



УДК 547.571: 544.726

## Кинетика сорбции замещенного бензальдегида анионообменными мембранами и их гранульными аналогами

Майгурова Н.И., Лобова Н.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.,  
Крисилова Е.В., Черников М.А., Харина А.Ю.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 18.12.2012 г.

### Аннотация

В работе исследованы особенности кинетики сорбции представителя замещенных бензальдегидов 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина) на высоко- и среднеосновных анионообменных мембранах и их гранульных аналогах. Отмечен принципиально различный диффузионный механизм поглощения сорбтива мембранами и ионообменниками. Для анионообменных пластин сорбция гидроксибензальдегида на начальных участках кинетических кривых лимитируется стадией внутренней диффузии, для гранул – стадией внешней диффузии. На основе анализа ИК-спектров анионообменных материалов до и после поглощения ванилина предложен двухстадийный необменный механизм взаимодействия в системе сорбент – раствор сорбтива.

**Ключевые слова:** сорбция, ванилин, гидроксибензальдегид, анионообменная мембрана, анионообменник.

The kinetics of 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin) sorption on the high- and medium basic anion-exchange membranes and their granular analogues is studied. The difference in diffusion mechanisms of hydroxybenzaldehyde sorption on membranes and on ion-exchange resins has been revealed. For the anion-exchange membranes sorption of vanillin in the initial sections of the kinetic curves is limited by the stage of internal diffusion, for the granules – by film diffusion stage. Based on the analysis of IR spectra of the anion-exchange materials before and after sorption of vanillin a two-step mechanism for non-exchange interaction in the sorbent - sorptive solution system is proposed.

**Keywords:** sorption, vanillin, hydroxybenzaldehyde, anion-exchange membrane, anion-exchange resin

### Введение

Ионообменные материалы (мембраны, гранульные и волокнистые ионообменники) в настоящее время нашли широкое применение в различных областях промышленности. Основой процессов, происходящих на ионообменниках и мембранах, является ионный обмен. Перенос ионов в системе ионообменный материал – раствор дает возможность использования этого явления в процессах водоподготовки [1-2], очистки сточных вод [3-4], а также при производстве целого ряда органических веществ [5-6] на стадии концентрирования.

Новой областью применения анионообменных материалов может быть их использование при получении некоторых замещенных бензальдегидов. Важными представителями таких веществ являются гидроксibenзальдегиды, которые производят путем химического синтеза из отходов деревообрабатывающей промышленности [7]. В зависимости от сырья в реакционной среде присутствуют 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин), 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегид (сиреневый альдегид), пара-гидроксibenзальдегид. Их выделение в чистом виде и концентрирование является важной технологической задачей. Особенно широкую область применения имеет ванилин, который используется в парфюмерной, фармацевтической и пищевой промышленности. Спрос на данный продукт приводит к необходимости его широкомасштабного производства, в настоящее время оно составляет около 12 тонн ванилина в год (химический и биологический синтез) [8-10].

Ранее установлено, что низкоосновные анионообменники селективны к извлечению альдегидов [11-12], в том числе и ароматических [13]. При этом поглощение осуществляется по хемосорбционному механизму за счет образования иминов как продукта взаимодействия карбонильной группы сорбтива и первичной аминогруппы сорбента [11]. Ванилин может удерживаться также и на высокоосновных анионообменниках [14-15]. Несмотря на то, что гидроксibenзальдегиды являются слабыми кислотами, в нейтральных средах они находятся преимущественно в виде молекул, следовательно, извлечение на таких сорбентах происходит по необменному механизму. Таким образом, представляется возможной перспектива разделения ионизированных побочных продуктов и замещенных бензальдегидов, в частности ванилина, мембранными и сорбционными методами с применением анионообменных материалов. Для проведения исследований в этой области необходимо знать особенности сорбции гидроксibenзальдегидов на таких сорбентах, что позволит подобрать оптимальные условия для концентрирования целевых продуктов при обработке лигносульфонатов.

Целью настоящей работы являлось установление кинетических характеристик сорбции гидроксibenзальдегидов на примере 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида анионообменными мембранами и их гранульными аналогами.

## Эксперимент

Исследование кинетики сорбции ванилина осуществляли на анионообменных мембранах МА-40 и МА-41 и их гранульных аналогах ЭДЭ-10П и АВ-17-2П соответственно. Поглощение гидроксibenзальдегида проводили из водных растворов с концентрацией  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> при рН=5.4. В данных условиях ванилин присутствует преимущественно в молекулярной форме ( $pK_a=7.40$ ), что позволяет исключить ионообменную составляющую при его сорбции на анионообменных материалах. Концентрацию ванилина определяли спектрофотометрически при длине волны 280 нм на спектрофотометре СФ-56.

МА-40 и МА-41 представляют собой гетерогенные мембраны, полученные из анионообменников ЭДЭ-10П и АВ-17. ЭДЭ-10П – полифункциональный сорбент промежуточной основности с вторичными, третичными и четвертичными (около 20%) функциональными группами, являющийся продуктом поликонденсации эпихлоргидрина и полиэтилена; АВ-17-2П – высокоосновный анионообменник с

четвертичными ионогенными аминогруппами, который получают хлорметилированием сополимера стирола и дивинилбензола [16].

Кинетические кривые сорбции снимали в статических условиях при постоянном перемешивании до установления равновесия в исследуемой системе при температуре  $297 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ёмкость анионообменных материалов определялась по убыли концентрации ванилина во внешнем растворе.

ИК-спектры исследуемых сорбентов в гидроксильной форме и форме, насыщенной ванилином, снимали в режиме пропускания в диапазоне волновых чисел  $4000\text{-}550\text{ см}^{-1}$  на приборе ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex 70.

## Обсуждение результатов

Применение мембранной технологии в концентрировании ванилина или обессоливании реакционных сред возможно после установления сорбционной способности мембран, составляющих электродиализную ячейку, по отношению к целевому продукту. Катионообменные мембраны не могут проявлять сродство к ванилину, в то время как мембраны МА-40 и МА-41, имеющие амины в качестве функциональных групп, способны к его поглощению. В работе проведена оценка влияния типа ионогенных групп в структуре анионообменных отечественных мембран на сорбцию ванилина. На основе кинетических кривых сорбции гидроксibenзальдегида установлено время достижения равновесия в исследуемой системе (рис. 1).

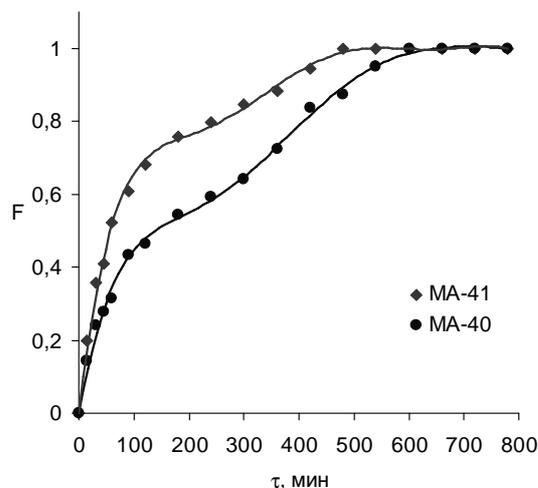


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ванилина на анионообменных мембранах МА-40 и МА-41

Тип анионообменной мембраны оказывает влияние на время, необходимое для насыщения сорбтивом. Так, время достижения равновесия для мембраны МА-40 составляет 10 часов, для МА-41 – 8 часов. Вид кинетических кривых сорбции ванилина идентичен. Зависимости условно можно разделить на участки с различными углами наклона. На начальном участке кинетической кривой происходит резкий подъем, обусловленный отсутствием стерических затруднений при диффузии сорбтива, по мере заполнения анионообменной мембраны скорость сорбции уменьшается, что отражается на угле наклона полученной зависимости.

При анализе кинетических кривых сорбции ванилина на гранульных анионообменниках отмечено, что для монофункционального сорбента АВ-17-2П, как и для мембраны МА-41, время достижения равновесия меньше, чем для ЭДЭ-10П – 6 и 8 часов соответственно (рис. 2). Поглощение на анионообменниках идет быстрее, чем на мембранах, синтезированных на их основе. Данный факт связан, прежде всего, с высокой пористостью выбранных для работы сорбентов, в то время как в мембранах присутствует еще около 20% полиэтилена, увеличивающего вклад пространственных затруднений при диффузии молекул. Малый процент сшивки в анионообменниках также оказывает влияние и на вид кинетических кривых сорбции ванилина. Как и в случае мембран, полученные зависимости степени заполнения их гранульных аналогов от времени имеют два участка, характеризующихся различными скоростями сорбции. Однако смена диффузионного механизма для анионообменников происходит лишь при высоких степенях заполнения анионообменников.

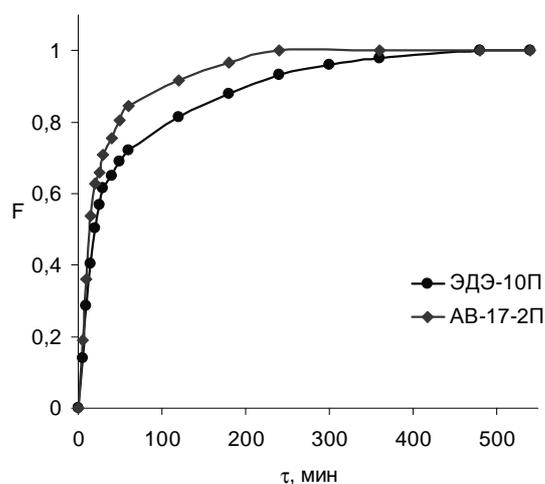


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ванилина анионообменниками АВ-17-2П и ЭДЭ-10П

Для установления лимитирующей стадии поглощения 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида на мембранах и ионообменниках проводился графический анализ кинетических кривых сорбции с применением уравнений Бойда-Адамсона [17]:

- для случая внешней диффузии:

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

- для случая внутренней диффузии:

$$F = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \cdot \exp(-Bn^2 \tau) \quad (2)$$

при малых степенях заполнения

$$F = 1.08\sqrt{B\tau} \quad (3)$$

где  $R = 3D_l / r_0 \Delta r_0 \chi_0$  - константа скорости внешней диффузии,  $D_l$  - коэффициент диффузии через пленку толщиной  $\Delta r_0$ , покрывающую гранулу ионообменника радиусом  $r_0$ ;  $\chi_0$  - коэффициент распределения,  $B = D_i \pi^2 / r_0^2$  - константа скорости внутренней диффузии,  $D_i$  - коэффициент внутренней диффузии [18].

Линейность зависимостей на начальных участках кинетических кривых, представленных в координатах уравнений (1) и (3), позволяет в первом приближении говорить о возможном диффузионном механизме. Установлено, что скорость сорбции ванилина на мембранах и гранулах лимитируется разными стадиями (рис. 3). Кинетические кривые сорбции гидроксибензальдегида для анионообменных мембран линейны в координатах зависимости  $F - \sqrt{\tau}$  (рис. 3а), а для их гранульных аналогов в координатах  $-\ln(1-F) - \tau$  (рис. 3б). Следовательно, можно говорить о внутридиффузионном механизме поглощения ванилина на МА-40 и МА-41 и внешнедиффузионном на ЭДЭ-10П и АВ-17-2П на начальных стадиях процесса поглощения

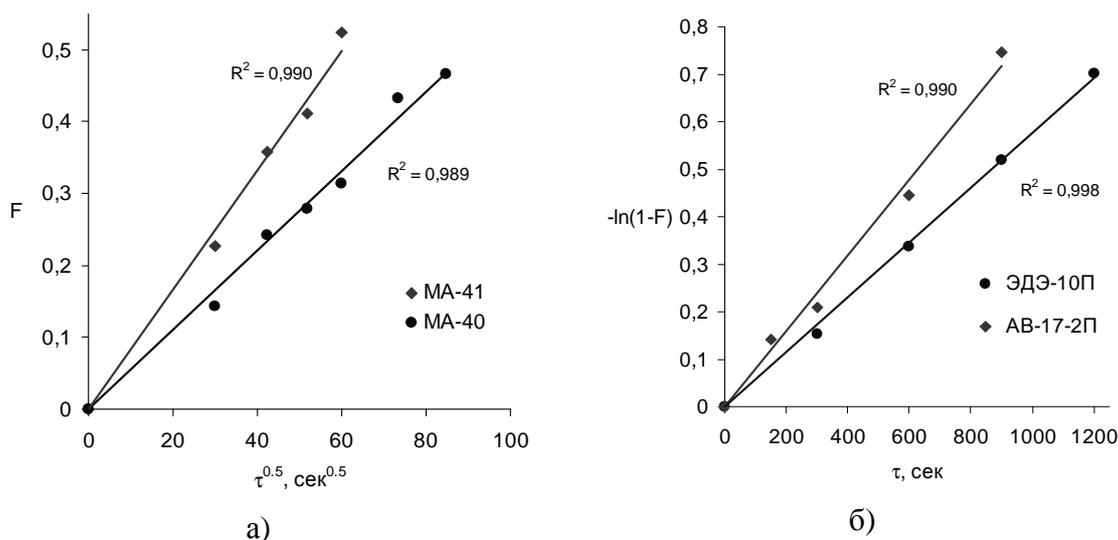


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ванилина на мембранах МА-40 и МА-41 (а) и их гранульных аналогах ЭДЭ-10П и АВ-17-2П (б), представленные в координатах уравнения Бойда-Адамсона

Наличие полиэтилена в матрице анионообменных мембран является определяющим при диффузии сорбтива в сорбент. Таким образом, при использовании мембран в процессе деминерализации растворов ванилина стерический фактор будет препятствовать его диффузии, что указывает на целесообразность проведения исследований в области мембранных технологий для применения таких мембран в производстве гидроксибензальдегида. В то же время для целей концентрирования больше подходит сорбционный метод, так как на пористых анионообменниках сорбция 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида протекает быстрее, причем внешнедиффузионные ограничения можно снизить использованием динамического режима. Кроме того, емкость по ванилину гранульных сорбентов, выше, чем у мембран (табл. 1).

Таблица 1. Емкости анионообменных мембран и их гранульных аналогов по ванилину

Емкость по ванилину, ммоль/г	
Анионообменная мембрана	
МА-40	МА-41
1.2	1.8
Гранульный анионообменник	
ЭДЭ-10П	АВ-17-2П
1.8	2.4

Как видно из табл. 1, селективность анионообменных материалов только с высококисловыми функциональными группами к гидроксibenзальдегиду выше, чем у мембраны МА-40 и анионообменника ЭДЭ-10П, содержащих вторичные, третичные и четвертичные аминогруппы, что может быть связано с особенностями механизма необменного поглощения сорбтива.

Для установления возможных взаимодействий в системе анионообменный материал – водный раствор ванилина исследованы их ИК-спектры до и после сорбции (рис. 4-5). Спектрограммы мембран и их гранульных аналогов идентичны за исключением полосы поглощения метильных групп, которая у мембран характеризуется большей интенсивностью, что связано с присутствием в них полиэтилена. Анализ структурных изменений в фазе сорбента проводился на основе ИК-спектров чистого ванилина и анионообменников в гидроксильной форме и форме, насыщенной ванилином.

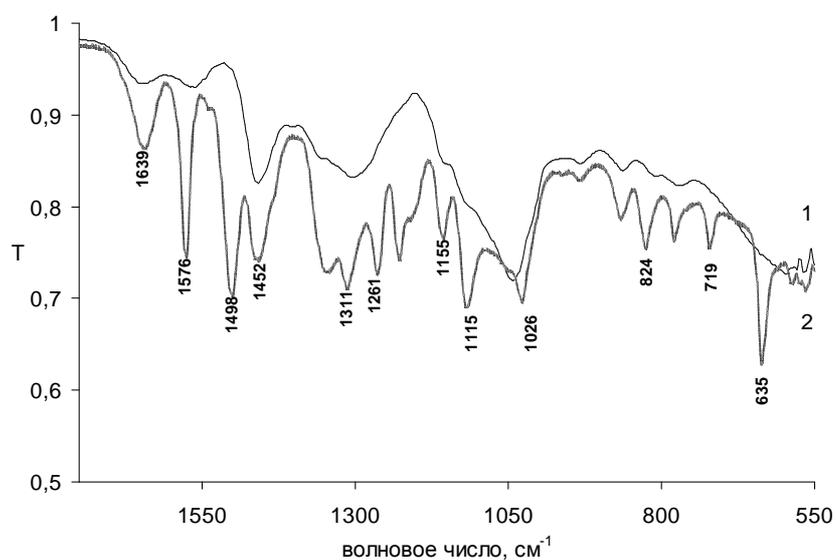


Рис. 4. ИК-спектры анионообменника ЭДЭ-10П в гидроксильной форме (1) и форме, насыщенной ванилином (2)

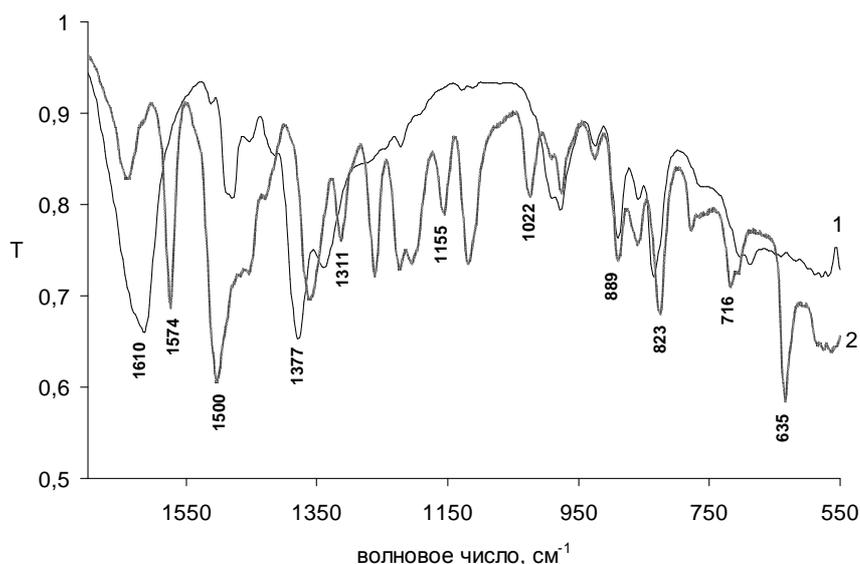


Рис. 5. ИК-спектры анионообменника АВ-17-2П в гидроксильной форме (1) и форме, насыщенной ванилином (2)

Отметим, что в высокочастотной области валентных колебаний в спектрах анионообменников АВ-17-2П и ЭДЭ-10П нет значительных изменений. Наиболее информативной является область деформационных колебаний в диапазоне волновых чисел 2000-550 см<sup>-1</sup>.

Новые полосы поглощения в анионообменниках ЭДЭ-10П и АВ-17-2П, в основном, обусловлены появлением в фазе сорбента связей (три-замещенные бензолы, ОН-группы фенолов, метоксигруппа), характерных для ванилина. Однако существуют некоторые отличия в спектре анионообменников, насыщенных ванилином, от спектров сорбента и сорбтива до взаимодействия. Так в ЭДЭ-10П не проявляются пики, характерные для С=О группы ванилина (1691, 1450, 1396, 1168, 956 см<sup>-1</sup>) [19]. Подобные изменения происходят и в спектре АВ-17-2П и косвенно указывают на участие карбонильной группы сорбтива в процессе взаимодействия с сорбентом. Кроме того, отмечается смещение полосы поглощения фенольной группы ванилина в высокочастотную область 1298→1311, что, очевидно, связано с возникновением водородной связи между водородом его гидроксильной группы и атомом, несущим отрицательный заряд, в сорбенте. Можно предположить, что аналогично фенолам [20] ванилин преимущественно сорбируется за счет необменного взаимодействия с аминами сорбента. В то же время присутствие карбонильной группы в структуре сорбтива обеспечивает дополнительное сорбат-сорбатное взаимодействие, обусловленное образованием водородной связи между кислородом карбонильной группы и водородом гидроксигруппы.

Предполагаемый механизм позволяет объяснить характерный вид кинетических зависимостей. Смена скорости может быть рассмотрена с позиции взаимодействий в системе анионообменный материал – раствор ванилина. На первом этапе происходит поглощение сорбтива за счет возникновения слабых сил между его гидроксильной группой и аминогруппой сорбента. При постепенном заполнении начинает образовываться полимолекулярный слой, обеспечивающий дополнительное поглощение гидроксibenзальдегида за счет сорбат-сорбатных взаимодействий. Причем такой механизм преимущественно будет реализовываться для мембран, где при формировании приповерхностного слоя дальнейшая диффузия внутрь сорбента затруднена дополнительной сшивкой полиэтиленом.

## Заключение

На основе проведенных исследований кинетики сорбции ванилина на анионообменных мембранах МА-40 и МА-41 и их гранульных аналогах ЭДЭ-10П и АВ-17-2П соответственно следует предположить, что электромембранная технология перспективна для обессоливания реакционных сред гидроксibenзальдегидов. Применение сорбентов для данных целей нецелесообразно, так как вероятно протекание конкурирующей сорбции как целевого продукта, так и минеральных ионов. В то же время сорбционный метод подходит для стадии концентрирования ванилина из чистых растворов, вследствие более высокой емкости анионообменников и лучших кинетических характеристик. Исходя из установленного необменного механизма поглощения данных веществ, регенерация не должна вызвать затруднений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-08-97565 р\_центр\_а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036.*

*Соглашение № 14.В37.21.0804*

## Список литературы

1. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes // Membrane Science and Technology Series –Elsevier, 2004. -9. –348p.
2. Tanaka Y. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications. Membrane Science and Technology Series, 12. – Elsevier. – 2007. – 531p.
3. Вурдова Г.Г. Электродиализ природных и сточных вод. – М.: АСВ,2001. - 144 с.
4. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. – Владивосток: Дальнаука, 2001. -109с.
5. Bailly M., Roux-de Balmann H., Aimar P., Lutin F., Cheryan M. Production processes of fermented organic acids targeted around membrane operations: design of the concentration step by conventional electrodialysis // J. Membr. Sci. 2001. Vol. 191. P. 129-142.
6. Luo G.S., Pan S., Liu J.G. Use of electrodialysis process to concentrate a formic acid solution // Desalination. 2002. Vol. 150 (3). P. 227-234.
7. Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. – М.: «Лесная промышленность», 1975, 632 с.
8. Krings U., Berger R.G. Biotechnological production of flavours and fragrances // Appl.Microbiol.Biotechnol. 1998, 49, P. 1-8.
9. Walton N.J., Narbad A., Faulds C., Williamson G. Novel approaches to the biosynthesis of vanillin // Curr Opin Biotechnol. 2000. 11(5) P. 490-496.
10. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 5–25.
11. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Безруков Н.Е., Буховец Е.Г. Хемосорбция этанала слабоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006 . Т. 6, вып. 6, ч. 2. С. 1040-1044.
12. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция метанала низкоосновным анионообменником // Журн. физической химии. 2010 . Т. 84, № 8. С. 1555-1560.
13. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю., Хмырова А.А. Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. Т. 10, вып. 2. С. 260-265.
14. Gabrielson G., Samuelson O. Utilisation of ion-exchanger in analytical chemistry. XIX. Separation of aldehydes and ketones from organic acids // Acta Chemica Scandinavica. 1952. Vol. 6. P. 729-737.
15. Андреева Л.Г., Копылова В.Д., Каргман В.Б., Галицкая Н.Б., Суворова Л.Н.. Сорбция ванилина анионитами // Иониты и ионный обмен: Сб. статей под ред. Г.В. Самсонова. М.: Наука, 1975 . С. 205-209.
16. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: номенклатурный каталог: разработчик и изготовитель научн.-исслед. ин-т техн. эксперимент. физики. – М., 2002. – 32 с.
17. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics // J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, № 11. – P. 2836-2848.
18. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. — М. : Химия, 1976.— 207 с.
19. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1957. – 444 с.

20. Chasanov M. G., Kunin R., McGarvey F. Sorption of Phenols by Anion Exchange Resins // Ind. Eng. Chem. 1956, 48 (2), 305–309.

---

**Воронюк Ираида Владимировна** – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

**Елисеева Татьяна Викторовна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

**Лобова Надежда Алексеевна** – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Майгурова Нина Ивановна** - аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Крисилова Елена Викторовна** – к.х.н., инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Черников Михаил Алексеевич** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Харина Анастасия Юрьевна** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Voronyuk Iraida V.** – Assistant, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [chem.vrn@mail.ru](mailto:chem.vrn@mail.ru)

**Eliseeva Tatiana V.** – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Lobova Nadezhda A.** – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Maygurova Nina I.** – postgraduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Krisilova Elena V.** – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Chernikov Michail A.** – postgraduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Kharina Anastasiya Yu.** – postgraduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh