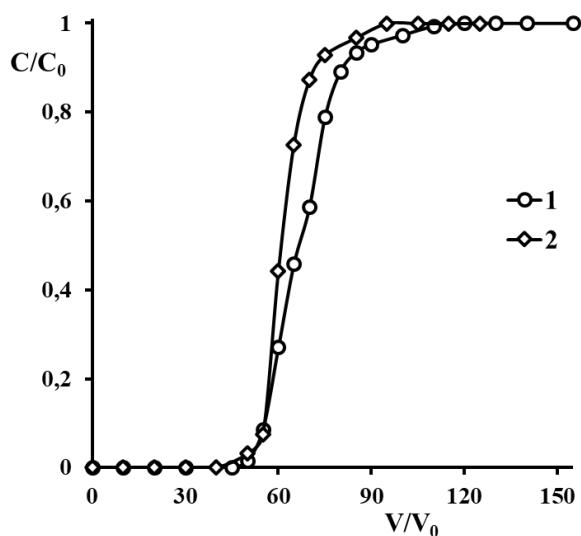
Динамические характеристики сорбции гидроксibenзальдегида, рассчитанные на основе выходных кривых, полученных при разных исходных концентрациях раствора ванилина, представлены в таблице 5.3.

**Таблица 5.3** – Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при различных исходных концентрациях

Концентрация, ммоль/дм <sup>3</sup>	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
1.7	900±1	1.35±0.02	1.90±0.02
6.0	450±1	1.60±0.02	2.90±0.03
18	100±1	2.11±0.02	3.61±0.03

Значение полной рабочей емкости анионообменника по ванилину при концентрации внешнего раствора 6 ммоль/дм<sup>3</sup> (таблица 5.3) соответствуют величине насыщения на первом перегибе изотермы сорбции, что свидетельствует о том, что в динамических условиях поглощение ванилина осуществляется преимущественно за счет превращения молекулярной формы в анионную при взаимодействии с гидроксильными противоионами.

В работе изучено влияние температуры на вид выходной кривой сорбции ванилина (рисунок 5.4).



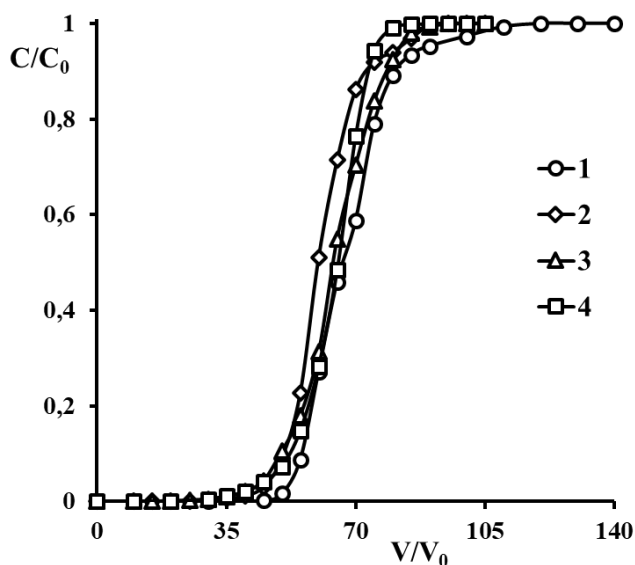
**Рисунок 5.4** – Выходные кривые сорбции ванилина ( $v=6$  ОЗ/час,  $C_{исх}=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме при температурах 298 К (1) и 323 К (2)

С увеличением температуры от 298 до 323 К происходит уменьшение как полной, так и рабочей емкостей АВ-17-2П по ванилину (таблица 5.4), что обусловлено протеканием экзотермической реакции между функциональными группами сорбата и сорбента.

**Таблица 5.4** – Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при различных температурах

Температура, К	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
298	450±1	1.60±0.02	2.90±0.02
323	400±1	1.37±0.02	2.37±0.02

Скорость пропускания раствора оказывает влияние на рабочую емкость анионообменника и, соответственно, на объем очищенного от ванилина раствора. Выходные кривые сорбции ароматического альдегида при различной скорости его пропускания показаны на рисунке 5.5.



**Рисунок 5.5** – Выходные кривые сорбции ванилина ( $C_{исх}=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>) анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме при скорости пропускания раствора  $v=6$  л/час (1),  $v=10$  л/час (2),  $v=15$  л/час (3),  $v=20$  л/час (4)

С увеличением скорости пропускания раствора альдегида через слой сорбента происходит уменьшение рабочей емкости и, соответственно, объема очищенного раствора из-за размывания компонента в колонке (таблица 5.5).

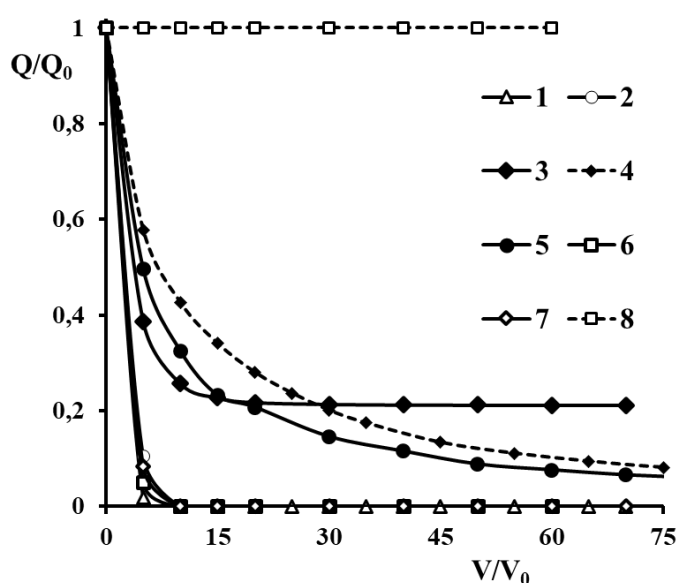
**Таблица 5.5** – Динамические характеристики сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П при различной скорости пропускания раствора

Скорость, ОЗ/час	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
6	450±1	1.60±0.02	2.90±0.02
10	300±1	1.43±0.02	2.82±0.02
15	200±1	0.96±0.02	2.95±0.02
20	200±1	0.94±0.02	2.87±0.02

Однако следует отметить, что полная емкость сорбента практически не зависит от скорости пропускания исходного раствора в исследуемом диапазоне.

### 5.3 Возможности регенерации и повторного использования АВ-17-2П

Для оценки эффективности использования анионообменника необходимым является установление возможности его регенерации. В работе проведено исследование десорбции ванилина из отработавшего анионообменника АВ-17-2П в динамических условиях. В качестве десорбентов выбраны растворы щелочи, соляной и серной кислоты, соле-щелочной смеси, хлорида натрия и спирта. Соответствующие регенерационные кривые приведены на рисунке 5.6.



**Рисунок 5.6** – Выходные кривые регенерации анионообменника АВ-17-2П с использованием: 1 – 0,5 М НСl, 2 – 1М НСl, 3 – 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 – 0,5М NaOH, 5 – 0,5М NaOH, 6 – 100 г/л NaCl+ 20 г/л NaOH, 7 – 0,5М NaCl, 8 – С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН

Для ряда использованных растворов-десорбентов достигается близкое к 100% извлечение целевого компонента (таблица 5.6).

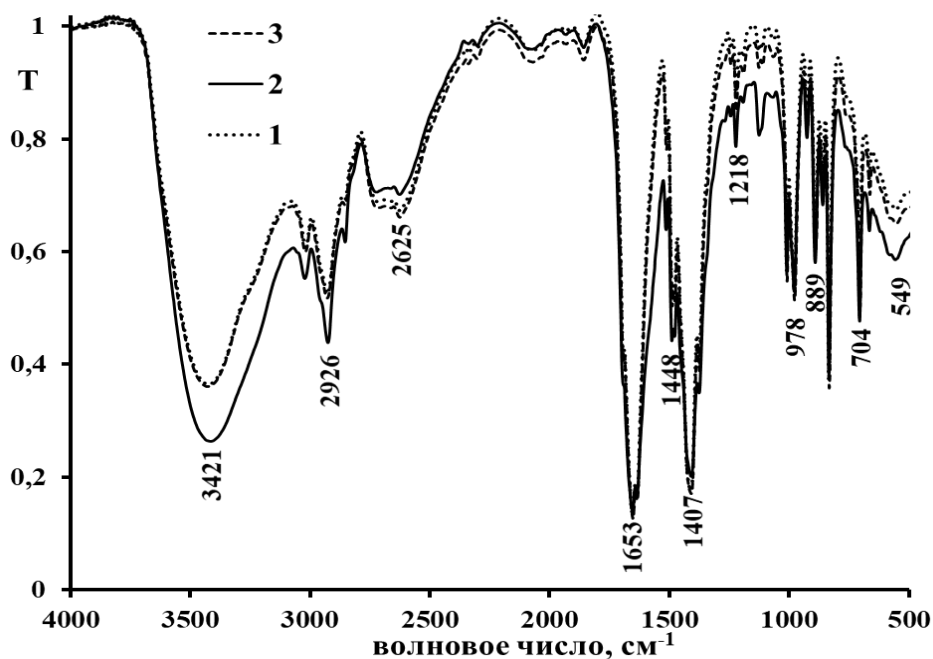
**Таблица 5.6** – Динамические характеристики процесса десорбции ванилина для анионообменника АВ-17-2П

Регенерационный раствор	Объем раствора, пропущенного для регенерации, мл	Степень регенерации, %
0.5M NaOH	750 (3450)	94 (98)
1.5M NaOH	750 (2000)	94 (99.9)
0.5M HCl	50 (650)	98 (99.9)
1M HCl	50 (650)	98 (99.9)
0.5 M NaCl	50 (600)	92 (99.9)
0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	800	78
100 г/л NaCl+ 20 г/л NaOH	50 (500)	95 (99.9)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	50	0

Использование раствора щелочи требует больших количеств регенерационного раствора, что делает данный процесс экономически невыгодным. Для более полной и быстрой регенерации рекомендуется использовать растворы соляной кислоты и хлорида натрия. Полная регенерация наблюдается и в случае применения раствора соле-щелочной смеси, и при этом потребуется только незначительный объем щелочного раствора для перевода анионообменника в исходную ОН-форму. Следует отметить важное преимущество макропористого анионообменника по сравнению с его гелевым аналогом с точки зрения скорости и полноты регенерации. Эксперименты показали, что максимально возможная степень регенерации (97%) анионообменника АВ-17-8 достигается при объеме регенерационного раствора (0.5M HCl) 7800 мл, что в 10 раз больше, чем для АВ-17-2П [159].

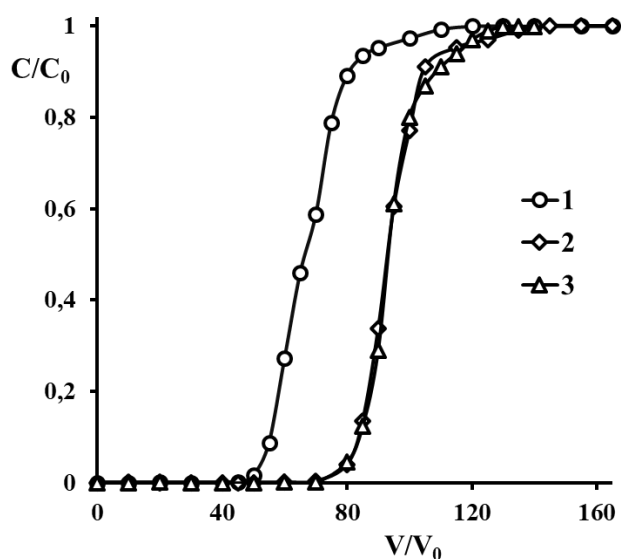
После полной регенерации сорбента растворами кислоты и щелочи были получены ИК-спектры этих образцов для сравнения с сорбентом в ОН-форме, показано, что при регенерации сорбент полностью восстанавливает исходную форму (рисунок 5.7).





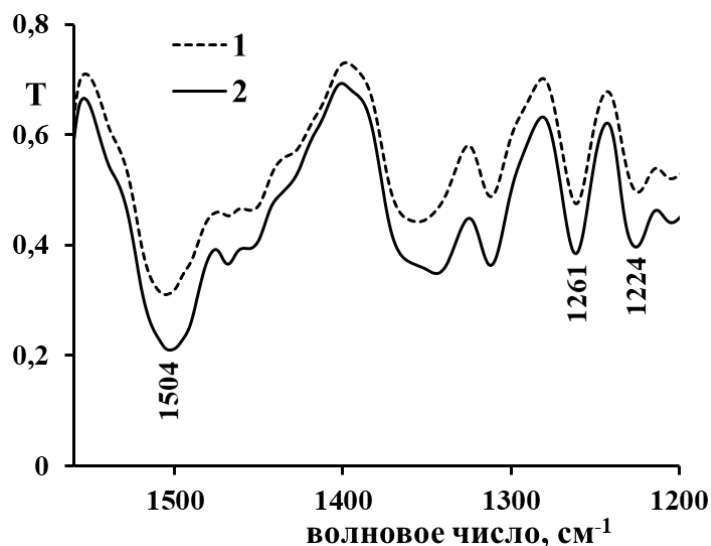
**Рисунок 5.7** – ИК-спектры анионообменника АВ-17-2П после полной регенерации растворами 1.5 М NaOH (1), 0.5 М HCl (2) и в OH-форме (3)

Так как наблюдалось практически 100% извлечение ванилина и на ИК-спектрах не было выявлено изменений в структуре сорбента, изучена возможность работы анионообменника в последовательных циклах сорбции (рисунок 5.8). Промежуточная регенерация осуществлялась 0.5 М раствором соляной кислоты с последующим переводением в OH-форму перед следующим циклом.



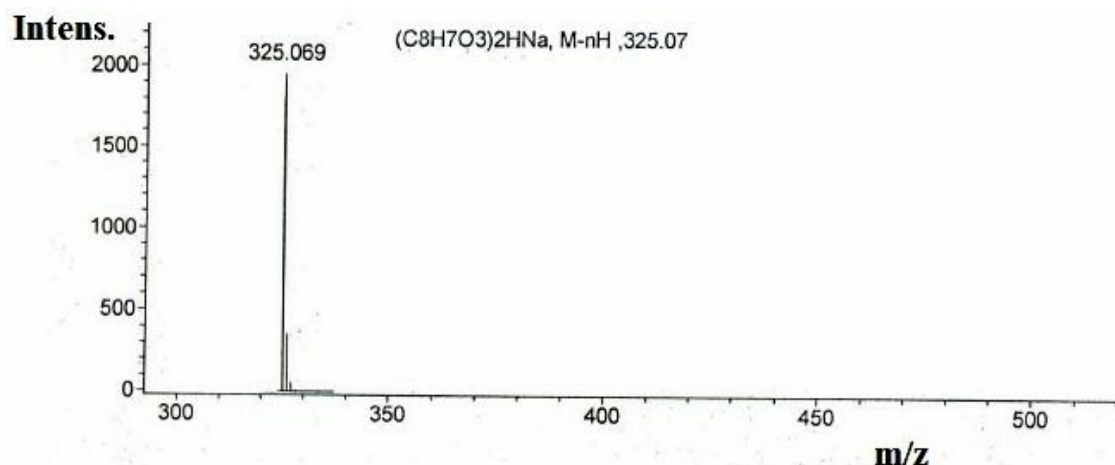
**Рисунок 5.8** – Выходные кривые сорбции ванилина ( $C_{исх}=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $V=6$  ОЗ/час) при работе сорбента в первом (1), втором (2), третьем (3) последовательных циклах (регенерация 0.5 М HCl)

Как видно из рисунка, во втором цикле наблюдается увеличение рабочей и полной емкости анионообменника, при этом в третьем цикле емкость по ванилину практически не снижается по сравнению со вторым. Тот факт, что в во втором и последующих циклах емкость макропористого анионообменника по ванилину больше, чем в первом подтверждается оценкой интенсивности полос поглощения в ИК-спектре, свидетельствующих о сорбции гидроксibenзальдегида, в частности, интенсивность пиков, соответствующих эфирным группам, растет. Кроме того, увеличивается интенсивность полосы  $1504\text{ см}^{-1}$ , соответствующей пульсационным колебаниям бензольного кольца, что также подтверждает большую сорбционную способность АВ-17-2П по ванилину по сравнению с первым циклом сорбции.



**Рисунок 5.9** – Участок ИК-спектра анионообменника АВ-17-2П после сорбции ванилина: 1 – 1 цикл, 2 – 2, 3 цикл

Возможно увеличение емкости сорбента после работы в первом цикле и регенерации связано с тем, что молекулы ванилина входят в фазу анионообменника в виде ассоциатов, крупные размеры которых приводят к растяжению стенок заполненных пор. Анализ исходных и регенерационных растворов, выполненный методом ESI-MS, подтверждает наличие в нем димеров ванилина ( $m/z=325.069$ ). Тримеры, наличие которых доказано данным методом в исходном растворе (рисунок 3.14), в регенерационном растворе не обнаружены. Спектр приведен на рисунке 5.10.



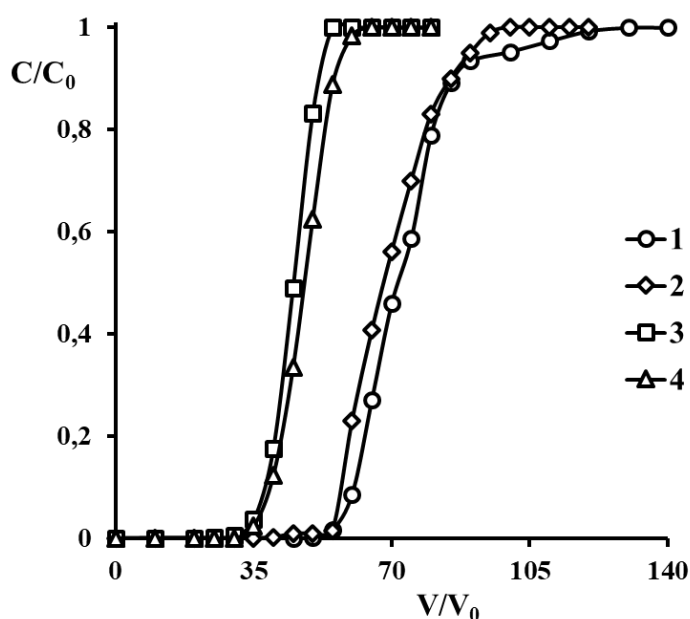
**Рисунок 5.10** – Участок ESI-MS-спектра регенерационного раствора

Оценка изменений текстурных характеристик анионообменника АВ-17-2П методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота с целью подтверждения изменений в распределении пор не дало результатов, так как охлаждение материала приводит к сжатию пор в процессе измерений, поскольку они закрываются за счет температурного изменения объема. Обычно в этом случае используют органические вещества (толуол, бензол, метанол, гексан), и сам процесс проводят при комнатной температуре. Однако, вследствие больших по сравнению с азотом размеров органических молекул данные существенно отличаются от тех, которые могут быть получены методом низкотемпературной адсорбции. Они будут зависеть и от размера этих молекул. Соотнести между собой удельную поверхность, измеренную по различным веществам и при различных температурах, не представляется возможным [160]. Увеличение размеров пор в первом цикле сорбции остается на уровне предположения как причина значимого увеличения емкости в последующих циклах.

Таким образом, установлена возможность многократного применения анионообменника для извлечения ванилина с возможной эффективной регенерацией. Регенерация осуществляется быстро и практически полностью как раствором кислоты, так и растворами соли и соле-щелочной смеси.

## 5.4 Динамика сорбции различных соединений с фенольной группой – структурных фрагментов ванилина

Одной из задач настоящей работы было установление возможности применения макропористого сорбента АВ-17-2П, показавшего самую большую полную емкость при сорбции ванилина в динамических условиях, для процессов извлечения других фенольных соединений, рассматриваемых в работе для сравнения. Динамические кривые сорбции фенола, гваякола, ПГБА, и ванилина представлены на рисунке 5.11.



**Рисунок 5.11** – Выходные кривые сорбции ванилина (1), ПГБА (2), гваякола (3), фенола (4) анионообменником АВ-17-2П

Наибольшие значения емкости в динамических условиях сорбент проявляет по гидроксibenзальдегидам (таблица 5.7). Рабочая емкость по гидроксibenзальдегиду с меньшей молекулярной массой несколько больше, что связано с меньшими стерическими затруднениями при его поглощении.

**Таблица 5.7** – Динамические характеристики сорбции исследуемых соединений макропористым анионообменником АВ-17-2П

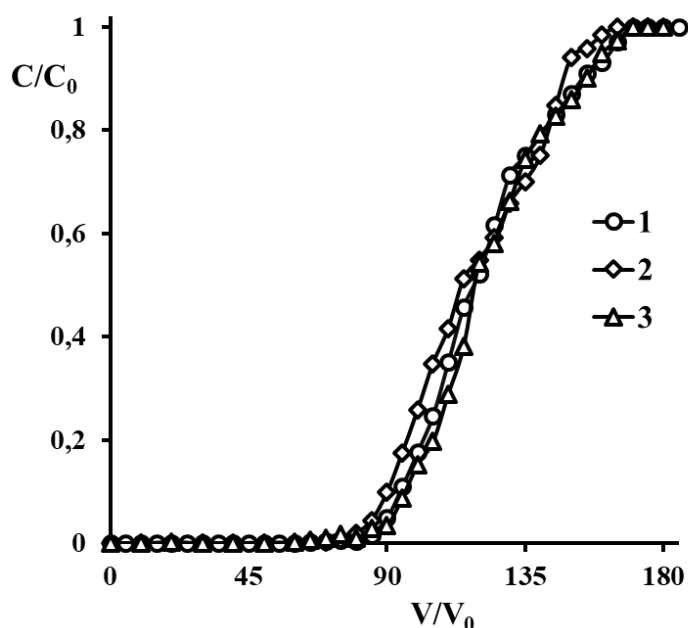
Сорбаты	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
ванилин	450±1	1.60±0.02	2.90±0.03
ПГБА	350±1	1.70±0.02	2.92±0.03
гваякол	300±1	1.54±0.02	2.19±0.02
фенол	300±1	1.54±0.02	2.30±0.02

Как и прогнозировалось из результатов исследований в статических условиях, полные емкости по гваяколу и фенолу сопоставимы и практически в два раза ниже, чем для гидроксibenзальдегидов.

### **5.5 Концентрирование ванилина с использованием ионогенного и неионогенного сорбентов**

Концентрирование раствора ванилина является важной аналитической задачей, а также одной из стадий в получении данного гидроксibenзальдегида в технологии. Нами были рассчитаны факторы концентрирования ( $F_c$ ) для раствора ванилина с исходной концентрацией 6 ммоль/дм<sup>3</sup> при использовании анионообменника АВ-17-2П. В качестве десорбирующего раствора применяли раствор соляной кислоты, который показал наилучшие характеристики при регенерации. Однако полученные значения фактора концентрирования в однократном процессе достаточно низкие ( $F_c=5-8$ ).  $F_c$  представляет собой отношение концентраций ванилина в получаемом на выходе и в исходном растворах [161].

Нами установлено, что неионогенный сорбент MN-202 позволяет провести концентрирование раствора ванилина более эффективно. Динамические кривые сорбции гидроксibenзальдегида этим сорбентом в трех последовательных циклах представлены на рисунке 5.12 (промежуточная регенерация осуществлялась 96% этиловым спиртом).



**Рисунок 5.12** – Выходные кривые сорбции ванилина ( $C_{исх}=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $V=6$  ОЗ/час) при работе сорбента MN-202 в первом (1), втором (2), третьем (3) последовательных циклах

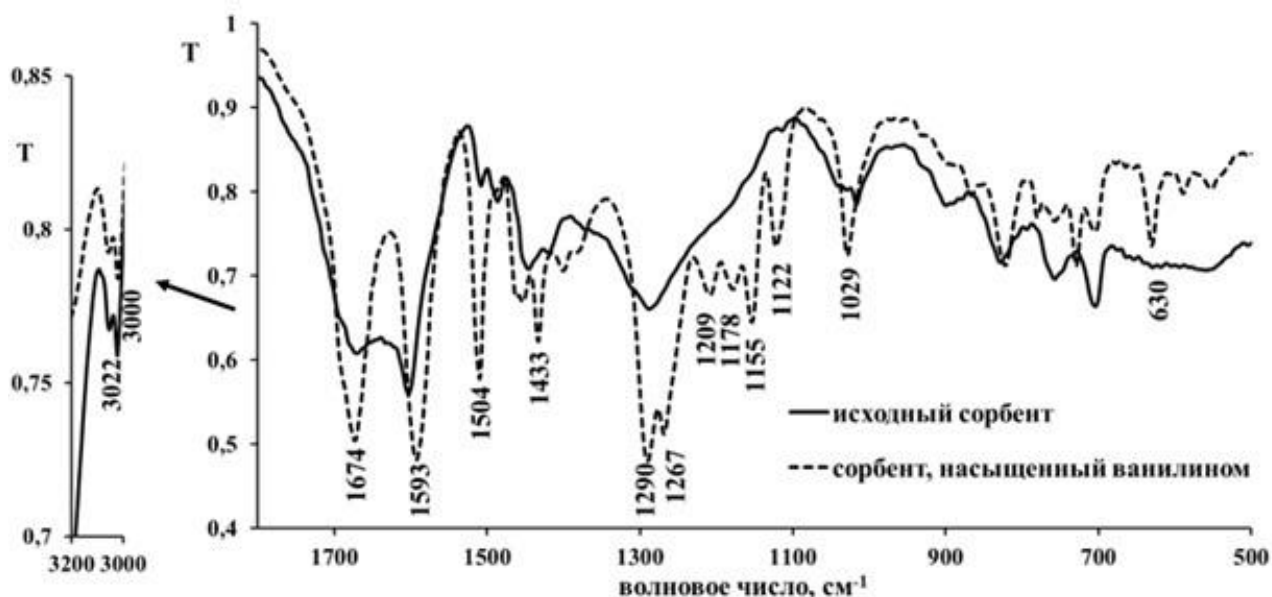
Показано, что несмотря на несколько меньшую емкость по ванилину по сравнению с макропористыми анионообменными материалами сорбционная способность данного неионогенного полимера достаточно высока (таблица 5.8).

**Таблица 5.8** – Динамические характеристики сорбции ванилина сорбентом MN-202 при работе в трех циклах ( $v=6$  ОЗ/час) с промежуточной регенерацией спиртом ( $v=6$  ОЗ/час)

Циклы сорбции	Объем раствора до проскока, мл	Рабочая емкость, ммоль/г	Полная емкость, ммоль/г
1ый цикл	600±1	1.15±0.02	2.22±0.02
2ой цикл	600±1	1.13±0.02	2.20±0.02
3ий цикл	600±1	1.18±0.02	2.26±0.02

Как видно из таблицы, емкость по ванилину значительно не изменяется от цикла к циклу, и сорбент может использоваться многократно. Эффекта увеличения емкости во втором цикле для сверхсшитого неионогенного материала не обнаружено.

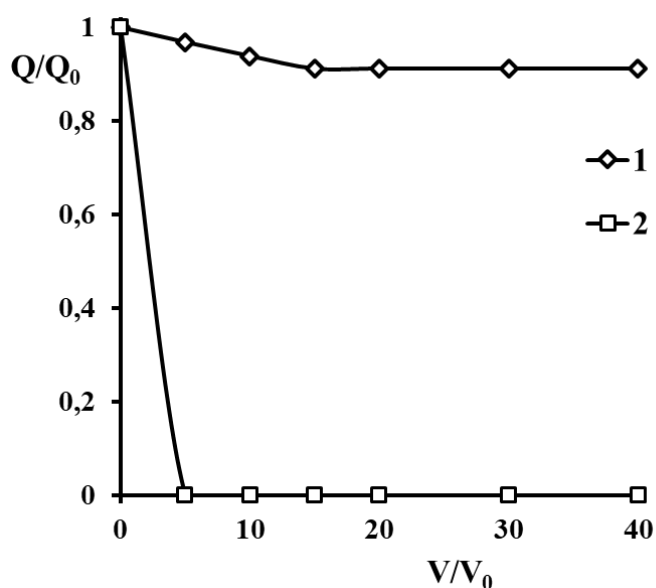
Методом ИК-спектроскопии установлены структурные изменения MN-202, происходящие при сорбции ванилина (рисунок 5.13).



**Рисунок 5.13** – ИК-спектр сорбента MN-202 до сорбции (1) и после сорбции ванилина (2) ( $C_{исх}=6.0$  ммоль/дм<sup>3</sup>)

Появление максимума поглощения в области  $1504\text{ см}^{-1}$ , соответствующего «пульсационным» колебаниям бензольного кольца, максимума поглощения в области  $630\text{ см}^{-1}$ , отвечающего внеплоскостным колебаниям связанного бензольного кольца [137], а также смещение максимума поглощения  $3020\text{ см}^{-1}$ , характерного для колебаний бензольного кольца, к  $3000\text{ см}^{-1}$  [152], подтверждает стэкинг-взаимодействия в системе, которые являются основным механизмом удерживания ванилина в фазе неионогенного сорбента.

Регенерация MN-202 проходит быстро и полно с использованием этилового спирта в качестве десорбента ванилина. На рисунке 5.14 для сравнения приведены регенерационные кривые для спирта и дистиллированной воды. Водой ванилин практически не вымывается.



**Рисунок 5.14** – Выходные кривые десорбции ванилина для неионогенного полимера MN-202 с использованием в качестве регенерирующего раствора  $H_2O$  (1) и  $C_2H_5OH$  (2)

Исследование сорбента после регенерации спиртом методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показывает восстановление исходного распределения пор по размерам (таблица 5.9), которое, как было показано в Главе 3, изменяется при поглощении ванилина (таблица 3.2).

**Таблица 5.9** – Поверхностные и объемные свойства сорбента MN-202 после регенерации, определенные методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Удельная площадь поверхности (БЕТ) $S_{уд}$ , $m^2/g$	Объем пор $V_p$ , $cm^3/g$	Объем микропор $V_p$ , $cm^3/g$	Средний диаметр пор (ВН) $d_p$ , $\text{Å}$
726.9	0.425	0.197	115

Благодаря возможности полной регенерации малым объемом спирта неионогенный сорбент является перспективным материалом для концентрирования раствора ванилина. Фактор концентрирования ванилина при использовании MN-202 достигает 27-30, что в 4-5 раз больше, чем для АВ-17-2П. Однако при извлечении ванилина, а также других гидроксibenзальдегидов из разбавленных растворов и производственных сточных вод макропористый



высокоосновный анионообменник проявляет лучшие емкостные характеристики.

## 5.6 Заключение к главе 5

Полученные в настоящей главе результаты показывают высокую сорбционную способность макропористых высокоосновных анионообменников по отношению к ванилину в динамических условиях. Показано, что анионообменник может быть применен многократно в последовательных циклах сорбции-десорбции. Установлено, что с использованием данного анионообменника возможно извлекать и другие соединения с фенольной группой, однако емкость по гидроксibenзальдегидам больше, так как основным механизмом поглощения гидроксibenзальдегидов (ванилина и ПГБА) является сорбция в виде анионов, образовавшихся за счет диссоциации фенольного гидроксила при взаимодействии с  $\text{OH}^-$ -противоионами.

## ВЫВОДЫ

1. Анализ сорбционной способности ряда высокоосновных анионообменников, а также неионогенного сорбента по отношению к ванилину в статических и динамических условиях приводит к выбору анионообменника АВ-17-2П с макропористой структурой и большим влагосодержанием в качестве оптимального сорбента для данного гидроксibenзальдегида. Показано, что анионообменник АВ-17-2П характеризуется высокой скоростью сорбции ванилина и других исследуемых соединений с фенольной группой. Лимитирующей стадией поглощения ванилина из разбавленных растворов является стадия внешней диффузии сорбата.

2. При сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками в ОН-форме, наряду с основным механизмом поглощения молекул за счет их превращения в анионы при взаимодействии с гидроксильными противоионами в фазе анионообменника, а также дополнительной ионообменной составляющей поглощения ванилат-анионов, образующихся в щелочной среде внутреннего раствора сорбента, значимый вклад в полную емкость анионообменников вносит физическая сорбция. Это приводит к тому, что поглощение гидроксibenзальдегида анионообменным материалом в ОН-форме имеет полимолекулярный характер, и изотерма сорбции описывается уравнением типа БЭТ. Изотерма сорбции ванилина анионообменником в солевой форме соответствует уравнению Фрейндлиха, что обусловлено наличием исключительно слабых физических взаимодействий различных типов в системе сорбент-сорбат, а также неоднородностью сорбционных центров.

3. Анализ ИК-спектров образцов до и после поглощения гидроксibenзальдегида подтверждает предполагаемые механизмы сорбции ванилина высокоосновным анионообменником в ОН-форме. Участие групп четвертичных аммониевых оснований в процессе сорбции ванилина подтверждается снижением интенсивности максимумов поглощения,

соответствующих деформационным колебаниям ОН-групп, связанных с четвертичным азотом. Показан значимый вклад в сорбцию ванилина взаимодействия его бензольного кольца с матрицей сорбента – стэкинг-эффект, наличие которого также доказано методом ИК-спектроскопии.

4. Установлена роль фенольной группы в поглощении ванилина и других близких по структуре соединений, состоящая в ее протолизе при контакте с гидроксильными противоионами анионообменника. Выявлено влияние карбонильной и метоксильной групп – заместителей в бензольном кольце на сорбцию гидроксibenзальдегидов. Показано, что емкости высокоосновных анионообменников по ванилину и ПГБА значительно выше, чем по гваяколу и фенолу. Это связано с большими константами кислотности гидроксibenзальдегидов, что обусловлено влиянием карбонильной группы на степень диссоциации фенольного гидроксила.

5. Показано, что высокоосновный макропористый анионообменник может быть использован многократно в последовательных циклах сорбции-десорбции без ухудшения количественных характеристик извлечения ванилина. Для более полной и быстрой регенерации рекомендуется использовать растворы соляной кислоты и хлорида натрия. Эффективная регенерация наблюдается и в случае применения раствора соле-щелочной смеси. Таким образом, структурные изменения анионообменника при сорбции ванилина являются обратимыми.

6. Выявлено, что высокоосновный анионообменник может использоваться и для концентрирования ванилина, однако, наиболее эффективным сорбентом для решения этой задачи является неионогенный полимерный материал MN-202, который обеспечивает фактор концентрирования ванилина в 4-5 раз больше, чем для АВ-17-2П. Однако при извлечении гидроксibenзальдегидов из разбавленных растворов высокоосновный анионообменник в ОН-форме характеризуется большей емкостью и более высокой скоростью процесса сорбции.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУРЫ

## Латинские символы

$A$  – стериический множитель в уравнении Аррениуса

$B$  – свободный член в уравнении Аррениуса, соответствующий участку, отсекаемому на оси ординат

$C$  – концентрация, моль/дм<sup>3</sup>

$\bar{C}$  – равновесная концентрация сорбата в ионообменнике, моль/дм<sup>3</sup>

$C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>

$d_p$  – средний диаметр пор, Å

$D_i$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с

$E_a$  – энергия активации процесса, кДж/моль

$F$  – степень завершенности процесса

$\Delta G^*$  – изменение кажущейся энергии сорбции, кДж/моль

$\Delta H^*$  – изменение энтальпии сорбции, кДж/моль

$K$  – константа сорбционного равновесия

$K_D^0$  – константа распределения

$K_d$  – коэффициент распределения

$K_L$  – константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя, дм<sup>3</sup>/ммоль

$K_s$  – константа сорбционного равновесия первого адсорбционного слоя, дм<sup>3</sup>/ммоль

$K_{T_i}$  – коэффициент сорбционного равновесия при температуре системы  $T_i$ , К

$k$  – кажущаяся константа скорости процесса сорбции, с<sup>-1</sup>

$k_{p1}$  – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, с<sup>-1</sup>;

$k_{p2}$  – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка,

г·(ммоль·с)<sup>-1</sup>

$m$  – масса, г.

$M$  – молярная масса соединения, г/моль

$p$  – давление пара вещества при данной температуре, Па

$p_s$  – давление насыщенного пара вещества при данной температуре, Па

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

$R^1$  – полимерная матрица ионообменника,

$R^2$  – бензольное кольцо

$\Delta S^*$  – изменение энтропии сорбции, кДж/моль

$S_r$  – относительное стандартное отклонение

$S_{уд}$  – удельная площадь поверхности (ВЕТ), м<sup>2</sup>/г

$Q$  – количество сорбированного вещества, моль/г

$Q_{max}$  – емкость сорбента на первом перегибе изотермы сорбции, моль/г

$T$  – температура, К

$V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>

$V_3$  – объем ионообменника, загруженного в колонку, см<sup>3</sup>

$V_p$  – объем пор, см<sup>3</sup>/г

$x_0$  – половина толщины пленки, см

#### Греческие символы

$\alpha$  – константа, характеризующая линейное распределение адсорбционных центров по энергии

$\beta_\phi$  – константа сорбции

$\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения, дм<sup>3</sup>/(моль×см)

$\lambda$  – длина волны, нм

#### Аббревиатуры

ВНН – метод Барретта-Джойнера-Халенда

ESI-MS – масс-спектрометрия с ионизацией в электроспрее

I-эффект – индуктивный эффект

L-ДОФА – L-дигидроксифенилаланин

M-эффект – мезомерный эффект

MIP – молекулярно-импринтированный полимер

SFE, СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция

БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера

ГК – гуминовая кислота

ДВБ – дивинилбензол

ИЖ – ионные жидкости

ИК – инфракрасный

МК – мембранный контактор

ОЗ – объем загрузки

ПГБА – пара-гидроксибензальдегид

ФК – фульвокислота

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Recovery of vanillin and syringaldehyde from lignin oxidation: a review of separation and purification processes / M. I. F. Mota, P. C. Rodrigues, J. M. Loureiro [et al.] // *Separation & Purification Reviews*. – 2016. – Vol. 45. – P. 227-259.
2. Comparison of four kinds of extraction techniques and kinetics of microwave-assisted extraction of vanillin from *Vanilla planifolia* Andrews / Z. Dong, F. Gu, F. Xu [et al.] // *Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 149. – P. 54-61.
3. Brazinha C. Sustainable recovery of pure natural vanillin from fermentation media in a single pervaporation step / C. Brazinha, D. S. Barbosa, J. G. Crespo // *Green Chemistry*. – 2011. – Vol. 13. – P. 2197-2203.
4. Werhan H. Separation of lignin oxidation products by organic solvent nanofiltration / H. Werhan, A. Farshori, P. R. von Rohr // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 423-424. – P. 404-412.
5. Равновесные характеристики сорбции ванилина полифункциональным низкоосновным анионообменником / И. В. Воронюк, Н. А. Лобова, И. Ю. Черникова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 966-972.
6. Иванов В. А. 70 лет истории производства ионообменных смол / В. А. Иванов, В. И. Горшков // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2006. – Т. 6, № 1. – С. 5-31.
7. Ahmaruzzaman Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review / Md. Ahmaruzzaman // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 143. – P. 48-67.
8. Закономерности сорбции этилванилина и ванилина низкоосновным полифункциональным сорбентом в равновесных условиях / Д. О. Родионова, Лобова Н. А., И. В. Воронюк [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т.14, № 3. – С. 511-518.

9. Separation of synthetic vanillin at different pH onto polymeric adsorbent Sephabeads SP206 / M. Zabkova, M. Otero, M. Minceva [et al.] // *Chemical Engineering and Processing*. – 2006. – Vol. 45, №7. – P. 598-607.
10. Adsorption of Vanillin using Macroporous Resin H103 / R. A. Samahi, N. Zainol, P. L. Yee [et al.] // *Adsorption Science & Technology*. – 2013. – Vol. 31, № 7. – P. 599-610.
11. Тарабанько В. Е. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья / В. Е. Тарабанько, Н. В. Коропачинская // *Химия растительного сырья*. – 2003. – № 1. – С. 5-25.
12. Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin / J. E. Holladay, J. J. Bozell, J. F. White [et al.] // *Pacific Northwest National Laboratory and National Renewable Energy Laboratory*. – 2007. – 79 p.
13. Adsorption of vanillin and syringaldehyde onto a macroporous polymeric resin / F. Mota, C. Pinto, J. Loureiro [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 288. – P. 869-879.
14. Першина Л. А. Ванилин и его производные как потенциальное сырье для синтеза биологически активных соединений / Л. А. Першина, М. В. Ефанов // *Химия растительного сырья*. – 1997. – № 2. – С. 42-45.
15. MacRae W. D. Biological activities of lignans / W. D. MacRae, G. H. N Towers // *Phytochemistry*. – 1984. – Vol. 23, №6. – P. 1207-1220.
16. Bjørsvik H.-R. Organic Processes to Pharmaceutical Chemicals Based on Fine Chemicals from Lignosulfonates / H.-R. Bjørsvik, L. Liguori // *Organic Process Research & Development*. – 2002. – Vol. 6, № 3. – P. 279-290.
17. Ерофеев Ю. В. Способы получения 3,4,5-триметоксибензальдегида / Ю. В. Ерофеев, В. Л. Афанасьева, Р. Г. Глушков // *Химико-фармацевтический журнал*. – 1990. – Вып. 7. – С. 50–56.
18. Wozniak J. C. The generation of quinones from lignin and lignin-related compounds / J. C. Wozniak, D. R. Dimmel, E. W. Malcolm // *Wood Chemistry and Technology*. – 1989. – Vol. 9, №4. – P. 491-511.



19. Tarabanko V. E. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects / V. E. Tarabanko, N. Tarabanko // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2017. – Vol. 18, № 11. – С. 2421-2450.
20. Processing pine wood into vanillin and glucose by sequential catalytic oxidation and enzymatic hydrolysis / V. E. Tarabanko, K. L. Kaygorodov, N. Tarabanko [et al.] // *Journal of Chemistry and Technology*. – 2017. – Vol. 37, № 1. – P. 43-51.
21. Взаимодействие ванилина с концентрированными растворами гидросульфита натрия / В. Е. Тарабанько, Ю. В. Челбина, А. А. Ильин [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2013. – Т. 6, № 1. – С. 35-41.
22. Extraction of Vanillin by Aliphatic Alcohols / K. L. Kaygorodov, Yu. V. Chelbina, V. E. Tarabanko [et al.] // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2010. – Vol. 3, № 3. – P. 228-233.
23. Тарабанько В. Е. Исследование экстракции ванилина монооктиламином и трибутилфосфатом / В. Е. Тарабанько, Ю. В. Челбина, К. Л. Кайгородов // *Химия растительного сырья*. – 2008. – № 4. – С. 89-94.
24. Separation of Vanillin and Syringaldehyde Produced from Lignins / V. E. Tarabanko, Yu. V. Chelbina, A. V. Kudryashev [et al.] // *Separation Science and Technology*. – 2013. – Vol. 48, № 1. – P. 127-132.
25. Экстракция ванилинов гидрофильными растворителями, прогнозирование коэффициентов распределения / Н. В. Маслова, Н. Я. Мокшина, П. Т. Суханов [и др.] // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием*. – Бийск, 2013. – С. 156-161.
26. Маслова Н. В. Определение ванилинов в водных средах и пищевых продуктах – новое аналитическое решение / Н. В. Маслова, Я. И. Коренман // *Вестник ВГУИТ*. – 2012. – № 3. – С. 122-124.

27. Экстракционно-хроматографическое определение ванилина и ванилиновой кислоты в водных средах / Я. И. Коренман, Н. В. Маслова, П. Т. Суханов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 5. – С. 15-18.
28. Маслова Н. В. Молекулярные комплексы при экстракции ванилина и его производных гидрофильными растворителями и полимерами / Н. В. Маслова, Я. И. Коренман, П. Т. Суханов // В сборнике: Актуальные проблемы химической науки, практики и образования сборник статей Международной научно-практической конференции в 2 частях. – Курск, 2009. – С. 138-141.
29. Коренман Я. И. Особенности экстракции ванилина бинарными смесями гидрофобных растворителей / Я. И. Коренман, Н. В. Маслова, П. Т. Суханов // Химия растительного сырья. – № 2. – 2007. – С. 33-36.
30. Molecularly imprinted core-shell hybrid microspheres for the selective extraction of vanillin / R. S. Fernandes, M. Dinc, Ivo M. Raimundo [et al.] // The Royal Society of Chemistry. – 2017. – № 9. – P. 2883-2889.
31. Optimization of Enzymatic Process for Vanillin Extraction Using Response Surface Methodology / F. Gu, F. Xu, L. Tan [et al.] // Molecules. – 2012. – Vol. 17, № 8. – P. 8753-8761.
32. A dummy molecularly imprinted monolith for selective solid-phase microextraction of vanillin and methyl vanillin prior to their determination by HPLC / J. Zhu, D. Chen, Y. Ai, [et al.] // Microchimica Acta. – 2017. – Vol. 184, № 4. – P. 1161-1167.
33. Mass Transfer During Vanilla Pods Solid Liquid Extraction: Effect of Extraction Method / G. C. Rodríguez-Jimenes, A. Vargas-Garcia, D. J. Espinoza-Pérez [et al.] // Food Bioprocess Technology. – 2013. – Vol. 6, № 10. – P. 2640-2650.
34. Supercritical extraction of vanillin in a microfluidic device / N. Assmann, S.Kaiser, P. R. von Rohr [et al.] // Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Vol. 67. – P. 149-154.

35. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems / M. Claudio, G. Freire, S. R. Freire [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2010. – Vol. 75, № 1. – P. 39-47.
36. Liquid extraction of vanillin in rectangular microreactors / M. Fries, T. Voithl, P. R. von Rohr [et al.] // *Chemical Engineering & Technology*. – 2008. – Vol. 31, № 8. – P. 1182-1187.
37. Chu F. G. A contactor for liquid-liquid and liquid-solid extraction of vanillin / F. G. Chu, S. H. Zhou // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 341, № 9. – P. 2316-2319.
38. Основы аналитической химии : в 2 т. : учебник / Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – Москва : Академия, 2014. – Т. 1. – 383 с.
39. Аналитическая химия : в 3 т. Т. 3. Химический анализ : учеб. для студ. высш. учеб. заведений / И. Г. Зенкевич, С. С. Ермаков, Л. А. Карцова [и др.]; под ред. Л. Н. Москвина. – Москва : Академия, 2010. – 368 с.
40. Vanillin extraction from alkaline solutions / V. E. Tarabanko, N. M. Ivanchenko, A. V. Kudryashev [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 1996. – Vol. 69, № 4. – P. 580-582.
41. Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Natural Products Research: Mixtures of Solids as Extraction Solvents / Y. Dait, J. van Spronset, G.-J. Witkamp [et al.] // *Journal of Natural Products*. – 2013. – Vol. 76, № 11. – P. 2162-2173.
42. Altunay N. Development of vortex-assisted ionic liquid-dispersive microextraction methodology for vanillin monitoring in food products using ultraviolet-visible spectrophotometry / N. Altunay // *LWT - Food Science and Technology*. – 2018. – Vol. 93. – P. 9-14.
43. Aqueous two-phase systems based on acetonitrile and carbohydrates and their application to the extraction of vanillin / G. de B. Cardoso, T. Mourro, F. M. Pereira [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – Vol. 104. – P. 106-113.

44. On the use of ionic liquids as mobile phase additives in high-performance liquid chromatography / M.C. García-Alvarez-Coquea, M. J. Ruiz-Angel, A. Berthod [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2015. – Vol. 883. – P. 1-21.
45. Сомова В. Д. Новый вариант гидрофильной хроматографии с участием ионных жидкостей на основе имидазола для определения высокополярных лекарственных препаратов в биологических жидкостях / В. Д. Сомова, Е. А. Бессонова, Л. А. Карцова // *Аналитика и контроль*. – 2017. – Т. 21, № 3. – С. 241-250.
46. Bessonova E. Ionic liquids based on imidazole for online concentration of catecholamines in capillary electrophoresis / E. Bessonova, L. Kartsova, V. Gallyamova // *Journal of Separation Science*. – 2017. – Vol. 40, № 10. – P. 2304-2311.
47. Aqueous Two-Phase Systems formed by Biocompatible and Biodegradable Polysaccharides and Acetonitrile/ G. de B. Cardoso, I. N. Souza, M. M. Pereira [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 136. – P. 74-80.
48. Tunable solvents for fine chemicals from the biorefinery / C. Eckert, C. Liotta, A. Ragauskas [et al.] // *Green Chemistry*. – 2007. – Vol. 9. – P. 545-548.
49. Adrian T. High pressure multiphase equilibria in aqueous systems of carbon dioxide, a hydrophilic organic solvent and biomolecules / T. Adrian, J. Freitag, G. Maurer // *Fluid Phase Equilibria*. – 1999. – Vol. 158-160. – P. 685-693.
50. Supercritical extraction of lignin oxidation products in a microfluidic device / N. Assmann, H. Werhan, A. Ladosz [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – Vol. 99, №9. – P. 177-183.
51. Preparation and Recognition Properties of Vanillin-Imprinted Polymers / G. - S. Wang, Q. - E. Cao, J. Xiog [et al.] // *Helvetica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 89. – P. 3032-3040.
52. Mohamad I. M. N. Purification of vanillin by a molecular imprinting polymer technique / I. M. N. Mohamad, C.S. Sipaut, Y. N. N. Mohamad // *Separation and Purification Technology*. – 2009. – Vol. 66. – P. 450-456.

53. Mohamad Y. N. N. Molecularly imprinted polymer particles having coordinated hydrogen bonding in covalent-imprinting for efficient recognition towards vanillin / Y. N. N. Mohamad, E. Tanioka, T. Kobayashi // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 122, №10 – P. 341-349.
54. Charcosset C. Membrane processes in biotechnology: An overview / C. Charcosset // *Biotechnology Advances*. – 2006. – Vol. 24. – P. 482-492.
55. Abels C. Membrane processes in biorefinery applications / C. Abels, F. Carstensen, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 444, №1. – P. 285-317.
56. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – Москва : Мир, 1999. – 513 с.
57. Хванг С. Т. Мембранные процессы разделения / С. Т. Хванг, К. М. Каммермайер. – Москва : Химия, 1981. – 460 с.
58. Мембраны и мембранные технологии / под ред. чл.-корр. РАН Ярославцева А. Б. – Москва : Научный мир, 2013. – 612 с.
59. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы / Ю. И. Дытнерский. – Москва : Химия, 1986. – 271 с.
60. Zabkova M. Recovery of vanillin from lignin/vanillin mixture by using tubular ceramic ultrafiltration membranes / M. Zabkova, E. A. B. da Silva, A. E. Rodrigues // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – Vol. 301. – P. 221-237.
61. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration / A. Toledano, A. García, I. Mondragon [et al.] // *Separation and Purification Reviews*. – 2010. – Vol. 71, №1. – P. 38-43.
62. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review // P. Marchetti, M. F. J. Solomon, G. Szekely [et al.] // *American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 114. – P. 10735-1086.
63. Pervaporation at the vapor pressure limit: Vanillin / K. W. Böddeker, I. L. Gatfield, J. Jähnig [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 1997. – Vol. 137. – P. 155-158.

64. A pervaporation photocatalytic reactor for the green synthesis of vanillin / G. Camera-Roda, V. Augugliaro, A. Cardillo [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 224. – P. 136-143.
65. Improvement of Membrane Performances to Enhance the Yield of Vanillin in a Pervaporation Reactor / G. Camera-Roda, A. Cardillo, V. Loddo [et al.] // *Membranes*. – 2014. – Vol. 4, № 1. – P. 96-112.
66. Membrane-based solvent extraction of vanillin in hollow fiber contactors / L. Sciubba, D. Di. Gioia, F. Fava [et al.] // *Desalination*. – 2009. – Vol. 241. – P. 357-364.
67. Pabby A. K. State-of-the-art review on hollow fiber contactor technology and membrane-based extraction processes / A. K. Pabby, A. M. Sastre // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 430. – P. 263-303.
68. Ma X.-k. Transformation of Ferulic Acid to Vanillin Using a Fed-Batch Solid–Liquid Two-Phase Partitioning Bioreactor / X.-k. Ma, A. J. Daugulis // *American Institute of Chemical Engineers*. – 2013. – Vol. 30, №1. – P. 207-214.
69. Cooney D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment / D. O. Cooney // Oxford : Butterworth and Heinemann, 1999. – 208 p.
70. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties / W. Tongpoothorn, M. Sriuttha, P. Homchan [et al.] // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2011. – Vol. 89. – P. 335-340.
71. Recovery of vanillin from aqueous solutions using macroporous adsorption resins / Q.- F. Zhang, Z.-T. Jiang, H.-J. Gao [et al.] // *European Food Research and Technology*. – 2008. – Vol. 226. – P. 377-383.
72. Biotransformation of isoeugenol to vanillin by *Bacillus fusiformis* CGMCC1347 with the addition of resin HD-8 / L. - Q. Zhao, Z.- H. Sun, P. Zheng [et al.] // *Process Biochemistry*. – 2006. – Vol. 41. – P. 1673-1676.
73. Enhanced vanillin production from ferulic acid using adsorbent resin / D. Hua, C. Ma, L. Song [et al.] // *Biotechnological Products and Process Engineering*. – 2007. – Vol.74. – P. 783-790.

74. Separation of vanillin and syringaldehyde from oxygen delignification spent liquor by macroporous resin adsorption / Z. Wang, K. Chen, J. Li [et al.] // *Clean – Soil, Air, Water*. – 2010. – Vol.38, № 11. – P. 1074-1079.
75. Jin X. Adsorption of vanillin by an anisole-modified hyper-cross-linked polystyrene resin from aqueous solution: equilibrium, kinetics, and dynamics / X. Jin, J. Huang // *Advances in polymer technology*. – 2013. – Vol. 32. – P. 221-230.
76. Samah R. A. Fixed-bed adsorption of aqueous vanillin onto resin H103 / R. A. Samah // *Chemical and Biotechnology Engineering*. – 2017. – Vol. 18, № 2. – P. 94-104.
77. US Patent 4277626, B 01 D 15/04. Fors K. G., Fremer K. E., Talka E. T. Method for the isolation of vanillin from lignin in alkaline solutions; Filed: 24.01.1980; Published: 07.07.1980.
78. Zabkova M. Recovery of vanillin from Kraft lignin oxidation by ion-exchange with neutralization / M. Zabkova, E. A. Borges da Silva, A. E. Rodrigues // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – Vol. 55, № 1. – P. 56-68.
79. Андреева Л. Г. Термодинамические функции процесса сорбции ванилина анионитом МВП-3 / Л. Г. Андреева, М. А. Романчук, Л. Б. Зубакова // *Химико-фармацевтический журнал*. – 1974. – Т.8, №8. – С. 32-35.
80. Сорбционное выделение ванилина с применением анионита МВП-3 / Л. Г. Андреева, М. А. Романчук, Л. Б. Зубакова [и др.] // *Химико-фармацевтический журнал*. – 1972. – Т.6, № 7. – С. 44-47.
81. Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником / И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, К. Ю. Ищенко [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т. 10, № 2. – С. 260-265.
82. Полторац О. М. Термодинамика в физической химии / О. М. Полторац. – Москва : Высшая школа, 1991. – 319 с.
83. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations) / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – Vol. 57, № 4. – P. 603-619.

84. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2004. – 443 с.
85. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids / I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. – 1917. – Vol. 39, № 9. – P. 1848-1906.
86. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции / Я. Де Бур; пер. с англ. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 291 с.
87. Джейкок М. Химия поверхности раздела / М. Джейкок, Дж. Парфит. – Москва : Мир, 1984. – 269 с.
88. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modeling of sorption phenomena / G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 256. – P. 28-45.
89. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – Москва : Химия, 1988. – 464 с.
90. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука, 1999. – 470 с.
91. Ebadi A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? / A. Ebadi, J. S. Soltan Mohammadzadeh, A. Khudiev // *Adsorption*. – 2009. – № 15. – P. 65-73.
92. Кокотов Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Ленинград : Химия, 1970. – 336 с.
93. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – Москва : Химия, 1976. – 206 с.
94. Boyd G. E. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. Kinetics / G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers // *Contribution from the Glinton National laboratory*. – 1947. – Vol. 69. – P. 2836-2838.
95. Знаменский Ю. П. Кинетика ионообменных процессов / Ю. П. Знаменский, Н. В. Бычков. – Обнинск : Принтер, 2000. – 204 с.



96. Самсонов Г. В. Ионный обмен / Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин. – Ленинград : Наука, 1969. – 336 с.
97. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – Москва : Химия, 1978. – 360 с.
98. Сорбция ванилина анионитами / Л. Г. Андреева, В. Д. Копылова, В. Б. Каргман [и др.] // Иониты и ионный обмен: сб. статей / под ред. Г. В. Самсонова. – Ленинград : Изд-во Наука, 1975. – С. 205-209.
99. Равновесные и кинетические характеристики сорбции 4-гидроксibenзальдегида полифункциональным низкоосновным анионообменником / О. В. Решетникова, А. М. Яцев, И. В. Воронюк [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 571-577.
100. Кинетика сорбции замещенного бензальдегида анионообменными мембранами и их гранульными аналогами / Н. И. Майгурова, Н. А. Лобова, И. В. Воронюк [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 4. – С. 514-522.
101. Особенности кинетики сорбции этилванилина высокоосновными гранульным и волокнистым анионообменниками / И. В. Воронюк, Д. О. Родионова, Т. В. Елисеева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 6. – С. 834-841.
102. Особенности сорбционного извлечения ванилина и изованилина волокнистым анионообменником ФИБАН А-1 / А. В. Мещерякова, И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 496-504.
103. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – Москва : Высшая школа, 1986. – 360 с.
104. Чикин Г. А. О природе сорбции цветных веществ анионообменными материалами / Г. А. Чикин, В. П. Мелешко // Теория и практика сорбционных процессов. – 1972. – Т. 72, вып. 4. – С. 21-24.

105. Скороход О. Р. Избирательность сорбции лимонной и аскорбиновой кислот на сильноосновном анионите / О. Р. Скороход, Т. П. Бабаевская // Теория и практика сорбционных процессов. – 1969. – Т. 72, вып. 3. – С. 172-178.
106. Сорбция лимонной кислоты анионообменными смолами. Сообщение 1. Изучение механизма сорбции лимонной кислоты сильноосновным анионитом АВ-17 / Т. Г. Суслина, К. С. Богатырев, Е. М. Герштейн [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – 1973. – Т. 72, вып. 8. – С. 20-24.
107. Мелешко В. П. Ионообменное и молекулярное поглощение лимонной кислоты анионообменными смолами / В. П. Мелешко, К. С. Богатырев // Теория и практика сорбционных процессов. – 1974. – Т. 72, вып. 9. – С. 28-32.
108. Измайлова Д. Р. О сорбции дикарбоновых кислот анионообменной смолой / Д. Р. Измайлова, В. Б. Войтович // Теория и практика сорбционных процессов. – 1973. – Т. 72, вып. 8. – С. 54-57.
109. Петрюченко Т. С. Термодинамическое описание сверхэквивалентной сорбции фенилаланина катионообменником КУ-2-8 и анионообменником АВ-17-2П / Т. С. Петрюченко, О. Н. Хохлова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 1, № 5. – С. 600-606.
110. Хохлова О. Н. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот анионообменником АН-31 в различных условиях / О. Н. Хохлова, А. Н. Коваленко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 2. – С. 253-259.
111. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионообменниками из солянокислых растворов / Т. С. Карлашова, Е. С. Трунаева, О. Н. Хохлова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 648-653.
112. Хохлова О. Н. Влияние хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина низкоосновным анионообменником АН-221 / О. Н. Хохлова, Е. В. Немчинова, Т. Н. Нефедова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, №5. – С. 753-759.

113. Хохлова О. Н. Необменное поглощение тирозина и триптофана анионитом АВ-17-2П / О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73, № 6. – С. 1067-1070.
114. Хохлова О. Н. Необменное поглощение гистидина низкоосновными анионообменниками / О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, О. Н. Бадичка // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 11. – С. 2067-2072.
115. Сорбция гумусовых веществ отечественными пористыми сорбентами / Г. Л. Грановская, А. А. Мазо, В. П. Мелешко [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – 1971. – Т. 72, вып. 5. – С. 46-51.
116. Suresh S. Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review / S. Suresh, V. Srivastava, I. Mishra // International Journal of Energy and Environmental Engineering. – 2012. – Vol. 3. – P. 2-19.
117. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by aminated hypercrosslinked polymers / Z.-M. Jiang, A.-M. Li, J.-G. Cai [et al.] // Journal of Environmental Sciences. – 2007. – Vol. 19. – P. 135-140.
118. Взаимодействие анионита АВ-16Г с растворами винной кислоты / В. Ф. Селеменев, М. М. Путилина, В. Б. Войтович [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – 1969. – Т. 72, вып. 7. – С. 5-9.
119. Шамрицкая И. П. Поглощение янтарной кислоты анионитом АВ-16Г / И. П. Шамрицкая, В. Ф. Селеменев, В. Б. Войтович // Теория и практика сорбционных процессов. – 1974. – Т. 72, вып. 9. – С. 24-27.
120. Об изменении физико-химических свойств анионита АВ-16Г при очистке сахарных сиропов в рафинадном производстве / В. Ф. Селеменев, Т. А. Завьялова, Г. А. Чикин [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – 1972. – Т. 72, вып. 4. – С. 5-11.
121. Взаимодействие продуктов щелочного распада инвертного сахара с анионитом АВ -16Г / В. П. Мелешко, И. П. Шамрицкая, Г. А. Чикин [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – 1971. – Т. 72, вып. 5. – С. 30-34.

122. Исследование красящих веществ сахарного производства методом / В. П. Мелешко, И. П. Шамрицкая, Г. А. Чикин [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – 1971. – Т. 72, вып. 6. – С. 34-36.
123. Воронюк И. В. Хемосорбция этанала слабоосновным анионообменником / И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, № 2. – С. 1040-1044.
124. Воронюк И. В. Особенности сорбции этанала полифункциональным анионообменником / И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 2. – С. 275-280.
125. Влияние температуры на кинетику сорбции формальдегида низкоосновным анионообменником / И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, И. Ю. Черникова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, № 5. – С. 679-682.
126. Воронюк И. В. Сорбция метанала низкоосновным анионообменником / И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1555-1560.
127. Воронюк И. В. Кинетика сорбции формальдегида низкоосновным анионообменником в динамических условиях / И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 5. – С. 984-986.
128. Сорбция ацетальдегида анионитами / Н. Е. Безруков, Е. Г. Буховец, А. В. Казначеев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003. – Т. 3, № 3. – С. 299-302.
129. Химическая энциклопедия : В 5т. : Т.1. Ред-кол. : И. Л. Кнунянц [и др.]. – Москва : 1988. – 623 с.
130. Агрономов А. Е. Избранные главы органической химии / А. Е. Агрономов. – Москва : Химия, 1990. – 560 с.
131. URL <http://docs.cntd.ru/document/1200018318> (дата обращения: 08.06.2017)
132. Dowex™ Marathon™ MSA. – URL <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-Marathon-MSA-L.pdf> (дата обращения: 08.06.2017).

133. Davankov V. A. *Hyperscrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Synthesis, Structure, Properties, and Application* / V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa // *Comprehensive Analytical Chemistry*. – Elsevier. – 2011. – Vol. 56. – 670 pp.
134. Hypersol-Macronet® MN202. – URL <http://www.purolite.com/product-pdf/mn202> (дата обращения: 08.06.2017)
135. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений : Практическое руководство* / К. Наканиси; пер. с англ. Н. Б. Куплетской, Л. М. Эпштейн; под ред. А. А. Мальцева. – Москва : Мир, 1965. – 216 с.
136. Казицина Л. А. *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. Пособие для вузов* / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – Москва : «Высшая школа», 1971. – 164 с.
137. Кросс А. *Введение в практическую инфракрасную спектроскопию* / А. Кросс ; пер. с англ. Ю. А. Пентина. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. – 114 с.
138. *Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов* / В. А. Углянская [и др.]. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1989. – 205 с.
139. Brunauer S. *Adsorption of gases in multimolecular layers* / S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – Vol. 60. – P. 309-319.
140. Barrett E. P. *The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms* / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73. – P. 373-380.
141. *Практикум по ионному обмену: учеб. пособие для студ. вузов* / В. Ф. Селеменев, Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов [и др.]. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. – 160 с.
142. Богатырев В. Л. *Иониты в смешанном слое* / В. Л. Богатырев. – Ленинград : Химия, Ленинградское отд-е, 1968. – 210 с.

143. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа: Учеб. Пособие для вузов / А. К. Чарыков. – Ленинград : Химия, 1984. – 168 с.
144. Туторский И. А. Введение в коллоидную химию. Поверхностные явления и адсорбция газа на твердой поверхности / И. А. Туторский. – М.: МИХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 87 с.
145. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report / M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – P. 1051-1069.
146. Вячеславов А. С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота / А. С. Вячеславов, Е. А. Померанцев. – Москва : Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, 2006. – 55 с.
147. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. А. Волков. – Санкт-Петербург : Лань, 2015. – 672 с.
148. Альмяшева О. В. Поверхностные явления / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров, О. А. Лебедев. – Санкт-Петербург : Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 28 с.
149. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами ; пер. с англ. В. М. Акимова, Ю. А. Пентина, Э. Г. Тетерина ; под ред. Д. Н. Шигорина. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1957. – 444 с.
150. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Москва: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 440 с.
151. Рейн Р. Исследование биомолекулярных взаимодействий. Зависимость структура – функция для нуклеиновых кислот с учётом их компонентов // В кн. «Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров». Под ред. Б. Пюльмана. – Москва : Мир, 1981. – С. 414-488.

152. Котова Д. Л. Структурно-обусловленные межчастичные взаимодействия при сорбции аминокислот на шитом катионообменнике : дисс. д. х. н. / Д. Л. Котова. – Воронеж. – 2004. – 356 с.
153. Михельсон А. М. Химия нуклеотидов и нуклеозидов, пер. с англ. под ред. Прокофьева М. А. / А.М. Михельсон. – Москва : Мир, 1966. – 668 с.
154. Rice J. E. Organic Chemistry Concepts and Applications for Medicinal Chemistry / J. E. Rice. – Academic Press, 2014. – 203 p.
155. Инфракрасные спектры и водородные связи биологически активных бензальдегидов / Г. Б. Толсторожев, И. В. Скорняков, М. В. Бельков [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2013. – Т. 80, № 4. – С. 524-531.
156. Akinchan N. T. Identification of trimer and dimer of 4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde in crystal structure of vanillin / N. T. Akinchan // Global Journal of Pure Applied Sciences. – 2003. – Vol. 9, № 1. – P. 101-104.
157. Wheeler S. E. Origin of substituent effects in edge-to-face aryl-aryl interactions / S. E. Wheeler, K. N. Houk // Molecular Physics. – 2009. – Vol. 107. – P. 749-760.
158. ГОСТ 10896-78 : Иониты. Подготовка к испытанию. – Введен 1980-01-01. – Москва : Издательство стандартов, 1980.
159. Шолохова А. Ю. Сорбция ванилина высокоосновным гранульным анионообменником в динамических условиях / А. Ю. Шолохова, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 10. – С. 1636-1640.
160. Тагер А. А. Применение метода низкотемпературной сорбции паров азота для изучения пористости полимерных сорбентов / А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – № 7. – С. 521-524.
161. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, О. В. Родинков. – Долгопрудный : Интеллект, 2011. – 352 с.