



УДК 544.723.5: 544.726

Применение анионообменников с функциональными первичными аминогруппами для извлечения ванилина из водных растворов в динамических условиях

Лобова Н.А., Родионова Д.О., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 14.06.2014 г.

Проведено исследование возможности применения полимерных функциональных сорбентов с первичными аминогруппами для извлечения ванилина из водных растворов в динамических условиях. Дана оценка сорбционной способности анионообменников с различным содержанием первичных аминов. Исследована поверхность гранул исследуемых сорбентов методом сканирующей электронной микроскопии. Установлена возможность регенерации низкоосновного анионообменника после сорбции ванилина, рассчитана степень десорбции альдегида при использовании в качестве растворов-десорбентов 0.5 М растворов HCl и NaOH.

Ключевые слова: ванилин, гидроксibenзальдегид, анионообменник, динамика сорбции, десорбция

The application of anion-exchange resins containing functional primary amino-groups for the extraction of vanillin from aqueous solutions under dynamic conditions

Lobova N.A., Rodionova D.O., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V.

Voronezh State University, Voronezh

The possibilities of functional polymeric sorbents containing primary amino groups application for vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) extraction from aqueous solutions in dynamic conditions are studied. As objects of study weak-basic anion-exchange resins Purolite A 830 and Granion D 309 have been selected. Based on the analysis of vanillin breakthrough curves on anion-exchange resins it is found that the sorption ability of the functional polymers is affected by the amount of reactive amino groups, as well as by their spatial accessibility.

The important criterion when choosing an effective sorbent for the target task is the presence of a macroporous matrix, which significantly reduces the steric hindrance in the sorption of aromatic aldehydes.

Evaluation of anion-exchange resins surface morphology confirms the fact that the anion-exchange resin D 309 has smaller pores in comparison with A 830, which do not allow it to implement sorption capacity to such substance as vanillin. To establish the possibility of the sorbent regeneration the desorption of aldehyde has been performed using 0.5 M HCl and NaOH. It is revealed that the use of these regeneration solutions allows one to extract vanillin by 60 and 50%, respectively. The mechanism of desorption in strongly acidic or strongly basic media is hydrolysis of the imines formed during the interaction of vanillin with primary amino groups on the sorbents.

Thus, the dynamics of vanillin sorption and desorption by weak-basic anion-exchange resins is studied. It is shown that these sorbents can be used to extract vanillin from technological solutions.

Keywords: vanillin, hydroxybenzaldehyde, anion-exchange resin, the dynamics of sorption, desorption.

Введение

Основной областью применения ионообменников является их использование для извлечения минеральных ионов из водных сред [1-2]. Наличие в полимерной матрице таких материалов ионогенных групп обуславливает протекание реакции ионного обмена в системе сорбат – сорбент. Однако подобные сорбенты также проявляют селективность и к ряду неионизированных веществ [3]. Такое явление наблюдается вследствие возможности необменного поглощения неэлектролитов на анионообменниках, их физической или молекулярной сорбции [4-6].

Исследование возможности использования полимерных материалов с низкоосновными аминогруппами для извлечения ряда карбонильных соединений проводится с середины прошлого столетия до настоящего времени [7-13]. Установлена селективность анионообменников не только к алифатическим альдегидам и кетонам [7-10, 14-15], но и к представителям ароматических альдегидов – гидроксibenзальдегидам [11-13, 16-17]. При этом основой выделения карбонильных соединений из жидких сред является реализация хемосорбционного механизма поглощения сорбата за счет его взаимодействия с первичными и вторичными аминогруппами сорбента с образованием устойчивых соединений в его структуре.

Одной из актуальных задач исследования такого нетрадиционного применения анионообменных материалов является выбор оптимальных условий сорбционного выделения некоторых ароматизаторов (ванилина, этилванилина и т.п.) из технологических растворов при их производстве. Данные вещества относятся к классу ароматических альдегидов, а, следовательно, способны участвовать в хемосорбционном взаимодействии с аминогруппами полимерного сорбента. В качестве анионообменных материалов могут использоваться гранулированные низкоосновные анионообменники с функциональными первичными и вторичными аминогруппами. Исследование сорбции ванилина и этилванилина в статических условиях позволило установить высокую селективность таких сорбентов к этим веществам [16-17]. Однако для практических целей наиболее актуальной задачей является изучение особенностей сорбции ароматических альдегидов в динамических условиях. Цель настоящей работы – оценка эффективности применения низкоосновных анионообменников с первичными функциональными аминогруппами для извлечения ванилина из водных растворов в динамических условиях, а также рассмотрение возможности его десорбции.

Эксперимент

В качестве сорбата в работе выбран 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин), являющийся представителем замещенных гидроксibenзальдегидов. Для извлечения данного альдегида из водных растворов в динамических условиях применялись низкоосновные анионообменники Purolite A 830 и Granion D 309 в форме свободного основания, основные характеристики которых представлены в табл. 1.

Выходные кривые сорбции получали путем пропускания раствора сверху вниз через заполненную сорбентом колонку, фильтрат собирали в мерные колбы емкостью 100.0 см³ и в каждой определяли содержание альдегида. Эксперимент проводили до тех пор, пока не наблюдалось выравнивания концентрации ванилина в фильтрате и исходном растворе. Содержание гидроксibenзальдегида в исходном

растворе составляло $6.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, объем загрузки набухшего сорбента – 10 см³, скорость пропускания раствора – 6 объемов загрузки анионообменника в час, соотношение высоты слоя анионообменника к диаметру колонки – 10:1. Выходная кривая сорбции строилась в координатах $C/C_0-V/V_0$, где C , C_0 – концентрации ванилина в фильтрате и исходном растворе, соответственно, моль/дм³; V – объем пропущенного раствора альдегида, дм³; V_0 – объем загрузки анионообменника в колонку, дм³.

Таблица 1. Физико-химические характеристики анионообменников А 830 и D 309

Анионо-обменник	Матрица	Функциональные группы	Полная обменная емкость, не менее, ммоль/г	Влагосодержание, %
Purolite A 830	полиакриловая	-NH ₂ , =NH, ≡N	7.8	50-56
Granion D 309	стирол-дивинилбензол	-NH ₂	6.5	60-70

Кривые десорбции получали путем пропускания регенерирующих растворов сверху вниз через колонку со скоростью 6 объемов загрузки анионообменника в час. Фильтрат собирали до тех пор, пока концентрация ванилина в фильтрате не становилась ниже предела обнаружения методики его определения в растворе. Кривые десорбции строили в координатах $Q/Q_0-V/V_0$, где Q_0 , Q – количество альдегида в анионообменнике до и после десорбции, соответственно, ммоль/г.

Оценка морфологии поверхности сорбентов осуществлялась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии поверхности образцов сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL SEM JSM 6380 LV при ускоряющем напряжении ~ 25 кВ. Микрофотографии снимались при увеличении в 5000 и 10000 раз.

Обсуждение результатов

Оценка применимости ионообменных материалов для извлечения гидроксibenзальдегидов в динамических условиях в работе проводилась на основе сравнения емкостей сорбентов, имеющих разное содержание первичных аминогрупп (табл. 2). Вследствие того, что основой хемосорбционного извлечения ароматических альдегидов низкоосновными анионообменниками является образование оснований Шиффа между первичными аминами сорбента и карбонильной группой сорбата [16] ожидалось, что монофункциональный D 309 будет реализовывать полностью свою емкость по альдегиду. Однако использованные сорбенты имеют аналогичные сорбционные характеристики (табл. 2).

При анализе выходных кривых сорбции на анионообменниках А 830 и D 309 отмечен их характерный вид (рис. 1). Размытие полученных зависимостей на конечном участке свидетельствует о существенном вкладе внутридиффузионного механизма на скорость сорбционного процесса.

Таблица 2. Сорбционные характеристики анионообменников А 830 и D 309

	А 830	D 309
Полная обменная емкость по хлорид-ионам, ммоль/г	7.6	5.6
Емкость по первичным аминогруппам, ммоль/г	2.4	5.2
Динамическая емкость по ванилину, ммоль/г	2.8	2.8

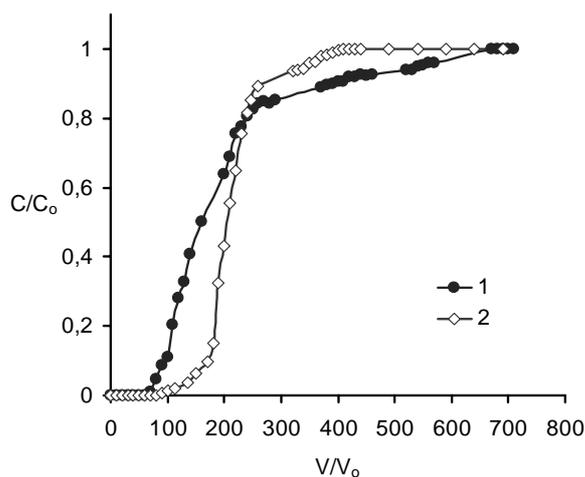


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ванилина низкоосновными анионообменниками D309(1) и А830 (2)

Кроме того, на обеих выходных кривых появляется перегиб, который обусловлен изменением кинетического механизма поглощения ароматического альдегида в ходе его сорбции. Существенное замедление сорбционного процесса, особенно для D 309, связано с особенностями распределения сорбата внутри гранул сорбента. При поглощении ванилина вначале идет заполнение более крупных пор анионообменника, после чего реализуется диффузия сорбата в поры меньшего диаметра. Таким образом, при сорбции гидроксibenзальдегидов стерический фактор может оказывать существенное влияние на их поглощение анионообменниками, что подтверждается значениями динамических емкостей сорбентов по ванилину. Установлено, что анионообменник D 309 реализует только ~50% от своей максимальной сорбционной способности. Данный факт связан, прежде всего, с недостаточной пространственной доступностью первичных аминогрупп в сорбенте. Исходя из вида полученных зависимостей (рис. 1), можно предположить, что матрица низкоосновного анионообменника D 309 характеризуется порами меньшего диаметра.

Для предварительной оценки пористости исследуемых сорбентов в работе изучена морфология их поверхности до сорбции в форме свободного основания методом СЭМ. Микрофотографии представлены на рис. 2. Выявлено, что поверхность анионообменника А 830 более развита и имеет поры большего диаметра. Макропористая структура данного сорбента обеспечивает доступность функциональных групп при поглощении ванилина, что сказывается как на скорости сорбционного процесса, так и на его емкости до проскока.

Таким образом, при выборе анионообменника для извлечения ароматических альдегидов необходимо учитывать не только содержание реакционноспособных

первичных аминогрупп, но и их пространственную доступность. При использовании сорбента с макропористой структурой молекулы ванилина претерпевают меньшие стерические затруднения при диффузии внутрь гранулы сорбента, что значительно повышает емкость анионообменника (табл. 2).

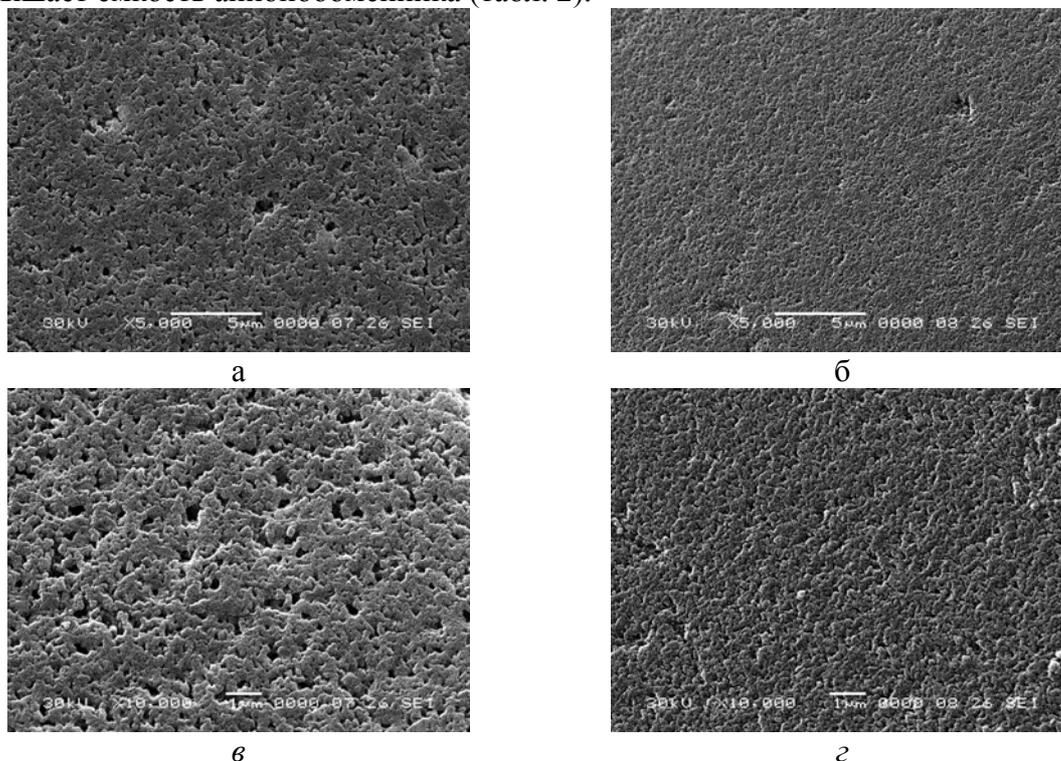


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности гранул анионообменников А 830 (а, в) и D 309 (б, г) в форме свободного основания

Для оценки эффективности применения анионообменников с целью излечения гидроксibenзальдегидов из реальных объектов необходимым условием является также установление возможности их регенерации.

В работе проведено исследование десорбции ванилина из отработанного монофункционального анионообменника D309 в динамических условиях. В качестве растворов-десорбентов выбраны растворы соляной кислоты и гидроксида натрия с концентрацией 0.5 М (рис. 3).

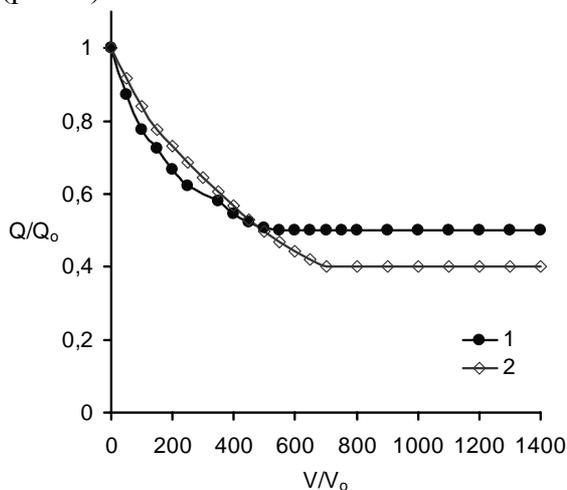


Рис. 3. Выходные кривые десорбции ванилина анионообменником D 309 при регенерации 0.5 М растворами NaOH (1) и HCl (2)

Как видно из полученных зависимостей, вымывание альдегидов происходит как в сильнощелочных, так и в сильнокислотных средах, при этом степень регенерации составляет 50% и 60%, соответственно. Возможность десорбции ванилина из отработанного сорбента связана с тем, что иминогруппы в анионообменнике, образовавшиеся в результате взаимодействия альдегида с первичными аминами сорбента, легко гидролизуются до исходных веществ как в присутствии кислот, так и в присутствии оснований [18]. Способность отработанного монофункционального анионообменника к десорбции альдегида позволяет предположить возможность его применения не только для удаления ванилина из жидких сред, но и последующего выделения его в чистом виде после обработки растворами кислот.

Заключение

Исследование динамики сорбции и десорбции ванилина на анионообменниках А 830 и Д 309 позволило установить перспективность применения таких сорбентов для извлечения и выделения ароматических альдегидов. Установлено, что при выборе сорбента необходимо учитывать как количество реакционноспособных первичных аминогрупп, так и пористость анионообменника. Макропористые функциональные полимерные материалы обеспечивают большую пространственную доступность функциональных групп, что приводит к увеличению их сорбционной способности к замещенным бензальдегидам.

Возможность регенерации анионообменников после сорбции ванилина указывает на возможность их повторного применения, а также использования для выделения основного продукта в чистом виде.

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

Список литературы

1. Alexandratos S.D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. No 1. pp. 388-398.
2. Рима́н В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир. 1973. 375 с.
3. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука. 1969. 336 с.
4. Gluszczyk P., Jamroz T., Sencio B. et al. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins // *Bioprocess and Biosystems Engineering.* 2004. V. 26. pp. 185-190.
5. Никитина С.Ю., Рудакова Л.В., Карпов С.И. и др. Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от органических кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, Вып. 4. С. 642-647.
6. Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Кузнецова Л.В. и др. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75, № 11. С. 2011-2015.
7. Раков Э.М. Сорбция формальдегида низкоосновными анионитами // *Журн. прикл. химии.* 1973. Т.46. № 11. С. 2449-2452.
8. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В. и др. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // *Теория и практика сорбционных процессов.* 1968. Вып. 2. С. 171-174.
9. Jandera P., Churacek Ya. Ion-exchange chromatography of aldehydes, ketones, ethers, alcohols, polyols and saccharides // *Journal of Chromatographie.* 1974. V. 98. pp. 55-104.

10. Gabrielson G., Samuelson O. Utilisation of ion-exchanger in analytical chemistry. XIX. Separation of aldehydes and ketones from organic acids // *Acta Chemica Scandinavica*. 1952. V. 6. pp. 729-737.
11. Christofferson C. Separations of aldehydes by means of ion-exchange chromatography on bisulfite columns // *Anal. Chim. Acta*. 1965. V. 33. pp. 303-310.
12. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др. Сорбционное выделение ванилина с применением анионита МВП-3 // *Химико-фарм. ж.* 1972. Т. 6. № 7. С. 44-47.
13. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. Термодинамические функции процесса сорбции ванилина анионитом МВП-3 // *Химико-фарм. ж.* 1974. Т. 8. № 8. С. 32-34.
14. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция метанала низкоосновным анионообменником // *Журн. физической химии*. 2010. Т. 84, № 8. С. 1555-1560.
15. Воронюк И.В., Елисеева Т.В. Особенности сорбции этанала полифункциональным анионообменником // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 275-280
16. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю. и др. Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 260-265.
17. Родионова Д.О., Лобова Н.А., Воронюк И.В. и др. Закономерности сорбции этилванилина и ванилина низкоосновным полифункциональным сорбентом в равновесных условиях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14, вып. 3. С. 511-518.
18. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия. 1981. Т. 1: Структура и механизмы. 520 с.

References

1. Alexandratos S.D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, V. 48, No 1, pp. 388-398.
2. Riman V., Uolton G. Ionoobmennaya khromatografiya v analiticheskoy khimii, M.: Mir, 1973, 375 p.
3. Samsonov G.V., Trostyanskaya Ye.B., Yel'kin G.E. Ionnyy obmen. Sorbtsiya organicheskikh veshchestv, L., Nauka, 1969, 336 p.
4. Gluszczyk P., Jamroz T., Sencio B. et al. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins // *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2004. V. 26. pp. 185-190.
5. Nikitina S.Yu., Rudakova L.V., Karpov S.I. et al. Primeneniye ionoobmennyykh smol dlya ochistki pishchevogo etanola ot organicheskikh kislot // *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, V. 14, No 4, pp. 642-647.
6. Khokhlova O.N., Selemenev V.F., Kuznetsova L.V. et al. Neobmennaya sorbtsiya fenilalanina nizkoosnovnymi anionitami, *Zhurn. fiz. khimii*, 2001, V. 75, No 11, pp. 2011-2015.
7. Rakov E.M. Sorbtsiya formal'degida nizkoosnovnymi anionitami, *Zhurn. prikl. khimii*, 1973, V. 46, No 11, pp. 2449-2452.
8. Tulupov P.Ye., Kasperovich A.I., Bychkov N.V. I et al. Anionity kak sorbenty al'degidov iz vodnykh rastvorov, *Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov*, 1968, No 2, pp. 171-174.
9. Jandera P., Churacek Ya. Ion-exchange chromatography of aldehydes, ketones, ethers, alcohols, polyols and saccharides, *Journal of Chromatographie*, 1974, V. 98, pp. 55-104.
10. Gabrielson G., Samuelson O. Utilisation of ion-exchanger in analytical chemistry. XIX. Separation of aldehydes and ketones from organic acids, *Acta Chemica Scandinavica*, 1952, V. 6, pp. 729-737.
11. Christofferson C. Separations of aldehydes by means of ion-exchange chromatography on bisulfite columns, *Anal. Chim. Acta*, 1965, V. 33, pp. 303-310.
12. Andreyeva L.G., Romanchuk M.A., Zubakova L.B. et al. Sorbtsionnoye vydeleniye vanilina s primeneniym anionita MVP-3, *Khimiko-farm. zh.*, 1972, V. 6, No 7, pp. 44-47.
13. Andreyeva L.G., Romanchuk M.A., Zubakova L.B. Termodinamicheskiye funktsii

protsesta sorbtzii vanilina anionitom MVP-3, Khimiko - farm. zh., 1974, V. 8, No 8, pp. 32-34.

14. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F. Sorption of methanal by a weak basic anion exchanger, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010, V. 84, No 8, pp. 1416-1420.

15. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V. Osobennosti sorbtzii etanallya polifunktsional'nym anionoobmennikom [The peculiarities of ethanale sorption by polyfunctional anion-exchange resin], Sorbtzionnyye i khromatograficheskiye protsessy, 2009, V. 9, No. 2, pp. 275-280.

16. Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Ishchenko K.Yu. et al. Osobennosti sorbtzii vanilina nizkoosnovnym anionoobmennikom [The

peculiarities of vanillin sorption by weak basic anion-exchange resin], Sorbtzionnyye i khromatograficheskiye protsessy, 2010, V. 10, No 2, pp. 260-265.

17. Rodionova D.O., Lobova N.A., Voronyuk I.V. et al. Zakonomernosti sorbtzii etilvanilina i vanilina nizkoosnovnym polifunktsional'nym sorbentom v ravnovesnykh usloviyakh [The features of ethylvanillin and vanillin sorption by polyfunctional sorbent in equilibrium conditions], Sorbtzionnyye i khromatograficheskiye protsessy, 2014, V. 14, No. 3, pp. 511-518.

18. Keri F., Sandberg R. Uglublenny kurs organicheskoy khimii, M.: Khimiya, 1981, V. 1: Struktura i mekhanizmy. 520 p.

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

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

Воронюк Ираида Владимировна – к.х.н., доцент 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

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

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

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

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