

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

Ricardo F. Lama y Gloria L. Contreras, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú.

### **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 of the adsorbents determined by nitrogen adsorption are in the range of 143 and 740 m<sup>2</sup>/g and the adsorption isotherms vary between 298.15 and 303.15 K.

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.

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

### **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.

Las muestras de sílica gel utilizadas están en el rango de 143 y 740 m<sup>2</sup>/g de área superficial y las isotermas de adsorción varían entre 298.15 y 303.15 K.

Se ha encontrado que el valor del área superficial de las muestras de sílica en la adsorción de soluciones de benceno –ciclohexano están en el orden de 22 por ciento por defecto con respecto al área superficial obtenida por adsorción de nitrógeno gaseoso y de 9 por ciento 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.

### **Introducción**

Kiselev (1) estudió la adsorción de mezclas de benceno con n-heptano en muestras de sílica gel, encontrando que el área específica del adsorbente determinado por adsorción de líquidos no siempre esta 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 (2) 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 disminuyen de sílica gel hidratada a sílica gel deshidratada.

Kiselev (3) 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 (4), y Kiselev (2) estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de soluciones en sílicas, encontrando que la adsorción disminuye cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, de los datos presentados por Jones y Stuart (5) 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(6) 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; (c) todos los sitios de adsorción tienen idénticas propiedades.

Lu y Lama(7) 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 < B.E.T. con nitrógeno < binario benceno-n-alcanos.

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

-Método Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.)

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 B.E.T. 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:  $W^a$ , masa de nitrógeno adsorbido en el equilibrio a la presión P y la temperatura T, gramos.

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

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:  $3481 W_m / W$  (2)

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

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

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

### Método de adsorción de mezclas binarias líquidas(6)

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 comportan 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.

$$\text{Si se define } K = (x_1^a / x_2^a) (x_2^e / x_1^e) \text{ factor de separación.} \quad (5)$$

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

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

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 METODO 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 Nro. 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  $140 \text{ C}$ , 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 (8)

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 líquido binarios donde el área molar de los componentes puede considerarse semejante
- b. mezcla de un soluto con solventes de la serie homóloga.

## **DISCUSION DE RESULTADOS**

En la Tabla nro. 1 se muestran los resultados de la evaluación realizada del área por 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 estas 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 nro.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. Así mismo, en el gráfico nro.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 otros, por ejemplo la utilización de instrumentos poco precisos para la determinación de la fracción molar (5), afectando esto la precisión de la medida de la diferencia entre la fracción molar inicial y la fracción molar final (8).

En el gráfico nro. 3 se representa la ecuación (6) aplicada a cada uno de los sistemas del gráfico nro.1. Los valores del área específica del adsorbente y del factor de separación K se reportan en la tabla nro.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 por ciento, excluyendo los datos reportados por Sircar (9) a las temperaturas de 273.15 a 333.15 K.

En el gráfico nro. 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 (8) y Sircar (4) guardan una mejor concordancia entre sí, mencionándose que el área BET reportada por Foty (10) es casi la mitad de las áreas específicas trabajadas por Lama y Sircar .

En la tabla nro. 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 por ciento; exceptuando el valor calculado a partir de los datos de Foti (10) 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 por ciento 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 .

## BIBLIOGRAFIA

- 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.

## NOMENCLATURA

A°	Angstrom
C	Constante en la ecuación de BET
K <sup>(N)</sup> , K	Factor de separación en la adsorción basado en moles
N	número de moles
P	presión, atm.
V <sub>p</sub>	volumen de poro del adsorbente, cc/g
W	masa del adsorbente, gramos.
x <sub>i</sub>	fracción molar
X(1)	adsorción aparente de la especie 1 de la solución binaria sobre el adsorbente, mol/g ó milimol/g.

### Letra griega

ρ densidad g/ml.

### Subíndices:

o condición de saturación  
1,2 especies de la mezcla binaria  
i especie  
m en la monocapa

### supraíndices:

a adsorbida.  
e equilibrio.  
o condición inicial, líquido puro.