

Для цитирования:

Овчинников Г.А., Горских В.А., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф. Кинетика адсорбции формальдегида из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 71–74.

For citation:

Ovchinnikov G.A., Gorskih V.A., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F. Kinetics of formaldehyde adsorption from aqueous solutions with synthetic zeolites in presence of phosphoric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 71–74.

УДК 541.18.03 + 541.1

Г.А. Овчинников, В.А. Горских, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов

Григорий Андреевич Овчинников, Валентина Андреевна Горских, Вадим Салаватович Тухватшин (✉), Рифкат Фаатович Талипов

Кафедра органической и биоорганической химии, Башкирский государственный университет, ул. З. Валиди, 32, Уфа, Российская Федерация, 450076.

E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru (✉)

**КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Рассмотрена кинетика адсорбции синтетическими цеолитами формальдегида из водных растворов в присутствии фосфорной кислоты. Для ряда цеолитов типов А и X рассчитаны значения коэффициентов внешнего массопереноса и внутренней диффузии. Выявлено влияние величины диаметра пор цеолитов на вклад внешнего массопереноса или внутренней диффузии в процессе адсорбции формальдегида. Определено время установления сорбционного равновесия.

Ключевые слова: формальдегид, синтетические цеолиты типов А и X, кинетика адсорбции

UDC 541.18.03 + 541.1

G.A. Ovchinnikov, V.A. Gorskih, V.S. Tukhvatshin, R.F. Talipov

Grigory A. Ovchinnikov, Valentina A. Gorskih, Vadim S. Tukhvatshin (✉), Rifkat F. Talipov

Department of Organic and Bioorganic Chemistry, Bashkir State University, Z. Validi st., 32, Ufa, 450076, Russia

E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru (✉)

**KINETICS OF FORMALDEHYDE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH
SYNTHETIC ZEOLITES IN PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID**

It is known that 4,4-dimethyl-1,3-dioxane is a key intermediate for the industrial synthesis of isoprene. It is obtained by condensation of the aqueous solution of formaldehyde with isobutylene in the presence of phosphoric acid. In the last decade, synthetic zeolites were used for the above process. However, in this work were not considered features of interaction of reagents and

products of Prins reaction with porous materials. Therefore, the aim of this work was to study the adsorption of formaldehyde from aqueous solutions by synthetic zeolites in the presence of phosphoric acid. The kinetics of adsorption of formaldehyde from aqueous solutions by synthetic zeolites in the presence of phosphoric acid was carried out. For a series of zeolites of type A and X the values of the external and internal mass transfer diffusion coefficients were obtained. The effect of the value of the zeolite pore diameter in the contribution of the external or internal diffusion mass transfer in the process of adsorption of formaldehyde was founded. The time of the establishment of sorption equilibrium was obtained. As sorbents we have used synthetic zeolites with diameters of 3-9 Å. Adsorption of formaldehyde from aqueous solutions was investigated at (75 ± 1) °C from a limited volume under constant agitation (laboratory mechanical stirrer, 17 rps). Samples of a porous sorbent (the weight was (2.65 ± 0.10) g) were introduced into the solutions containing 50 mL of aqueous formaldehyde with the initial concentrations of 5.85-7.07 mol/l and 2.5 ml of 81% phosphoric acid. The contact time of the solution with samples of sorbents was ranged from 120 to 3600 s. The formaldehyde concentration in solution was determined by the sulfite method. Adsorption of formaldehyde (a) from aqueous solutions by synthetic zeolites material was evaluated according to the equation: $a = [(c_0 - c_t) \cdot V] / m$, c_t – adsorbate concentration at various time points, mol/l; c_0 – adsorbate concentration at the initial time, mol/l. Relative approach of the adsorption to equilibrium (γ) was calculated according to the equation: $\gamma = a / a_{max}$, a_{max} – adsorption at equilibrium, mg/g. Changing adsorbed formaldehyde (T) at different times was calculated according to the equation: $T = -\ln(1-\gamma)$. External diffusion mass transfer coefficients (β_n) and internal diffusion from an aqueous formaldehyde solution were calculated using the equation: $\beta_n = tga / T$, tga – the tangent linear portion of the graph according to the inclination angle $T = f(t)$. We have found that formaldehyde adsorption process from the aqueous solution in the presence of phosphoric acid for all used types of synthetic zeolites (KA, NaA, CaA, CaX, NaX) has been determined the values of the pore diameters of zeolites. It was shown that time of achievement of equilibrium sorption in the system formaldehyde-water-phosphoric acid in the case of all used synthetic zeolites is 600 s.

Key words: formaldehyde, synthetic zeolites of types A and X, adsorption kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Известным способом получения 4,4-диметил-1,3-диоксана, ключевого полупродукта промышленного синтеза изопрена, является конденсация водного раствора формальдегида с изобутиленом в присутствии ортофосфорной кислоты [1]. В последнее десятилетие для проведения вышеописанного процесса использовались также цеолиты: осуществлено взаимодействие формальдегида с изобутиленом в присутствии цеолитов H-ZSM-5, H-Boralite, H-B-MCM-41 [2], либо с *трет*-бутанолом – в присутствии Fe(ZSM)-5, Al(ZSM)-5, H(Fe)ZSM-5, H(Al)ZSM-5 [3]. Однако в этих работах не рассматривались особенности взаимодействия реагентов и продуктов реакции Принса с цеолитами. Поэтому целью данной работы было изучение адсорбции формальдегида из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сорбентов использовались синтетические цеолиты марок KA, NaA, CaA, CaX, NaX (ОАО «Ишимбайский катализаторный завод», г. Ишимбай).

Адсорбция формальдегида из водных растворов изучалась при температуре (75 ± 1) °C из ограниченного объема при постоянном перемешивании (лабораторная механическая мешалка, 17 об/с).

Навеска синтетического цеолита массой $(2,65 \pm 0,10)$ г вводилась в раствор, содержащий 50 мл раствора формальдегида с диапазоном начальных концентраций 7,5-10,5 моль/л и 2,5 мл 81%-ной ортофосфорной кислоты. Время контакта раствора с образцами синтетических цеолитов составляло от 120 до 3600 с. Содержание формальдегида в растворе определяли сульфитным методом [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция формальдегида (а) из водных растворов синтетическими цеолитами оценивалась по уравнению (1) [5]:

$$a = [(c_0 - c_t) \cdot V] / m, \quad (1)$$

где c_t – концентрация адсорбата в различные моменты времени, моль/л; c_0 – концентрация адсорбата в начальный момент времени, моль/л.

Относительное приближение адсорбции к равновесию (γ) рассчитывалось по уравнению (2) [5]:

$$\gamma = a/a_{max}, \quad (2)$$

где a_{max} – адсорбция при достижении равновесия, моль/г.

Изменение адсорбированного формальдегида (Т) в различные моменты времени рассчитывалось по уравнению (3) [5]:

$$T = -\ln(1-\gamma) \quad (3)$$

Коэффициенты внешнедиффузионного массопереноса (β_n) и внутренней диффузии формальдегида из водного раствора рассчитывались с использованием уравнения (4) [5]:

$$\beta_n = \text{tg}\alpha / T, \quad (4)$$

где $\text{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона линейного участка графика зависимости $T = f(t)$.

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции формальдегида из водных растворов на синтетических цеолитах КА, NaA, CaA, CaX, NaX представлены на рис. 1.

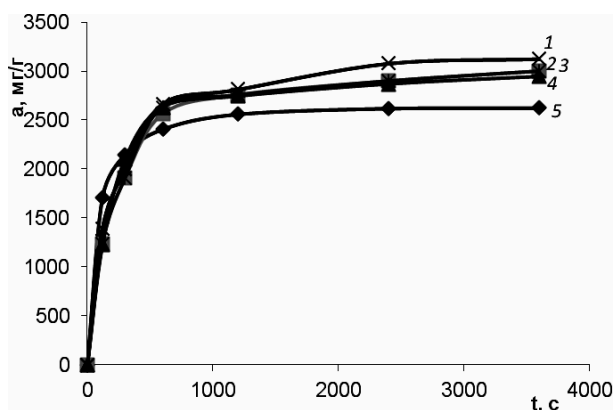


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции формальдегида из водных растворов в диапазоне концентраций 7,5 – 10,5 моль/л в присутствии фосфорной кислоты синтетическими цеолитами при температуре 75 °С

Fig. 1. Kinetic curves of formaldehyde adsorption from aqueous solutions in the concentration range of 7.5 - 10.5 mol / L in the presence of phosphoric acid by synthetic zeolites at the temperature of 75 °С

Для всех марок использованных синтетических цеолитов наблюдается высокая скорость адсорбции формальдегида в начальный период (до 600 с).

С увеличением времени контакта скорость адсорбции существенно уменьшается. Время достижения адсорбционного равновесия не зависит от марки цеолита и составляет 600 с.

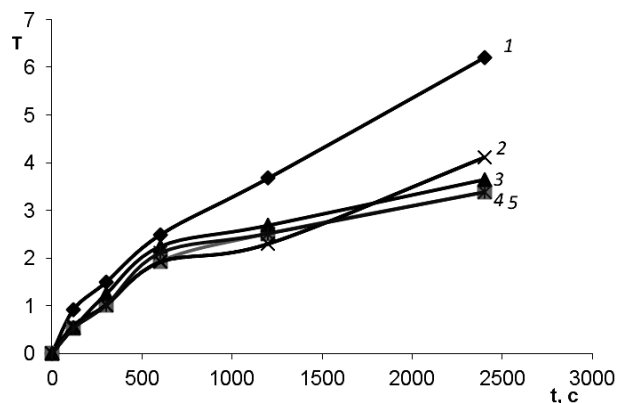


Рис. 2. Изменение количества адсорбированного вещества при адсорбции формальдегида из водного раствора в диапазоне концентраций 7,5 - 10,5 моль/л в присутствии фосфорной кислоты синтетическими цеолитами при температуре 75 °С
Fig. 2. Change in quantity of the adsorbed substance at adsorption from an aqueous formaldehyde solution in a concentration range of 7.5 - 10.5 mol / L in the presence of phosphoric acid by a synthetic zeolites at the temperature of 75 °С

Кинетические данные во всей рассматриваемой области для синтетического цеолита марки КА удовлетворительно ($R = 0,98$) описывается уравнением кинетики первого порядка, т.е. скорость адсорбции зависит только от концентрации формальдегида в растворе (рис. 2). Прямолинейная зависимость $T = f(t)$ указывает на то, что процесс адсорбции лимитируется только внешним массопереносом. Отсутствие отклонения от прямой свидетельствует о том, что скорость адсорбции формальдегида синтетическим цеолитом КА не зависит от влияния внутренней диффузии.

Для синтетических цеолитов марок NaA, CaA, CaX, NaX кинетические данные также удовлетворительно ($R = 0,98-0,99$) описываются уравнением кинетики первого порядка (рис. 2) в области до 600 с. Дальнейшее же отклонение (в области после 600 с) от прямой свидетельствует об увеличении влияния внутренней диффузии на скорость адсорбции формальдегида.

Коэффициенты внешнего массопереноса (β_n) и внутренней диффузии рассчитаны с использованием уравнений (3) и (4). Процесс адсорбции формальдегида из водного раствора в случае цеолита КА с диаметром пор 3 Å определяется только лишь внешним массопереносом из объема раствора. В случае же адсорбции формальдегида синтетическими цеолитами марок NaA, CaA, CaX, NaX величины коэффициентов внешнего массопереноса

Таблица
Кинетические параметры адсорбции формальдегида из водных растворов в диапазоне концентраций 7,5-10,5 моль/л синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты при температуре 75 °C
Table. Kinetic parameters of formaldehyde adsorption from aqueous solutions in the concentration range of 7.5-10.5 mol/l with synthetic zeolites in the presence of phosphoric acid at the temperature of 75 °C

Марка цеолита	Диаметр пор цеолита, Å	Коэффициент внешнего массопереноса (β_n) с ⁻¹	Коэффициент внутренней диффузии, с ⁻¹
КА	3	$9,59 \cdot 10^{-4}$	–
NaA	4	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$
CaA	5	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
CaX	8	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
NaX	9	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$

са (β_n) практически близки по значениям, а коэффициенты внутренней диффузии возрастают с

увеличением диаметра пор цеолитов (4-9Å) (таблица). Вышеизложенные факты могут быть объяснены тем, что критический диаметр молекулы формальдегида лежит в пределах 4,0-4,2 Å [6].

ВЫВОДЫ

В результате нами установлено, что процесс адсорбции формальдегида синтетическими цеолитами (КА, NaA, CaA, CaX, NaX) из водного раствора в интервале концентраций 7,5-10,5 моль/л в присутствии фосфорной кислоты определяется величиной диаметра их пор: с увеличением диаметра пор цеолита наблюдается увеличение влияния внутренней диффузии на процесс адсорбции. Показано, что время достижения сорбционного равновесия в системе формальдегид-вода-фосфорная кислота составляет 600 с независимо от марки используемого синтетического цеолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М: Наука. 2002. 696 с.
2. Telalović S., Maheswari J.F., Ramanathan R., Chuah A., Hanefeld U. Synergy between Bronsted acid sites and Lewis acid sites. *Chemical communications*. 2008. V. 7345. N 38. P. 4631.
3. Dumitriu E., Hulea V., Fecete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J. F., Guimon C. Isoprene by Prince condensation over acidic molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 181. N 1. P. 15–28.
4. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высш. шк. 2003. 463 с.
5. Краснова Т.А., Голубева Н.С., Беляева О.В. Извлечение фенола из органо-минеральных смесей. *Актуальные проблемы современной науки*. 2006. № 4. С. 143-146.
6. Огородников К.С. Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.

REFERENCES

1. Plate N.A., Slivinskiy E.V. The Basics of Chemistry and Monomers Technologies. M: Nayka. 2002. 696 p (in Russian).
2. Telalović S., Maheswari J. F., Ramanathan R., Chuah A., Hanefeld U. Synergy between Bronsted acid sites and Lewis acid sites. *Chemical communications*. 2008. V. 7345. N 38. P. 4631.
3. Dumitriu E., Hulea V., Fecete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J. F., Guimon C. Isoprene by Prince condensation over acidic molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 181. N 1. P 15–28.
4. Fadeeva V.I., Shekhovtsova T.N., Ivanova V.M. The Basics of Analytical Chemistry. Practical course. M.: Vyssh. shk. 2003. 463 p. (in Russian).
5. Krasnova T.A., Golybeva N.S., Belyaeva O.V. Extraction of phenol from organo-minerals mixtures. *Aktual'nye problemy sovremennoy nauki*. 2006. N 4. P. 143-146 (in Russian).
6. Ogorodnikov K.S. Formaldehyde. L.: Khimia. 1984. 280 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 13.07.2016
 Принята к опубликованию 04.10.2016

Received 13.07.2016
 Accepted 04.10.2016