

## ADSORCIÓN DE BENCENO CON CICLOHEXANO Y n-ALCANOS EN SÍLICA GEL

Ricardo F. Lama y Gloria L. Contreras

Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos

### RESUMEN

En este trabajo se realiza una evaluación de los datos reportados en la literatura de la adsorción de mezclas binarias de benceno-ciclohexano y benceno-n-alcános en sílica gel y de los valores obtenidos en esta investigación del sistema benceno-ciclohexano-sílica gel con la finalidad de determinar el área superficial del adsorbente.

Se ha encontrado que el valor del área superficial de las muestras de sílica en la adsorción de soluciones de benceno-ciclohexano está en el orden de 22% por defecto, con respecto al área superficial obtenida por adsorción de nitrógeno gaseoso, y de 9% por exceso, en el caso de la adsorción de soluciones de benceno con n-alcános.

**Palabras clave:** Adsorción en la fase líquida, sílica gel, área específica, adsorbentes.

### ABSTRACT

This work embodies the results of an evaluation of liquid phase adsorption data reported in literature of binary mixtures of benzene with cyclohexane, benzene with n-alkanes in silica gel and values obtained in this investigation in the benzene-cyclohexane-silica gel system with the purpose of determining the surface areas of the adsorbents

The surface areas per gram of adsorbent, determined from liquid adsorption data of solutions of benzene with cyclohexane are 22 per cent smaller than those obtained from nitrogen gas adsorption and 9 per cent greater in the case of solutions of benzene with n-alkanes.

**Keywords:** Liquid phase adsorption, silica gel, surface area, adsorbents.

### INTRODUCCIÓN

Kiselev<sup>(1)</sup> estudió la adsorción de mezclas de benceno con n-heptano en muestras de sílica gel, encontrando que el área específica del adsorbente determinada por adsorción de líquidos no siempre está de acuerdo al valor obtenido por adsorción con nitrógeno y que la reducción en el diámetro del poro causa un incremento en la adsorción de benceno por unidad de área superficial del adsorbente.

Kiselev y Pavlova<sup>(2)</sup> estudiaron el efecto de la hidratación superficial de muestras de sílica

gel en mezclas de benceno-n-hexano, encontrando que la adsorción de benceno en soluciones con n-hexano disminuye de sílica gel hidratada a sílica gel deshidratada.

Kiselev<sup>(3)</sup> ha mostrado que la disminución del tamaño del poro en muestras de sílica gel causa un incremento en la adsorción de mezclas de benceno con n-hexano a valores bajos de cubrimiento de la superficie.

Sircar<sup>(4)</sup> y Kiselev<sup>(2)</sup> estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de soluciones en sílicas, encontrando que la adsorción dismi-

nuye cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, de los datos presentados por Jones y Stuart<sup>(5)</sup> en la adsorción de mezclas de benceno y ciclohexano en sílica gel, se desprende que la adsorción de soluciones no era sustancialmente afectada por la temperatura. Everett<sup>(6)</sup> propuso una ecuación que permite calcular el área superficial del adsorbente y la cual está basada en las siguientes suposiciones: a) adsorción monomolecular, b) solución perfecta en la interfase sólida, y c) todos los sitios de adsorción tienen idénticas propiedades.

Lu y Lama<sup>(7)</sup> estudiaron la adsorción de mezclas de benceno con ciclohexano y con n-alcanos en muestras de sílica gel y de ácido silícico a la temperatura de 298.15 K, encontrando que las áreas específicas de las muestras en los diferentes sistemas varían en la siguiente secuencia: binario benceno-ciclohexano < BET con nitrógeno < binario benceno- n-alcanos.

### Métodos para la determinación del área superficial del adsorbente

#### Método Brunauer, Emmet y Teller (BET)

La medida de adsorción se realiza admitiendo nitrógeno en una cámara evacuada que contiene la muestra. La cantidad adsorbida se determina por gravimetría con la balanza Mac Bain. La expresión teórica de BET en términos de la masa del adsorbato es:

$$\frac{P/P_0}{W^a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Donde:

$W^a$  = gramos de nitrógeno adsorbido en el equilibrio a la presión P y la temperatura T.

$W_m$  = gramos de nitrógeno adsorbido sobre W gramos de adsorbente en una monocapa.

Los términos  $W_m$  y C se evalúan gráficamente al plotear el término de la izquierda de la ecuación (1) en función de  $P/P_0$ . El área molecular del nitrógeno adsorbido a 78.15 K es considerado  $16.2 \text{ \AA}^2$ , el área molar de

nitrógeno  $97.6 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{mol}$ , y el peso molecular de 28.016.

El área del adsorbente en  $\text{m}^2/\text{g}$  es entonces:

$$3481 W_m / W \quad (2)$$

El volumen del poro  $V_p$  se determina extrapolando las isotermas de adsorción de nitrógeno a la presión relativa de  $P/P_0=1$

$$V_p = \frac{(\text{intercepto})_{P/P_0=1}}{\rho_g \times W}$$

$\rho_g$  es la densidad del nitrógeno líquido a 78.15 K.

#### Método de adsorción de mezclas binarias líquidas<sup>(6)</sup>

Cuando un sólido de W gramos es sumergido en una mezcla líquida binaria A+B de  $N^0$  moles, y la concentración de uno de ellos disminuye un  $\Delta x$  de A, se dice que A es adsorbido preferencialmente. El término  $X(1)$  es conocido como la adsorción aparente.

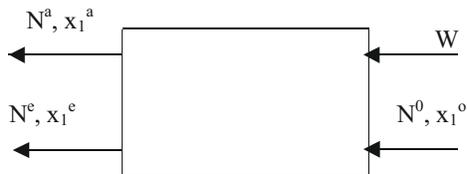
Si se pudiera determinar la capacidad de la monocapa  $N^a$ , el área específica podría ser calculada conociendo el área ocupada por una molécula del adsorbato ( $A_m$ ) en una película empacada compactamente sobre la superficie del sólido. La evaluación de ambos  $N^a$  y  $A_m$  son, en general, difíciles de determinar desde la adsorción líquida por dos razones principales: la competitividad en la adsorción y la forma de las moléculas.

El tratamiento dado para la adsorción de una solución perfecta implica las siguientes suposiciones:

1. Los volúmenes parciales molares en ambas fases son iguales a los volúmenes molares de los componentes puros, a la temperatura y presión del sistema; lo que implica que las soluciones en ambas fases se comporten como solución ideal. La adsorción es sólo de naturaleza física, esto se aplica a los sistemas en los cuales las entalpías de adsorción son del mismo orden de magnitud que las entalpías de condensación.

2. Las moléculas adsorbidas están en una sola capa.
3. La fase adsorbida y la solución contienen ambos componentes.
4. Todos los puntos de la fase adsorbida tienen propiedades similares.

En la adsorción de mezclas binarias, se establece un balance de materia, según el proceso indicado



Donde:

W es el peso de adsorbente.

$N^a$  es el número de moles adsorbido por gramo de adsorbente.

$N^e$  es el número de moles en la mezcla de equilibrio.

$N^o$  es el número de moles en la mezcla inicial.

$x_1^a$  es la fracción molar del componente 1 en la superficie.

$x_1^o$  y  $x_1^e$  es la fracción molar del componente 1 antes y después de la adsorción, respectivamente.

A partir de lo cual se obtiene la adsorción aparente, definida por:

$$X(1) = N^o(x_1^o - x_1^e)/W = N^a(x_1^a - x_1^e) \quad (4)$$

donde  $X(1)$  está expresado en moles por gramo de adsorbente.

$$\text{Si } K = (x_1^a/x_2^a)(x_2^e/x_1^e) \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones (4) y (5) se obtiene

$$x_1^e \cdot x_1^o / X(1) = 1/N^a \cdot (x_1^e + 1/\{K-1\}) \quad (6)$$

De los valores numéricos de  $N^a$  y el área molar del adsorbato ( $241 \text{ m}^2/\text{mol}$ ), se calcula el área del adsorbente.

## MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

La sílica gel es activada con solución de ácido nítrico y lavada varias veces hasta pH 7,

posteriormente es secada y tamizada entre los tamices especificados.

Los datos de áreas (BET) de tres muestras se obtuvieron en el analizador Omnisorp 360, ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Alberta, Canadá. Tabla N.º 1.

Las muestras de sílica gel utilizadas en la adsorción en la fase líquida se degasifican a la presión de  $3 \times 10^{-5}$  mbar a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$ , durante 45 horas.

Las mezclas binarias se preparan en fioles y el contacto íntimo de la mezcla binaria con el adsorbente se lleva a cabo en celdas de bronce, las fracciones molares inicial y final de la fase líquida se determinan por refractometría. El procedimiento experimental en detalle ha sido reportado anteriormente<sup>(6)</sup>.

En vista de la importancia de los procesos de separación de líquidos basados en la adsorción, se trabaja con sistemas binarios benceno-ciclohexano, y benceno-n-alcano, por ser representativos de los tipos de sistemas líquidos, a saber:

- a) Sistemas líquidos binarios, donde el área molar de los componentes puede considerarse semejante.
- b) Mezcla de un soluto con solventes de la serie homóloga.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla N.º 1 se muestran los resultados de la evaluación realizada del área mediante el método de adsorción de nitrógeno BET. Se observa que las muestras de sílica gel preparadas en el laboratorio son de menor área y mayor proporción de mesoporos en la constitución del área del adsorbente, encontrándose una proporción inversa del volumen del poro respecto a la superficie creada. En la preparación de esta sílica gel sólo se varió el tiempo de digestión de la reacción de 24 a 48 horas, a mayor tiempo se produjo mayor área.

En el gráfico N.º 1 se presenta la adsorción aparente de muestras de sílica gel con áreas específicas, comprendidas entre 605 y 740

m<sup>2</sup>/g (BET) en mezclas de benceno con ciclohexano en función de la concentración de benceno en equilibrio. Asimismo, en el gráfico N.º 2 se presenta la comparación de los valores de la adsorción aparente en milimol/m<sup>2</sup> para diferentes muestras de sílica que reportan valores de la adsorción BET entre 143 m<sup>2</sup>/g y 740 m<sup>2</sup>/g. En este gráfico se aprecia que existe una buena reproducibilidad de los datos experimentales, observándose, sin embargo, que también existen valores mayores y menores que el promedio. Estas variaciones en los valores de la adsorción aparente por metro cuadrado de superficie específica pueden atribuirse a una defectuosa técnica del sellado a alto vacío de las ampollas que contienen las muestras de adsorbente, siendo probable que algunos de los datos aquí reportados hayan sido obtenidos bajo condiciones experimentales menos rigurosas que otras; por ejemplo, la utilización de instrumentos poco precisos para la determinación de la fracción molar<sup>(5)</sup>, afectando esto la precisión de la medida de la diferencia entre la fracción molar inicial y la fracción molar final<sup>(6)</sup>.

En el gráfico N.º 3 se representa la ecuación<sup>(6)</sup> aplicada a cada uno de los sistemas del gráfico N.º 1. Los valores del área específica del adsorbente y del factor de separación K se reportan en la Tabla N.º 2, junto con otros valores calculados de datos reportados en la literatura, habiéndose obtenido que el área específica del adsorbente obtenido por adsorción de mezclas líquidas es menor al obtenido por la adsorción de nitrógeno gaseoso, variando la diferencia entre 3 y 58%, excluyendo los datos reportados por Sircar<sup>(9)</sup> a las temperaturas de 273.15 a 333.15 K.

En el gráfico N.º 4 se presenta una comparación de los sistemas benceno-n-alcano-sílica

gel, observándose que al igual que en los sistemas benceno-ciclohexano-sílica gel, la pendiente de la curva es mayor para los adsorbentes de menor capacidad adsorptiva. Los valores de Lama<sup>(8)</sup> y Sircar<sup>(4)</sup> guardan una mejor concordancia entre sí, mencionándose que el área BET reportada por Foty<sup>(10)</sup> es casi la mitad de las áreas específicas trabajadas por Lama y Sircar.

En la Tabla N.º 3 se muestran los datos para el sistema benceno-n-alcano-sílica gel, donde se aprecia la concordancia entre los valores calculados del área específica a partir de los datos reportados. Se ha encontrado que el área específica determinada por adsorción líquida de benceno-n-alcano muestra valores en exceso con respecto a la determinada por adsorción gaseosa entre 3 y 9%; exceptuando el valor calculado a partir de los datos de Foty<sup>(10)</sup> para una sílica de 360 m<sup>2</sup>/g.

## CONCLUSIONES

1. El área específica de muestras de sílica gel y de ácido silícico con valores del área BET del orden de 600 m<sup>2</sup>/g y de 348 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, presentan valores en defecto del orden de 22% en la adsorción en la fase líquida del binario benceno-ciclohexano.
2. El área específica de muestras de sílica gel con valores del área BET del orden de 600 m<sup>2</sup>/g presenta valores en exceso del orden del 9% en la adsorción en fase líquida de binarios de la serie homóloga benceno-n-alcanos.
3. Se requiere un mayor perfeccionamiento en la técnica experimental que permita verificar la reproducibilidad de los datos, especialmente, en muestras de sílica gel con valores de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g.

**Tabla N.º 1.** Muestras de sílica gel preparadas y evaluadas en el analizador Omnisorp del Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Alberta-Canadá.

Muestra (marca) Sílica gel	Área BET m <sup>2</sup> /g	Mesoporo Área m <sup>2</sup> /g	Microporo Volumen ml/g	Volumen Poro m/g	Radio de poro promedio Angstrom
Ao (J.T. Baker)	605	99	0.265	0.373	12
muestra 1	230	160	0.033	1.251	109
muestra 2	125	73	0.025	0.928	148

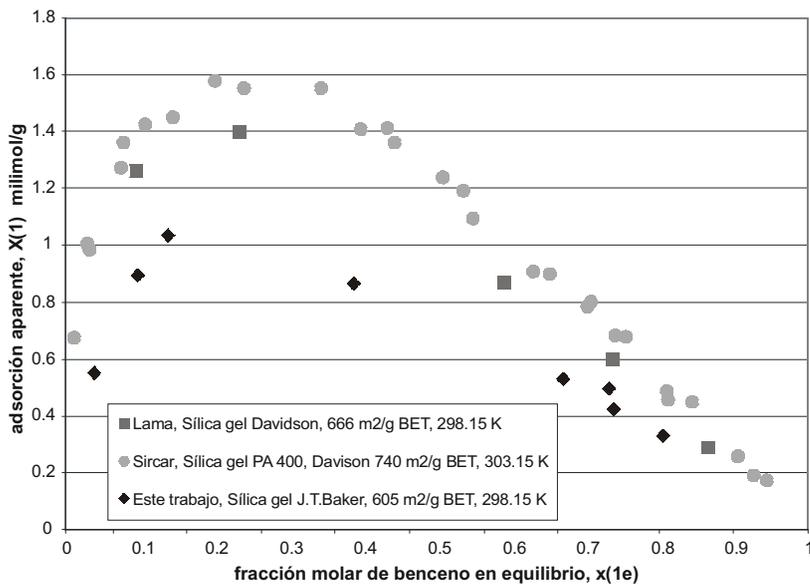
**Tabla N.º 2.** Área BET por adsorción de nitrógeno y el área calculada a partir de los datos de adsorción líquida del sistema benceno-ciclohexano-sílica gel, Área (L).

Autor	Tipo sílica, malla mesh	Temperatura K	Área BET(N <sub>2</sub> ) m <sup>2</sup> /g	Área (L) m <sup>2</sup> /g	Factor de separación K(N)	Diferencia porcentual de Áreas
R.F.Lama*	Ao, 28-200	298.15	666	576	16	-14
	A1, 28-200	298.15	596	521	13	-13
	A2, 28-200	298.15	587	508		-13
	A3, 28-200	298.15	575	506	15	-12
	A4, 28-200	298.15	560	480		-14
	A5, 28-200	298.15	483	417	13	-14
E.B. Stuart	912, 28-200	298.15	366	286	20	-22
		306.15	699	564	14	-19
		325.15	699	443	63	-37
E.B.Stuart	922, -200	345.15	699	349	24	-50
		306.15	699	564	24	-19
		325.15	699	564	9.4	-19
S. Sircar	8-12 mesh	345.15	699	609	8.3	-13
		303.15	740	718	12	-3
		273.15	350	869	11	148
S. Sircar	12-42 mesh	303.15	350	806	8	130
S. Sircar	12-42 mesh	333.15	350	752	7	115
D.R.Matayo	---	303.15	223	94	-13	-58
D.R.Matayo	---	303.15	143	97	19	-32
Este trabajo	60-200 mesh	298.15	605	459	5	-24

**Tabla N.º 3.** Área BET por adsorción de nitrógeno y el área calculada a partir de los datos de adsorción líquida del sistema benceno-n-alcanos y benceno-n-heptano-sílica gel, Área (L).

Autor	Binario	Sílica gel malla mesh	Temperatura K	Área BET(N <sub>2</sub> ) m <sup>2</sup> /g	Área (L) m <sup>2</sup> /g	Factor de separación K(N)	Diferencia porcentual de Áreas,
R.F.Lama*	n-alcano	Ao, 28-600	298.15	666	726	10	9
S. Sircar	n-heptano	8-12 mesh	303.15	740	764.4	11	3
G. Foti	n-heptano	---	298.15	360	490.48	111	36

\* Trabajos previos a esta investigación.



**Gráfico N.º 1.** Adsorción aparente en función de la fracción molar en equilibrio de benceno en el sistema benceno-ciclohexano-sílica gel.

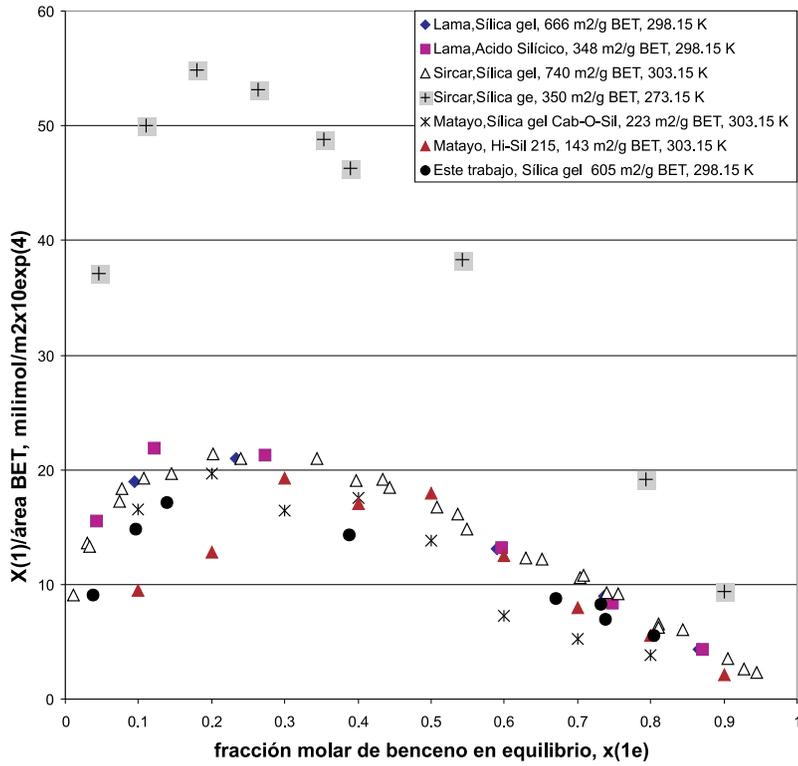


Gráfico N.º 2. Adsorción aparente por metro cuadrado de adsorbente en sistemas de benceno-ciclohexano-silica gel.

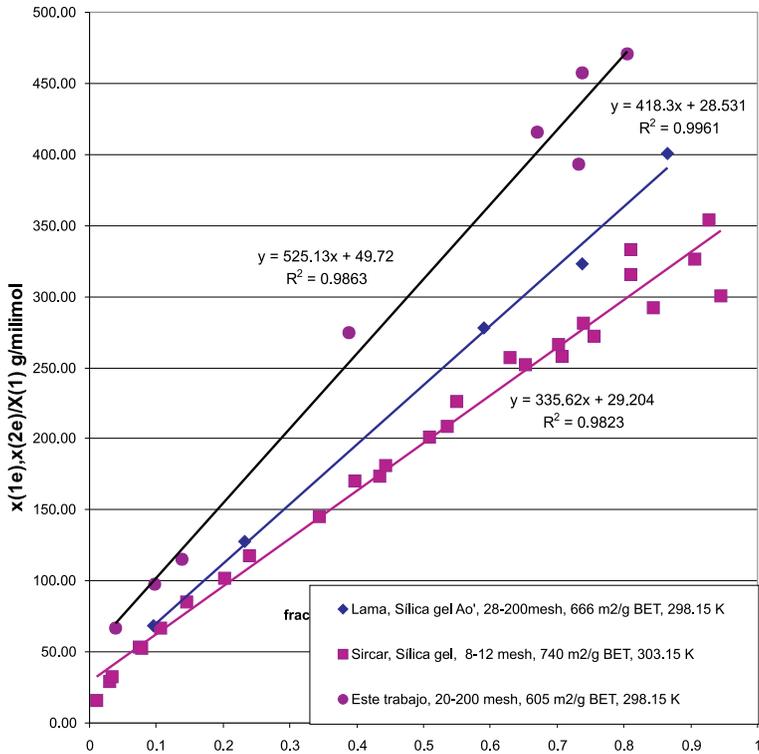


Gráfico N.º 3. Determinación del área del adsorbente a partir de datos de adsorción líquida del sistema benceno-ciclohexano-silica gel.

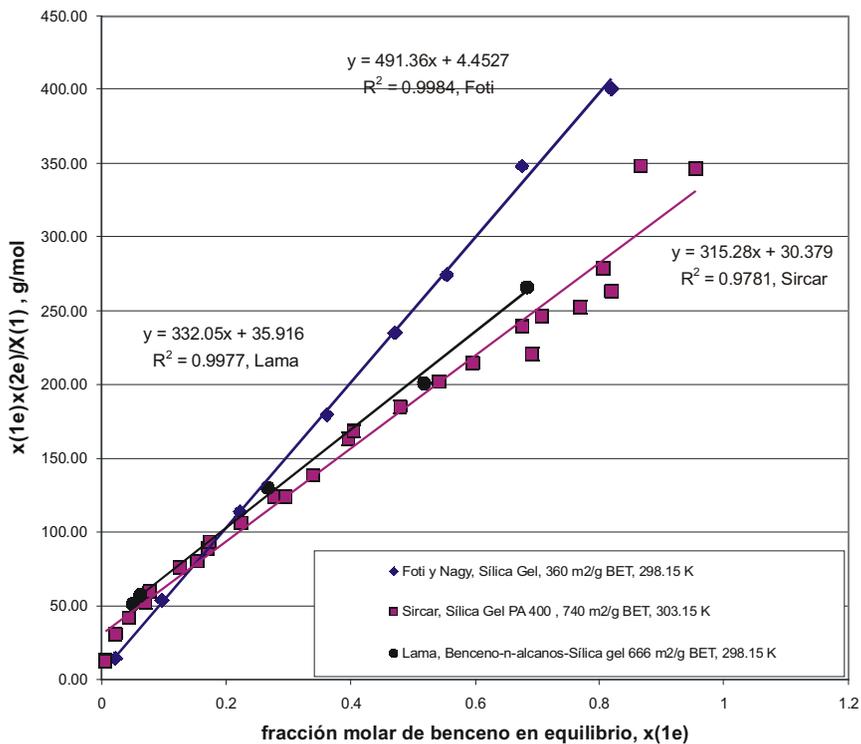


Gráfico N.º 4. Sistema benceno-n-alcano-sílica gel.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kiselev, A.V. y El'tekov, Y.A., Dokl.Akad.Nauk SSSR, 100, 107, 1955.
- [2] Kiselev, A.V. y Pavlova, L.F., Neftekhimiya, 2, 861, 1962.
- [3] Kiselev, A.V., Proc. Int. Congr. Surface Activity, 2<sup>nd</sup>, London, 2, 179, 1957.
- [4] Sircar, S. y A.L.Myers, J. Phys.Chem., 74, 2828, 1970.
- [5] Jones, H.L. y Stuart, E.B., A.I.C.H.E. Journal, 6, 332, 1960.
- [6] Everett, D.H., Trans. Faraday Soc., 60, 1803, 1964.
- [7] Lu, B.C.Y.y Lama, R.F., Trans. Faraday Soc., 63, 727, 1967.
- [8] Lama, R.F. *Calores de inmersión de sílicas en líquidos*, Tesis Doctoral, Univ. de Ottawa, 1965.
- [9] Sircar, S., Novosad, J. y Myers, A., Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 249, 1972.
- [10] Foti, G., L.G. Nagy and Schay, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 76, 269, 1973.
- [11] Matayo, D.R. y Wightman, J.P., J. Colloid Interface Sci., 44, 162, 1973.