

На правах рукописи



Шолохова Анастасия Юрьевна

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2018

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент
Елисеева Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты:

Иванов Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, старший научный сотрудник

Карцова Людмила Алексеевна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра органической химии, профессор

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Защита состоится 13 декабря 2018 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан «5» октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сладкопевцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 гидроксибензальдегида.

Наличие в структуре ванилина слабокислотной фенольной группы позволяет использовать возможность ее протолиза при контакте с гидроксильными противоионами высокоосновного анионообменника и реализовать сорбцию молекул гидроксибензальдегида за счет их перехода в анионную форму в фазе сорбента наряду с необменным поглощением, обусловленным слабыми взаимодействиями физической природы. Представляется актуальным исследование механизма сорбции ванилина, 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 гидроксибензальдегида 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. 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 гидроксибензальдегидов активированным углем, низкоосновными анионообменниками и неионогенными сорбентами, однако механизм сорбции этих органических веществ высокоосновными анионообменниками

практически не изучен. 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 гидроксибензальдегида. 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 гидроксибензальдегида – 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 гидроксибензальдегидов высокоосновными анионообменниками.

- Установлено, что изотермы сорбции ванилина описываются уравнением типа БЭТ для сорбента в исходной ОН-форме, уравнением Фрейндлиха для сорбента в С1-форме. Выявлено влияние температуры, рост которой снижает поглощение гидроксибензальдегида.

- На основе кинетических кривых сорбции ванилина в статических условиях показано, 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 ОН⁻ 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 гидроксибензальдегидов 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; слабых межмолекулярных взаимодействий с участием молекул гидроксибензальдегида и ароматической матрицы сорбента.

Установлена целесообразность и показана возможность применения высокоосновных макропористых анионообменников с высоким влагосодержанием для извлечения гидроксибензальдегидов 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 гидроксибензальдегидов.

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 протолитической реакции 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы, поставлены цель и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава. Рассмотрены современные способы извлечения гидроксibenзальдегидов из растворов. Показано, что сорбция является перспективным физико-химическим методом разделения и извлечения ароматических альдегидов. Представлены основные подходы к описанию равновесных и кинетических характеристик сорбции гидроксibenзальдегидов полимерными материалами с учетом влияния экспериментальных факторов. Рассмотрены механизмы взаимодействий в системе сорбент–сорбат, которые возникают при извлечении компонентов органической природы, имеющих различные функциональные группы, с использованием анионообменных материалов.

Вторая глава. Охарактеризованы свойства основного объекта исследования – 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина), а также других соединений с фенольной группой (4-гидроксibenзальдегид, фенол и

2-метоксифенол), которые использованы для установления влияния функциональных групп на поглощение ванилина анионообменными материалами. Количественное определение данных соединений проводили методом спектрофотометрии в УФ-области (прибор «СФ-2000»). Представлены основные физико-химические свойства применяемых в работе полимерных материалов: высокоосновных анионообменников АВ-17-8 (гелевый), АВ-17-2П, Marathon MSA (макропористые) и сверхсшитого неионогенного сорбента MN-202. Для установления структурных изменений, происходящих при взаимодействии сорбентов с сорбатами, использован метод ИК-спектроскопии (прибор Bruker VERTEX 70). Метод масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем (ESI-MS) применен для подтверждения наличия димеров ванилина в исходном и регенерационном растворах (прибор Bruker Micro TOF-Q). Определение текстурных свойств неионогенного сверхсшитого сорбента проведено на приборе Micromeritics ASAP 2400 методом низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота.

Изотермы сорбции исследуемых соединений полимерными сорбентами получены при $pH=5.0-5.5$ (в растворах находится исключительно молекулярная форма) в статических условиях методом переменных концентраций в диапазоне $0.5-24$ ммоль/дм³ в термостатируемом шейкере при температурах 298, 308 и 323 К. Кинетика поглощения фенольных соединений изучена методом ограниченного объема. Для исследования динамики сорбции набухший анионообменник ($V_0=10.0$ см³) помещался в колонки диаметром 1 см, раствор сорбата подавался сверху вниз через слой сорбента с варьированием различных экспериментальных параметров.

Третья глава. Изучение особенностей сорбции в статических условиях является важным этапом установления закономерностей поглощения веществ сорбентами различной природы. Получены изотермы сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками АВ-17-2П, АВ-17-8 и

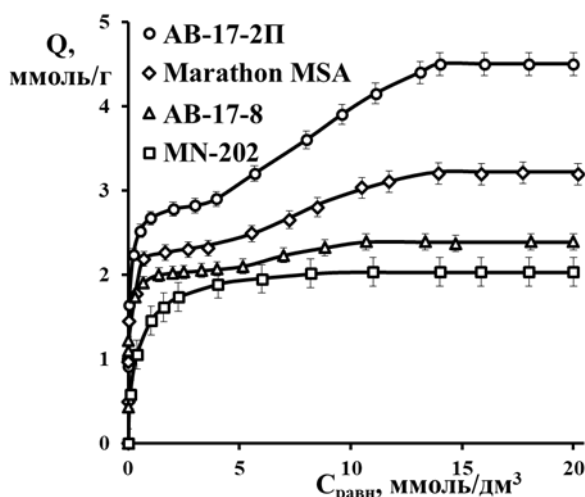


Рисунок 1 – Изотермы сорбции ванилина различными сорбентами в ОН-форме при 298К

Marathon MSA в гидроксильной форме (рисунок 1). Для сравнения рассмотрен сополимер стирола и дивинилбензола MN-202, не имеющий ионогенных групп. Установлено, что максимальной емкостью по ванилину обладают макропористые анионообменники АВ-17-2П и Marathon MSA с 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. Отсутствие функциональных групп в сверхсшитом

сорбенте MN-202 обуславливает еще более низкую емкость по ванилину. Показано, что изотерма сорбции MN-202 и начальные участки изотерм сорбции высокоосновных анионообменников описываются уравнением типа Ленгмюра (I тип согласно классификации IUPAC). Во всем диапазоне концентраций изотермы сорбции для высокоосновных анионообменников описываются уравнением типа Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), модифицированным для жидких сред (IV тип согласно классификации IUPAC).

Использование уравнений Ленгмюра и БЭТ с их последующей линеаризацией позволило рассчитать равновесные характеристики поглощения ванилина исследуемыми сорбентами (таблица 1).

Таблица 1 – Равновесные характеристики сорбции ванилина различными сорбентами, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и БЭТ

Сорбент	Расчет по уравнению Ленгмюра		Расчет по уравнению БЭТ		
	Q _{max} , ммоль/г	K	Q _{моно} , ммоль/г	K _s	K _L
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	-	-	-

Наибольшими значениями константы сорбционного равновесия образования монослоя характеризуются высокоосновные анионообменники, что показывает их большее сродство к ванилину по сравнению с неионогенным сорбентом MN-202.

Описание сорбции ванилина уравнением БЭТ с высоким коэффициентом корреляции свидетельствует о сложном полимолекулярном механизме поглощения, основной вклад в который вносит реакция, протекающая согласно схеме 1.

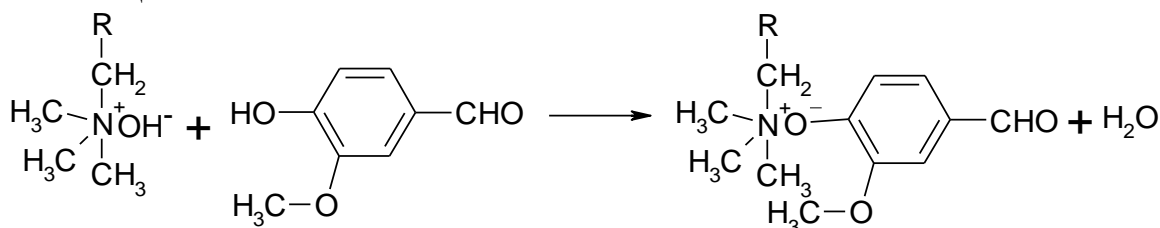


схема 1

Молекулы ванилина, взаимодействуя с гидроксильными противоионами сорбента, превращаются в ванилат-ионы, которые сорбируются без изменения pH внешнего раствора.

Кроме того, ванилат-ион образуется в щелочной среде внутреннего раствора анионообменника и может участвовать в реакции ионного обмена с OH-группами сорбента (схемы 2, 3), что подтверждается выходом малого, но значимого количества гидроксильных ионов во внешний раствор.

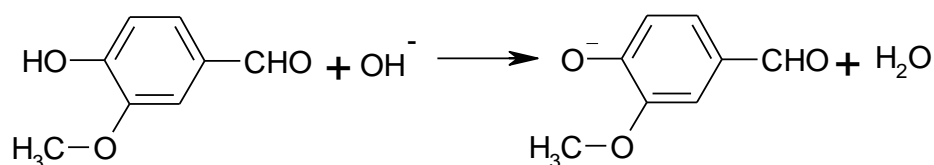


схема 2

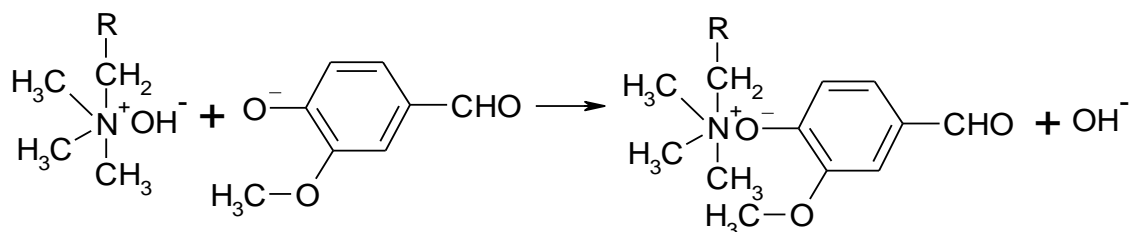


схема 3

При концентрациях исходного раствора больше 5-6 ммоль/дм³ в системе сорбент–раствор ароматического альдегида важную роль играют дополнительные взаимодействия физической природы, что отражается появлением второй ступени на изотерме сорбции. Поглощение ванилина происходит за счет стэкинг-эффекта с участием бензольного кольца гидроксибензальдегида и матрицы сорбента, а также других слабых взаимодействий физической природы, обусловленных водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса.

Метод ИК-спектроскопии позволил установить изменения в структуре сорбента на основе анализа спектров поглощения излучения образцов анионообменника в ОН-форме и после сорбции гидроксибензальдегида (рисунок 2).

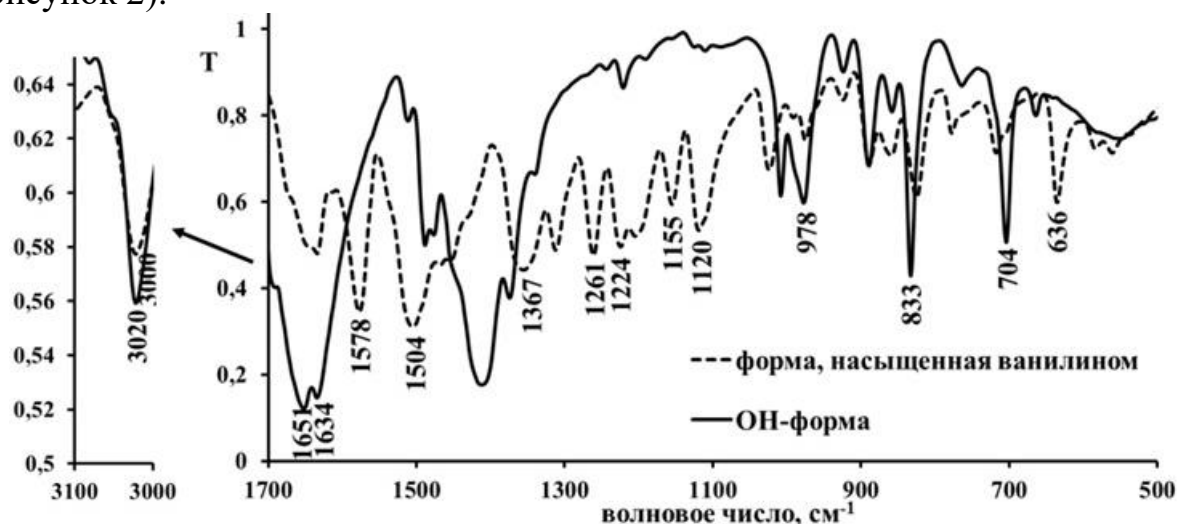


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов анионообменника АВ-17-2П

Участие групп четвертичных аммониевых оснований в процессе сорбции ванилина по механизму превращения молекулы ванилина в анион при взаимодействии с гидроксильными противоионами и закрепления ванилат-иона в фазе сорбента подтверждается снижением интенсивности максимумов поглощения в области 1651, 1634 и 978 см⁻¹, соответствующих деформационным колебаниям гидроксильных групп, связанных с четвертичным азотом $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdots \text{OH}^-$.

Появление полос поглощения ИК-излучения в области 1261, 1224 см^{-1} , характеризующих эфирные группы в ароматических соединениях, свидетельствует о сорбции ванилина анионообменником.

Значительный вклад в поглощение ванилина при высоких концентрациях вносит взаимодействие его бензольного кольца с ароматической матрицей сорбента – стэкинг-эффект (схема 4).

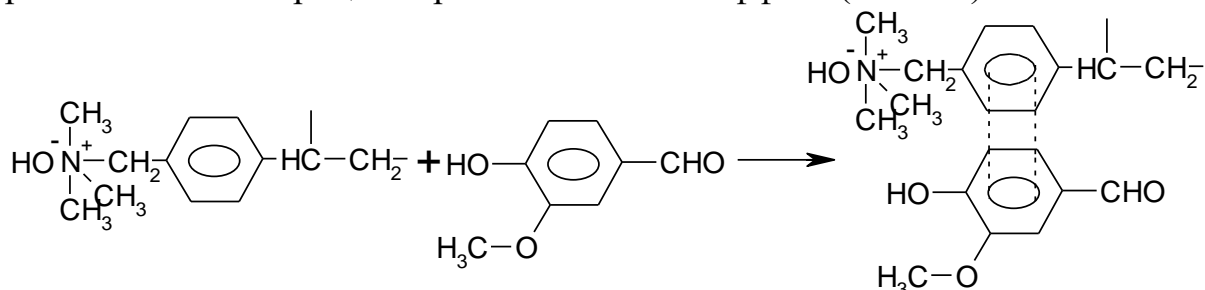


схема 4

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

При исследовании влияния температуры на поглощение гидроксibenзальдегида полимерными сорбентами установлено, что при температуре 323 К на всех изотермах отсутствует перегиб и снижается емкость, что, вероятно, связано с меньшим вкладом слабых физических взаимодействий с повышением температуры.

На основании констант сорбционного равновесия, рассчитанных по линеаризованному уравнению Ленгмюра, оценены термодинамические характеристики процесса поглощения ванилина полимерными сорбентами (таблица 2).

Таблица 2 – Термодинамические характеристики процесса 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

Более значительный вклад в энергию сорбции ванилина вносит энтальпийный фактор.

Для оценки влияния функциональных групп в структуре ванилина ($pK_a=7.40$) на его поглощение высокоосновным анионообменником в гидроксильной форме в качестве сорбатов сравнивались различные фенольные соединения. Изотермы сорбции парагидроксibenзальдегида ($pK_a=7.61$), гваякола ($pK_a=9.98$) и фенола ($pK_a=9.98$) анионообменником AB-17-2П представлены на рисунке 3(а) наряду с изотермой сорбции ванилина.

Все используемые сорбаты могут поглощаться, как и ванилин, за счет возможности диссоциации фенольной группы в фазе анионообменника с образованием соответствующего аниона.

Для соединений, имеющих в структуре карбонильную группу, отмечаются более высокие значения емкости. Наличие карбонильной группы в бензольном кольце приводит к увеличению кислотности фенольной группы и, соответственно, к большему вкладу поглощения по механизму превращения молекул ванилина в анионы в фазе сорбента в ОН-форме. В хлоридной форме анионообменника (изотермы сорбции приведены на рисунке 3 (б)) диссоциации фенольной группы не происходит, поглощение для всех рассматриваемых соединений значительно меньше.

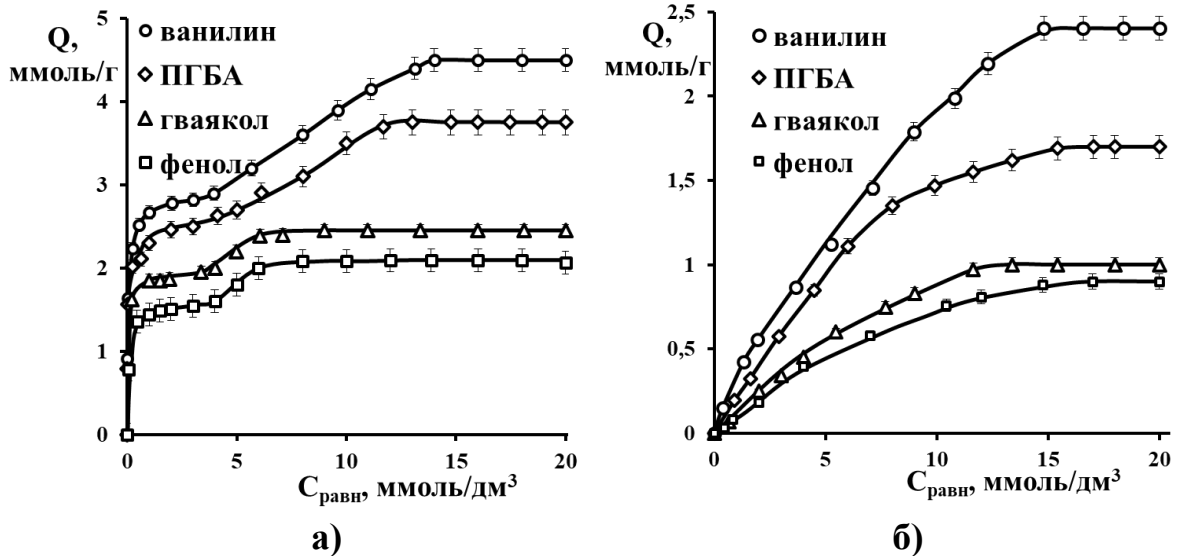


Рисунок 3 – Изотермы сорбции ряда соединений с фенольной группой анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме (а), Cl-форме (б)

Различие в емкости хлоридной формы для выбранных фенольных соединений связано с тем, что влияние заместителей в бензольном кольце сорбата сказывается на его способности к π - π 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, в соответствии с величиной которого они располагаются в ряд: ванилин (0.79) < ПГБА (0.81) < гваякол (1.44) < фенол (1.46). Сорбционная способность анионообменника по отношению к указанным фенольным соединениям увеличивается с уменьшением индекса Ханша. Можно предположить, что более высокая емкость хлоридной формы по гидроксибензальдегидам связана с образованием водородных связей между карбонильной и гидроксильной группами. Молекулы гидроксибензальдегидов могут образовывать димеры за счет водородной связи с участием фенольной группой одной молекулы и карбонильной группы другой. Наличие димеров ванилина в растворе подтверждается методом ESI-MS ($m/z=325.068$), а также методом ИК-

спектроскопии (полосы, соответствующие колебаниям ОН-групп, связанных водородной связью).

Полученные результаты показывают значительную сорбционную способность макропористых высокоосновных анионообменников в гидроксильной форме по отношению к ванилину и другим близким по структуре соединениям с фенольной группой, обусловленную способностью таких соединений к диссоциации по кислотному типу при взаимодействии с ОН-противоионами сорбента. Показано, что наряду с этим дополнительный вклад в полную емкость анионообменников в гидроксильной форме при высоких концентрациях вносит физическая сорбция, наличие которой приводит к тому, что поглощение фенольных соединений анионообменником имеет полимолекулярный характер.

Четвертая глава. При применении полимерных сорбентов в реальных технологических процессах важным требованием является не только их достаточная сорбционная емкость по отношению к сорбату, но и высокая скорость поглощения.

Для рассмотренных в работе полимерных сорбентов на основе стирол-дивинилбензольной матрицы установлено время достижения равновесия и емкость по отношению к ванилину при сорбции из растворов с исходной концентрацией ванилина 6 ммоль/дм³ (таблица 3). Показано преимущество анионообменника АВ-17-2П, который в дальнейшем выбран как оптимальный сорбент гидроксibenзальдегидов.

Таблица 3 – Емкости сорбентов по ванилину и время достижения равновесия сорбционного процесса

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

Применение формального подхода, основанного на представлении кинетических кривых сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П в координатах Бойда-Адамсона при различных температурах и концентрациях раствора, указывает на существенное влияние на скорость процесса стадии внешней

диффузии сорбата к поверхности сорбента. Величина энергии активации процесса поглощения ванилина анионообменником АВ-17-2П составляет 17 кДж/моль для концентрации 6.0 ммоль/дм³ и 20 кДж/моль для концентрации 1.7 ммоль/дм³, что также свидетельствует о преобладающем влиянии стадии внешней диффузии на скорость сорбционного процесса в разбавленных растворах.

С целью подтверждения существования внешнедиффузионных ограничений при сорбции ванилина из раствора с концентрацией $C_0=6.0$ ммоль/дм³ (основной модельный раствор, исследуемый в настоящей работе в статических и динамических условиях) использован опыт «с прерыванием». 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 лимитирование всего процесса стадией внешней диффузии гидроксибензальдегида к гранулам ионообменника. Скорость поглощения сорбата увеличивается по мере ускорения процесса перемешивания, что также свидетельствует об определяющем кинетическом влиянии стадии внешней диффузии ванилина.

Время достижения равновесия в исследуемых системах зависит от типа заместителя в структуре бензольного кольца. Для гидроксибензальдегидов равновесие устанавливается медленнее, и на кинетических кривых наблюдаются перегибы, отражающие различные механизмы взаимодействий в ходе сорбции. 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 гидроксибензальдегидов в слабых межмолекулярных взаимодействиях.

Пятая глава. 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, учитывать основные параметры, которые влияют на поглощение сорбатов. Получены выходные кривые сорбции ванилина гелевым анионообменником АВ-17-8, макропористыми анионообменниками АВ-17-2П, Marathon MSA в гидроксильной форме, а также сверхсшитым неионогенным сорбентом MN-202 (рисунок 4а).

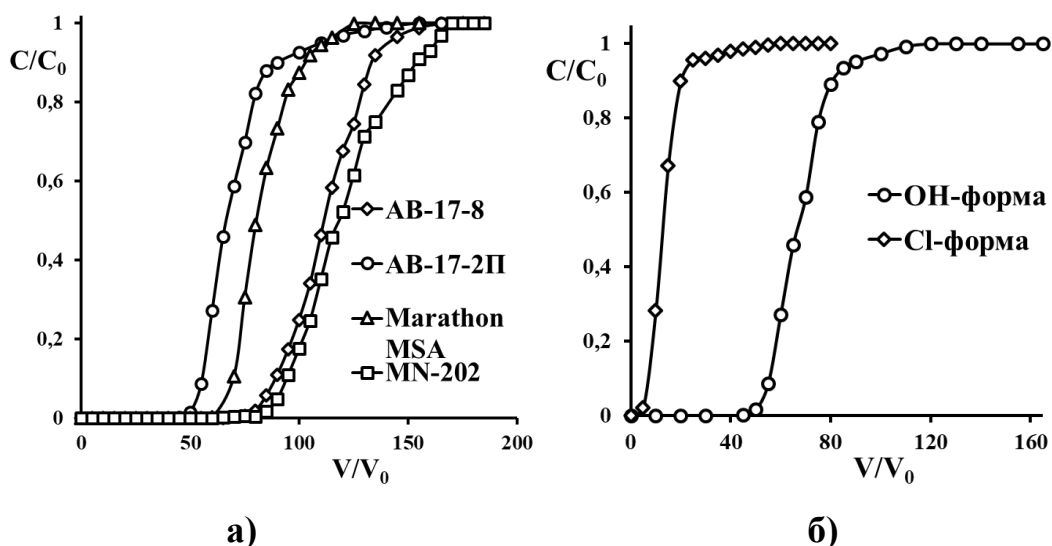


Рисунок 4 – Выходные кривые сорбции ванилина из раствора с исходной концентрацией 6.0 ммоль/дм^3 при температуре 298K и скорости пропускания 6 ОЗ/час : а) различные сорбенты, б) анионообменник АВ-17-2П в разных ионных формах

Наибольший объем очищенного раствора до проскока ванилина достигается для гелевого анионообменника. Однако емкость по данному гидроксибензальдегиду, рассчитанная на грамм абсолютно сухой смолы, оказывается выше для макропористого анионообменника АВ-17-2П. Из-за

значительного влагосодержания АВ-17-2П проявляет и большую сорбционную способность к ванилину, чем его макропористый аналог Marathon MSA. На рисунке 4б представлены выходные кривые сорбции ванилина анионообменником АВ-17-2П в ОН-форме и Cl-форме. Рабочая емкость анионообменника в Cl-форме при пропускании ванилина равна нулю. В данной системе поглощение происходит только за счет физической сорбции гидроксibenзальдегида.

В работе изучено влияние экспериментальных факторов на вид выходной кривой. Установлено, что с ростом концентрации пропускаемого раствора ($C_{исх}=18$ ммоль/дм³) влияние стадии внутренней диффузии на общую скорость процесса возрастает. Это подтверждается изменением начального участка выходной кривой, его некоторым размывом со снижением концентрации. С увеличением температуры от 298 до 323 К происходит уменьшение как полной, так и рабочей емкости АВ-17-2П по ванилину, процесс сорбции является экзотермическим. С увеличением скорости пропускания раствора альдегида через слой сорбента до $v=20$ ОЗ/час происходит незначительное уменьшение рабочей емкости и, соответственно, объема очищенного раствора.

Для оценки эффективности использования анионообменника необходимым является установление возможности его регенерации. В работе проведено исследование десорбции ванилина в динамических условиях. Для ряда использованных растворов-десорбентов достигается близкое к 100% извлечение целевого компонента (таблица 4).

Таблица 4 – Характеристики десорбции ванилина для анионообменника АВ-17-2П в динамических условиях

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 ₂ SO ₄	800	78
100 г/л NaCl+ 20 г/л NaOH	50 (500)	95 (99.9)
C ₂ H ₅ OH	50	0

С целью более полной и быстрой регенерации рекомендуется использовать растворы соляной кислоты и хлорида натрия. Эффективная регенерация наблюдается и в случае применения раствора соле-щелочной смеси, при этом потребуется меньший 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. Степень

регенерации (97%) анионообменника АВ-17-8 достигается при объеме регенерационного раствора в 10 раз большем, чем для АВ-17-2П.

Одной из задач настоящей работы было установление возможности применения макропористого сорбента АВ-17-2П, показавшего максимальную полную емкость при сорбции ванилина в статических и динамических условиях, для процессов извлечения других фенольных соединений, рассматриваемых в работе для сравнения и оценки влияния функциональных групп – заместителей в бензольном кольце.

Наибольшие значения емкости в динамических условиях сорбент проявляет по гидроксibenзальдегидам (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристики сорбции исследуемых соединений макропористым анионообменником АВ-17-2П в динамических условиях

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

Рабочая емкость по гидроксibenзальдегиду с меньшей молекулярной массой несколько больше, что связано с меньшими стерическими затруднениями при его сорбции. Основным механизмом поглощения гидроксibenзальдегидов является сорбция их молекул, реагирующих с гидроксильными противоионами и превращающихся в анионы за счет протолиза фенольного гидроксила. Как и прогнозировалось из результатов исследований в статических условиях, полные емкости по гваяколу и фенолу сопоставимы и практически в два раза ниже, чем по гидроксibenзальдегидам.

Концентрирование раствора ванилина является важной аналитической задачей, а также одной из стадий в получении данного гидроксibenзальдегида в технологии. Изучена возможность концентрирования ванилина и рассчитаны факторы концентрирования (F_c) для раствора с исходной концентрацией 6 ммоль/дм³ при использовании анионообменника АВ-17-2П. В качестве десорбирующего раствора использован раствор соляной кислоты, который показал наилучшие характеристики при регенерации. Полученные значения фактора концентрирования (F_c) составили 5-8. F_c представляет собой отношение концентраций ванилина в получаемом и в исходном растворах. Фактор концентрирования ванилина при использовании неионогенного сорбента 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 макропористый высокоосновный анионообменник проявляет лучшие емкостные характеристики. Полученные результаты показывают высокую сорбционную способность макропористых

высокоосновных анионообменников по отношению к ванилину в динамических условиях. Установлено, что анионообменник может быть использован многократно в последовательных циклах сорбции без ухудшения емкостных характеристик.

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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **Шолохова А. Ю.** Влияние температуры на кинетические характеристики сорбции ванилина высокоосновным гелевым анионообменником АВ-17-8 / **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, Вып. 2. – С. 220-225.
2. **Шолохова А. Ю.** Кинетика сорбции ванилина сильноосновным макропористым анионообменником Marathon MSA / **А. Ю. Шолохова** [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, Вып. 2. – С. 257-263. DOI: 10.17308/sorpchrom.2017.17/378
3. **Шолохова А. Ю.** Сорбция ванилина высокоосновным гранульным анионообменником в статических условиях / **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, №. 11. – С. 1945-1951. DOI: 10.7868/S0044453717110292
4. **Шолохова А. Ю.** Сорбция ванилина сверхсшитым полистирольным сорбентом MN-202 / **А. Ю. Шолохова**, Ю. В. Патрушев, Т. В. Елисеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, Вып. 2. – С. 916-922. DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/500
5. **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. DOI: 10.1134/S0036024418100291
6. **Шолохова А. Ю.** Динамическое извлечение ванилина функциональным полимерным материалом с сильноосновными группами / **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк // Теория и практика хроматографии : Всероссийская конференция с международным участием. – Самара, 2015. – С. 209.

7. **Шолохова А. Ю.** Возможности регенерации высокоосновного анионообменника, сорбировавшего ванилин / **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк // IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». – Сочи, 2015. – С. 203-204.
8. Воронюк И. В. Особенности извлечения гидроксibenзальдегидов из водных растворов с использованием полимерных материалов с функциональными аминогруппами / И. В. Воронюк, Д. О. Родионова, **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева // IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». – Сочи, 2015. – С. 203-204.
9. **Шолохова А. Ю.** Особенности извлечения ванилина из водных растворов сильноосновным макропористым анионообменником / **А. Ю. Шолохова** // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы X Всероссийской научной конференции с международным участием. – Барнаул, 2016. – С. 193.
10. **Шолохова А. Ю.** Кинетика сорбции ванилина сильноосновными макропористыми анионообменниками / **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк // IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». – Сочи, 2016. – С. 85-86.
11. **Шолохова А. Ю.** Влияние температуры на сорбцию ванилина сильноосновным анионообменником / **А. Ю. Шолохова**, И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева // 5-я Международная конференция-школа по химической технологии : сателлитная конференция 20-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2016. – Т. 3. – С. 345-346.
12. **Шолохова А. Ю.** Кинетика сорбции ванилина сильноосновными макропористыми анионообменниками / **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк // V Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». – Сочи, 2016. – С. 85-86.
13. **Шолохова А. Ю.** Кинетика сорбции ванилина сильноосновным анионообменником Marathon MSA / **А. Ю. Шолохова**, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы 3-й Всероссийской конференции. – Краснодар, 2017. – С. 154.
14. Особенности сорбции органических соединений с фенольной группой высокоосновным анионообменником / **А. Ю. Шолохова** [и др.] // VI Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». – Сочи, 2017. – С. 119-120.
15. Особенности сорбции органических соединений с фенольной группой высокоосновным анионообменником / **А. Ю. Шолохова** [и др.] // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «ИОНИТЫ-2017» : материалы 15-й Международной научно-практической конференции. – Воронеж, 2017. – С. 102-103.