

Calores de adsorción de *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano y *n*-nonano en microporos (erionita, clinoptilolita y SiO₂) a bajos grados de cobertura

L. Corona, M. A. Hernández

*Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla
Edificio 76, Complejo de Ciencias, Ciudad Universitaria, CP 72570, Puebla. México*

F. Rojas, M. Asomoza

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

R. Portillo, M. A. Salgado

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Puebla

R. Salas

Colegio de Materiales, Fac de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Puebla

(Recibido: 30 de abril de 2009; Aceptado: 22 de julio de 2009)

Calores isostéricos de adsorción de *n*-alcanos (*n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano y *n*-nonano) sobre sustratos microporosos (zeolitas erionita, clinoptilolita y SiO₂) fueron estudiados por el método de cromatografía gas-sólido (CGS) a grados de cobertura nulos. Previamente los sólidos porosos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XDR), microscopía de fuerza atómica (AFM), adsorción de N₂ a 77 K y análisis químico. La adsorción de las parafinas ligeras ha sido investigada en el intervalo de temperaturas 423-623 K, usando un detector de conductividad térmica y helio como gas portador. Los calores isostéricos de adsorción q_{st} de las parafinas ligeras fueron obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Se observa que en todo el intervalo de temperaturas estudiado se lleva a cabo una adsorción selectiva de estos hidrocarburos en función del número de carbonos que conforman la cadena de los *n*-alcanos. De los resultados obtenidos la zeolita ERIN presenta los mayores valores en los q_{st} atribuida al efecto de tipo activado mostrado por esta zeolita.

Palabras clave: Calores de adsorción; Microporos; Zeolitas

Heats isosteric of light hydrocarbons (alkanes) adsorption on microporous substrates (clinoptilolite, erionite zeolites and SiO₂) was studied by the inverse gas chromatography method at zero coverage. The substrates were characterized by XR diffraction, surface area measurement, and chemical analysis. Alkanes adsorption (*n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane and *n*-nonane) was investigated in the temperature range 423-623 K, using a conductivity thermal detector, and helium as a carrier gas. The heat of adsorption for alkanes were calculated from the retention data through Clausius-Clapeyron equation. From these results the activated effect showed by ERIN zeolite is relevant.

Keywords: Adsorption; Zeolite; Activated effect; Isosteric Heat of Adsorption

1. Introducción

El grado de las energías de interacción gas-sólido dentro de las cavidades o canales en los adsorbentes microporosos es un factor clave para entender el equilibrio de adsorción. Así por ejemplo, las variaciones en la energía que se realizan en escala macroscópica en los carbonos activados son atribuidas a la distribución heterogénea de los tamaños de poros. Por el contrario, las variaciones de la energía que se llevan a cabo en escala nanoscópica en las cavidades de las zeolitas son atribuidas a la presencia de campos eléctricos muy fuertes, los cuales están ubicados muy cerca de los cationes de intercambio. La heterogeneidad energética es el principal factor que determina la selectividad de un adsorbente para una especie en

particular, como una función de la temperatura, presión y composición [1].

Una de las funciones termodinámicas más usadas para caracterizar el proceso de adsorción, es el calor de adsorción, el cual refleja la energía de interacción adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato que suceden en el sistema de adsorción [2].

La adsorción es un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) y durante él pasan moléculas (existe una migración de moléculas) del estado gaseoso desordenado a un estado adsorbido el cual, por depender de los límites impuestos por la superficie, es más ordenado y evidentemente la entropía (ΔS) del sistema gas-sólido disminuye. Uniendo el hecho de la espontaneidad, $\Delta G < 0$, con el de ordenamiento, $\Delta S <$

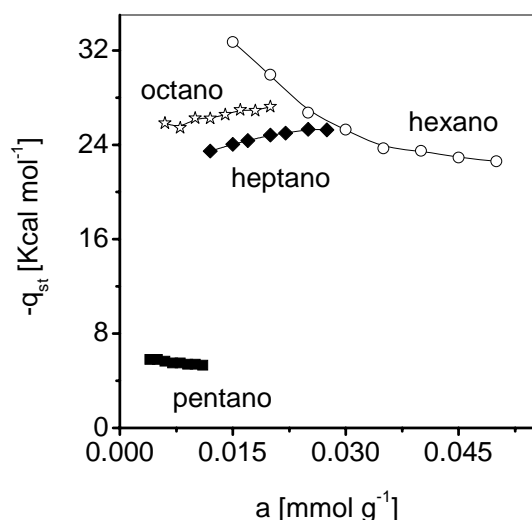


Figura 1. Calores de adsorción de n-alcenos en zeolita ERIN

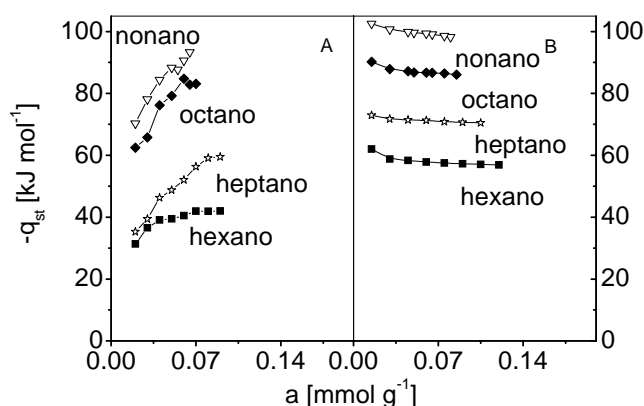


Figura 2. Calores de adsorción de n-alcenos en A) SiO₂ y B) Ag/SiO₂

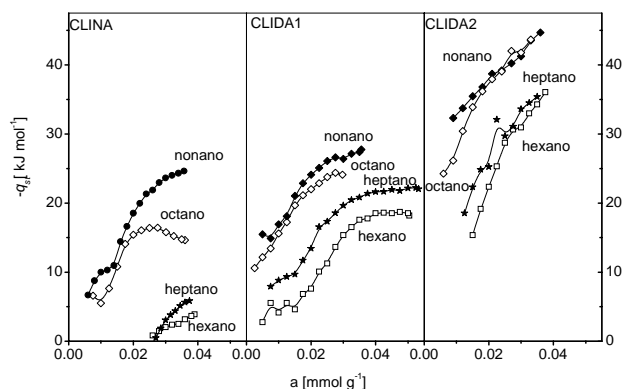


Figura 3. Calores de adsorción de n-alcenos en zeolitas Clinoptilolita

O, se tiene la expresión que define la variación de la entalpía, ΔH :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0 \quad (1)$$

Es evidente que el proceso de adsorción es exotérmico ($\Delta H < 0$) y, por lo tanto, favorecido por la disminución de la temperatura. La energía de las interacciones adsorbato-adsorbente (E_S) es la suma de la energía de dispersión (E_D), energía de repulsión (E_R), energía de polarización (E_P) y adicionalmente, la energía de las interacciones electrostáticas (E_E) [3].

$$E_S = E_D + E_R + E_P + E_E \quad (2)$$

En el caso de las zeolitas y sólidos microporosos similares, las energías de dispersión y de repulsión (E_D y E_R), son consideradas como la suma de todas las interacciones entre los átomos de la molécula adsorbida y los átomos del enrejado de la zeolita o los cationes en los canales. La energía de polarización, E_P , depende de la polarizabilidad (α) de las moléculas involucradas en las interacciones y del campo electrostático creado por los iones de oxígeno del enrejado de la zeolita, además de los cationes presentes ajenos al enrejado. Las interacciones electrostáticas están presentes sólo cuando las moléculas del adsorbato poseen momentos cuadrupolares (CO_2 , N_2 , O_2), momentos dipolares permanentes (NH_3 o H_2O) o enlaces π (C_6H_6). Como la concentración de las moléculas alojadas se incrementa, la energía de enlace, E_B , es afectada adicionalmente por la energía potencial propia, E_{SP} , la cual se debe a las interacciones adsorbato-adsorbato:

$$E_B = E_S + E_{SP} \quad (3)$$

Actualmente, es reconocido que existen dos formas del calor diferencial: la energía diferencial de adsorción, q_d ; y la entalpía diferencial, o calor isostérico de adsorción, q_{st} . La relación entre q_d y q_{st} , esta dada por la siguiente ecuación:

$$q_d = q_{st} - RT \quad (4)$$

El calor de adsorción puede ser determinado usando diferentes técnicas, tales como la calorimetría o la cromatografía de gases. Sin embargo, esta última técnica ha sido usada para medir los calores de adsorción a temperaturas elevadas y a tiempos de contacto relativamente cortos.

Tabla 1. Constantes físicas de alcanos

Adsorbatos	σ (nm)	L (nm)	α_M (10^{-25}cm^3)	PM (g mol ⁻¹)
hexano	0.43	1.030	100	86.178
heptano	0.43	1.156	130	100.205
octano	0.43	1.282	140	114.232
nonano	0.43	1.408	160	128.259

σ , diámetro cinético, L, longitud de la molécula; α_M , polarizabilidad y PM, masa molecular.

El calor isostérico (q_{st} , calor adsorbido o desprendido a cierta cantidad de moléculas adsorbidas a) se calcula a partir de los datos de adsorción, determinados en un intervalo de temperaturas, por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron [4]:

$$q_{st} = -R \left[\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_a \quad (5)$$

donde p es la presión de equilibrio cuando a moles del gas son adsorbidos a la temperatura T .

El movimiento de un impulso a través de una columna empacada de un cromatógrafo de gases obedece la siguiente relación:

$$\log(t_{r,corr}) = C_o - \left[\frac{\Delta H}{(2.303RT_c)} \right] \quad (6)$$

donde ($t_{r,corr}$) es el tiempo de retención corregido, C_o es una constante que está en función de la entropía de adsorción, ΔH es el calor de adsorción, R es la constante de los gases, y T_c es la temperatura de la columna. El tiempo de retención corregido ($t_{r,corr}$), representa el tiempo de retención observado para el tiempo corregido a 25°C y una presión dada a través de la columna;

$$t_{r,corr} = \frac{(t_r - t_0)T_c}{298} \quad (7)$$

donde t_r es tiempo de retención observado, t_0 es el tiempo de retención de referencia en la columna sin adsorbente o de un adsorbible que presente una interacción débil y que en este caso podrían ser el Ar o el CH₄.

$$\log(t_{r,corr}) = C_o \exp \left[- \frac{\Delta H}{(2.303 RT_c)} \right] \quad (8)$$

Tabla 2. Parámetros de textura de SiO₂, zeolitas erionita (ERIN) y clinoptilolita desaluminizadas determinadas a partir de la adsorción de N₂ a 77 K

Adsorbentes	A_{SB} (m ² g ⁻¹)	A_{SL} (m ² g ⁻¹)	V_Σ (cm ³ g ⁻¹)	W_0 (cm ³ g ⁻¹)
SiO ₂	717	976	0.370	0.372/0.134
Ag/SiO ₂	613	832	0.308	0.313/0.129
ERIN	304.8	372.8	0.169	0.14
CLINA	11.74	19.01	0.030	--
CLIDA1	65.06	100.50	0.066	0.029
CLIDA2	162.2	230	0.299	0.223

A_{SB} = superficie específica estimada por el método BET; A_{SL} = superficie específica estimada por el método Langmuir; C_B = constante BET; V_Σ = volumen adsorbido a $p/p^0=0.95$ y expresado como volumen de líquido y W_0 = Volumen de microporos calculado por el método α de Sing.

Para un sistema que se adapta al modelo de Langmuir un gráfico de:

$$\frac{1}{T} \text{ vs. } \log \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_m} \right) \quad (9)$$

a una presión constante del adsorbible, debe ser lineal con pendiente $-\Delta H$.

El q_{st} también puede ser determinado a partir de pares de isotermas de adsorción, en un intervalo de temperaturas, a través de la siguiente expresión:

$$q_{st} = \log \frac{p_1}{p_2} \left[R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right] \quad (10)$$

En estas expresiones se supone que el compuesto adsorbible se comporta como un gas ideal y que el volumen molar de la fase adsorbida es insignificante en comparación con el volumen de este compuesto. Las evaluaciones de los q_{st} realizadas por estos métodos, conducen a un error de $\approx 3\%$ para el tipo de compuestos adsorbibles empleados en este trabajo [5].

En este trabajo se reportan resultados de un estudio basado en la estimación de calores de adsorción q_{st} de n-alcanos (hexano, heptano, octano y nonano) en: (i) sílices, (ii) zeolitas erionita y (iii) clinoptilolitas desaluminizadas, utilizando la cromatografía de adsorción a grados de cobertura nulos. Este trabajo está organizado de la siguiente manera: los detalles experimentales son dados inmediatamente en la parte siguiente. En este apartado se incluye los materiales usados, la descripción del método empleado y las mediciones realizadas. Posteriormente, una sección de análisis y discusión de los resultados es abordada. Finalmente, las conclusiones más relevantes de este trabajo son presentadas.

Tabla 3. Calores isostéricos (q_{st} , kJ mol⁻¹) de adsorción de n-alcenos

Adsorbente	hexano	heptano	octano	nonano
CLIDA2	38.591	35.533	27.579	28.736
CLIDA1	18.911	18.911	12.520	17.455
CLINA	13.025	12.494	13.781	17.439
SiO ₂	39.123	49.580	76.337	84.646
Ag/SiO ₂	58.211	71.339	87.240	99.736
ERIN	108.458	102.949	110.556	

2. Desarrollo experimental

2.1. Reactivos

Alcanos de alta pureza (> 99.99%) fueron usados como compuestos adsorbibles. Helio de alta pureza (> 99.998 %) fue utilizado para los estudios de cromatografía de gases. Los gases fueron suministrados por la compañía LINDE y los alcanos por Aldrich. Las propiedades físicas de los adsorbibles usados en este trabajo están listadas en la Tabla 1 y fueron obtenidas de la literatura [6].

2.2. Materiales

Los adsorbentes usados fueron sílices obtenidas por el método Sol-Gel (SiO₂ y Ag/SiO₂), clinoptilolitas desaluminizadas (CLINA, CLIDA1 y CLIDA2) y erionita (ERIN). La síntesis de las sílices y el proceso de desaluminación de las clinoptilolitas han sido reportados previamente [7-8].

2.3. Procedimiento

Los tiempos de retención fueron obtenidos en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A equipado con un detector de conductividad térmica. El gas portador He, fue pasado a través de un tamiz molecular 3A. Las columnas cromatográficas fueron de vidrio y empacadas con los adsorbentes a estudiar. Antes de realizar las corridas experimentales, los adsorbentes introducidos en las columnas fueron sometidos a un proceso de deshidratación *in situ* en un flujo regulado de gas portador a 573 K durante 8 h. Flujos de gas portador He de distinta velocidad fueron medidos a la salida de la columna con un flujómetro. Inyecciones de distinto volumen de los adsorbibles fueron introducidos a la columna cromatográfica (d.i. = 5 mm y longitud 50 cm). Los volúmenes inyectados son del orden de 10⁻⁸ cm³. El volumen muerto de la columna fue determinado inyectando CH₄ en forma simultánea con los compuestos a adsorber. Los tiempos de retención del CH₄ fueron prácticamente imperceptibles y similares a los del aire y no existió variación respecto a los incrementos de temperatura que sufrió la columna. Todos los picos cromatográficos fueron registrados en una interfase y no muestran evidencias de conversión química de los adsorbibles.

2.4. Método de Cálculo

El calor isostérico de adsorción de los adsorbentes a bajos grados de cobertura α fue calculado a partir de los datos experimentales de las isothermas de adsorción usando la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 5.

3. Resultados y Discusión.

Las propiedades de textura de los adsorbentes empleados en este trabajo están reportadas en la Tabla 2. La variación del calor isostérico de adsorción (q_{st} , kJ mol⁻¹) de los n-alcenos (C₅-C₈) adsorbidos en la zeolita ERI se muestran en la Figura 1. De esta figura se observa que el comportamiento en los q_{st} para estos n-alcenos conforman el siguiente orden secuencial: q_{st} C₅H₁₂ < q_{st} C₆H₁₄ < q_{st} C₇H₁₆ < q_{st} C₈H₁₈. El calor isostérico de adsorción para n-pentano y n-hexano en la zeolita ERIN muestran una disminución cuando se incrementa la cantidad de sustancia adsorbida. Este comportamiento se asocia a la heterogeneidad energética del adsorbente. Este aspecto puede ser causado por la amplia distribución de poros con diferente tamaño (micro y mesoporos) y forma dentro de la masa total de esta zeolita natural. Este tipo de comportamientos son muy comunes y han sido obtenidas con zeolitas del tipo silicalita y NaX [9]. Otro aspecto ligado a este comportamiento se relaciona a la distribución de sitios de adsorción de diferente naturaleza química (polaridad) dentro de los poros [10]. Asimismo, la heterogeneidad energética en adsorbentes de estas características puede ser creada por la presencia del material acompañante y/o porosidad secundaria. El análisis de los resultados mostrados con anterioridad revelan que para el caso de n-hexano adsorbido en ERI existe un ligero incremento en los valores de los q_{st} que se puede asociar a interacciones adsorbato-adsorbente en virtud de una alta interacción energética que ocurre entre los moléculas de hidrogeno de los grupos metilo de este hidrocarburo y los átomos de oxígeno que constituyen las paredes de los canales de la zeolita. De esta figura, puede ser observado que después del q_{st} del n-hexano no existe espacio disponible en las cavidades de la zeolita ERI para más de dos moléculas del hidrocarburo respectivo, por lo tanto, la conformación de las moléculas adsorbidas en las cavidades de la zeolita conduce a una atracción entre las mismas

moléculas adsorbidas. Los resultados de estos cálculos están reportados en la Tabla 3.

3.1. Calores isostéricos de adsorción en SiO₂

La variación del q_{st} de acuerdo a las cantidades adsorbidas de los n-alcanos en los adsorbentes SiO₂ y Ag/SiO₂ son mostradas en la Figura 2. Los calores de adsorción de estos hidrocarburos en el adsorbente SiO₂ conforman el siguiente orden secuencial: q_{st} n-hexano < q_{st} n-heptano < q_{st} n-octano < q_{st} n-nonano. Para todos los hidrocarburos, el calor de adsorción se incrementa cuando se incrementa la cantidad de sustancia adsorbida. El análisis de este comportamiento revela que para el caso del n-hexano adsorbido en la SiO₂, existe un ligero incremento en los calores de adsorción cuando la cantidad de sustancia adsorbida se incrementa. Este hecho puede ser atribuido a las interacciones adsorbato-adsorbente asociadas a la alta interacción energética que se lleva a cabo entre los átomos de H de los alcanos y los grupos silanol que constituyen las paredes de los canales [11]. Sin embargo, como la longitud de la cadena de los n-alcanos se incrementa el incremento de los q_{st} con la cantidad de sustancia adsorbida es aún más pronunciado. El potencial de adsorción (Ψ_{Tot}), para adsorbatos no polares en adsorbentes de este tipo a bajos grados de cobertura, puede ser considerado como la suma de interacciones de potenciales no específicos que van desde las fuerzas de dispersión (Ψ_D) y repulsión (Ψ_R), así como interacciones electrostáticas asociadas con la polarizabilidad de las moléculas de adsorbato (Ψ_p , donde Ψ_p es pequeña):

$$\Psi_{Tot} = \Psi_D + \Psi_R + \Psi_p \quad (11)$$

Para los n-alcanos (moléculas no polares), la polarizabilidad media (α) de las moléculas se incrementa con la longitud de la cadena [12], ver Tabla 1, y por lo tanto el potencial resultante Ψ_D aumenta, el cual es una función de la polarizabilidad, y consecuentemente el q_{st} podría incrementarse con la longitud de la cadena. El término Ψ_D para cada par de átomos que están interactuando puede ser aditivo aproximadamente; por lo tanto la adsorción de los n-alcanos en las SiO₂ generalmente produce un incremento continuo de los q_{st} en función del número de carbonos. Este crecimiento en los q_{st} con el número de carbonos es debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de adsorbato. Se observa que los incrementos son aproximadamente de: (i) 9 kJ mol⁻¹ por grupo CH₂ adicional, de hexano a heptano, (ii) 27 kJ mol⁻¹ de heptano a octano, y (iii) 9 kJ mol⁻¹ de octano a nonano. La forma del comportamiento de los q_{st} de los n-alcanos es indicativo de un fenómeno de adsorción en una superficie energéticamente homogénea (con respecto a la distribución de los sitios de adsorción) o en el volumen de los microporos. La variación de q_{st} de los n-alcanos en el

adsorbente Ag/SiO₂ esta dado también en la Figura 2. El análisis de esta figura indica que para n-hexano, el adsorbente presenta un ligero decremento en los q_{st} , este comportamiento es característico para superficies no uniformes. Esta disminución en los q_{st} puede ser atribuido a las interacciones del ión Ag⁺ con los átomos de oxígeno de los grupos silanol de las paredes de los microporos y con los átomos de hidrogeno de los grupos metilo. Ha sido observado que existen interacciones adsorbente-adsorbato y que la magnitud del q_{st} decrece cuando se incrementa la cantidad de sustancia adsorbida, manifestando el comportamiento de un adsorbente energéticamente heterogéneo [13]. Para los restantes hidrocarburos, comportamientos similares pueden ser observados en esta misma figura. Los resultados de estos cálculos están reportados en la Tabla 3.

3.2. Calores isostéricos de adsorción en Clinoptilolita

Las variaciones del calor isostérico de adsorción de los n-alcanos en las clinoptilolitas estudiadas (CLINA, CLIDA1 y CLIDA2) se muestran en la Figura 3. Para estos adsorbentes, los q_{st} conforman el siguiente orden de acuerdo a sus valores de q_{st} : C₆H₁₄ > C₇H₁₆ > C₈H₁₈ > C₉H₂₀. Se observa que a medida que el sustrato original (CLINA) se va purificando por medio de los tratamientos de desaluminización, se lleva a cabo un incremento en los q_{st} en donde el incremento inicial en los calores de adsorción se asocia a fuerzas de atracción de las moléculas de adsorbato. Este comportamiento se debe en gran parte a las interacciones entre los grupos metilo inicial-final (CH₃) de los alcanos y los H⁺ que desplazan a los Al⁺³ presentes en los canales de las zeolitas, en el caso de las zeolitas CLIDA1 y CLIDA2. Comportamientos de estas características se presentan en superficies homogéneas de materiales MCM [14]. Los resultados de estos cálculos están listados en la Tabla 3.

4. Conclusiones

El calor isostérico de adsorción para n-pentano y n-hexano en la zeolita ERIN muestran una disminución cuando se incrementa la cantidad de sustancia adsorbida. Este comportamiento se asocia a la heterogeneidad energética del adsorbente. Este aspecto puede ser causado por la amplia distribución de poros con diferente tamaño (micro y mesoporos) y forma dentro de la masa total de esta zeolita natural. Los calores isostéricos de adsorción en las sílices se deben a las interacciones entre las moléculas de los alcanos y los grupos silanol (Si-OH) adheridos a las superficies de la sílice. Aparentemente la superficie del adsorbente con Ag presenta una menor heterogeneidad energética que el adsorbente de sílice pura. Por su parte los calores isostéricos de adsorción en las zeolitas dealuminadas de los n-alcanos adsorbidos son más intensos en el sustrato CLIDA2 que en CLIDA1 y CLINA lo que sugiere que los H⁺ introducidos y que desplazan a los Al⁺³ de la estructura aumentan la heterogeneidad de la

superficie. Los calores isostéricos de adsorción en las zeolitas desaluminizadas son más regulares conforme aumenta el grado de desaluminización en las zeolitas estudiadas debido a las interacciones de las moléculas de los n-alcenos con un número mayor en sitios en la superficie.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) a través de los proyectos 47631-F y 76739. Los autores agradecen a las Sritas. Martha Mejía y Mercedes Alcántara su apoyo técnico.

Referencias

- [1]. H. P. James; A. Ritter; P. B. Balbuena, *Langmuir*, **14**, 6323 (1998).
- [2]. F. Karavias, A. L. Myers, *Langmuir*, **7**, 3118 (1991).
- [3]. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir*, **13**, 4333 (1997).
- [4]. T. Vuong, P. A. Monson, *Langmuir*, **12**, 5425 (1996).
- [5]. J. Janchen, H. Stach, L. Uytterhoeven, W. J. Mortier, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12489(1996).
- [6]. Lide: D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, (1999)
- [7]. M. A. Hernández, J. A. Velasco, M. Asomoza, S. Solís, F. Rojas, V. H. Lara, R. Portillo, M. A. Salgado, *Energy & Fuels*, **17**, 262(2003).
- [8]. M. A. Hernandez, L. Corona, A. I. Gonzalez, F. Rojas, V. H. Lara, F. Silva, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2908(2005).
- [9]. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, *Langmuir*, **13**, 4333 (1997).
- [10]. D. V. Cao, S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 156 (2001).
- [11]. T. Suzuki, H. Tamon, M. Okazaki, In: *Proceedings of Fundamentals of Adsorption*, Vol. V; Ed. M. D. Le Van (Kluwer, Boston, MA, 1996) p. 905.
- [12]. R. E. Richards, L.V. C. Rees, *Zeolites*, **3**, 335 (1987).
- [13]. X. Lu, M. Jaroniec, R. Madey, R., *Langmuir*, **7**, 173 (1991).
- [14]. V. R Choudhary, K Mantri, *Langmuir*, **16**, 7031(2000).