

Związki usuwane przez osuszacze nafionowe

Nafion jest kopolimerem kwasu nadfluoro-3,6-dioxa-4-metylo-7oktenu-sulfonowego i teflonu (polytetrafluoroetylen). Jest to nieco zaskakujące, tym niemniej Nafion zawiera szkielet teflonowy do którego dołączone są łańcuchy innego polimeru fluorowęglowego. Łańcuch fluorowęglowy zakończony jest kwasem sulfonowym (-SO₃H).

Za wyjątkiem grup sulfonowych cały Nafion jest polimerem fluorowęglowym. Jak większość fluoropolimerów jest chemicznie obojętny (wysocze odporny na działanie czynników chemicznych). Jego kwaśne grupy sulfonowe są unieruchomione w matrycy fluorowęglowej i nie mogą być usunięte, ale w odróżnieniu od matrycy fluorowęglowej mogą one brać udział w reakcjach chemicznych. Obecność tych grup powoduje, że Nafion jest selektywnie przepuszczalny dla związków, które wiążą się z kwasem sulfonowym.

W obecności cieczy Nafion może pracować jako kationit. W roztworze, związki jonowe ulegają dysocjacji, a w konsekwencji mogą ulegać wymianie z kwasowymi grupami sulfonowymi nafionu (jony są łatwo przepuszczalne przez polimer).

Osuszacze Perma Pure przeznaczone są tylko do osuszania próbek znajdujących się w fazie gazowej. W fazie gazowej związki nie ulegają dysocjacji do wolnych jonów dopóki temperatura nie przekracza tysiąca stopni. Jest to temperatura bardzo odległa od tej w jakiej pracują osuszacze. Zatem Nafion nie pozwala na przepuszczanie związków jonowych do fazy gazowej dopóki nie są one skompleksowane przez kwas sulfonowy. Jedynie niewielka grupa związków w fazie gazowej łączy się (jest kompleksowana) z kwasem sulfonowym, dlatego też Nafion jest bardzo selektywny jeżeli chodzi o przepuszczanie związków w fazie gazowej.

Mechanizm usuwania

Nafion usuwa związki ze strumienia gazu na trzy sposoby:

1. Związki, które łączą się z kwasem sulfonowym obecnym w nafionie będą łatwo przepuszczalne przez polimer. Ilość tych związków ogranicza się jedynie do takich gazów, które zachowują się jak zasady (w reakcji kwasowo-zasadowej). Nie wszystkie, ale większość zasad zawiera grupę hydroksylową (-OH). Z tego też powodu następujące związki są efektywnie usuwane przez Nafion:
 - a. woda (H-OH)
 - b. alkohole (R-OH, gdzie R jest rodnikiem organicznym)
 - c. amoniak (tworzy kompleks wodorotlenkowy z wodą, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{-OH}$)

Aminy I-rzędowe (R-NH₂) i II-rzędowe (R₁,R₂-NH) usuwane są według podobnego mechanizmu jak amoniak.

2. Nafion działa jako katalizator kwasowy ze względu na obecność silnych grup kwasu sulfonowego. Jako mocny katalizator kwasowy, Nafion przekształca związki organiczne w inne. W takim wypadku związek nie jest usuwany z próbki gazowej, a przekształcany w inny. Zjawisko katalizy kwasowej ma miejsce dla związków, które mają:
 - a. Podwójne lub potrójne wiązania pomiędzy atomami węgla lub węglem i innymi atomami.
 - b. Naprężenia przestrzenne w molekułe (naprężenie strukturalne, które może zostać zmniejszone w wyniku reorganizacji molekuły).

Związki organiczne, które mają pojedyncze wiązanie pomiędzy atomami węgla określane są jako proste węglowodory lub alkany (metan, etan, propan, butan, pentan, hexan, heptan, octan, itd.). Związki te nie ulegają reakcjom katalizy kwasowej i nie są usuwane.

Związki organiczne, które mają podwójne wiązanie pomiędzy atomami węgla nazywane są alkenami (etylen, propylen, butylen, itd.). Związki, które mają potrójne wiązanie pomiędzy atomami węgla to alkiny. Zarówno alkeny jak i alkiny ulegają reakcjom katalizy kwasowej i w wyniku zachodzących reakcji mogą być przekształcone w inne związki.

Pierścienie benzenowe są bardzo stabilnymi strukturami organicznymi. Pomimo posiadania podwójnych wiązań pomiędzy węglami występującymi w pierścieniu, benzen nie ulega katalizie kwasowej, a tym samym nie zostaje przekształcony w inny związek. Jest to potwierdzone przez EPA (*Environmental Protection Agency*) metodą TO-14, która określa przeznaczenie osuszaczy nafionowych, które mogą być stosowane w obecności benzenu, toluenu, ksylenu i innych związków organicznych. Jeżeli do pierścienia benzenowego przyłączony jest rodnik to jego właściwości decydują o tym, czy wystąpi zjawisko katalizy kwasowej. Na przykład, benzaldehyd jest nadal aldehydem i będzie ulegał reakcjom katalizy kwasowej. Obecność pierścienia benzenowego uniemożliwia zajście zjawiska katalizy kwasowej, ale nie chroni przed tym zjawiskiem, jeżeli do pierścienia dołączona jest grupa (rodnik), której obecność zapewnia zajście wspomnianego zjawiska. Związki zawierające pierścień benzenowy określane są jako związki aromatyczne i jako takie nie są usuwane przez Nafion.

- Przez połączenie metod #1 i #2 opisanych powyżej, Nafion przekształca związek do alkoholu, a następnie produkt zostaje usunięty. Wiele związków organicznych zawiera w swojej strukturze grupę karbonylową ($-C=O$). Związki, w których jest ona obecna ulegają katalizie kwasowej, a produktem jest odpowiedni alkohol. Właściwa nazwa dla takiej reakcji to katalizowana kwasowo enolizacja (enole to synonim nazwy alkohole). W tej reakcji atom węgla połączony wiązaniem podwójnym z tlenem reaguje z wodą tworząc diol, czyli atom węgla do którego przyłączone są dwie grupy hydroksylowe ($C=O + H_2O$ daje $HO-C-OH$).

Aldehydy, ketony i kwasy organiczne posiadają w swojej strukturze grupę karbonylową. Po kwasowo katalizowanej enolizacji wszystkie te związki usuwane są przez Nafion. Związki te nie tylko są przekształcane w inne, ale przepuszczalne są przez Nafion po ich konwersji do alkoholu.

Ponieważ związki usuwane przez ten proces muszą najpierw ulec kwasowo katalizowanej enolizacji zatem szybkość usuwania związku zależy od tego w jakim stopniu ulega on przekształceniu w wyniku katalizy kwasowej. Zależy to od rodzaju rodnika R połączonego z grupą karbonylową (np. w przypadku formaldehydu $R = H$). Wodór jest podstawnikiem bardzo inertnym, dlatego też formaldehyd bardzo trudno ulega enolizacji, a w związku z tym z próbki gazowej niewielka jego ilość (lub wcale) usuwana jest przez Nafion. Innym przykładem jest benzaldehyd, w przypadku którego podstawnikiem grupy karbonylowej jest pierścień benzenowy. Obecność tego pierścienia sprzyja akceptacji ładunku, a w związku z tym związek ten ulega kwasowo katalizowanej enolizacji i jest usuwany przez Nafion.

Inne związki organiczne, w których występuje podwójne lub potrójne wiązanie pomiędzy węglem i innym atomem (tlenem lub azotem) również ulegają reakcjom katalizy kwasowej, a produkty są następnie usuwane. Takimi przykładami są nityle, charakteryzujące się wiązaniem wielokrotnym pomiędzy węglem i azotem, oraz dimetylosulfotlenek (DMSO) i tetrahydrofuran (THF).

Podsumowanie

Gazowe osuszacze nafionowe w sposób bezpośredni usuwają wodę, amoniak, aminy oraz inne związki, które w swojej strukturze posiadają grupę hydroksylową (dotyczy to także produktów enolizy, czyli związków powstałych w wyniku katalizy kwasowej). Związki nieorganiczne (oprócz wspomnianej wody i amoniaku) nie są usuwane.



PERMA PURE INC.

Atut Sp. z o.o.

Biuro Handlowe: 20-064 Lublin ul. B. Prusa 8 Tel/fax: 0-81-740 33 45
e-mail: info@atut.lublin.pl, www.atut.lublin.pl